

## FASCICULE DE MESURES OCÉANOGRAPHIQUES PHYBIO 2017

---

M1 Océanographie Physique et Biogéochimique  
OPB 201/206a/210

Responsables : Thibaut WAGENER, Anne PETRENKO, Frederic DIAZ  
Année universitaire 2016/2017



## Résumé

Dans le cadre de différentes unités d'enseignement du Master OPB, des sorties en mer ont été réalisées avec pour objectif d'acquérir des données qui viendront s'ajouter à celles obtenues lors des campagnes PHYBIO des années précédentes. Ces données ont été collectées dans le Golfe du Lion, à proximité de la ville de Marseille, entre le 3/21/2017 et le 3/26/2017. Les stations échantillonnées se trouvent au large de la calanque de Cortiou, là où se situe la bouche du rejet de la station d'épuration de l'agglomération de Marseille, mais aussi dans le canyon de Cassidaigne où l'usine Alteo de Gardanne, productrice d'alumine, possède un droit d'évacuation de rejets industriels, ou encore plus au large, à proximité du Courant Nord méditerranéen ainsi que près des îles du Frioul. Les analyses des échantillons prélevés se sont focalisées sur les mesures d'oxygène dissous, d'aluminium, d'ammonium, de nitrates, de phosphates, ainsi que l'azote particulaire et total. Ces données sont complétées par treize profils verticaux obtenus grâce à la sonde CTD présente sur la rosette d'échantillonnage et par des profils réalisés à l'aide de sondes comme l'ADCP de coque ou bien le récent MVP.

## Mots-clefs

Marseille, Courant Nord méditerranéen, campagne PHYBIO, profils verticaux, analyses biogéochimiques

## Abstract

As a part of various credits of the Master's degree OPB, boat trips were realized with the aim of creating a new data collection which will be added to those of the previous years of PHYBIO campaigns where wastewater from the treatment plant of Marseille is discharged near the Northern Current. These data were collected in the Gulf of Lions, near the city of Marseille and its surroundings, between 3/21/2017 and 3/26/2017. The sampled stations are : in the Cortiou creek, where wastewater from the treatment plant of Marseille is discharged, but also in the Cassidaigne canyon, where the Alteo plant of Gardanne, producer of alumina, has a right to evacuate its industrial discharges, or even further offshore near the Northern Current, and also near the Frioul islands in case of bad weather. The samples analyses focused on the measurements of dissolved oxygen, aluminum, ammonium, nitrates, phosphates, and some particulate and total nitrogen. These data are accompanied by thirteen vertical profiles, around five transects, using sensors hull-mounted ADCP, the CTD and sampling rosette, or the latest MVP.

## Key words

Marseille, Northern Current, PHYBIO campaign, vertical profil, biogeochemical analysis

# Répartition des équipes

## Capteurs et oxygène

BERTIN Clément (Capteurs) : clement.bertin@etu.univ-amu.fr

MILNE Mélissa (Oxygène) : melissa.milne@etu.univ-amu.fr

WIMART-ROUSSEAU Cathy (Oxygène) : cathy.wimartrousseau@etu.univ-amu.fr

## Ammonium

LAMANI Bouabdellah : bouabdellah.lamani@etu.univ-amu.fr

NGABOL ETUM Freddy : freddy.ngabol-etu@etu.univ-amu.fr

## Nitrate, Azote total, Azote particulaire

LAGARDE Marion : marion.lagarde@etu.univ-amu.fr

LEGRAND Térence : terence.legrand@etu.univ-amu.fr

## Phosphate et Phosphate total

GAILLARD Tiphanie : tiphanie.gaillard@etu.univ-amu.fr

GIRIEUD Marie : marie.girieud@etu.univ-amu.fr

## Aluminium

COLY Ibrahima Afoula : ibrahimaafoula@gmail.com

GRAPELOUP Cécile : cecile.grapeloup@etu.univ-amu.fr



## Remerciements

L'ensemble de la promotion des étudiants M1 Océanographie OPB 2016/2017 tient à remercier toutes les personnes qui ont contribué de par leur présence et leur aide au succès de ce stage en mer et qui nous ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, nous tenions à adresser des remerciements tout particuliers à l'équipage du Théthys II et son capitaine qui nous ont permis de réaliser ces sorties en mer. Leur écoute et leur professionnalisme nous ont permis de nous plonger dans le métier d'océanographe en apprenant à relever et comprendre les différents paramètres caractéristiques de la colonne d'eau.

Nous tenions de plus à remercier tout le corps enseignant et l'équipe professorale qui s'est tenue à nos côtés pour la préparation, la réalisation et le suivi de ce stage. Pour ne citer qu'eux, nous remercions vivement Anne Petrenko, Thibault Wagener, Frederic Diaz et encore Michel Lafont pour leur dévouement, leur patience, leur gentillesse, leur enthousiasme et leur aide (notamment dans les moments de mal de mer) sur le bateau et en laboratoire.

Nous vous remercions aussi de nous avoir fait confiance et de nous avoir transmis votre savoir sans mesure et avec toujours beaucoup de bienveillance.

Enfin, nous souhaitions témoigner nos remerciements à toutes les personnes de l'équipe du master OPB qui, bien qu'elles n'aient pas participé directement à cette campagne océanographique, nous ont permis de réaliser ce stage en mer : sans eux, cette formation en mer n'existerait pas. Ainsi, nous remercions très sincèrement Jean-Christophe Poggiale, directeur du master, ainsi que Anne Petrenko et Thierry Moutin, responsables de l'option OPB, pour nous permettre de réaliser ce stage en mer.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	La campagne océanographique PHYBIO 2017 . . . . .	1
1.2	Objectifs et moyens de la campagne PHYBIO 2017 . . . . .	1
1.3	Présentation du navire : le Téthys II . . . . .	2
1.4	Zones d'étude et mesures réalisées . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Matériels et Méthodes</b>	<b>5</b>
2.1	Capteurs et instruments de bord . . . . .	5
2.1.1	ADCP de coque (Acoustic Doppler Current Profiler) . . . . .	5
2.1.2	Thermosalinomètre Sea-Bird SBE 21 . . . . .	6
2.1.3	La bouteille Niskin . . . . .	7
2.1.4	Le disque de Secchi . . . . .	7
2.1.5	Le MVP (Moving Vessel Profiler) . . . . .	7
2.1.6	La Bathysonde . . . . .	8
2.2	Oxygène dissous . . . . .	17
2.2.1	Principe de la méthode . . . . .	17
2.2.2	Manipulations réalisées à bord . . . . .	17
2.2.3	Manipulations réalisées en laboratoire . . . . .	18
2.3	Aluminium . . . . .	21
2.3.1	Principe . . . . .	21
2.3.2	Matériel et réactifs utilisés . . . . .	21
2.3.3	Préparation de l'échantillonnage . . . . .	21
2.3.4	Prélèvements en mer . . . . .	22
2.3.5	Analyse chimique en laboratoire . . . . .	22
2.3.6	Méthodes de calculs des résultats . . . . .	23
2.4	Dosage de l'azote minéral dissous, particulaire et total . . . . .	24
2.4.1	Principe de la méthode . . . . .	24
2.4.2	Matériel et réactifs utilisés . . . . .	25
2.4.3	Établissement de la gamme étalon . . . . .	25
2.4.4	Dosage de l'azote sous forme de nitrate et de nitrite ( $NO_3^-$ et $NO_2^-$ )	26
2.4.5	Dosage de l'azote particulaire . . . . .	27
2.4.6	Dosage de l'azote total . . . . .	29
2.5	Phosphate et phosphore total . . . . .	30
2.5.1	Principe de la méthode . . . . .	30
2.5.2	Matériel et réactifs utilisés . . . . .	30
2.5.3	Échantillonnage en mer . . . . .	30
2.5.4	Analyse en laboratoire . . . . .	31
2.6	Ammonium . . . . .	34
2.6.1	Echantillonnage . . . . .	35
2.6.2	Méthode d'analyse . . . . .	35

<b>3 Résultats</b>	<b>37</b>
3.1 Disque de Secchi	37
3.2 L'oxygène dissous	37
3.3 L'aluminium dissous	37
3.4 Azote minéral dissous, particulaire et total	41
3.5 Phosphate et phosphore total	51
3.6 Ammonium	58
<b>Index Data _PHYBIO _2017</b>	<b>60</b>
<b>Carnet de bord</b>	<b>61</b>
<b>Table des tableaux</b>	<b>63</b>
<b>Table des figures</b>	<b>64</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>65</b>

## Sigles et abrévations

ADCP : Acoustique Doppler Current profiler  
amoy : Moyenne de pente  
AOU : Utilisation Apparente de l'Oxygène  
blancsmoy : Moyenne des balncs  
BLC : Blanc total  
CTD : Conductivity Temperature and Depth sensors  
Ctio : Titre du thiosulfate  
GPS : Global Positioning System  
IDW ; implementing Inverse Distance  
LOPC : Laser Optical Particle Counter  
MVP : Moving Vessel Profiler  
PAR : Photosynthetically Available Radiation  
pH : Potentiel Hydrogène  
UTC : Universal Time Coordinated  
Vthio : Volume du thiosulfate  
SENS : Sensibilité  
Vréactif : Volume du réactif  
Vech : Volume d'échantillon  
Vflacon : Volume du Flacon  
Zeuphotique : Profondeur de la couche euphotique  
Zsecchi :Profondeur du disque de secchi

# 1 Introduction

## 1.1 La campagne océanographique PHYBIO 2017

La campagne océanographique PHYBIO 2017 a été réalisée dans le cadre du Master1 d’Océanographie Physique et Biogéochimique de l’université d’Aix-Marseille. Il s’agit pour les étudiants de mettre en pratique les connaissances obtenues au cours de la formation, notamment dans les unités d’enseignement Stage en mer (OPB 210), Mesures en mer (OPB 201) et Éléments traces (OPB 206a), ainsi que d’acquérir un bagage pratique indispensable pour le métier d’océanographe.

Cette campagne s’est déroulée du 21 au 26 mars 2017 au niveau de la rade de Marseille, sur le plateau continental du Golfe du Lion et autour de l’émissaire de Cortiou, à bord du navire océanographique le Téthys II. Les échantillons d’eau acquis lors de cette campagne ont permis de caractériser les paramètres biogéochimiques des masses d’eau de la zone d’étude, ce qui est complété par les données physiques acquises au moyen de différents capteurs.

Ce fascicule présente d’abord les objectifs de la campagne et le navire, puis la zone d’étude et le récapitulatif des dates et des lieux auxquels les mesures ont été effectuées, ainsi que les étudiants ayant pris part à l’étude avec le paramètre dont ils avaient la responsabilité dans ce rapport. Les méthodes d’échantillonnage et de mesure de ces différents paramètres sont ensuite présentées avec le matériel utilisé. Enfin, les résultats des analyses effectuées en laboratoire sont en dernière partie de ce fascicule, ainsi que l’évaluation de leur validité.

## 1.2 Objectifs et moyens de la campagne PHYBIO 2017

Cette campagne a permis aux étudiants de manipuler les instruments les plus couramment utilisés en océanographie pour acquérir des données physiques et chimiques caractéristiques de masses d’eau remarquables du golfe du Lion. La première constitue un courant de grande échelle de la mer Méditerranée, le Courant Nord méditerranéen, également appelé le courant liguro provençal. C’est la branche nord du gyre cyclonique présent dans le nord-ouest de la méditerranée (Millot, 1999). La deuxième est constituée des eaux riches en ammonium et en matière organique de l’archipel de Riou, soumises aux rejets d’eaux usées de l’émissaire de Cortiou. La dernière est constituée des eaux plus profondes du canal sous-marin de Cassis, siège de rejets d’alumine en profondeur.

Une rosette composée de douze bouteilles Niskin a été utilisée pour prélever de l’eau à des profondeurs choisies grâce à des profils enregistrés par les différents capteurs d’une sonde CTD fixée sur la rosette. Cette sonde permet l’acquisition de paramètres d’intérêts tels que la température, la salinité, le taux d’oxygène, la fluorescence du phytoplancton, l’irradiance ou encore la transmission de la lumière. Les échantillons prélevés ont ensuite été analysés en laboratoire pour obtenir leurs concentrations en oxygène, ammonium, phosphate, phosphore total, azote total, azote particulaire, nitrates et aluminium.

Un MVP (Moving Vessel Profiler) a également permis l’acquisition de profils verticaux de température salinité et vitesse du son le long de transects reliant les stations.

Le Téthys II est également équipé de capteurs, présentés dans la partie suivante avec le navire.

### 1.3 Présentation du navire : le Téthys II

Le bateau utilisé lors de cette campagne de mesure est le Téthys II (voir Figure 1), un bateau armé par l'INSU pour la recherche océanographique. Immatriculé au port de Marseille, ce navire peut effectuer des campagnes de recherche en mer Méditerranée jusqu'à 200 miles des côtes. Mesurant 24,9 m de longueur et 7,5 m de largeur, il peut embarquer pour des campagnes de 3<sup>eme</sup> catégorie (distance < 20 miles de la côte) jusqu'à dix-neuf personnes et pour des campagnes de 2<sup>eme</sup> catégorie (navigation < 200 miles de la côte), le bateau peut embarquer quinze personnes. En outre, l'équipage permanent est constitué de sept personnes : le commandant, le second, le lieutenant, le chef mécanicien, le cuisinier et deux matelots.



FIGURE 1 – Le Tethys-II et son moteur - ©Étudiant OPB 2017.

Le navire dispose d'un moteur de 500 chevaux lui permettant d'atteindre une vitesse moyenne d'exploitation en campagne et en transit de 10 noeuds. Concernant les apparaux de pont, le bateau possède un portique arrière basculant et cinq treuils mobiles dont un treuil électroporteur. De plus, le Tethys II possède des équipements scientifiques tels qu'un ADCP de coque capables d'obtenir des données couratométriques, deux sondeurs permettant de recueillir les données bathymétriques en direct, un thermosalinomètre et un fluorimètre.

### 1.4 Zones d'étude et mesures réalisées

Les stations d'échantillonnage ont été fixées de façon à pouvoir présenter des profils de sels nutritifs sur un transect au niveau de la rade de Marseille (stations E à I), à caractériser le Courant Nord méditerranéen (stations D5 et D6). Deux stations sont situées en zone plus profonde, au niveau du canyon de Cassidaigne, au large de Cassis (stations K et K2), zone de rejets aluminés. Un dernier groupe de stations (C1 à C20) se trouve entre l'archipel de Riou et la calanque de Cortiou, zone de rejet des eaux usées marseillaises.

L'ensemble des stations échantillonnées se trouve sur la carte présentée en Figure 2.

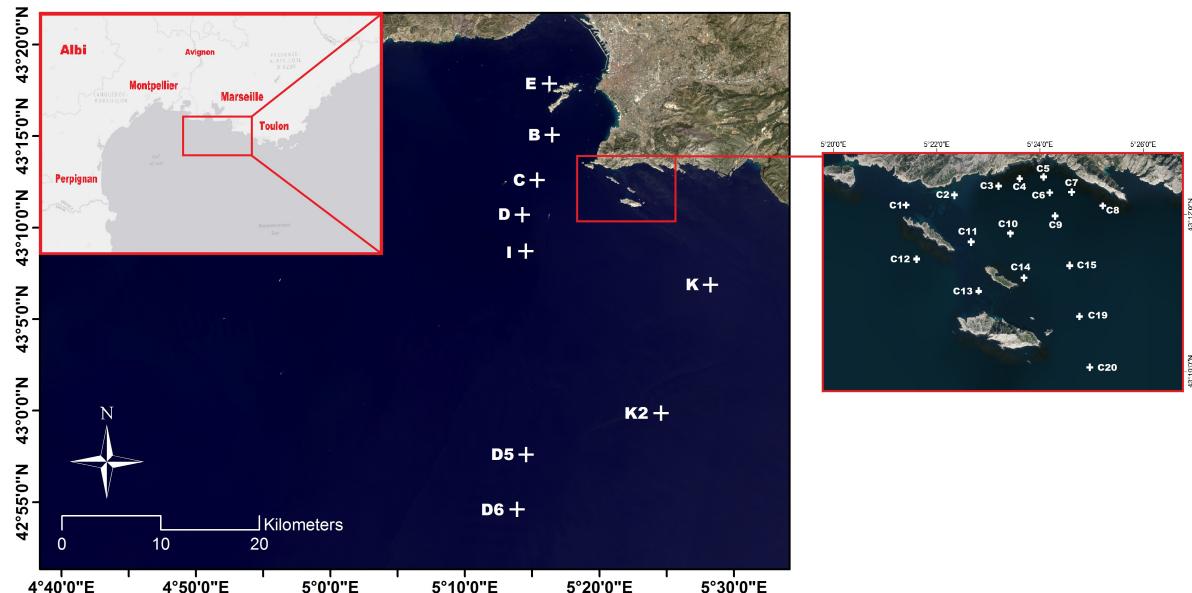


FIGURE 2 – Carte des stations échantillonnées durant la campagne PHYBIO 2017 (système de coordonnées : WGS 1984 UTM Zone 31N)

Certaines zones initialement prévues n'ont pas pu être échantillonnées du fait des conditions météo qui ne permettaient pas la mise à l'eau des appareils de mesures. Cela a également conduit à l'annulation des sorties les 24 et 25 mars. L'ensemble des stations était accessible sans restriction. Le tableau 1 répertorie les coordonnées des différentes stations ainsi que la date, l'heure et la nature des opérations effectuées.

TABLE 1 – Dates et nature des opérations effectuées en mer

3/21/2017										
Station	Latitude	Longitude	Heure (UTC)	CTD	O <sub>2</sub>	N et P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al	Secchi	Transect MVP
C	43,1992	5,2752	08 : 34	X						
K	43,0995	5,4814	10 : 34	X	X	X		X		Début
K2	42,9838	5,4155	13 : 12	X	X	X		X		Fin
3/22/2017										
Station	Latitude	Longitude	Heure (UTC)	CTD	O <sub>2</sub>	N et P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al	Secchi	Transect MVP
C	43,0782	5,0400								Début
D6	42,8833	5,2333	11 : 00	X	X	X		X		Fin
D5	42,9495	5,2465	13 : 55	X	X	X		X		
D	43,1679	5,2495	16 : 07	X	X	X		X		
3/23/2017										
Station	Latitude	Longitude	Heure (UTC)	CTD	O <sub>2</sub>	N et P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al	Secchi	Transect MVP
E	43,2866	5,2878	08 : 38	X	X	X			X	
3/26/2017										
Station	Latitude	Longitude	Heure (UTC)	CTD	O <sub>2</sub>	N et P	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al	Secchi	Transect MVP
C1	43,2652	5,4552	7 : 20				X		X	
C2	43,2942	5,4556	7 : 29				X		X	
C3	43,3211	5,4333	7 : 36				X		X	
C4	43,3458	5,5483	7 : 49				X		X	
C5	43,3497	5,4156	7 : 55				X		X	
C6	43,2919	5,4439	8 : 00				X		X	
C7	43,2919	5,5647	8 : 07				X		X	
C8	43,2411	5,4697	8 : 16				X		X	
C9	43,2097	5,4719	8 : 25				X		X	
C10	43,4144	5,4906	8 : 35				X		X	
C11	43,3886	5,5397	8 : 43				X		X	
C12	43,3330	5,5042	9 : 04				X		X	
C13	43,2131	5,5722	9 : 18				X		X	
C14	43,2550	5,5578	9 : 34				X		X	
C15	43,2939	5,5439	9 : 46				X		X	
C19	43,3728	5,5903	10 : 14				X		X	
C20	43,1925	5,6378	10 : 25				X		X	Début
I	43,1348	5,2529	11 : 57				X		X	Fin
I	43,1348	5,2529	12 : 26	X	X	X			X	
D	43,1680	5,2498	13 : 03	X	X	X			X	
C	43,2013	5,2688	13 : 36	X			X		X	
B	43,2400	5,2897	14 : 12	X			X		X	

## 2 Matériels et Méthodes

### 2.1 Capteurs et instruments de bord

#### 2.1.1 ADCP de coque (Acoustic Doppler Current Profiler)

L'ADCP est un instrument intégré à la coque du bateau (voir Figure 3) permettant de calculer les trois composantes du vecteur vitesse du courant à l'aide de l'effet Doppler. Cet instrument est composé de quatre émetteurs sonores inclinés à 30° par rapport à la verticale dans quatre directions pour former un cône. Les quatre émetteurs transmettent quatre courts trains d'ondes de même fréquence  $F$ , nommés "Ping" dans l'eau, puis passent en mode récepteur. Les particules présentes dans l'eau vont alors rétrodiffuser l'onde acoustique émise jusqu'aux émetteurs devenus récepteurs. Au retour de l'onde acoustique, l'ADCP mesure la variation de la fréquence  $\Delta F$  entre la fréquence  $F$  des pings émis et la fréquence des pings après rétrodiffusion sur les particules en mouvement. L'équation suivante permet de calculer  $\Delta F$  :

$$\Delta F(i) = \frac{2FV_{rad}(i)}{c} \iff V_{rad}(i) = \frac{\Delta F(i)lec}{2F} \quad (1)$$

où  $V_{mes}$  est la composante du vecteur vitesse  $V$  dans la direction du faisceau à la profondeur  $i$ ,  $c$  est la vitesse de l'onde sonore dans l'eau. Les vecteurs vitesses selon les directions  $u, v$  et  $w$  sont alors récupérés à l'aide des formules de géométrie.

Trois émetteurs sont nécessaires pour connaître les trois composantes du vecteur vi-

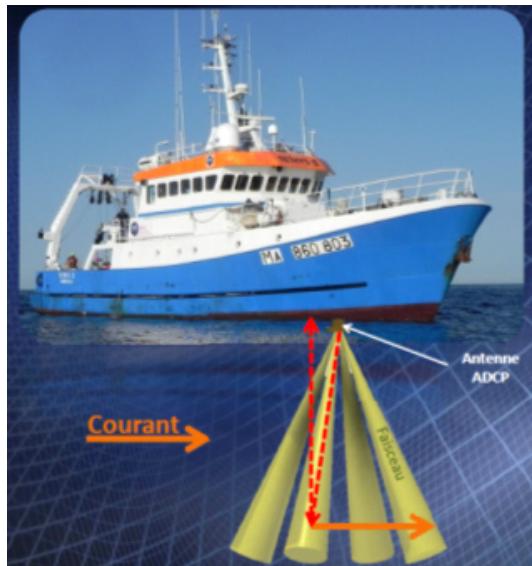


FIGURE 3 – Trajet des faisceaux issus de l'ADCP - ©INSU.

tesse mais un quatrième émetteur est nécessaire afin d'obtenir un facteur de qualité de la mesure. En effet, lorsque les mesures sont effectuées sur des grandes profondeurs, les composantes du vecteur vitesse sont calculées par chaque émetteur et à des distances éloignées. Le facteur de qualité peut donc être mauvais compte tenu de la variation de la

vitesse du courant entre les différents points de mesure.

Par ailleurs, il est remarquable de notifier que, en plus des mesures se dégradant avec la profondeur, une zone allant du fond jusqu'à 15% de la distance ADCP/fond nommée zone d'ombre rend les mesures impossibles. En effet, le fond permet aussi la rétrodiffusion de l'onde acoustique, interférant avec les mesures de courant de fond.

### 2.1.2 Thermosalinomètre Sea-Bird SBE 21

Le thermosalinomètre est un instrument de bord intégré à la coque du bateau, permettant de récupérer en temps réel des données de salinité et de température de surface. L'eau se trouvant à proximité de la coque est tout d'abord pompée à travers un tuyau, dans lequel est positionné un premier capteur de température (SBE 38). Il est positionné le plus en amont possible de la pompe afin d'obtenir des données de température les moins biaisées possible. Ensuite, l'eau de mer pompée est injectée dans une cuve où sont positionnés un second capteur de température et un capteur de conductivité (détailés dans la partie consacrée à la bathysonde). Des capteurs auxiliaires peuvent être éventuellement ajoutés à l'instrument si ceux-ci ne dépassent pas une tension d'utilisation de 4V. L'eau est ensuite rejetée à l'extérieur par un tuyau de sortie et les données sont envoyées en temps réel sur un ordinateur de bord présent en passerelle. Il est notable de signaler que deux autres tuyaux sont disponibles (voir Figure 4) afin de drainer la cuve ou de nettoyer celle-ci avec de l'eau claire.

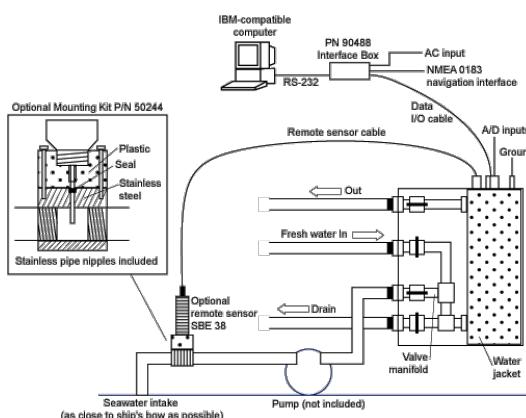


FIGURE 4 – Schéma fonctionnel du Thermosalinomètre SBE 21 - ©Sea-Bird.

Les données récoltées sont stockées dans une mémoire pouvant contenir jusqu'à 10,7 millions de données pour les capteurs de température et de salinité seuls et jusqu'à 3,7 millions de données pour les deux capteurs de température, le capteur de salinité et les capteurs auxiliaires. La période d'échantillonnage peut être réglée de 3 s à 600 s. Les capteurs de température ont une plage de mesure allant de -5 °C et 35 °C avec une précision de  $\pm 0,0003$  °C pour le capteur SBE 38 et de  $\pm 0,001$  °C pour le second capteur. Le capteur de conductivité a quant à lui une plage de mesure allant de 0  $S.m^{-1}$  à 7  $S.m^{-1}$  pour une résolution de 0,0001  $S.m^{-1}$ .

### 2.1.3 La bouteille Niskin

Les prélèvements d'ammonium en surface ont été effectués à l'aide d'une bouteille Niskin de 1,5 L. Cette bouteille a la particularité de posséder deux ouvertures à chaque extrémité pouvant être maintenue ouverte par un système de blocage. Pour effectuer les prélèvements, la bouteille est descendue dans l'eau à l'horizontale à l'aide d'un lest la maintenant dans cette position. Afin d'enclencher la fermeture des bouteilles, un messager est lâché sur le système bloquant les ouvertures depuis le pont du bateau. La bouteille est ensuite remontée sur le pont où les prélèvements, sont effectués grâce à une valve de prélèvement permettant de récupérer l'eau présente dans la bouteille, et à une valve d'appel d'air.

### 2.1.4 Le disque de Secchi

Le disque de Secchi est un instrument permettant d'estimer visuellement la turbidité de l'eau dans la zone d'étude. Il est descendu en profondeur à l'aide d'une corde jusqu'à disparition totale. La profondeur limite de disparition du disque est notée et permet de calculer la profondeur de la couche euphotique. En effet, la limite de cette couche correspond à la profondeur où persiste seulement 1% de la lumière de surface. L'épaisseur de la couche euphotique est calculée d'après la formule issue de la loi de Beer-Lambert (1859) :

$$Z_{euphotique} = 2,42 \cdot Z_{Secchi}$$

Cette mesure est une estimation assez peu précise car la profondeur de Secchi peut varier de plusieurs mètres en fonction de l'opérateur qui manipule.

### 2.1.5 Le MVP (Moving Vessel Profiler)

Le Rolls-Royce MVP300 (voir Figure 5 (a)) est un instrument de mesure mis à disposition sur demande par Genavir. Cet instrument nécessite l'embarquement à bord du navire d'un technicien de plus, formé à son utilisation. Cet instrument permet de faire plusieurs profils verticaux lorsque le bateau est en mouvement.

Le MVP est constitué de deux parties distinctes :

- La plateforme profilante ou poisson représente la partie immergée de l'instrument. Le poisson utilisé lors de cette campagne est composé d'une partie lestée et d'une partie instrument composée d'une micro-CTD. Il existe un poisson plus gros pouvant embarquer des instruments supplémentaires tels qu'un fluorimètre ou encore un LOPC (Lasser Optical Particle Counter).
- Le treuil, partie émergée, est quant à lui fixé sur le bateau. Cette partie remonte le poisson à la surface lorsque celui-ci est arrivé en buté de mesure. La partie mécanique est constituée d'un moteur électrique alimentant un moteur hydraulique permettant de développer une grande puissance pour remonter le poisson à la surface.

Ces deux parties sont reliées par un câble électroporteur permettant d'alimenter les instruments et de récolter les données du poisson.

Le MVP permet donc d'effectuer des profils verticaux entre la surface et environ 300 m de profondeur lorsque le bateau navigue entre 4 nœuds et 10 nœuds pour le petit poisson et entre 5 nœuds et 8 nœuds pour le gros poisson. Les cycles de mesure effectués par le



(a) Mise à l'eau du MVP -  
©Étudiant OPB 2017.



(b) Exemple d'affichage des données en temps réel -  
©ODIM Brooke Ocean.

FIGURE 5 – Outils permettant l'utilisation du Moving Vessel Profiler.

MVP sont effectués de la manière suivante : le poisson plonge à la verticale le long de la colonne d'eau à une vitesse de  $4 \text{ m.s}^{-1}$ . Ensuite, lorsque le poisson arrive proche du fond, le câble arrête de se dérouler stoppant la descente de celui-ci. Le système de contrôle du MVP étant relié à la sonde du bateau, celui-ci connaît la profondeur à l'endroit de la descente et peut donc s'arrêter avant de l'atteindre. Finalement, le poisson est remonté à la surface pour effectuer le cycle suivant.

Les données récupérées par les instruments sont enregistrées en temps réel sur le navire (voir Figure 5 (b)), permettant aux scientifiques de récupérer les fichiers nécessaires à l'exploitation des données. Le capteur de conductivité présent sur la micro-CTD du poisson peut mesurer des conductivités de  $0 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $70 \text{ mS.cm}^{-1}$  avec une précision de  $\pm 0,005 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Le capteur de température possède une plage de mesure allant de  $-2^\circ\text{C}$  à  $32^\circ\text{C}$  avec une précision de  $\pm 0,003^\circ\text{C}$ . Finalement, le capteur de pression possède une plage de mesure allant de 0 dbar à 6000 dbar avec une précision de  $\pm 0,03\%$  sur l'échelle totale.

### 2.1.6 La Bathysonde

La bathysonde est constituée de deux parties : une partie rosette constituée de 12 bouteilles Niskin (voir Figure 6(a)) et une partie capteur constituée d'une sonde CTD (Conductivity, Temperature and Depth sensors) avec un altimètre, un capteur d'oxygène dissous, un capteur de mesure du rayonnement photosynthétique PAR (Photosynthetically Available Radiation), un fluorimètre et un transmissionmètre. La sonde est assemblée de façon à se trouver sous la rosette, mis à part le PAR qui se situe au dessus afin de capter l'intégralité de la lumière arrivant de la surface. La CTD et le capteur d'oxygène sont alimentés en continu par l'eau de mer à l'aide d'une pompe située au milieu de la sonde. De plus, des tests sont accrochés de chaque côtés de la bathysonde afin de la faire descendre verticalement au fond de l'eau. La bathysonde est attachée au câble électro-

porteur du bateau situé sur le pont. Ce câble permet de récolter les données des capteurs en temps réel sur le bateau, de déclencher la fermeture des bouteilles Niskin mais aussi d'alimenter la sonde.



FIGURE 6 – La bathysonde et son système de déclenchement de fermeture des bouteilles  
- ©Étudiant OPB 2017.

Le protocole de mesure du profil par la bathysonde est le suivant :

1. La bathysonde est descendue à 10 m de profondeur afin de déclencher la pompe et de stabiliser les capteurs, puis elle est remontée au voisinage de la surface pour commencer l'acquisition des données. Les données météo (telles que la direction et la vitesse du vent, la pression atmosphérique, l'état de la mer, l'humidité et la température de l'air), l'heure (locale ou UTC) et la position GPS du bateau sont notées en début de profil.
2. La bathysonde est descendue dans la colonne d'eau tout en veillant à laisser une marge de sécurité avec le fond à l'aide de l'altimètre, de façon à ne pas endommager les capteurs en les heurtant au fond marin. Un premier profil de la colonne d'eau est alors récupéré dans le laboratoire du bateau. Ce premier profil permet de déterminer les profondeurs d'échantillonnage selon les paramètres étudiés. L'heure et la position GPS du bateau lors de l'arrivée de la bathysonde au fond sont de nouveau notées.
3. La bathysonde est ensuite remontée en surface en marquant des arrêts aux profondeurs d'échantillonnage. La fermeture est déclenchée depuis le laboratoire au bout de trente secondes, qui sont nécessaires à la stabilisation de l'eau de mer dans les bouteilles. Lors de la remontée, les capteurs récoltent de nouveau les données choisies en temps réel afin de confirmer les variations observées durant la descente. L'heure et la position GPS du bateau lors de l'arrivée de la bathysonde en surface sont finalement notifiées.

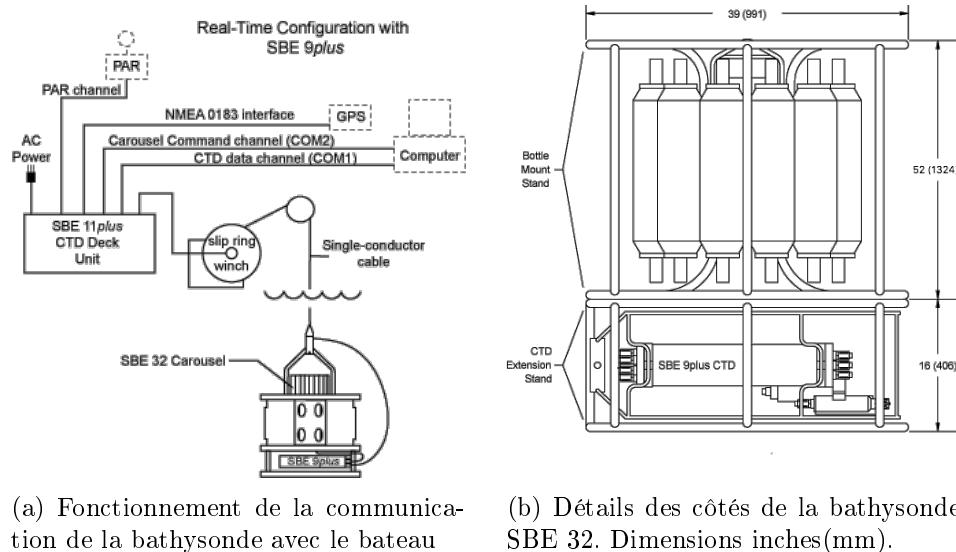
Une fois la rosette ramenée à bord et fixée sur le pont, différents échantillons d'eau de mer sont récoltés afin d'effectuer des analyses en laboratoire. Les flacons permettant l'analyse

de l'oxygène sont échantillonnés en premier car ils sont facilement contaminables et les réactions mettant l'oxygène en jeu se poursuivent. Après ajout des réactifs et agitation, ces flacons sont placés à l'obscurité. Ensuite, les échantillons d'azote et phosphore total, d'aluminium, de nitrate, de phosphate et finalement d'azote particulaire sont prélevés à leur tour. Des échantillons d'ammonium peuvent aussi éventuellement être échantillonnés lors d'un profil CTD. La mesure de la profondeur du disque de Secchi est réalisée durant l'opération de récolte des données de la sonde. La rosette est ensuite vidée puis reconditionnée pour un échantillonnage ultérieur.

- **Sea-Bird, SBE 32 Carousel Water Sampler :**

La rosette utilisée durant la campagne est composée de douze bouteilles Niskin de 12 L. Ainsi, l'armature utilisée durant la campagne mesure 911 mm de diamètre pour 1730 mm de hauteur (voir Figure 7(b)) et un poids sec (sans CTD ni bouteilles) de 83 kg. La fermeture des douze bouteilles est commandée par l'utilisateur depuis le laboratoire du bateau à l'aide de l'unité centrale (voir SBE 911plus CTD) et du câble électroporteur (voir Figure 7(a)). Le système de fermeture des bouteilles est déclenché à l'aide de gâches électriques libérant la boucle de la bouteille de son emprise (voir Figure 6(b)). Le condensateur de chaque bouteilles est chargé avant la descente, puis lorsque la commande de fermeture est envoyée, le condensateur associé à la bouteille se décharge en libérant la gâche de son emprise.

Lors de chaque prélèvement, l'ordinateur enregistre les données de température et de salinité associées à la profondeur de déclenchement.



(a) Fonctionnement de la communication de la bathysonde avec le bateau

(b) Détails des côtés de la bathysonde SBE 32. Dimensions inches(mm).

FIGURE 7 – Détails sur le Sea-Bird SBE 32 Carousel Water Sampler - ©Sea-Bird.

- **Sea-Bird, SBE 911 plus CTD :**

La plateforme SBE 911 plus permet de récolter des données en temps réel à une fréquence d'échantillonnage de 24 Hz (vingt-quatre mesures par seconde), c'est-à-dire une mesure tous les 42 millièmes de seconde. Cette plateforme récupère sur un canal les données de la CTD ainsi que, par le biais de 8 autres canaux, les informations obtenues par les capteurs auxiliaires présents (voir Figure 8(a)). Durant la campagne PHYBIO 2017,

les canaux auxiliaires ont été utilisés notamment pour obtenir les données d'oxygène, de fluorimétrie et de transmission en temps réel.

La sonde CTD nécessite l'action d'une pompe afin d'injecter l'eau récoltée dans les instruments de mesures. La pompe SBE 5T utilisée peut aller jusqu'à  $5000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$  et injecter de l'eau dans les instruments jusqu'à  $4500 \text{ mL.s}^{-1}$ .

- **Sea-Bird, SBE 3plus Premium CTD Temperature Sensor (n°série=1315) :**

Le capteur de température SBE 3 plus (voir Figure 8) fait partie de l'ensemble CTD mis en route avec la pompe. Ce capteur mesure la température à l'aide d'une thermistance optimisée par un oscillateur sinusoïdal à pont de Wien. Ce circuit est constitué de deux parties : un amplificateur composé d'un amplificateur opérationnelle et de deux résistances ainsi que d'un circuit de réaction composé d'une résistance, d'une thermistance et de deux condensateurs. Le calcul de la température se fait à l'aide du circuit de réaction. À la fréquence  $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{R_1R_2C_1C_2}} = \frac{1}{2\pi RC}$  (donc  $R_1 = R_2$  et  $C_1 = C_2$ ), le signal de sortie est en phase avec le signal d'entrée. Lorsque la température change, la valeur de la thermistance change de valeur de telle manière que  $R_1 \neq R_2$ . Dans ce cas, le signal de sortie est en déphasage avec le signal d'entrée et ce décalage permet de calculer avec précision la température à l'aide de la formule suivante (Bennett, 1972) :

$$T(\text{°C}) = \frac{1}{g + h \ln \frac{f_0}{f} + i \ln^2 \frac{f_0}{f} + j \ln^3 \frac{f_0}{f}} - 273,15$$

où  $f$  est la fréquence en sortie du circuit et  $f^0$  la fréquence d'entrée du circuit fixé à 1000 Hz pour des raisons d'efficacité de calcul. Cette fréquence correspond à la plus basse fréquence générée par le capteur durant le calibrage. Les grandeurs  $g$ ,  $h$ ,  $i$ , et  $j$  sont des coefficients de calibrage.

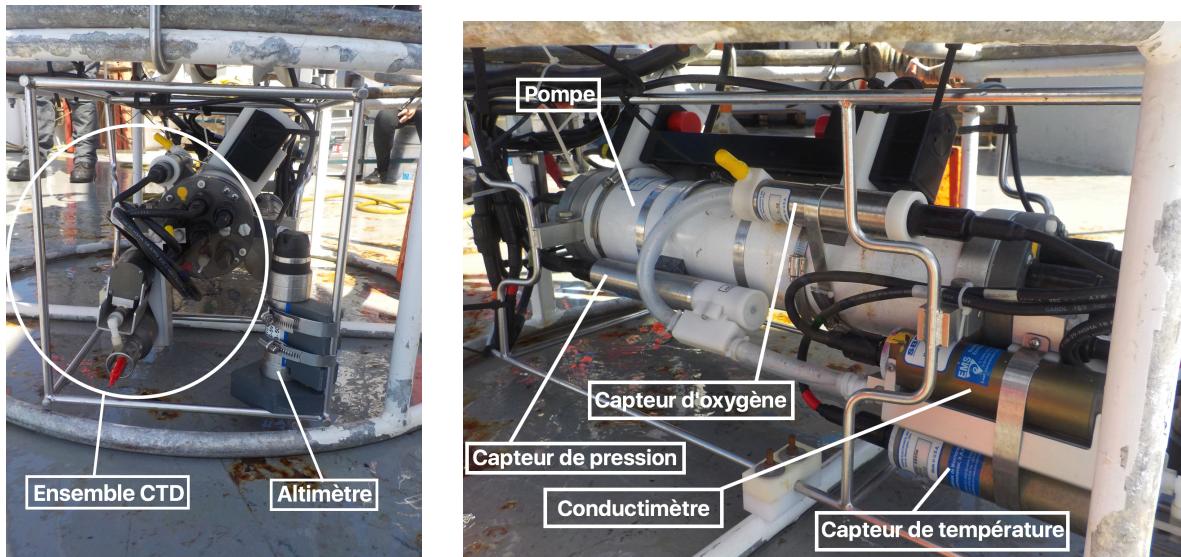


FIGURE 8 – Ensemble des composants de la sonde CTD - ©Étudiant OPB 2017.

Le dernier calibrage du capteur de température utilisé durant la campagne est daté du

19 juillet 2016. Les coefficients de calibrage sont fixés depuis ce jour aux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} g = 4.81940408.10^{-3} \\ h = 6.71143929.10^{-4} \\ i = 2.51585425.10^{-5} \\ j = 1.93635832.10^{-6} \end{cases}$$

Pour des températures de sortie variant entre  $-5^{\circ}C$  et  $35^{\circ}C$ , la fréquence  $f$  obtenue en sortie de circuit fluctue entre 2 kHz et 6 kHz. Pour une utilisation en temps réel par CTD avec une fréquence d'échantillonnage de 24 Hz, la résolution de l'appareil est de 0,0003  $^{\circ}C$ .

- **Sea-Bird, SBE 4 Conductivity Sensor (n°série=1065) :**

Le conductimètre SBE4 (voir Figure 8) fait aussi partie de l'ensemble CTD mis en route avec la pompe. Son fonctionnement est basé sur le même principe que le capteur de température. Toutefois, la thermistance est ici remplacée par des électrodes de platine dont la résistance varie en fonction de la salinité du milieu. De plus, les mesures de la température et de la pression sont nécessaires pour calculer la conductivité d'après la formule suivante :

$$C(S.m^{-1}) = \frac{g + hf^2 + if^3 + jf^4}{10(1 + dT + ep)}$$

où T est la température en  $^{\circ}C$ , p la pression en  $dbar$ , d le coefficient d'expansion thermique ( $d = 3,25.10^{-6} ^{\circ}C^{-1}$ ) et e le coefficient de compressibilité de la cellule de borosilicate ( $e = -9.5710^{-8} dbar^{-1}$ ). Les coefficients de calibrage ont été révisés le 13 septembre 2016 et fixés aux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} g = -4.07332855 \\ h = 5.71165305.10^{-1} \\ i = 4.46246855.10^{-6} \\ j = 3.32566577.10^{-5} \end{cases}$$

Les mesures de conductivité varient entre 0  $S.m^{-1}$  et 7  $S.m^{-1}$ . Pour une utilisation en temps réel par CTD avec une fréquence d'échantillonnage de 24Hz, la résolution de l'appareil est de 0,0004  $S.m^{-1}$ . La précision après calibrage est quant à elle de 0,0003  $S.m^{-1}$  mais se dégrade de 0,0003  $S.m^{-1}$  tous les mois.

- **Digiquartz, Submersible Depth Sensors Series 8000 (n°série=0268) :**

Le capteur de pression Digiquartz (voir Figure 8) est le dernier capteur faisant partie de l'ensemble CTD mis en route avec la pompe. Ce capteur fonctionne selon le principe de calcul de la pression par la fréquence de vibration du quartz. En effet, cette fréquence de vibration dépend de la pression et de la température. La différence de fréquence de vibration du quartz permettra alors de calculer la variation de pression tout au long du profil. En outre, la profondeur pourra elle aussi être calculée car celle-ci est directement reliée à la pression dans l'eau ( $1dbar \simeq 1m$ ). Ainsi, l'équation permettant de calculer la pression est la suivante :

$$P(dbars) = C \left( 1 - \frac{T_0^2}{\tau^2} \right) \left[ 1 - D \left( 1 - \frac{T_0^2}{\tau^2} \right) \right]$$

où  $\tau$  est la période d'oscillation du quartz en ( $\mu s$ ) et

$$\begin{cases} C = C_1 + C_2U + C_3U^2 \\ D = D_1 + D_2U \\ T = T_1 + T_2U + T_3U^2 + T_4U^3 + T_5U^4 \\ U = \tau_{T^{\circ}C} - \tau_{25^{\circ}C} \end{cases}$$

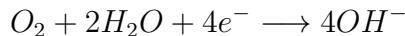
Avec  $\tau_{T^{\circ}C}$  la période d'oscillation du quartz mesurant la température et  $\tau_{25^{\circ}C}$  la période d'oscillation du quartz de référence à la température de  $25^{\circ}C$ . Les coefficients de calibrage ont été révisés le 12 juillet 2016 et fixés aux valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 = -4.209126.10^4 \\ C_2 = -1.869670.10^{-1} \\ C_3 = 1.311000.10^{-2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} D_1 = 3.930800.10^{-2} \\ D_2 = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 3.022785.10^1 \\ T_2 = -3.587570.10^{-4} \\ T_3 = 4.438270.10^{-6} \\ T_4 = -1.708640.10^{-9} \end{array} \right\}$$

Les mesures de pression varient entre 0 psia et l'échelle de graduation totale (i.e. 2000/3000/6000/10,000/15,000 psia). Pour une utilisation en temps réel par CTD avec une fréquence d'échantillonnage de 24 Hz, la résolution de l'appareil est de 0,001% de l'échelle de graduation totale.

- **Sea-Bird, SBE 43 Dissolved Oxygen Sensor (n°série=1676) :**

Le capteur d'oxygène (voir Figure 8(a)) est un capteur également actionné par la pompe SBE 5T. Le principe de la détermination de la concentration en oxygène dissous est basé sur un procédé d'électrolyse appelé électrode de Clark. L'électrode est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent, entre lesquelles une différence de potentiel est maintenue à environ 0,7 V. La cathode et l'anode sont maintenues dans une solution de chlorure de potassium (KCl). L'eau de mer est injectée via la pompe sur une membrane laissant passer l'oxygène dans la sonde pour effectuer la réaction suivante :



Sur l'anode, du chlorure d'argent est formé selon la réaction suivante :



Une différence de potentiel située entre 0 V et 5 V apparaît donc entre les deux électrodes. Cette différence de potentiel est directement reliée à la concentration en oxygène et peut donc être calculée à l'aide d'une version modifiée de l'algorithme de Owens et Millard (1985) :

$$O_2(ml.L^{-1}) = \left[ Soc \left( V + V_{offset} + \tau_{T,p} \frac{\partial V}{\partial t} \right) \right] Oxsol_{T,S} (1 + AT + BT^2 + CT^3) e^{\frac{E.P}{K}}$$

où T, p et S sont respectivement la température ( $^{\circ}C$ ), la pression (dbar) et la salinité calculée par la CTD, V est la différence de potentiel mesurée par le capteur, K est la température de la CTD en Kelvin, Oxsol est la fonction de solubilité de l'oxygène définie par Garcia et Gordon (1992) et  $\tau_{T,p} = \tau_{20} e^{D_1 p + D_2 (T - 20)}$  est la constante de temps du capteur à la pression p et la température T.

Les coefficients de calibrage de ce capteur ont été revus le 30 juillet 2016 et fixés aux valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} Soc = 4.3533.10^{-1} \\ V_{offset} = -0.4910 \\ \tau_{20} = 1.0100 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} D_0 = 2.5826 \\ D_1 = 1.92634.10^{-4} \\ D_2 = -4.64803.10^{-2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} A = -3.5000.10^{-3} \\ B = 1.5828.10^{-4} \\ C = -2.9434.10^{-6} \end{array} \right\}$$

D'autres coefficients de calibrage ( $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$ ) sont utilisés dans les fichiers CTD. Ces coefficients correspondent à la correction des effets d'hystérésis dus à la pression lorsque la sonde dépasse les 100 m de profondeur. Ce capteur est capable de mesurer des concentrations d'oxygène allant jusqu'à 120% de l'oxygène saturé présent dans les eaux de surface de toutes les eaux naturelles. Sa précision est de  $\pm 2\%$  de saturation et le temps de réponse  $\tau$  varie quant à lui de 2 s à 5 s pour une membrane de 0,5 mm et de 8 s à 20 s pour une membrane de 1 mm. Il est notable de signaler que ce capteur étant un capteur électrochimique, les électrodes se dégradent rapidement, ce qui est source d'incertitude. Les mesures se décalent donc de 0,5% toutes les 1000 h. Des mesures d'oxygène dissous par la méthodes de Winkler (voir section oxygène) sont alors nécessaires pour corriger les décalages du capteur.

- **Wet-Labs, C-Star Transmissometer (n°série=1178DR) :**

Le transmissomètre (voir Figure 10) est un capteur optique permettant de calculer l'atténuation d'un faisceau lumineux se propageant dans le milieu marin. Le principe de fonctionnement est présenté en Figure 9. Un faisceau lumineux (rouge, vert, bleu ou UV) est généré par une LED. Le faisceau rouge de 650 nm a été utilisé durant la campagne pour obtenir l'atténuation. Celui-ci est envoyé sur un miroir semi réfléchissant laissant passer la moitié dans le milieu marin et l'autre moitié sur un détecteur. L'intensité mesurée sous forme d'une tension par le premier détecteur sert de référence. La seconde moitié de faisceau passe dans le milieu marin et subit diffusion et absorption. Ensuite, la partie du faisceau atténuée arrive sur un détecteur. La tension en sortie de ce second capteur est comparée à celle du capteur de référence afin de calculer le coefficient de transmission suivant les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} c = \frac{-\ln(T)}{z} \\ T = \frac{CSC_{sig} - CSC_{dark}}{CSC_{cal} - CSC_{dark}} \end{array} \right.$$

où  $z$  est la distance de chemin optique ici 25 cm,  $CSC_{sig}$  est le signal calculé en sortie de l'instrument,  $CSC_{dark} = 4,7V$  est le signal calculé en obstruant la partie émettrice et  $CSC_{cal} = 0,006 V$  est le signal de référence calculé dans l'eau claire.

Généralement, si l'instrument marche parfaitement bien, dans l'air sec, la transmission calculée est  $T\% = 100\%$  et dans l'eau claire  $T\% = 91,3\%$ . Ainsi, dans l'eau pure, le coefficient de transmission vaut  $c=0,364 m^{-1}$ .

- **Chelsea Technologies Group Ltd, AquaTracka III Fluorometer (n°série=088-046) :**

Le fluorimètre est un capteur permettant de calculer la concentration en chlorophylle A dans le milieu étudié (voir Figure 10). Il est basé sur le principe suivant : une LED émettrice envoie des rayons lumineux de couleur bleue de longueur d'onde située entre 420 nm et 480 nm, qui correspondent au spectre d'absorption de la chlorophylle A. Ainsi, tous les producteurs primaires présents à proximité du capteur peuvent effectuer la photosynthèse, la chlorophylle A réagissant à cette excitation lumineuse par l'émission d'une

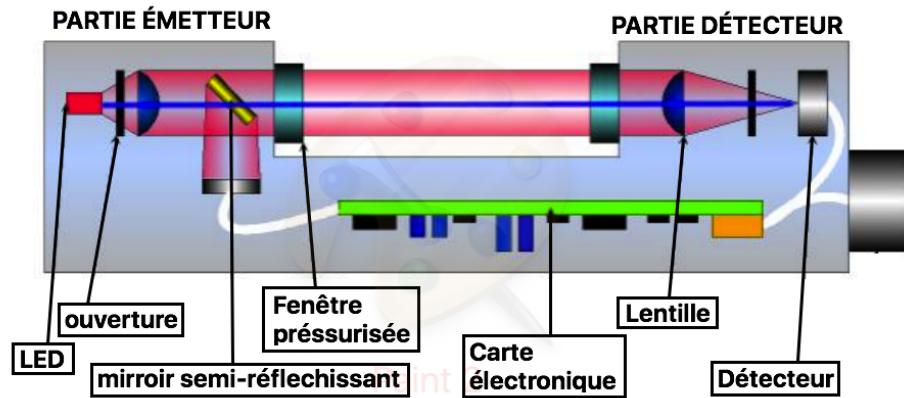


FIGURE 9 – Détail des composants du transmissiomètre - ©Wet-Labs

lumière rouge. Le capteur est donc muni d'un récepteur capable d'absorber la lumière rouge émise par les producteurs primaires et de la transformer en tension. La tension

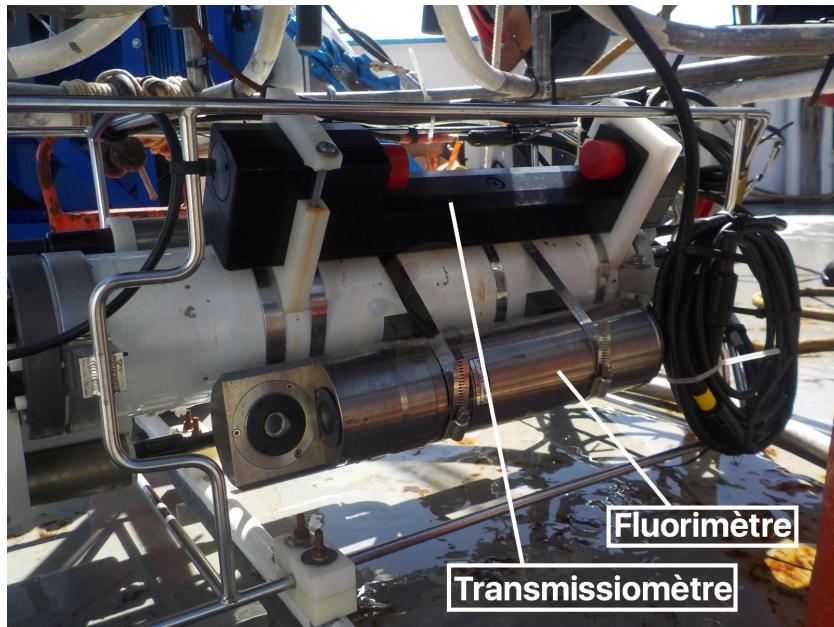


FIGURE 10 – Photo du fluorimètre et du transmissiomètre embarqués sur la bathysonde lors de la campagne - ©Étudiant OPB 2017.

mesurée en sortie du capteur peut ensuite être convertie en concentration de chlorophylle A selon l'algorithme suivant :

$$[Chla](\mu g.L^{-1}) = slope \left( \frac{10^{(V_{sf})} - 10^{V_B}}{10^{V_1} - 10^{V_{acetone}}} \right) + offset$$

où V est la tension mesurée et les autres coefficients sont des constantes de calibrage révisées le 19 Juillet 2016 et fixées aux valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = 0.633800 \\ V_B = 2.256300 \\ V_{acetone} = 0.673600 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} Slope = 1.000000 \\ Sf = 1.000000 \\ offset = 0.000000 \end{array} \right\}$$

Le fluorimètre AquaTracka III est capable de mesurer des tensions situées entre 0 V et +4 V ce qui correspond à des concentrations de chlorophylle A allant de  $0,01 \mu\text{g}.L^{-1}$  à  $100 \mu\text{g}.L^{-1}$ . La précision du capteur est de  $\pm 0,02 \mu\text{g}.L^{-1}$  et le capteur peut opérer dans des eaux dont la température est comprise entre  $-2^\circ\text{C}$  et  $32^\circ\text{C}$  et ce jusqu'à 6000 m de profondeur.

- **Biospherical Instrument Inc., Quantum Irradiance PAR Sensor, QCP-2350 Series (n°série=70532) :**

Le PAR (Photosynthetically Available Radiation) est un capteur permettant de mesurer l'irradiance dans l'eau durant la descente de la bathysonde. Ce capteur mesure une densité de flux de photons exprimée en  $\mu\text{Einst}.m^{-2}.s^{-1}$  ou en  $\mu\text{mol photon}.m^{-2}.s^{-1}$ . Les photons étant présents dans les trois dimensions, plusieurs formes de capteur existent (boule, disque, etc...). La forme du PAR permettant généralement d'obtenir les mesures les plus précises correspond à un capteur en forme de boule. Néanmoins, dans la colonne d'eau, la lumière provenant de la surface, un PAR en forme de disque permet d'obtenir des mesures très précises de l'irradiance.

Le fonctionnement de ce capteur est basé sur l'équation de Planck. L'énergie d'un photon passant à travers le capteur est ainsi convertie en quantité de photon :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

où  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$  est la constante de Planck,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  est la vitesse de la lumière et  $\lambda$  est la longueur d'onde du photon. Pour faciliter les conversions, la longueur d'onde est fixée à  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . Ainsi,  $E(550\text{nm}) = 3,61 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ce qui correspond à  $\frac{1}{3,61 \cdot 10^{-19}} = 2,77 \cdot 10^{18} \text{ quanta.s}^{-1}.W^{-1}$ .

En pratique, lorsque le photon arrive sur la photodiode du capteur, son énergie est convertie en tension ce qui permet de calculer l'irradiance selon l'algorithme suivant :

$$PAR = \frac{Multiplier * \left( 10^9 \cdot 10^{\left( \frac{V-B}{M} \right)} \right)}{calibration\ constant} + offset \quad (3)$$

où V est la tension en sortie du capteur. Les constantes de calibrage du capteur ont été revues le 23 août 2016 et fixées aux valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} Multiplier = 1.00000000 \\ calibration\ constant = 19960000000.0 \\ offset = -0.05091406 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} M = 1.00000000 \\ B = 0.00000000 \end{array} \right\}$$

En ce qui concerne la plage de fonctionnement de ce capteur , le PAR peut mesurer des tensions allant de 0 V à 5 V ce qui correspond à  $6000 \mu\text{Einst}.m^{-2}.s^{-1}$ . De plus, le capteur possède une précision inférieure à  $0.003 \mu\text{Einst}.m^{-2}.s^{-1}$  pour des températures allant de  $0^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ .

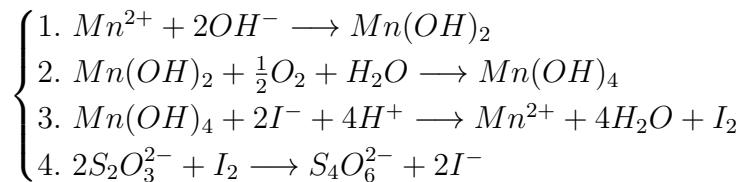
## 2.2 Oxygène dissous

Dans l'océan, les teneurs en oxygène dissous sont le résultat de divers flux de production (diffusion de l'oxygène atmosphérique, photosynthèse) et flux de consommation (respiration, dégradation de matières organiques). Ainsi, les concentrations de ce facteur majeur pour la vie marine varient entre 0 et  $8mL.L^{-1}$ .

Ainsi, dans le cadre de cette campagne océanographique réalisée à bord du Téthys II, les concentrations en oxygène dissous ont été dûment étudiées.

### 2.2.1 Principe de la méthode

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer l'oxygène dissous dans l'eau de mer (chimique, électrochimique, chromatographie en phase gazeuse). Dans cette étude, la méthode de Winkler basée sur une suite de réactions d'oxydo-réduction a été privilégiée. Le principe de cette méthode est de réaliser un dosage indirect en faisant réagir en milieu basique un sel de manganèse avec l'oxygène dissous de l'analyte. En acidifiant le milieu, la réaction produit de l'iode, ce qui permet ensuite de doser ce composé avec une solution étalonnée de thiosulfate. Ainsi, les équations chimiques associées à ce procédé sont les suivantes :



Finalement, cette technique permet de déterminer la concentration en oxygène car à 1 mole de thiosulfate correspond  $\frac{1}{4}$  mole d'oxygène. Le point d'équivalence du dosage est déterminé avec de l'amidon qui permet d'amplifier la couleur de la solution. Cette méthode, couramment utilisée et très efficace, n'est toutefois pas applicable aux eaux polluées, aux eaux contenant une forte quantité de matière en suspension ou des substances organiques oxydables en milieu fortement basique ou susceptible de réagir avec l'iode en milieu acide. Ainsi, le domaine d'application et la précision de cette méthode sont tels que :

- Domaine d'application : 0,005 – 8,000 mM, soit 0,06 – 90  $mL.L^{-1}$  d'oxygène.
- Précision :  $\pm 0,035 mL.L^{-1}$ .

### 2.2.2 Manipulations réalisées à bord

A bord du navire océanographique, les prélèvements relatifs à l'étude de l'oxygène dissous doivent être réalisés avant toute ponction annexe afin d'éviter une quelconque contamination due à un apport d'oxygène atmosphérique lors du prélèvement direct à la bouteille.

Pour ce prélèvement, une tubulure en silicium souple est rajoutée sur la tétine de la bouteille d'échantillonnage afin d'éviter le barbotage et la contamination de l'échantillon par des bulles d'air. Après trois rinçages successifs à l'eau de mer contenue dans la bouteille Niskin, les divers flacons en verre à bouchons plongeants (de volumes connus) sont remplis en laissant déborder l'eau afin de chasser toute bulle d'air et de s'assurer de la qualité du prélèvement. Après l'ajout des réactifs (réactif 1 :  $MnCl_2$  et réactif 2 : KI +

NaOH), les échantillons sont fermés, agités et conservés à l'obscurité afin d'éviter une dégradation du prélèvement jusqu'à son analyse.

En définitive, lors de cette campagne en mer, les échantillons d'eau nécessaires à l'étude de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau sont au nombre de 48 et ont été prélevés à 7 stations différentes (D, I, E, D5, D6, K et K2).

### 2.2.3 Manipulations réalisées en laboratoire

#### 1. Principe du dosage :

La détermination de la concentration en oxygène dissous des échantillons se réalise grâce à la mesure du volume de thiosulfate ajouté. Pour ce faire, suite à l'ajout de 2 mL d'acide sulfurique et des réactifs 1 et 2 dans le flacon d'eau de mer prélevée sur le navire, il est nécessaire de titrer (à l'aide d'un titreur automatique) cet échantillon avec du thiosulfate jusqu'au point d'équivalence pour lequel le volume obtenu va permettre le calcul de la concentration en oxygène.

#### 2. Réactifs et matériels utilisés :

Les solutions utilisées lors de la campagne et en laboratoire pour l'étude de l'oxygène dissous sont les suivants :

- Réactif 1 : solution de manganèse (3 M)
- Réactif 2 : solution KI (4 M) et NaOH (8 M)
- Solution de thiosulfate de sodium (0,1 M) : réalisée avec 4,9651 g de thiosulfate ( $Na_2O_3S_2 * 5H_2O$ ) pour 1 litre d'eau dans une fiole jaugée (Herka<sup>©</sup>)
- Solution d'iodate de potassium (0,016 M) : réalisée à l'aide iodate de potassium concentré à 1/60 mol (Fixanal<sup>©</sup>)
- Amidon 1% : réalisée avec de l'amidon ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> Merck<sup>©</sup>
- Acide sulfurique concentré (5 M)

L'ensemble de ces réactifs a par ailleurs été préparé au préalable. De plus, le matériel utilisé est :

- Béchers : 150 et 200 mL Duran<sup>©</sup>
- Erlenmeyer : 250 mL Duran<sup>©</sup>
- Flacon à bouchon plongeant : Duran<sup>©</sup>
- Micropipette : Fisherbrand finnpipette II<sup>©</sup> (200 – 1000  $\mu$ L)
- Burette automatique : Dosimat E 415 Metrohm Herisau<sup>©</sup> (N°969405)

#### 3. Détermination du blanc et étalonnage du thiosulfate :

La mesure du blanc permet de corriger le calcul de la concentration d'oxygène des différents biais pouvant être provoqués durant l'analyse par l'ajout des réactifs. L'étalonnage du thiosulfate permet quant à lui de s'assurer du titre de la solution avant toute analyse.

Ainsi, le blanc est déterminé sur huit échantillons d'eau déionisée. Pour ce faire, 100 mL d'eau déionisée sont introduits dans un erlenmeyer. De l'acide sulfurique concentré (2 mL) ainsi que le réactif 2 sont ajoutés à cette eau. Après agitation, le réactif 1 est ajouté. De nouveau, l'échantillon est agité puis, après ajout de 1 mL de KIO<sub>3</sub>, dosé par le thiosulfate. Juste avant la décoloration complète de l'échantillon (jaune pâle), 1 mL d'amidon est ajouté afin de mieux repérer la fin du dosage. Enfin, un nouvel ajout de KIO<sub>3</sub> a lieu avant titrage. Cette méthode permet de déterminer 2 volumes

( $V_{1thio}$  et  $V_{2thio}$ ), la soustraction des deux permettant la détermination du volume du blanc ( $V_b$ ). De plus le deuxième dosage permet de titrer la solution de thiosulfate (Tableau 2).

De surcroît, le thiosulfate de sodium étant un réactif instable, son titre peut évoluer au cours du temps. Des vérifications sont réalisées tous les 10 échantillons en titrant la solution de thiosulfate par une solution de 100 mL d'eau milli-Q dans laquelle ont été ajoutés 1mL de  $KIO_3$  à 0,016 M, 1 mL de réactif 1, 1 mL de réactif 2, 1 mL d'amidon et 2 mL d'acide sulfurique. Ce même protocole a été utilisé pour le premier étalonnage avant les analyses.

TABLE 2 – Étalonnage du thiosulfate

$\bar{V}_{1thio}$ (mL)	$\bar{V}_{2thio}$ (mL)	$\bar{V}_b$ (mL)	[Thiosulfate] (M)
4,99	4,965	0,025	0,019

La concentration de thiosulfate est calculée telle que :

$$[C]_{thio} = \frac{6C_i V_i}{V_{thio}}$$

avec  $C_{thio}$  le titre du thiosulfate (M),  $C_i$  le titre d'iodate de potassium utilisé pour l'étalonnage (M),  $V_i$  le volume d'iodate de potassium utilisée pour l'étalonnage (mL) et  $V_{thio}$  le volume de thiosulfate versé (mL)

D'après le calcul, avec une masse molaire  $M = 248,21 \text{ g.mol}^{-1}$  (flacon Merck<sup>©</sup>), le thiosulfate  $Na_2O_3S_2 * 5H_2O$  a une concentration de  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$A.N. : n = C.V = \frac{m}{M} \iff C = \frac{m}{V.M} = \frac{4,9651}{1 * 248,21} = 0,0200 \text{ M}$$

Ainsi, les résultats obtenus expérimentalement corroborent cette valeur de concentration attendue avec  $[Thiosulfate] = 0,0193 \pm 0,0004 \text{ M}$ . La valeur de l'écart-type a été mesurée avec un risque d'erreur de 1% ( $\alpha = 0,01$ ) selon une loi de Student.

De plus, durant les manipulations, des vérifications ont été effectuées tous les 10 échantillons analysés afin de s'assurer que le titre du thiosulfate n'a pas évolué au cours du temps. Ainsi, les valeurs moyennes obtenues au cours de ces dosages sont égales à 0,019 M. Ceci permet de confirmer la véracité des données obtenues.

#### 4. Dosage de l'oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$[O_2] = \frac{C_{thio}(V_e - V_b)}{4.V_t} \frac{V_t}{V_t - v}$$

avec :  $C_{thio}$  le titre du thiosulfate (M),  $V_e$  le volume de thiosulfate versé pour chaque échantillon mesuré (mL),  $V_b$  le volume moyen du blanc (mL),  $V_t$  le volume d'eau de mer prélevé (volume du flacon) sur lequel est fait le titrage (mL) et  $v$  le volume des réactifs 1 et 2 (mL).

Enfin, la conversion de l'unité d'oxygène en  $\text{mol.kg}^{-1}$  se fait par une multiplication par 106 puis une division par la masse volumique de l'eau de mer obtenue grâce aux données CTD ( $\text{kg.L}^{-1}$ ).

## 5. Mesure de l'Utilisation Apparente d'Oxygène (AOU)

Cette mesure est un indicateur de l'écart à l'équilibre c'est-à-dire un écart par rapport la concentration d'oxygène à saturation. Elle permet ainsi de repérer les zones à forte dégradation de matière organique où la consommation en oxygène est forte, et inversement. Le calcul de l'AOU se réalise à l'aide de la formule suivante :

$$AOU = [O_2]_{sat} - [O_2]_{mes}$$

Ainsi, les mesures expérimentales ont permis de déterminer la concentration en oxygène ( $[O_2]_{mes}$ ). La mesure de la concentration en  $O_2$  saturante, ou solubilité de l'oxygène, est quant à elle dépendante des paramètres de la masse d'eau que sont la température et la salinité et se calcule d'après la formule de Benson et Krause (1984) :

$$\ln([O_2]_{sat}) = -135,29996 + \frac{1,572288 \cdot 10^5}{T} - \frac{6,637149 \cdot 10^{-7}}{T^2} + \frac{1,243678 \cdot 10^{10}}{T^3} - \frac{8,621061 \cdot 10^{11}}{T^4} - S \left( 0,020573 - \frac{12,142}{T} + \frac{2363,1}{T^2} \right)$$

avec :  $T^\circ$  in situ en Kelvin,  $[O_2]$  sat en  $\mu mol \cdot kg^{-1}$ ,  $S$  en PSU Il est alors possible de calculer un pourcentage de degré de saturation tel que :

$$O_2 = \frac{O_{2mes}}{O_{2sat}} \cdot 100$$

## 6. Variabilité et répétabilité des mesures :

Lors des prélèvements à bord du navire, certains échantillons ont été dupliqués afin d'évaluer la méthode d'échantillonnage ainsi que la régularité des valeurs obtenues. Dans le tableau 3 récapitulatif ci-joint sont présentés les valeurs moyennes ainsi que les différences mesurées :

TABLE 3 – Valeurs moyennes et différences mesurées

N° échantillon	Station	Pression (dbar)	$[O_2]$ ( $\mu mol \cdot kg^{-1}$ )	$[O_2]_{moy}$ ( $\mu mol \cdot kg^{-1}$ )	$\Delta_{mes}$ ( $\mu mol \cdot kg^{-1}$ )
101/98	D (3/26/2017)	24,389	244,5 / 244,4	244,4	0,2
55/68*	D (3/22/2017)	14,997	245,8699 / 247,4	246,7	1,5
97/82*	D (3/22/2017)	15,276	238,1604 / 250,7	244,5	12,5

\* : échantillons retrouvés avec une bulle

Ainsi, d'après ces observations, et étant donné l'erreur induite par la présence de bulle d'air, il semblerait que seul le premier réplicat soit correct. Bien que cette donnée soit assez limitée, ce dernier indique donc que les valeurs mesurées sont justes à  $\pm 0,2 \mu mol \cdot kg^{-1}$ .

## 7. Calcul des intervalles de confiance :

Le calcul des intervalles de confiance a été réalisé en considérant une distribution normale et en suivant une table de Student avec un risque d'erreur de 1% ( $\alpha = 0,01$ ). Soit :

$$\begin{cases} S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \\ S_m = \frac{S}{\sqrt{N}} \end{cases}$$

Où N est le nombre d'échantillons et t est donné par la table de Student pour v = N-1 degrés de liberté.

## 2.3 Aluminium

Les mesures d'aluminium réalisées à différentes stations du Canyon de Cassidaigne, sur toute la colonne d'eau, sont à mettre en relation avec les rejets industriels de l'usine Alteo de Gardanne, productrice d'alumine, qui sont déversés en profondeur à 7 km au large des calanques de Cassis.

### 2.3.1 Principe

La mesure de l'aluminium dans des échantillons d'eau de mer se base sur la spectro-photométrie par fluorescence. Cette méthode permet de doser des traces, mais est très sensible à l'interférence de certains éléments qui atténuent ou exaltent la fluorescence. Pour l'aluminium il est d'usage d'utiliser du Lumogallion, ou acide 5-chloro-3-(2', 4'-trihydroxyazo) benzène-3-sulfonique, qui donne un complexe dont la fluorescence émet dans la zone 500 à 650 nm

### 2.3.2 Matériel et réactifs utilisés

Matériel :

- micro-pipettes de 20  $\mu L$ , 100-1000  $\mu L$  et 1000-10000  $\mu L$  et cônes propres
- Savilex propres de 22 mL
- plaque chauffante Analab
- Fluorimètre et cuve en verre

Réactifs :

- solution de Lumogallion (4.835 mM)
- tampon Acétate (2 M)
- solution standard d'Aluminium (37.062  $\mu M$ )

### 2.3.3 Préparation de l'échantillonnage

Les prélèvements sont réalisés dans des flacons en plastique, au nombre de 24 pour cette campagne. Une petite quantité d'acide à l'intérieur des flacons, permettant d'éviter d'éventuelles contaminations et l'adsorption des métaux sur les parois, est ajoutée à chacun d'eux. Chaque flacon est placé dans un sachet plastique unique numéroté. L'ensemble est séparé en deux lots, un par station d'échantillonnage.

### 2.3.4 Prélèvements en mer

Le prélèvement aux stations K et K2 est effectué le mardi 3/21/2017. Les prélèvements sont réalisés directement à la bouteille Niskin avec des gants pour éviter la contamination des échantillons, et après ceux des gaz dissous, de l'azote et du phosphore total. Les flacons ne sont sortis de leur sachet qu'au moment de l'échantillonnage. L'acide est vidé et chaque flacon est rincé trois fois avec l'eau échantillonnée à la Niskin de prélevement, bouchon compris. Ces précautions permettent d'éviter d'éventuelles contaminations.

### 2.3.5 Analyse chimique en laboratoire

- Eau de référence :

Eau de référence interne au laboratoire : *REFAL\_B02* de concentration en aluminium  $52 \pm 2 \text{ nM}$ . Cette eau de mer est une eau filtrée, acidifiée et vieillie dont la concentration en aluminium est faible et supposée stable dans le temps.

- Gamme étalon :

20mL de l'eau de référence sont placés dans six flacons, acidifiés avec  $40 \mu\text{L}$  de HCl 30% (Merck-Suprapur) pour empêcher l'adsorption de l'aluminium sur les parois. Des ajouts de standards d'Aluminium sont ensuite réalisés selon le tableau 4 afin d'obtenir une droite d'étalonnage .

- Détermination des blancs :

La détermination du "blanc" ou "blanc total" permet de déterminer la part du signal de la mesure de fluorescence qui n'est pas due à la matrice de l'échantillon. Deux blancs sont réalisés en plaçant 20 mL d'eau Milli-Q puis acidifiés avec  $40 \mu\text{L}$  de HCl 30% (Merck-Suprapur).

- Mesure de fluorescence :

Pour chaque échantillon, 20 mL sont prélevés et placés dans des Savilex de 22 mL portant le même numéro que l'échantillon.  $400 \mu\text{L}$  de tampon acétate sont ajoutés à la micro-pipette. Après mélange, le pH des échantillons est vérifié à l'aide d'une bandelette pH (pH minimum de 5).  $20 \mu\text{L}$  de Lumogalion sont ajoutés en dernier et les Savilex sont à nouveau bien agités. Le Lumogalion est un composé chimique qui a la propriété de se fixer sur les atomes d'aluminium, et ainsi de réaliser la fluorescence. De cette, façon il est possible de lier directement la mesure de fluorescence à la concentration d'aluminium. Il est important de respecter scrupuleusement le volume de Lumogalion ajouté à chaque échantillon pour permettre une bonne reproductibilité des résultats. Les flacons de Savilex sont ensuite chauffés à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1h30 sur une plaque chauffante, puis refroidis pendant 1h à température ambiante.

Les mesures de fluorescence sont réalisées à l'aide d'un fluorimètre JASCO (Model FP 2020+, numéro de série : C112560869) réglé sur une longueur d'onde d'excitation de 495 nm et une longueur d'onde d'émission de 565 nm. Les cuves du fluorimètre sont rincées trois fois avec l'échantillon avant chaque mesure pour éviter les contaminations entre échantillons. Pour éviter toute interférence, il est important d'éviter les traces sur les faces de la cuve recevant les rayons du fluorimètre. Deux "autozeros" avec de l'eau milli-Q sont réalisés au début et à la fin de la manipulation pour vérifier qu'il n'y a pas de déviation des mesures par l'appareil : l'écart entre ces mesures ne doit pas dépasser 0.0001.

TABLE 4 – Mesures de fluorescence de l'eau de référence, de la gamme étalon et des blancs.

N° Flacon	[Al] nM)	Fluorescence
1 REFAL_B02	0	0.0295
2 REFAL_B02	0	0.0291
3	37.1	0.0517
4	111.2	0.0947
5	185.3	0.1388
6	278	0.1902
7	370.6	0.2425
8	556	0.3461
9 Blanc	0	0.0008
10 Blanc	0	0.0007

### 2.3.6 Méthodes de calculs des résultats

Calcul des paramètres et résultats :

- Sensibilité (SENS) : une régression linéaire (Figure 11) est appliquée aux valeurs de fluorescence mesurées en fonction des concentrations en aluminium de notre gamme étalon. La pente de ce modèle linéaire nous indique la sensibilité.
- Blanc Total (BLC) : est déduit des valeurs de fluorescence des 2 blancs établis. BLC = Moyenne des valeurs de fluorescence des 2 blancs / SENS.
- Les concentrations des échantillons et de nos eaux de référence sont calculées de la manière suivante :  $[Al] = (\text{valeur fluorescence} / \text{SENS}) - \text{BLC}$

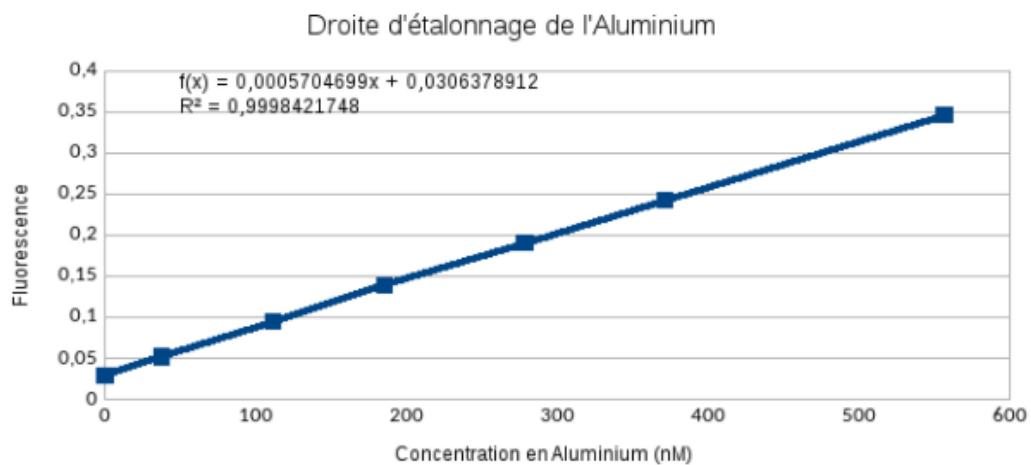


FIGURE 11 – Droite d'étalonnage de l'aluminium

Calculs des critères d'acceptabilité d'une série de mesure :

- le coefficient  $R^2$  de la régression linéaire de la droite étalon doit être supérieur à 0,98.

Cela signifie que l'équation de régression est adaptée pour décrire la distribution.

- BLC < 20% de l'échantillon le moins concentré mesuré
- la concentration de l'eau de référence interne, REFAL\_B02, doit être différente de moins de 5% de la valeur moyenne mesurée au laboratoire.

Les données du tableau 4 permettent de tracer une droite de régression (Figure 11) de la fluorescence en fonction de la concentrations en Aluminium de la gamme étalon.

## 2.4 Dosage de l'azote minéral dissous, particulaire et total

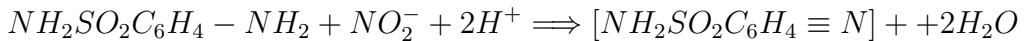
L'azote, constituant essentiel de la matière organique, est présent dans l'eau de mer sous différentes fractions. Parmi celles-ci, le nitrate ( $NO_3^-$ ) est un sel nutritif assimilé par les producteurs primaires, l'azote passant alors dans le pool particulaire. Ces deux fractions ainsi que l'azote total sont mesurées par dosage des échantillons prélevés aux stations K, K2, D6, D5, D, E et I lors de la campagne. Ces mesures permettent de rendre compte du cycle biogéochimique de l'azote.

### 2.4.1 Principe de la méthode

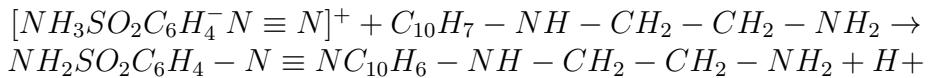
Une chaîne d'auto-analyse en flux continu est utilisée pour mesurer les concentrations en azote total, en azote particulaire et en nitrates et nitrites des échantillons récoltés durant la campagne en mer. Elle se compose d'une pompe péristaltique, d'une colonne Cadmium-Cuivre et d'un colorimètre reliés par tubulures, ainsi que d'un enregistreur.

L'ensemble du processus est automatisé, les réactifs et l'échantillon à traiter sont injectés en flux continu par une pompe péristaltique dans le circuit. L'ajout régulier de bulles d'air en sortie de la pompe et en sortie de la colonne Cadmium-Cuivre permet d'isoler les réactions et le passage dans les tubulures assure un bon mélange des réactifs avec l'échantillon.

La colonne de Cadmium-Cuivre permet de réduire les nitrates  $NO_3^-$  en nitrites  $NO_2^-$ . Ces ions nitrites réagissent ensuite avec la sulfanilamide en milieu acide ( $pH < 2$ ) pour former un diazoïque selon la réaction suivante :



Ce diazoïque réagit ensuite avec  $C_{12}H_6N_2O_2S$  (N-naphtyl éthylènediamine dichlorhydrate) pour former un composé coloré dont l'absorbance mesurée à  $\lambda=543$  nm avec le colorimètre en extrémité de chaîne :



L'absorbance est traduite en voltage, lui-même restitué par un enregistreur. Une augmentation de l'absorbance se traduit par un pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en colorant azoïque formé. De l'eau déionisée est placée dans le circuit avant les échantillons pour obtenir une ligne de base constante servant de référence pour la mesure de hauteur des pics, qui se fait avec une règle graduée. Les échantillons sont pompés dans le circuit pendant deux minutes puis ils sont remplacés par de l'eau déionisée durant une minute pour bien isoler les sommets engendrés.

#### 2.4.2 Matériel et réactifs utilisés

Matériel :

- flacons de 20 mL en Teflon
- flacons de 1 L
- filtres GF/F GE Healthcare Life Science Whatman 47 mm de diamètre
- cryotubes
- flacons autoclavables 50 mL
- chaîne d'auto-analyse composée d'une pompe péristaltique (fabricant non renseigné), d'un colorimètre 115 V- 0,75 A- 50/60 Hz Technicon<sup>©</sup> et d'un enregistreur à deux voies Sefram<sup>©</sup>
- autoclave Sanoclave<sup>©</sup>

Réactifs :

- nitrate de potassium  $KNO_3$
- chloroforme
- acide chlorhydrique
- persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ )
- acide borique  $H_3BO_3$
- hydroxyde de sodium NaOH

#### 2.4.3 Établissement de la gamme étalon

Une gamme étalon est réalisée en début et en fin de manipulation en laboratoire pour établir la relation de proportionnalité entre la hauteur des pics et la concentration de la solution analysée. Les solutions étalons sont préparées de la manière suivante :

- Solution étalon A de nitrate à 5 mM :  
0.506 g de nitrate de potassium  $KNO_3$  anhydre sont dissous dans 100 ml d'eau déionisée (milli-Q), avec ajout de deux gouttes de chloroforme. La solution étalon A est conservée à l'abri de la lumière dans un flacon hermétiquement fermé.
- Solution étalon B de nitrate à 100  $\mu M$  :  
2 mL de la solution étalon A sont dilués avec 100 ml d'eau déionisée (milli-Q) dans une fiole de 100 ml préalablement rincée à l'acide chlorhydrique de lavage.
- Solutions étalons standards :  
1 mL, 2 mL, 5 mL et 10 mL de solution étalon B sont dilués avec 100 mL d'eau déionisée (milli-Q) dans quatre fioles de 100 mL (respectivement fiole étalon 1 mL, 2 mL, 5 mL et 10 mL). Les concentrations obtenues sont présentées dans le tableau 5.

TABLE 5 – Concentration obtenues avec la gamme étalon.

Étalon standard	1	2	5	10
Concentration en nitrate ( $\mu M$ )	1	2	5	10

Préparation de la gamme étalon :

Chaque étalon standard est passé dans l'auto analyseur pendant deux minutes, avec entre chaque étalon standard un passage d'eau distillée durant une minute, afin de séparer

chaque pic sur l'enregistreur. Le rapport hauteur du pic sur la concentration des étalons standard est calculé. Cette manipulation est réalisée en début et en fin d'analyse des échantillons. Les solutions sont préparées au début de chaque journée de manipulation. Les relations obtenues sont présentées dans le tableau 6.

TABLE 6 – Détermination du coefficient de relation entre la hauteur des pics (cm) et la concentration en Nitrates ( $\mu M$ ).

	Étalon standard 1	Étalon standard 1	Étalon standard 1	Étalon standard 1	Coeff haut/concent	Coeff de détermination
Début jour 1	3,9	5,6	11,5	22,3	0,49	0,99
Fin jour 1	2,2	4	11,5	20	0,50	0,99
Début jour 2	0,6	1,9	4,9	11,6	0,82	0,99
Fin jour 1	1,3	1,8	5,2	12,5	0,78	0,98

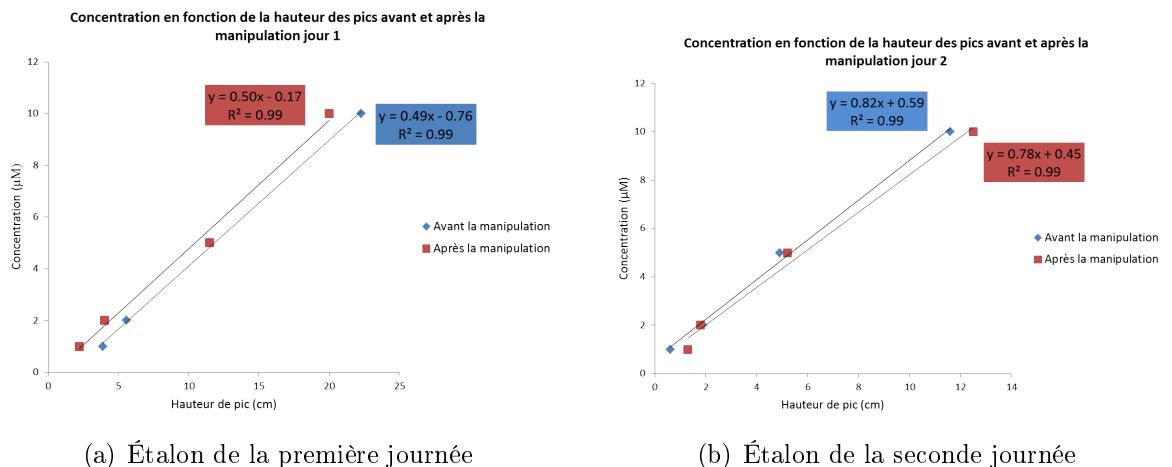


FIGURE 12 – Gammes étalon obtenues lors des deux journées de laboratoire.

Tous les vingt échantillons, l'étalon standard 5 est passé dans l'auto analyseur, afin de vérifier l'apparition d'un éventuel écart avec la mesure réalisée lors de l'étalonnage, ce qui signifierait que l'auto analyseur est source de variations au cours du temps.

#### 2.4.4 Dosage de l'azote sous forme de nitrate et de nitrite ( $NO_3^-$ et $NO_2^-$ )

- Échantillonnage en mer :

L'échantillonnage est réalisé directement sur le pont aux bouteilles Niskin. Chaque flacon en plastique est rincé trois fois directement à la bouteille Niskin avant l'échantillonnage. Chaque flacon est noté en se référant au numéro de bouteille échantillonnée, donc à chaque

profondeur dans la colonne d'eau. Les flacons sont ensuite placés dans le réfrigérateur du laboratoire humide, afin d'éviter que les nitrates réagissent.

- Analyse en laboratoire :

Le dosage de l'azote sous forme de nitrate et de nitrite ( $NO_3^- + NO_2^-$ ) est fait à l'auto-analyseur Technicon de la façon présentée au point 2.4.1. La concentration en nitrates, supposés très largement majoritaires par rapport aux nitrites, est obtenue par la relation suivante :  $C = h * r$  avec  $C$  la concentration en nitrates,  $h$  la hauteur de pic et  $r$  la pente de la droite d'étalonnage. Cette concentration, en  $\mu mol.L^{-1}$ , est ensuite convertie en  $\mu mol.kg^{-1}$  en divisant par la masse volumique mesurée au niveau de la station.

- Sources d'incertitude :

Lors du passage des échantillons à l'auto-analyseur, il est observé que la ligne de base ne retourne pas à sa hauteur d'origine après le passage de vingt échantillons dilués dix fois mais se trouve plus haut. Cela s'explique par une contamination du tube de prélèvement par l'azote contenu dans les échantillons, qui se retrouve dans l'eau déionisée lorsque cette dernière circule entre le passage de deux échantillons. Cela se vérifie en rinçant le tube de prélèvement à l'eau déionisée avant de le replacer dans le bêcher, la ligne de base est stabilisée. La variation de la ligne de base est aussi influencée par la température des réactifs injectés dans le circuit, conservés au frigo. Leur réchauffement à température ambiante provoque un déplacement de la ligne de base, ce qui se produit en début d'utilisation de la chaîne et lorsque les réactifs sont à nouveau ajoutés suite à leur consommation. La mesure de hauteur des pics avec une ligne de base inégale entre le début et la fin du passage des trains de vingt échantillons est réalisée en reliant la hauteur de référence en début à celle de fin et en utilisant cette droite moyenne comme référence. Des réplicats de deux échantillons sont réalisés afin de déterminer l'incertitude de la mesure. Certains sont réalisés entre bouteilles prélevées à même profondeur (3/23/2017) et d'autres dans une même bouteille (3/26/2017). Les résultats, présentés en troisième partie, diffèrent au dixième près. Ceci est complété par le calcul d'un intervalle de confiance réalisé sur un réplicat sur trois échantillons prélevé le 3/23/2017 à la station E indiquant un intervalle de  $0,24 \mu mol.kg^{-1}$  avec un niveau de confiance de 95%. La précision des mesures est donc à  $0,3 \mu mol.kg^{-1}$  près.

#### 2.4.5 Dosage de l'azote particulaire

- Échantillonnage en mer :

L'échantillonnage est réalisé directement sur le pont depuis les bouteilles dans des flacons gradués de 1 L. Ceux-ci sont rincés trois fois avec l'eau de la bouteille Niskin avant d'être remplis jusqu'à 1 L. Six bouteilles sont remplies, correspondant aux six profondeurs les plus superficielles. Les échantillons sont ensuite filtrés directement après prélèvement sur filtre GF/F dans le laboratoire humide sur le bateau grâce à une rampe de filtration. Les filtres ont auparavant été calcinés au four à  $450^\circ C$  pendant 4 h puis nettoyés à l'acide chlorhydrique. Après filtration, les filtres sont placés un à un dans des cryotubes, puis stockés au réfrigérateur jusqu'à l'analyse en laboratoire.

- Analyse en laboratoire :

**Minéralisation :** La totalité de l'azote présent dans l'échantillon est minéralisé par

ajout de 1,25 mL de réactif. Celui-ci est préparé dans une dosipette de 250 mL dans laquelle sont placés 15 g de persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ), 7,5 g d'acide borique, 70 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 60g/L et 170 mL d'eau milli-Q. Les filtres sont placés en flacons autoclavables de 50 mL avec 40 mL d'eau dé-ionisée et 2,5 mL de réactif de minéralisation. Deux blancs filtres sont réalisés en plaçant un filtre inutilisé, 40 mL d'eau déionisée et 2,5 mL de réactif de minéralisation dans un flacon autoclavable. Les flacons sont ensuite autoclavés pendant 30 min à 1 bar et 110°C.

**Dosage à l'auto-analyseur :** Le dosage de l'azote particulaire est fait à l'auto-analyseur Technicon de la façon présentée au point 2.4.1. Pour certains échantillons, la concentration en nitrates est trop élevée pour l'enregistreur de la chaîne d'auto analyse. La hauteur des pics n'est alors pas mesurable, l'enregistrement étant en sursaturation. Pour résoudre ce problème, ces flacons ont été dilués dix fois avec de l'eau déionisé puis réinjectés dans la chaîne d'auto-analyse.

**Calcul des concentrations :** Des blancs sont réalisés pour évaluer l'effet de l'utilisation du réactif de minéralisation et du filtre sur la mesure de l'absorbance. Cet effet de matrice est ensuite déduit des concentrations mesurées.

TABLE 7 – Calcul des blancs pour l'azote particulaire

	hauteur du pic (cm)	concentration ( $\mu M$ )
blanc filtre	3,5	2,9
blanc filtre	3,4	2,8
blanc filtre moyen	3,45	2,9

Les concentrations en azote particulaire des échantillons sont ensuite obtenues à partir des formules suivantes :

$$C = \frac{r(h - \bar{h}_{blancfiltre})(V_{eau \ pure} + V_{reactif})}{V_{filtre}}$$

pour les échantillons non dilués

$$C = \frac{r(\frac{h - \bar{h}_{blancfiltre}}{10})(V_{eau \ pure} + V_{reactif})}{V_{filtre}}$$

pour les échantillons dilués

avec C la concentration en azote particulaire, h la hauteur de pic mesurées pour un échantillon, r la pente de la droite d'étalonnage. Le dernier terme corrige l'estimation qui est biaisée par l'ajout d'un certain volume  $V_{reactif}$  de réactif de minéralisation pour la ramener à celle du volume d'échantillon  $V_{ech}$ .

- Sources d'incertitude :

Au passage de la gamme étalon en début de deuxième journée de manipulation, les pics engendrés sont de hauteur moindre, ce qui traduit une perte d'efficacité de la colonne Cd-Cu. Cela entraîne une précision moindre des mesures, qui n'a que peu d'impact dans le cas de la mesure de l'azote particulaire et totale, aux concentrations élevées. Des réplicats de deux échantillons sont réalisés aux stations D (3/22/2017) et E (3/23/2017). Les mesures présentent un écart variant du dixième à l'unité, l'échantillon étant certainement contaminé dans ce cas unique la précision est à  $0,2 \ \mu mol.kg^{-1}$  près.

#### 2.4.6 Dosage de l'azote total

- Échantillonnage en mer :

L'échantillonnage est réalisé directement sur le pont depuis les bouteilles Niskin dans des flacons en Teflon à la même profondeur que l'azote particulaire pour en déduire les autres fractions de l'azote. Les flacons sont rincés trois fois avec l'eau de mer contenue dans les bouteilles de prélèvement avant l'échantillonnage. Chaque flacon est noté en se référant au numéro de bouteille échantillonnée, donc à chaque profondeur dans la colonne d'eau. Les flacons sont ensuite placés dans le réfrigérateur du laboratoire humide, afin d'éviter la poursuite des réactions chimiques.

- Analyse en laboratoire :

**Minéralisation :** A l'aide d'un flacon vide, le volume d'un flacon au bas du col pour le bouchon est estimé à 19 mL. Chaque échantillon est ramené à ce volume. En se référant au point "minéralisation" précédent, où 2,5 mL de réactif de minéralisation sont ajoutés pour 40 mL d'échantillon, 1,19 mL de réactif de minéralisation sont ajoutés dans les flacons. Les flacons sont ensuite autoclavés (de la même manière qu'au point "minéralisation" précédent). Un flacon contenant uniquement du réactif est préparé pour obtenir la valeur du blanc lors de l'analyse, le nombre de flacons disponibles ne permettant pas de réaliser plusieurs blancs pour obtenir une moyenne.

**Dosage à l'auto-analyseur :** Le dosage de l'azote total est fait à l'auto-analyseur Technicon de la même façon que présenté précédemment.

**Calcul des concentrations :** La mesures obtenues pour les blancs est présentée dans le tableau 8.

TABLE 8 – Calcul des blancs pour l'azote total

	hauteur du pic (cm)	concentration ( $\mu M$ )
blanc filtre	0,5	0,4

Les concentrations en azote total sont ensuite déduites de la formule suivante :

$$C = \frac{r(h - h_{blanc})(V_{ech} + V_{reactif})}{V_{ech}}$$

avec C la concentration en azote total, h la hauteur du pic pour l'échantillon et r la pente de la droite d'étalonnage.  $V_{ech}$  désigne le volume de l'échantillon et  $V_{reactif}$  le volume de réactif ajouté à cet échantillon.

- Sources d'incertitude :

Le dosage ayant été réalisé le même jour que celui de l'azote particulaire, les sources d'incertitudes sur la mesure sont identiques. Deux réplicats de deux échantillons sont réalisés à la station D le 3/22/2017, l'écart le plus important étant de l'ordre du dixième de  $\mu mol.kg^{-1}$ .

## 2.5 Phosphate et phosphore total

Le phosphate est un sel nutritif qui influe sur la production primaire dans l'océan. L'étude de son cycle biogéochimique est donc intéressant. Le phosphate inorganique dissous présent dans l'eau de mer se trouve essentiellement sous forme d'orthophosphates ( $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ ).

### 2.5.1 Principe de la méthode

Le dosage des orthophosphates est effectué selon la méthode de Murphy et Riley (1962), mettant en jeu la réaction entre les ions orthophosphates et le molybdate d'ammonium en milieu acide, pour former un complexe, le phosphomolybdate d'ammonium. La coloration de ce complexe après sa réduction par l'acide ascorbique permet par la suite de déterminer les concentrations en orthophosphates des échantillons, à partir d'une droite de calibration.

### 2.5.2 Matériel et réactifs utilisés

Les solutions utilisées lors de la campagne et en laboratoire pour l'étude des orthophosphates sont les suivants :

- Solution d'acide ascorbique : réalisée par dissolution de 2 g d'acide ascorbique dans 50 mL d'eau déionisée (milli-Q).
- Réactif combiné : pré-préparé avec 50 mL de molybdate d'ammonium, 125 mL d'acide sulfurique et 25 mL d'émétique.
- Solution mère de phosphate ( $500\mu M$ ) : réalisée par dissolution de 68 mg de phosphate acide de potassium anhydre ( $KH_2PO_4$ ) dans 1000 mL d'eau déionisée (milli-Q).

De plus, le matériel utilisé est :

- Fiole jaugée : 50 mL
- Six fioles jaugées : 100 mL
- Pipette jaugée : 1 mL
- Micropipettes : Finnpipette F2<sup>©</sup> (20-200  $\mu L$  et 100-1000  $\mu L$ )
- Cuve spectrophotomètre de trajet optique 5 cm : Hellma Analytics 6030-OG<sup>©</sup>
- Spectrophotomètre : Milton Roy Spectronic 401<sup>©</sup> (numéro de série 3H17233003)

### 2.5.3 Échantillonnage en mer

**Phosphate** : Les échantillons sont récoltés dans des flacons de 60 mL par prélèvement direct sur les bouteilles Niskin à bord du navire, à la suite de l'échantillonnage pour les gaz dissous. Les flacons sont préalablement rincés à l'eau déionisée en laboratoire puis labellisés. Lors du prélèvement en mer, ces flacons sont d'abord rincés trois fois avec l'eau de mer de la bouteille correspondante, avant échantillonnage. Toutes les manipulations sont effectuées avec des gants, pour limiter d'éventuelles contaminations. Après prélèvements, les échantillons sont référencés selon leur numéro de flacon et les bouteilles Niskin dont ils sont issus, puis placés au réfrigérateur dans le laboratoire humide, afin de limiter les réactions chimiques susceptibles de modifier la concentration du paramètre étudié.

**Phosphore total :** Les prélèvements sont effectués directement aux bouteilles Niskin après remontée de la rosette, et suite aux prélèvements concernant les gaz dissous. Les échantillons sont récoltés dans des flacons en téflon de 20 mL, préalablement nettoyés à l'acide chlorhydrique en laboratoire, et rincés trois fois à l'eau de mer de la bouteille correspondante, lors du prélèvement. Comme pour les prélèvements de phosphate, toutes les manipulations sont effectuées avec des gants, pour limiter toute contamination. Après prélèvements, les échantillons sont référencés selon leur numéro de flacon et les bouteilles Niskin dont ils sont issus, puis placés au réfrigérateur dans le laboratoire humide.

#### 2.5.4 Analyse en laboratoire

- Dosage du phosphate :

**Préparation des gammes étalon :** Deux gammes étalon ont été réalisées le 30 mars à partir d'une solution mère de  $KH_2PO_4$ , afin d'obtenir une courbe d'étalonnage permettant de déterminer les concentrations de chacun des échantillons d'eau de mer. Deux courbes étalon sont nécessaires afin de vérifier que la précision des mesures reste constante, et ainsi pouvoir corriger un éventuel biais. La première est préparée avant l'analyse des échantillons, tandis que la seconde est reproduite en fin de journée, après analyses des échantillons. Pour cela, six dilutions sont réalisées dans des fioles jaugées de 100 mL, afin d'obtenir une gamme de concentrations de solution mère de 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 1 ; 2 et 3  $\mu M$ . Les volumes prélevés de solution de  $KH_2PO_4$  sont indiqués dans le Tableau 9. Les dilutions sont effectuées dans de l'eau déionisée (milli-Q).

TABLE 9 – Concentrations des solutions de la gamme étalon et volumes prélevés de solution mère ( $KH_2PO_4$ )

Concentration souhaitée ( $\mu M$ )	Volume de $KH_2PO_4$ prélevé ( $\mu L$ )
0	0
0,25	50
0,50	100
1	200
2	400
3	600

Une fois les dilutions effectuées, 1 mL de solution d'acide ascorbique et 4 mL de réactif combiné (solution de 50 mL de molybdate d'ammonium, 125 mL d'acide sulfurique et 25 mL d'émétique) sont ajoutés à chacune des six solutions étalons. Après agitation, les solutions sont laissées au repos pendant une durée de 30 minutes. L'absorbance de chaque étalon de la gamme est ensuite mesurée dans une cuve (Hellma Analytics 6030-OG) de trajet optique 5 cm à l'aide d'un spectrophotomètre Milton Roy Spectronic 401, à une longueur d'onde de 700 nm. Etant donné le caractère oligotrophe de la mer Méditerranée, le phosphate y est présent dans des proportions relativement faibles ; les mesures de concentrations sont de ce fait souvent en-dessous de la limite de détection (cf. Correction des données de phosphate). Ceci justifie le choix de l'utilisation d'une grande cuve plutôt que d'une petite à trajet optique 10 mm, qui diminuerait la probabilité de rencontrer des complexes colorés.

Les mesures ont permis de tracer une droite d'étalonnage pour chaque gamme étalon, reliant l'absorbance et la concentration, puis les pentes de ces droites ont été calculées (Figure 13). La moyenne ( $a_{moy}$ ) des deux est utilisée pour effectuer les calculs de concentrations en orthophosphates de nos échantillons.

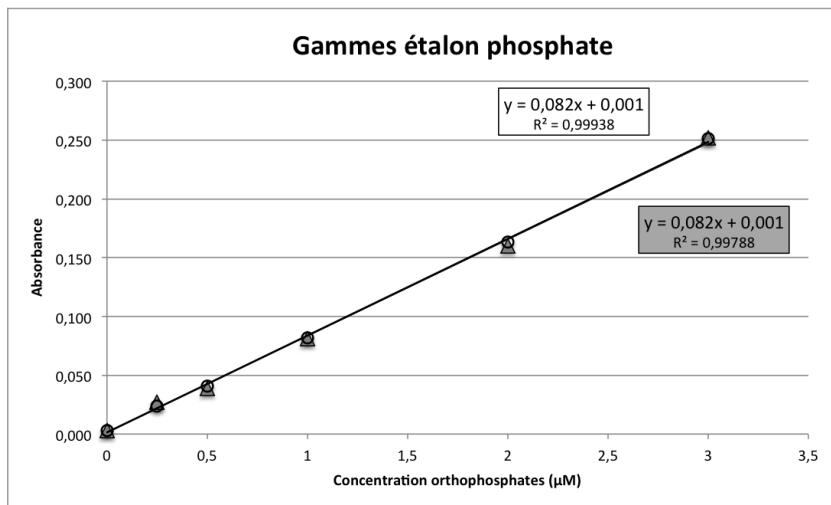


FIGURE 13 – Gammes étalon du phosphate

**Détermination des blancs réactifs phosphate :** Un triplicat de blancs réactifs est préparé afin de corriger un éventuel biais de mesure dû à l'absorbance à 700 nm d'autres substances présentes dans les échantillons d'eau de mer. De plus, le réactif combiné peut également avoir une influence sur les mesures d'absorbance, qu'il est nécessaire de corriger. Pour ce faire, seuls 2,4 mL de réactif combiné sont introduits sur un échantillon de 60 mL d'eau de mer profonde, dont l'absorbance est ensuite mesurée (Tableau 10). La moyenne des valeurs obtenues a été déduite des absorbances mesurées pour chaque échantillon.

TABLE 10 – Absorbance des blancs réactifs phosphate

Numéro d'échantillon	Absorbance
1	0,000
2	0,000
3	0,000
Moyenne	0,000

**Protocole de mesure des échantillons :** L'absorbance de chaque échantillon d'eau de mer prélevée est mesurée au spectrophotomètre, après ajout de 0,6 mL de solution d'acide ascorbique et 2,4 mL de réactif combiné dans chaque échantillon d'eau de mer. Il est à noter que la température des échantillons doit être comprise entre 15 et 30°C, et leur absorbance doit être mesurée au minimum 30 minutes après ajout des réactifs, pour que la totalité des ions orthophosphates puissent complexer le réactif combiné, sans toutefois excéder 2 heures.

- Dosage du phosphore total :

Le phosphore total est mesuré selon la méthode de Pujo-pay et Raimbault (1994), qui permet le dosage simultané de l'azote et du phosphate, particulaire ou total. Le principe de cette méthode est de minéraliser la matière organique par autoclavage en milieu oxydant alcalin, puis acide. Dans ces conditions, tout le phosphore est transformé en orthophosphates.

**Préparation des gammes étalon :** La même gamme étalon que pour le phosphate a été préparée le 31 mars en début de manipulation, et l'absorbance de chaque solution étalon ainsi obtenue a été mesurée au spectrophotomètre. Ceci a permis de tracer une nouvelle droite d'étalonnage, dont la pente a été calculée. L'opération est renouvelée en fin de manipulation, après analyse de chacun des échantillons de phosphore total. Une seconde droite de calibration est obtenue, permettant d'effectuer la moyenne de la pente obtenue et de celle de la première droite d'étalonnage (Figure 14).

**Détermination des blancs réactifs phosphore total :** Les blancs réactifs utilisés sont communs aux mesures d'azote et de phosphore totaux (voir 2.4.5 : Minéralisation). Deux blancs réactifs sont préparés suivant le même processus appliqué pour les blancs réactifs phosphate. Toutefois, les échantillons ayant été précédemment utilisés pour les mesures d'azote total, la quantité de réactif ajouté a été modifiée en conséquence, soit un ajout de 1,7 mL de réactif combiné pour un volume approximatif de 42 mL de blanc réactif. L'absorbance de ces deux blancs réactifs est ensuite mesurée. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 11.

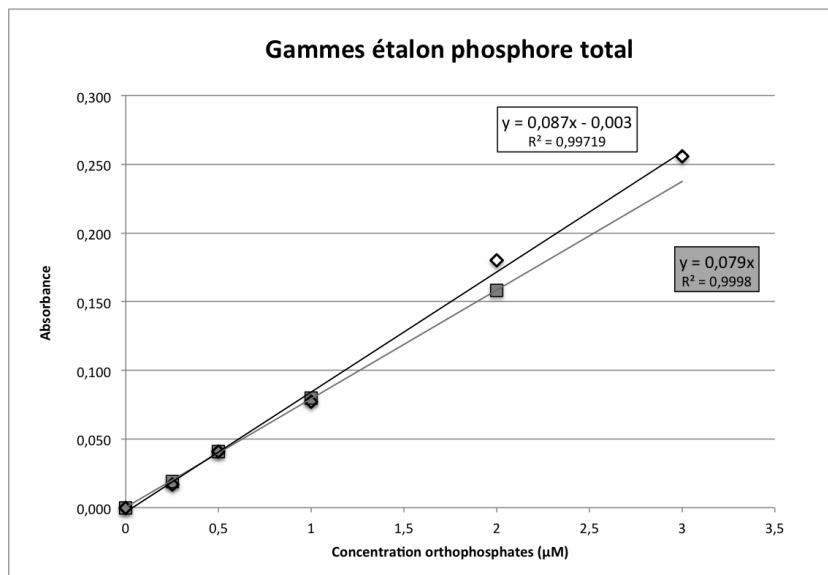


FIGURE 14 – Gammes étalon du phosphore total

**Protocole de mesure des échantillons :** Les échantillons d'eau de mer sont communs à l'azote total et au phosphore total. Ceux-ci sont placés en autoclave pendant 30 minutes à 120°C (1 bar) après ajout de 1,19 mL de réactif de minéralisation (voir 2.4.6 : Minéralisation). Une fois la minéralisation effectuée, les échantillons sont passés à la chaîne d'autoanalyse pour les mesures de l'azote minéral. De ce fait, les flacons ne

TABLE 11 – Absorbance des blancs réactifs phosphore total

Numéro d'échantillon	Absorbance
1	0,000
2	0,004
Moyenne	0,002

contiennent plus que 15 mL d'eau de mer après cette étape. Les quantités de réactifs ajoutés aux échantillons ont donc été adaptées, soient 150  $\mu L$  de solution d'acide ascorbique et 600  $\mu L$  de réactif combiné. L'absorbance de chaque échantillon est ensuite mesurée au spectrophotomètre, après un temps d'attente de 30 minutes.

- Traitement des données :

Le calcul des concentrations en orthophosphates est effectué selon la relation :

$$[PO_4^{3-}] = \frac{A - \overline{blanc}}{a_{moy}}$$

avec A l'absorbance ,  $\overline{blanc}$  la moyenne des blancs réactifs et  $a_{moy}$  la moyenne des pentes obtenues pour les deux gammes étalon.

**Correction des données de phosphate :** Au regard du grand nombre de valeurs négatives d'absorbance et du manque de cohérence des valeurs obtenues par rapport aux données habituellement rencontrées dans la rade de Marseille, une correction a donc été effectuée. La mise en perspective des données a mis en exergue la présence d'un biais systématique, probablement dû à des impuretés sur les parois de la cuve du spectrophotomètre. Ce biais a ainsi entaché la calibration.

Cette calibration ayant été effectuée environ toutes les vingt mesures, la première valeur (négative et correspondant à une valeur de surface) de chaque série de vingt a été ajoutée à toutes les valeurs de la série qui lui est associée.

Cette opération a ainsi permis l'obtention d'un plus grand nombre de valeurs exploitable. Toutefois, un certain nombre de valeurs restent en-dessous de la limite de détection. Celle-ci est estimée à 0,012  $\mu M$ , mais ne peut être strictement définie en raison de ce problème de limite de base.

**Incertitude sur les réplicats :** Un triplicat a été effectué à la station E le 23 mars concernant les prélèvement de phosphate, à 2 m de profondeur. L'incertitude sur ce triplicat est de  $0,288 \pm 0,111 \mu mol.kg^{-1}$ .

## 2.6 Ammonium

L'azote ammoniacal est présent sous deux formes en solution : l'ammoniac  $NH_3$  et l'ion ammonium  $NH_4^+$  dont les proportions relatives dépendent du pH (pKa=9,2), de la température et de la salinité.

Dans le milieu marin (pH voisin de 8), l'ammonium est prépondérant. Il provient généralement des excréptions animales et de la décomposition bactérienne des composés organiques azotés.

### 2.6.1 Echantillonnage

A l'aide des bouteilles Niskin horizontales et verticales, quarante flacons ont été pris durant les sorties contenant des échantillons destinés à la mesure de l'ammonium. L'échantillonnage est fait en prenant le maximum de précaution possible afin d'éviter toute contamination (port des gant, rinçage des flacons préalablement au laboratoire par l'acide chlorhydrique puis par l'eau déionisée, rinçage des flacons 3 fois par l'eau de mer prélevée avant chaque échantillonnage, l'absence de tout contact entre la bouteille Niskin et le flacon). Les flacons sont immédiatement mis au congélateur pour être analysés après au niveau de laboratoire.

Le but principal de l'analyse est de mesurer les concentrations des eaux de surface aux alentours de la calanque de Cortiou (zone de rejet de la station d'épuration de Marseille). Le 3/26/2017, dix-sept échantillons sont prélevés, à l'aide d'une bouteille Niskin horizontale, pour les stations C1 jusqu'à C20 (sauf la C17 et C18, la bouteille Niskin étant inutilisable et soumise à réparations). Ainsi, du 3/21/2017 au 3/26/2017, vingt-trois échantillons sont prélevés, en utilisant les bouteilles Niskin verticales de la rosette, pour les stations K, K2, D, E, C et B en ordre chronologique, en but d'étudier la variation régionale de la concentration d'ammonium.

### 2.6.2 Méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée est celle de la fluorimétrie, qui permet de déterminer avec exactitude une large gamme de concentrations. Elle fait appel à un seul réactif constitué d'orthophtalaldéhyde (OPA), de sulfite de sodium et de borate de sodium. La mesure de la fluorescence est faite avec un fluorimètre Trilogy équipé d'un module pour le domaine UV ( allumé 1h avant chaque mesure pour qu'il soit stable).

- Étalonnage :

Tout d'abord, une série de dilution d'une solution mère est préparée préalablement par dissolution de 66 mg de sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$  dans 200 mL d'eau déionisée et l'ajout d'une goutte de chloroforme, puis en complétant le volume jusqu'à 1000 mL qui nous donne une concentration molaire de 1 mM pour  $NH_4^+$ .

Les fioles des étalons sont rincées par l'HCl puis l'eau pure, après remplies par l'eau de mer et 2.5 ml de réactif de travail, et finalement mises dans l'étuve pendant 1 h à 40°C (pour éliminer toute forme d'ammonium). Des solutions filles de concentrations 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5 et 10  $\mu M$  sont préparées, en prenant respectivement les volumes 0, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25 et 8 mL de la solution mère et en complétant le volume jusqu'à 50 ml par l'eau de mer des eaux profonde (considérée comme pauvre en ammonium), puis l'ajout de 2.5 ml de réactif pour chacun. Les fioles bien agitées, désignées par leurs concentrations sur une étiquette, sont mises après dans l'étuve pendant 1h à 40°C pour réduire le temps de réaction.

Avant de faire la mesure de fluorescence des étalons, la moyenne de 6 mesures de fluorescence de l'eau pure est calculée pour qu'elle soit soustraite par suite des fluorescences des étalons. Après avoir présenté graphiquement les fluorescences mesurées des étalons en fonction des concentrations, des réplicats ont été effectués pour les étalons de concentrations 0, 0,5, 2, 3 et 5  $\mu M$  (Tableau 12). Une régression linéaire est réalisée à partir des

solutions est présentée en figure 15.

TABLE 12 – fluorescences mesurées des étalons en fonction des concentrations d’amonium

$[NH_4^+]$ ( $\mu M$ )	Fluorescence (RFU)
0	13926,62
0,25	426571,52
0,5	505062,58
0,5	806307,43
1	749030,14
2	2576011,74
2	2755593,077
3	2779557,71
3	3208480,75
5	3182124,46
5	4356516
10	6059294,96

D’après l’étalonnage, on suppose que la relation entre fluorescence et la concentration de l’amonium est présentée par la formule :

$$F = 595639.C + 550130$$

Où F est la fluorescence en RFU et C la concentration de l’amonium en  $\mu M$ .

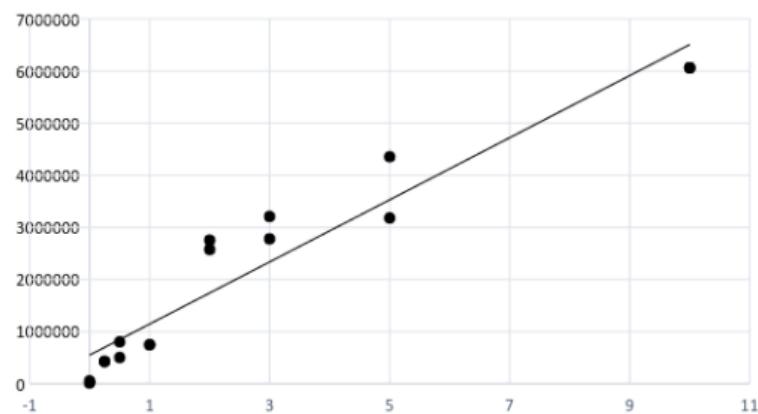


FIGURE 15 – La droite d’étalonnage pour le dosage de l’amonium.

- Détermination des blancs :

Trois flacons sont remplis de l’eau pure en laboratoire, sont pris au bord du bateau durant les sorties pour que les blancs soient représentatifs du degré de contamination induit par les flacons de prélèvements. Durant le premier jour de l’analyse au laboratoire, les flacons des blancs ont été vidés et rincés 3 fois à l’eau déionisée puis le même prélèvement qui a été effectué sur le bateau a été réalisé mais cette fois ci à l’eau pure. Les flacons ont été mis dans le congélateur avec les échantillons.

Après la congélation, en faisant sortir les échantillons et les flacons des blancs pour les trouver le deuxième jour décongelés, un des blancs ayant éclaté à cause de la congélation, seulement deux blancs ont été réalisés.

Durant le deuxième jour, la mesure de fluorescence de blanc s'est faite directement après avoir ajouté les 5 ml de réactif dans les deux flacons, pour que le complexe ne puisse pas avoir le temps pour se former, tout en élevant celle de l'eau pure. La concentration du blanc en ammonium est calculée en utilisant la relation obtenue à partir de la gamme étalon. Le tableau 13 résume la valeur de la fluorescence et concentration molaire de blanc calculées durant la campagne.

TABLE 13 – Fluorescence et Concentration en  $\mu M$  de Blanc.

	Blanc 1	Blanc 2
Fluorescence (RFU)	2820.845	3361.41
F.moyenne (RFU)	3091.1275	
$[NH_4^+]$ ( $\mu M$ )	0.00519	

- Analyse des échantillons :

Après avoir ajouté les 5ml de réactif à chaque flacon d'échantillons, et les avoir bien agités, ces derniers sont mis dans l'étuve pendant 2h à 40°C. Les valeurs de fluorescences finales des échantillons sont calculées en soustrayant la valeur de fluorescence de l'eau pure des valeurs fluorescences mesurées des échantillons. Les concentrations d'ammonium finales sont la différence entre celles qui sont calculées à partir de la fluorescence en la divisant sur la pente déterminée par l'étalonnage, et la concentration du blanc.

### 3 Résultats

#### 3.1 Disque de Secchi

Les résultats obtenues lors de la campagne pour la profondeur de Secchi sont exposé dans les tableau 14 ci-dessous.

#### 3.2 L'oxygène dissous

Les résultats obtenues lors de la campagne pour l'oxygène dissous sont exposé dans les tableau 15 ci-dessous.

La description des flags est la suivante :

- 1 = Rien à déclarer
- 2 = Une bulle était présente dans le flacon de prélèvement
- 3 = Les réactifs n'ont pas été ajoutés sur le bateau

#### 3.3 L'aluminium dissous

Les paramètres calculés et les critères d'acceptabilité pour l'aluminium sont intégrés dans le tableau 16. Et les résultats obtenues lors de la campagne pour l'aluminium dissous sont exposés dans les tableau 17.

TABLE 14 – Profondeur de Secchi obtenues lors de la campagne.

Station	$Z_{Secchi}$ (m)	Station	$Z_{Secchi}$ (m)
Station D6	22	Station D5	18
Station D (22/03)	11	Station E	9
Station I	19	Station D (26/03)	21
Station C	15	Station B	12
Station C1	7	Station C2	7
Station C3	5	Station C4	14
Station C5	4	Station C6	7
Station C7	14	Station C8	14
Station C9	17	Station C10	16
Station C11	13	Station C12	17
Station C13	12	Station C14	13
Station C15	11	Station C19	19
Station C20	19		

TABLE 15 – Tableau récapitulatif des données sur l'oxygène dissous des échantillons.

Station	Pression (dbar)	Profondeur (m)	$V_t$ (ml)	$[O_2]_{mes}$ ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	$[O_2]_{sat}$ ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	AOU	AOU (%)	Flag
3/21/2017								
K	749,967	750	103,353	174,1	250,1	76,1	69,6	1
K	453,749	450	105,054	175,8	249,0	73,3	70,6	1
K	352,2	350	107,143	195,5	248,9	53,4	78,6	1
K	251,825	250	106,537	233,5	248,9	15,4	93,9	1
K	201,704	200	102,721	238,7	249,2	10,6	95,8	1
K	101,268	100	109,876	231,1	248,7	17,6	93,0	1
K2	1722,409	1700	104,805	191,3	252,1	60,9	75,9	1
K2	1517,169	1500	105,127	189,8	252,1	62,4	75,3	1
K2	1212,487	1200	103,499	181,2	251,5	70,4	72,1	1
K2	1010,676	1000	100,681	177,8	251,0	73,2	70,9	1
K2	807,864	800	100,284	174,7	250,1	75,4	69,9	1
K2	607,356	600	98,613	176,3	249,3	73,1	70,8	1
K2	403,72	400	106,759	194,0	249,4	55,5	77,8	1
K2	201,852	200	104,647	217,7	248,6	30,1	87,6	1
K2	151,402	150	104,128	227,5	248,6	21,1	91,6	1
K2	101,542	100	102,111	233,5	248,1	14,6	94,2	1
K2	40,565	40	104,62	235,6	247,3	11,8	95,3	1
K2	3,562	3	101,65	239,8	245,6	5,8	97,7	1

Station	Pression (dbar)	Profondeur (m)	$V_t$ (ml)	$[O_2]_{mes}$ ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	$[O_2]_{sat}$ ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	AOU	AOU (%)	Flag
3/22/2017								
D6	1823,33	1800	103,281	179,3	252,2	72,9	71,1	2
D6	758,0010	750	NA	NA	NA	NA	NA	3
D6	120,74	120	101,69	229,8	248,3	18,6	92,6	1
D6	21,086	20	107,831	230,3	246,6	16,4	93,4	1
D5	1011,266	1000	107,293	180,1	250,7	70,7	71,9	2
D5	808,44	800	104,841	171,9622	249,9	78,0	68,9	2
D5	706,323	700	107,404	169,2	249,5	80,3	67,9	1
D5	504,96	500	105,471	195,5	250,4	54,9	78,1	2
D5	59,909	60	105,046	225,1	247,8	22,8	90,9	2
D5	20,097	20	103,902	237,8	247,8	10,1	96	2
D	82,386	80	106,211	241,0	248,6	7,7	97,0	2
D	14,997	15	104,296	247,4	247,9	0,6	99,8	2
D	14,997	15	103,573	245,9	247,9	2,1	99,2	1
D	15,276	15	104,296	238,2	247,9	9,7	96,1	1
D	15,276	15	104,074	250,7	247,9	-2,8	101,2	2
3/23/2017								
E	56,587	55	102,069	236,5	249,9	13,5	94,7	1
E	56,271	55	100,86	234,1	249,9	15,8	93,7	1
E	41,259	40	102,949	246,5	249,4	3,0	98,9	1
E	41,229	40	104,296	246,9	249,4	2,5	99,1	1
E	2,287	2	103,612	249,1	248,7	-0,5	100,2	1
E	1,787	2	104,597	251,3	248,7	-2,7	101,1	1
3/26/2017								
I	86,362	85	104,856	206,8	247,4	40,7	83,6	1
I	45,715	45	100,76	241,0	247,1	6,1	97,6	1
I	19,324	20	101,988	242,3	247,1	4,8	98,1	1
I	4,892	5	104,923	240,9	246,7	5,8	97,7	1
D	80,892	80	102,541	241,9	247,2	5,3	97,9	1
D	39,692	40	120,4553	235,5	247,2	11,7	95,3	1
D	24,389	25	103,971	244,5	247,1	2,7	99,0	1
D	24,389	25	104,415	244,4	247,1	2,8	98,9	1
D	4,292	5	103,717	248,8	246,1	-2,8	101,2	1

TABLE 16 – Tableau des paramètres calculés et des critères d'acceptabilité.

SENS	5.705*10 -4
BLC	1.314
$R^2 > 0.98$	$R^2 = 0.9998$ critère validé
BLC < 20% de l'échantillon le moins concentré	échantillon le moins concentré => station K2 (3m) $[Al] = 54.95 \text{ nM}$ 20% de 54,95 = 10.99 > BLC = 1.314 critère validé
REFAL_B02 $[Al]_{mes}$ = REFAL_B02 $[Al]$ labo $\pm 5\%$	moyenne des deux REFAL_B02 $[Al]_{mes} = 50.05 \text{ nM}$ REFAL_B02 $[Al]_{labo} = 52 \pm 2.6 \text{ nM}$ critère validé

TABLE 17 – Tableau récapitulatif des données sur l'aluminium des échantillons.

Station	Profondeur (m)	Pression (dbar)	Fluorescence	[Al] ( $\mu mol.Kg^{-1}$ )	Flag
3/21/2017					
K	849	849,316	0,1277	0,216	1
K	750	749,967	0,1361	0,23	1
K	650	656,696	NA	NA	2
K	550	556,732	0,1329	0,225	1
K	450	453,749	0,0995	0,168	1
K	350	352,2	0,0635	0,106	1
K	250	251,825	0,0444	0,074	1
K	200	201,704	0,0433	0,072	1
K	150	151,526	0,0446	0,074	1
K	100	101,268	0,0402	0,067	1
K	50	101,268	0,0402	0,067	1
K	1	2,25	0,0364	0,06	1
K2	1700	1722,409	0,0901	0,152	1
K2	1500	1517,169	0,0832	0,14	1
K2	1200	1212,487	0,0832	0,14	1
K2	1000	1010,676	0,0874	0,147	1
K2	800	807,864	0,0775	0,13	1
K2	600	607,356	0,0670	0,112	1
K2	400	403,72	0,0504	0,084	1
K2	200	201,852	0,0450	0,075	1
K2	150	151,402	0,0435	0,072	1
K2	100	101,542	0,0392	0,065	1
K2	40	40,565	0,0369	0,061	1
K2	3	3,562	0,0321	0,053	1

La description des flags est la suivante :

- 1 = Rien à déclarer
- 2 = La bouteille Niskin ne s'est pas fermé

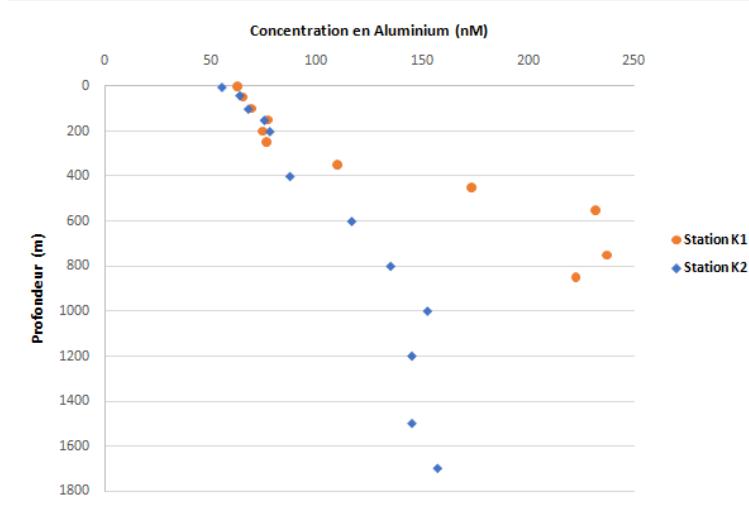


FIGURE 16 – Graphique des concentrations en Aluminium en fonction de la profondeur aux stations K et K2.

### 3.4 Azote minéral dissous, particulaire et total

Les flags utilisés ont la signification suivante :

- 1 = Rien à déclarer
- 3 = mesure probablement mauvaise
- 4 = mesure aberrante
- 5 = mesure impossible (bouteille non claqué, filtre tombé)

Le signe \* signifie que deux mesures successives sont des replicats.

TABLE 18 – Récapitulatifs des mesures des nitrates.

Station	Profondeur	Pression (dbar)	$[NO_3^-]$ ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	850	849,316	7,7	1
K	750	749,967	8,5	1
K	650	656,696	NA	5
K	550	556,732	8,8	1
K	450	453,749	7,9	1
K	350	352,2	5,7	1
K	250	251,825	1,1	4
K	200	201,704	1,7	1

Station	Profondeur	Pression (dbar)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	150	151,526	1,5	3
K	100	101,268	1,5	1
K	50	50,557	0,9	1
K	2	2,25	0,5	1
K2	1700	1722,409	7,5	3
K2	1500	1517,169	8,0	3
K2	1200	1212,487	8,4	3
K2	1000	1010,676	6,8	3
K2	800	807,864	7,4	3
K2	600	607,356	7,7	4
K2	400	403,72	NA	5
K2	200	201,852	1,4	1
K2	150	151,402	1,1	1
K2	100	101,542	0,3	1
K2	40	40,565	0,8	3
K2	3	3,562	0,1	1
3/22/2017				
D6	1800	1823,33	7,7	1
D6	1500	1569,015	8,4	1
D6	1300	1314,928	9,0	1
D6	1000	1011,46	8,1	3
D6	750	758,001	9,0	1
D6	599	504,904	7,6	3
D6	300	302,268	7,4	1
D6	220	220,929	4,6	1
D6	180	182,093	2,7	1
D6	120	120,74	0,6	1
D6	90	90,693	NA	5
D6	20	21,086	0,3	1
D5	1000	1011,266	8,6	1
D5	800	808,44	8,7	1
D5	700	706,323	8,3	1
D5	600	605,901	8,0	1
D5	500	504,96	6,9	3
D5	400	403,806	7,1	3
D5	300	302,687	4,6	1
D5	200	202,401	2,4	1
D5	100	100,699	1,6	1

Station	Profondeur	Pression (dbar)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	Flag
3/22/2017				
D5	60	59,909	0,7	3
D5	40	40,022	0,7	1
D5	20	20,097	0,2	1
D	80	82,386	1,2	3
D	60	61,063	1,6	3
D	50	51,631	1,3	3
D	40	41,482	NA	5
D	30	30,581	1,6	3
D	20	19,87	0,5	1*
D	20	20,206	NA	5*
D	15	14,997	0,5	1*
D	15	15,276	0,2	1*
D	10	9,903	0,1	1*
D	10	9,691	0,7	4*
D	5	4,082	0,6	4
3/23/2017				
E	55	56,587	1,6	1*
E	55	56,271	1,4	1*
E	40	41,259	0,8	1*
E	40	41,229	0,5	3*
E	25	25,829	0,5	1*
	25	26,189	0,7	1*
E	20	17,682	0,8	1*
E	7	7,583	0,3	1*
E	7	7,501	0,8	3*
E	2	2,146	0,8	1*
E	2	2,287	0,9	1*
E	2	1,787	0,8	1*
3/26/2017				
I	85	86,362	0,6	1*
I	85	86,362	0,5	1*
I	85	87,223	NA	5
I	65	63,88	NA	5
I	65	64,634	NA	5
I	65	64,281	NA	5
I	45	45,715	0,4	1*
I	45	45,715	0,6	3*
I	45	45,491	NA	5

Station	Profondeur	Pression (dbar)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/26/2017				
I	45	45,541	NA	5
I	20	19,324	0,0000	4*
I	20	19,324	0,3	1
I	20	19,786	NA	5
I	5	4,892	0,2	1*
I	5	4,892	0,5	1*
I	5	4,779	NA	5
D	80	80,892	0,2	4*
D	80	80,892	0,5	1*
D	80	80,71	NA	5
D	65	63,498	0,4	1*
D	65	64,028	NA	5
D	65	64,03	NA	5
D	40	39,692	0,2	3*
D	40	39,692	0,5	3*
D	40	40,102	NA	5
D	40	40,072	NA	5
D	25	24,389	0,3	1*
D	25	24,389	0,3	1*
D	25	25,04	NA	5
D	5	4,292	0,2	3*
D	5	4,292	0,1	3*

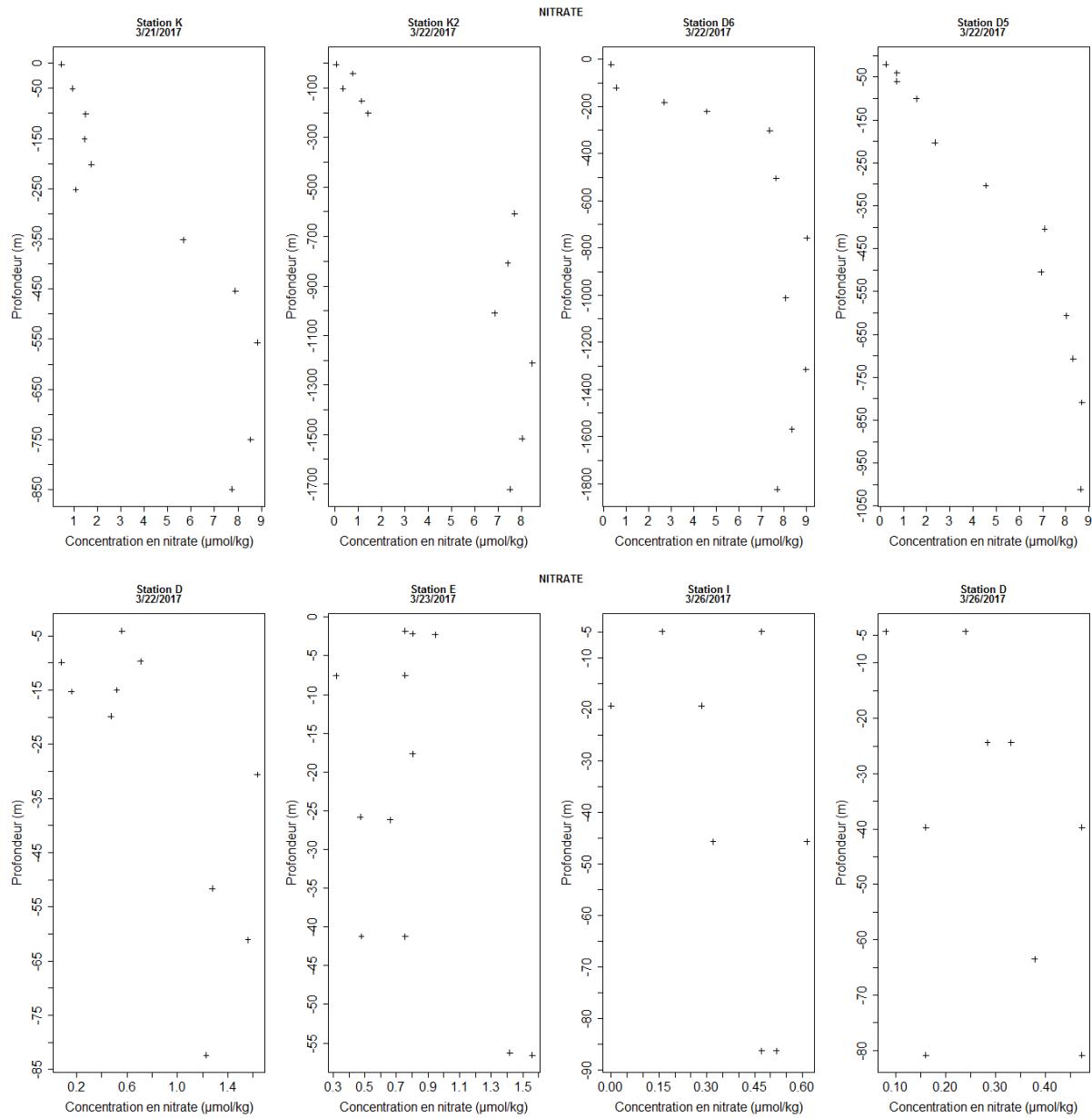


FIGURE 17 – Profil de la concentration en nitrates sur les différentes stations

TABLE 19 – Récapitulatifs des mesures pour l'azote particulaire.

Station	Profondeur	Pression (dbar)	$[N_{part}] (\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1})$	Flag
3/21/2017				
K	250	251,825	0,5	3
K	200	201,704	0,0	4
K	150	151,526	0,2	3

Station	Profondeur	Pression(dbar)	[Npart] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	100	101,268	0,7	4
K	50	50,557	0,0	3
K	2	2,25	0,3	1
K2	400	403,72	0,2	1
K2	200	201,852	0,3	1
K2	150	151,402	-0,1	4
K2	100	101,542	0,3	1
K2	40	40,565	0,1	4
K2	3	3,562	0,3	1
3/22/2017				
D6	220	220,929	0,4	1
D6	180	182,093	0,4	1
D6	120	120,74	0,2	4
D6	90	90,693	0,4	3
D6	20	21,086	0,7	1
D5	1000	1011,266	0,2	1
D5	300	302,687	0,3	1
D5	200	202,401	0,6	4
D5	100	100,699	0,3	3
D5	60	59,909	NA	5
D5	40	40,022	0,3	1
D5	20	20,097	0,4	1
D	80	82,386	0,4	1
D	60	61,063	0,2	3
D	50	51,631	0,5	1
D	40	41,482	NA	5
D	30	30,581	0,5	1
D	20	19,87	NA	5
D	20	20,206	NA	5
D	15	14,997	1,2	4*
D	15	15,276	0,4	1*
D	10	9,691	1,3	1
D	5	4,082	1,3	1
3/21/2017				
E	25	25,829	0,2	1*
E	25	26,189	0,2	1*
E	7	7,583	2,9	4*
E	7	7,501	1,3	3*
E	2	2,287	0,5	1*
E	2	1,787	0,7	1*

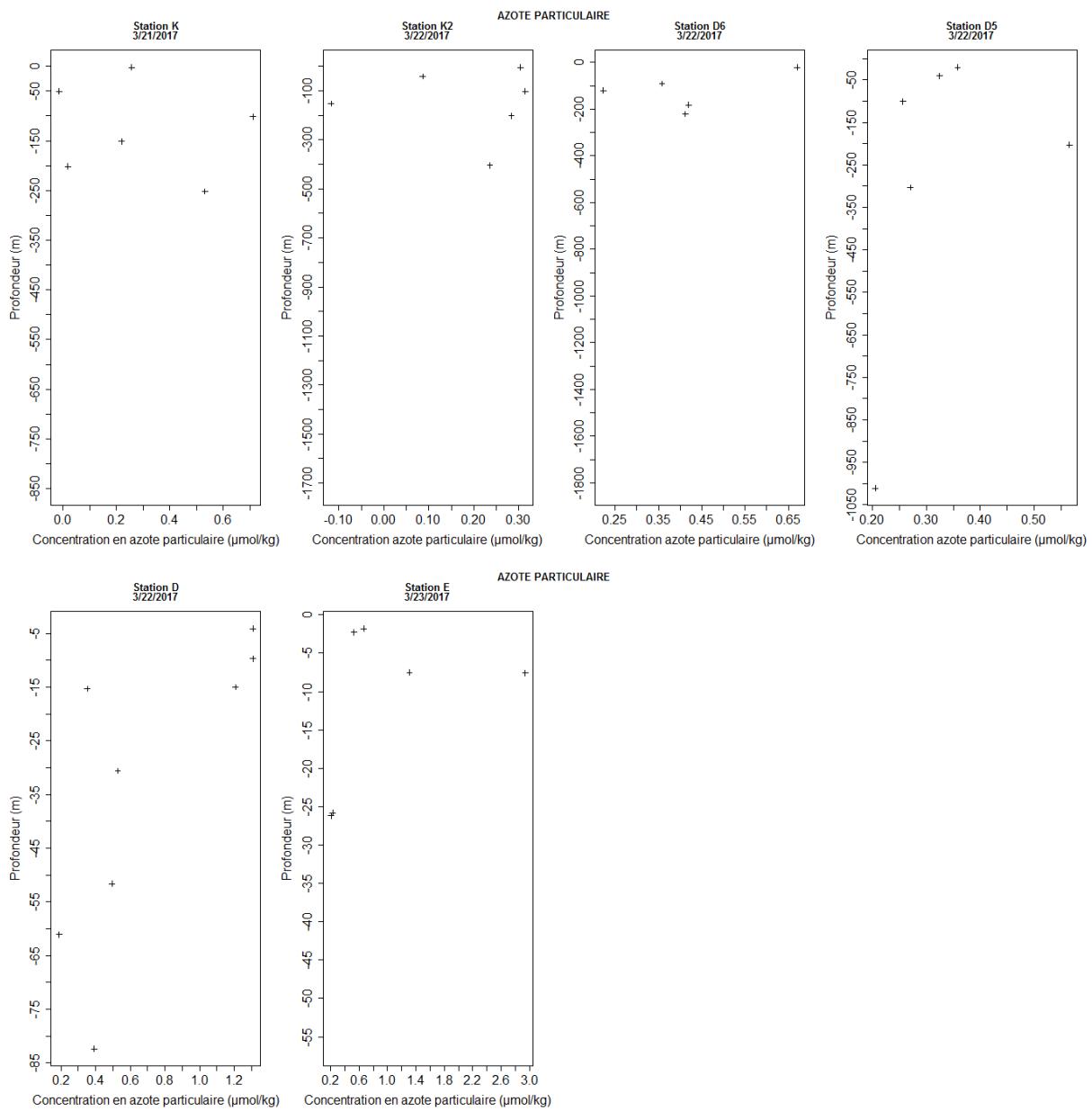


FIGURE 18 – Profil de la concentration en azote particulaire sur les différentes stations

TABLE 20 – Récapitulatifs des mesures pour l'azote total.

Station	Profondeur	Pression (dbar)	[ $N_{tot}$ ] ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	850	849,316	13,8	1
K	750	749,967	14,2	1
K	250	251,825	6,0	1
K	200	201,704	6,0	1
K	150	151,526	5,5	1
K	100	101,268	5,7	1
K	50	50,557	5,5	1
K	2	2,25	6,4	3
K2	800	807,864	13,2	1
K2	600	607,356	14,0	1
K2	400	403,72	12,1	1
K2	200	201,852	8,1	1
K2	150	151,402	7,1	1
K2	100	101,542	5,3	1
K2	40	40,565	4,8	1
K2	3	3,562	4,2	1
3/22/2017				
D6	220	220,929	11,3	3
D6	180	182,093	7,7	1
D6	120	120,74	4,9	3
D6	90	90,693	5,8	1
D6	20	21,086	5,0	1
D5	200	202,401	7,3	1
D5	100	100,699	7,1	1
D5	60	59,909	6,6	1
D5	40	40,022	5,8	3
D5	20	20,097	6,4	1
D	20	20,206	NA	5
D	15	14,997	6,0	1*
D	15	15,276	6,9	3*
D	10	9,903	6,1	1*
D	10	9,691	6,1	1*
D	5	4,082	8,6	3
3/23/2017				
E	25	25,829	5,9	3*
E	25	26,189	6,7	3*
E	7	7,583	7,3	1*
E	7	7,501	7,4	1*
E	2	2,287	6,5	1*
E	2	1,787	6,4	1*

Station	Profondeur	Pression (dbar)	[ $N_{tot}$ ] ( $\mu mol.kg^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
I	85	86,362	5,7	1
I	65	63,88	6,7	1
I	45	45,715	4,7	3
I	20	19,324	6,4	1
I	5	4,892	3,8	1
I	80	80,892	5,4	1
I	65	63,498	4,6	3
I	40	39,692	5,3	3
I	25	24,389	5,8	1
I	5	4,292	4,8	1

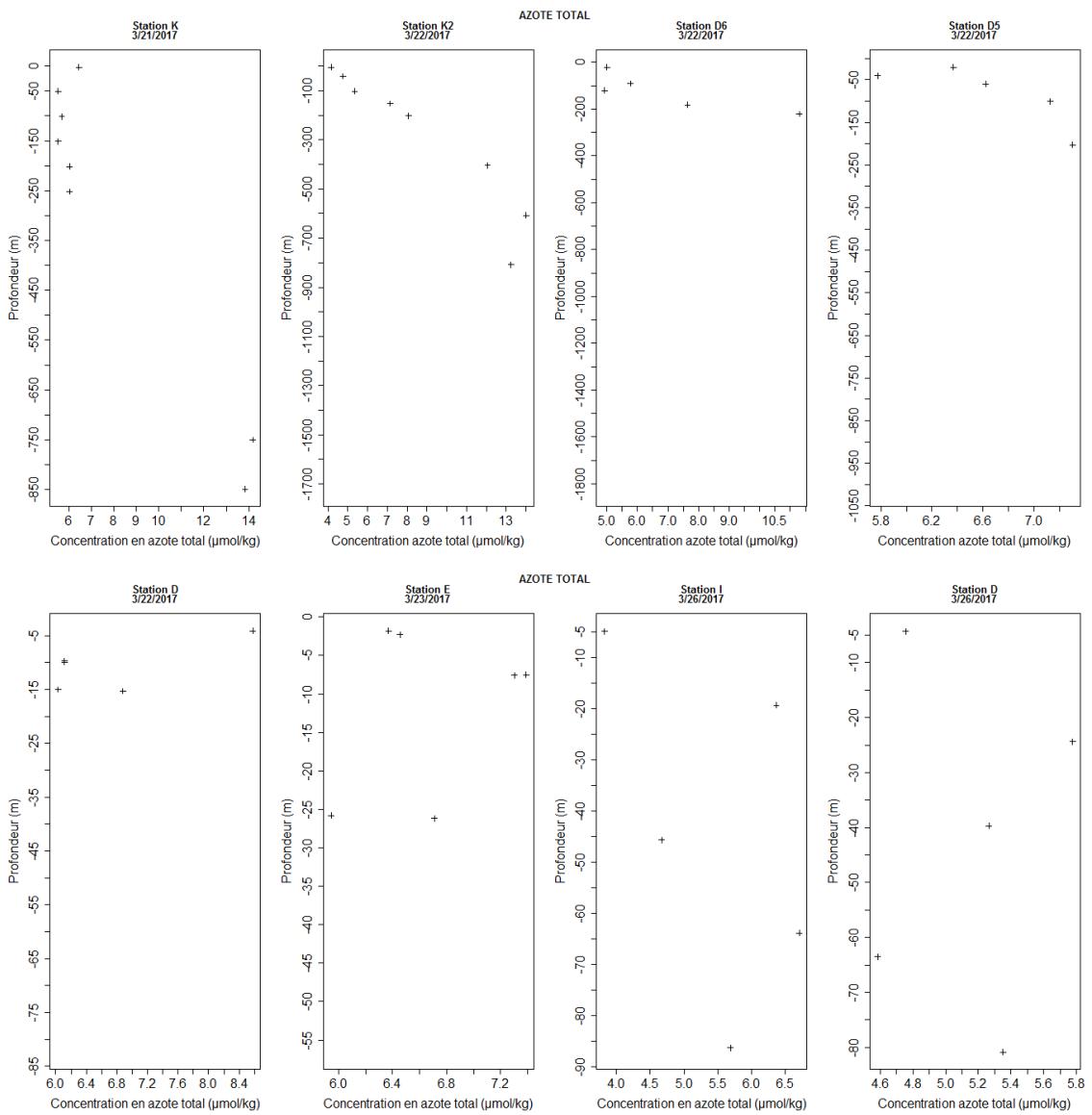


FIGURE 19 – Profil de la concentration en azote total sur les différentes stations

### 3.5 Phosphate et phosphore total

TABLE 21 – Récapitulatifs des mesures d'absorbance et des concentrations associées ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) du phosphate, selon les stations et les profondeurs (m) d'échantillonnage. < LD signifie que la valeur d'absorbance (et par conséquent la concentration) est inférieure à la limite de détection.

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	850	0,026	0,311	4
K	750	0,028	0,335	4
K	650	NA	NA	3
K	550	0,009	0,108	4
K	450	0,027	0,323	4
K	350	0,015	0,177	4
K	250	0,006	0,071	4
K	200	0,003	0,035	4
K	150	< LD	< LD	2
K	100	< LD	< LD	2
K	50	0,001	0,012	4
K	2	0,001	0,012	4
K2	1700	0,027	0,323	4
K2	1500	0,025	0,299	4
K2	1200	0,027	0,323	4
K2	1000	0,029	0,347	4
K2	800	0,022	0,263	4
K2	600	0,028	0,335	4
K2	400	0,025	0,299	4
K2	200	< LD	< LD	2
K2	150	0,002	0,024	4
K2	100	0,004	0,047	4
K2	40	< LD	< LD	2
K2	3	< LD	< LD	2
3/22/2017				
D6	1800	0,041	0,485	4
D6	1500	0,023	0,272	4
D6	1300	0,020	0,237	4
D6	1000	0,030	0,355	4
D6	750	0,034	0,402	4
D6	599	0,035	0,414	4
D6	300	0,027	0,319	4
D6	220	0,025	0,296	4
D6	180	0,011	0,130	4
D6	120	< LD	< LD	2

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/22/2017				
D6	90	0,010	0,118	4
D6	20	0,024	0,284	2
D5	1000	0,025	0,296	4
D5	800	0,025	0,296	4
D5	700	0,031	0,367	4
D5	600	0,035	0,414	4
D5	500	0,025	0,296	4
D5	400	0,018	0,213	4
D5	300	0,011	0,130	4
D5	200	0,003	0,035	4
D5	100	0,004	0,047	2
D5	60	< LD	< LD	2
D5	40	< LD	< LD	2
D5	20	< LD	< LD	2
D5	800	0,025	0,296	4
D5	700	0,031	0,367	4
D5	600	0,035	0,414	4
D5	500	0,025	0,296	4
D5	400	0,018	0,213	4
D5	300	0,011	0,130	4
D5	200	0,003	0,035	4
D5	100	0,004	0,047	4
D5	60	< LD	< LD	2
D5	40	< LD	< LD	2
D5	20	< LD	< LD	2
D	80	< LD	< LD	2
D	60	< LD	< LD	2
D	50	< LD	< LD	2
D	30	< LD	< LD	2
D	20	< LD	< LD	2
D	15	< LD	< LD	2
D	15	< LD	< LD	2
D	15	0,001	0,081	4
D	15	0,001	0,081	4
D	10	0,008	0,095	4
D	10	< LD	< LD	2
D	5	0,005	0,059	4
3/22/2017				
E	55	0,008	0,095	4
E	55	0,005	0,059	4
E	40	0,005	0,059	4

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/22/2017				
E	40	0,005	0,059	4
E	25	0,011	0,130	4
E	25	0,007	0,083	4
E	20	0,006	0,071	4
E	7	0,020	0,237	4
E	7	0,010	0,118	4
E	2	0,018	0,213	4
E	2	0,027	0,320	4
E	2	0,028	0,331	4
3/26/2017				
I	85	0,002	0,082	4
I	85	0,002	0,082	4
I	45	0,018	0,213	4
I	45	0,018	0,213	4
I	20	< LD	< LD	2
I	20	< LD	< LD	2
I	5	0,017	0,201	4
I	5	0,017	0,201	4

TABLE 22 – Récapitulatifs des mesures d'absorbance et des concentrations associées ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) du phosphore total, selon les stations et les profondeurs (m) d'échantillonnage.

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K	850	0,036	0,397	1
K	750	0,040	0,444	1
K	250	0,014	0,140	1
K	200	0,013	0,128	1
K	150	0,025	0,269	1
K	100	0,025	0,269	1
K	50	0,011	0,105	1
K	2	0,130	1,495	4
K2	800	0,037	0,409	1
K2	600	0,039	0,432	1
K2	400	0,031	0,339	1
K2	200	0,019	0,198	1
K2	150	0,015	0,152	1
K2	100	0,011	0,105	1

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/21/2017				
K2	40	0,012	0,117	1
K2	3	0,014	0,140	1
3/22/2017				
D6	220	0,023	0,245	1
D6	180	0,019	0,198	1
D6	120	0,019	0,198	1
D6	90	0,019	0,198	1
D6	20	0,017	0,175	1
D5	200	0,022	0,234	1
D5	100	0,019	0,198	1
D5	60	0,017	0,175	1
D5	40	0,021	0,222	1
D5	20	0,017	0,175	1
D	15	0,019	0,198	1
D	15	0,019	0,198	1
D	15	0,028	0,304	1
D	15	0,028	0,304	1
D	10	0,020	0,210	1
D	10	0,024	0,257	1
D	5	0,029	0,315	1
3/23/2017				
E	25	0,026	0,280	1
E	25	0,021	0,222	1
E	7	0,020	0,237	1
E	7	0,025	0,269	1
E	7	0,025	0,269	1
E	2	0,021	0,222	1
E	2	0,033	0,362	1
3/26/2017				
I	85	0,021	0,222	1
I	85	0,021	0,222	1
I	65	0,025	0,269	1
I	45	0,034	0,374	1
I	45	0,034	0,374	1
I	20	0,023	0,245	1
I	20	0,023	0,245	1
I	5	0,033	0,362	1
I	5	0,033	0,362	1
D	80	0,017	0,175	1
D	80	0,017	0,175	1

Station	Profondeur	Absorbance	[P] ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )	Flag
3/26/2017				
D	65	0,017	0,175	1
D	40	0,019	0,199	1
D	40	0,019	0,199	1
D	25	0,019	0,199	1
D	25	0,019	0,199	1
D	5	0,020	0,210	4
D	5	0,020	0,210	4

La description des flags est la suivante :

- 1 = Rien à déclarer
- 2 = la valeur d'absorbance est inférieure à la limite de détection.
- 3 = La bouteille Niskin ne s'est pas fermé
- 4 = La valeur n'est pas très fiable en raison d'un problème de ligne de base

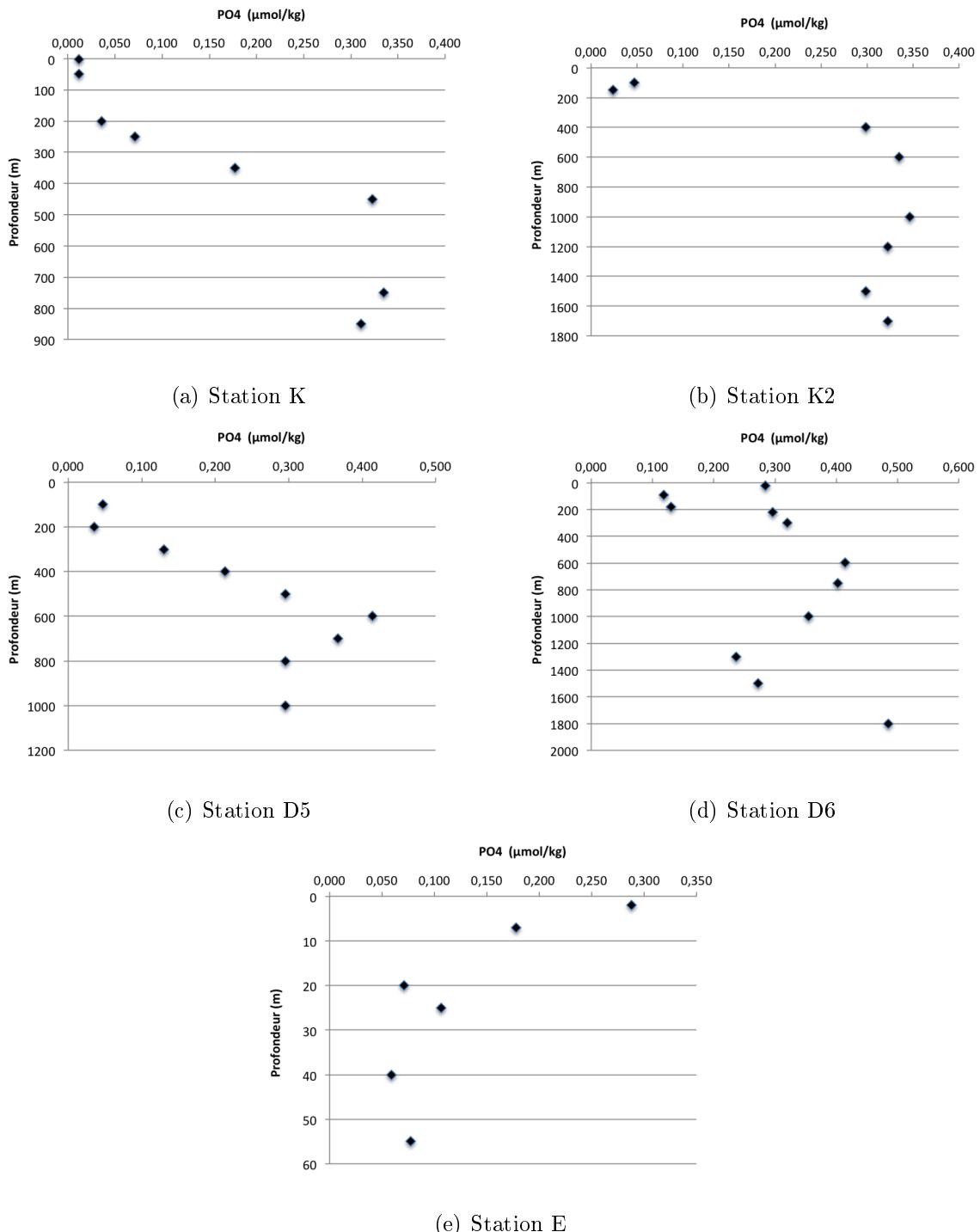


FIGURE 20 – Profils des concentrations en phosphate ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) pour les stations K, K2, D6, D5 et E. N'ayant pu mesurer que trois valeurs au-dessus de la limite de détection pour les stations D (échantillonnée le 3/22/2017) et I, les graphiques correspondant à ces stations n'ont pas été réalisés.

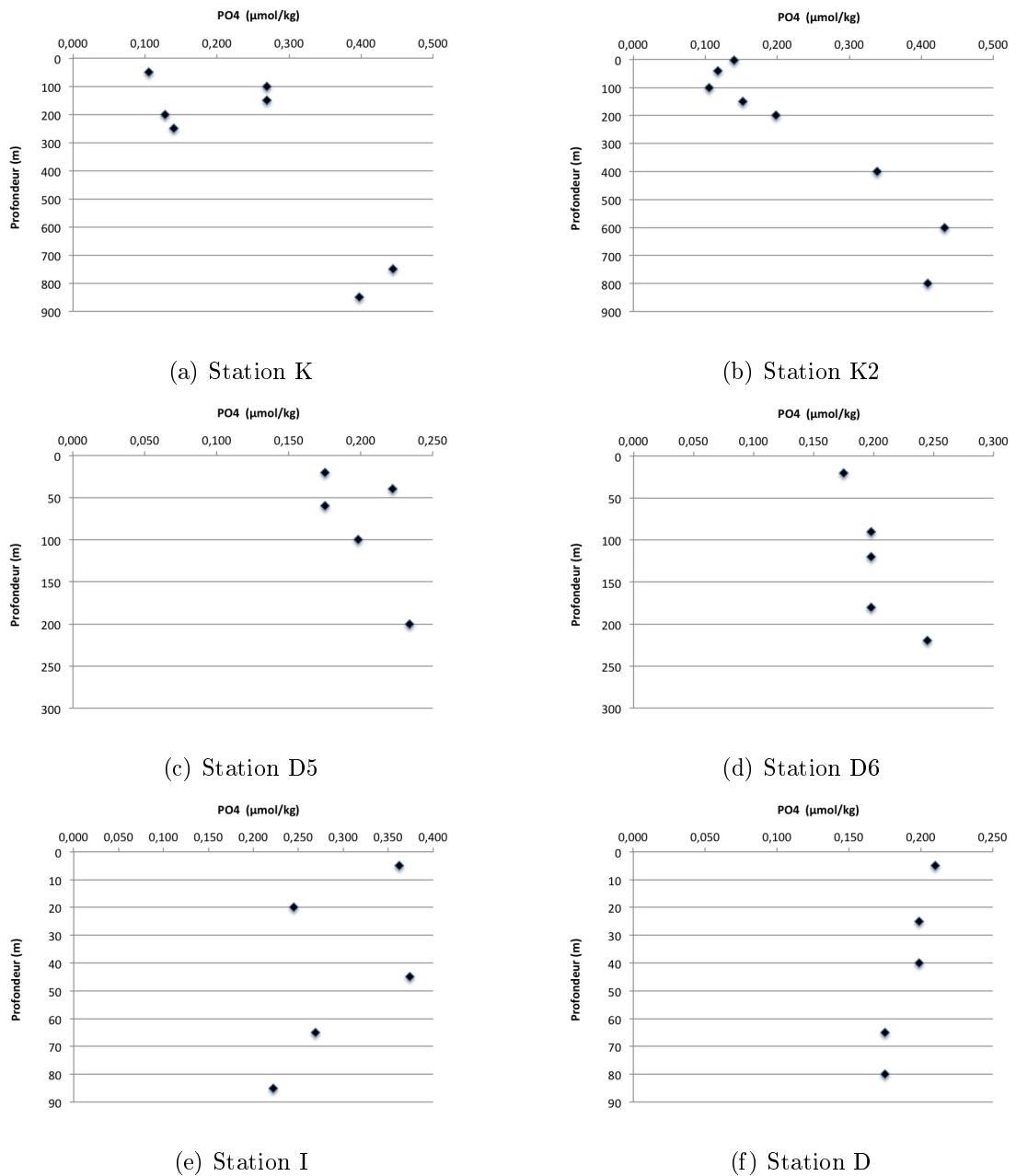


FIGURE 21 – Profils des concentrations en phosphore total ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) pour les stations K, K2, D6, D5, I et D (échantillonnée le 3/26/2017). N'ayant pu obtenir que trois points suite à des moyennes effectuées sur les réplicats des stations D (échantillonnée le 3/22/2017) et E, les graphiques correspondant à ces stations n'ont pas été réalisés. Concernant la station K, la concentration en phosphore total déterminée à 2 mètres de profondeur n'a pas été prise en compte pour le tracé du graphique de cette station, en raison d'une trop forte incertitude sur la qualité de la mesure.

### 3.6 Ammonium

Les concentrations de chacun des flacons présentent celles pour chaque station (sauf le flacon de la station C5 avait un problème non déterminé) (Tableau 23). La concentration en ammonium du blanc mesurée est de  $5,19 \text{ nmol.L}^{-1}$ , de ce fait toute concentration d'un échantillon mesurée inférieure à cette valeur n'est pas significative.

TABLE 23 – Coordonnées et profondeurs de chacun des échantillons pour chaque station, et la concentration en ammonium correspondante.

Station	Profondeur	$[NH4^+]$ ( $\text{nmol.L}^{-1}$ )	Flag	Station	Profondeur	$[NH4^+]$ ( $\text{nmol.L}^{-1}$ )	Flag
3/26/2017							
C1	Surface	899	1	C	8	314	1
C2	Surface	2358	1	C	41	125	1
C3	Surface	1195	1	C	4	111	1
C4	Surface	2797	1	C	4	108	1
C5	Surface	381	3	C	4	93	1
C6	Surface	3880	1	C	4	157	1
C7	Surface	79	2	C	4	117	1
C8	Surface	153	1	B	3	112	1
C9	Surface	72	2	B	3	138	1
C10	Surface	62	2	B	3	281	1
C11	Surface	61	2	B	3	209	1
C12	Surface	116	1	B	3	157	1
C13	Surface	80	2	B	3	105	1
C14	Surface	77	2	B	3	109	1
C15	Surface	60	2	B	50	246	1
C19	Surface	69	2	K	5	115	1
C20	Surface	174	1	D	5	95	1
K2	1700	50	2	D	1	168	1
E	55	14	2	D	5	295	1
C	8	109	1	D	5	126	1

La description des flags est la suivante :

- 1 = Rien à déclarer
- 2 = Valeur peu fiable
- 3 = Valeur erronée

Aux stations B,C et D plusieurs réplicats sont faits à la profondeur 3 m, 4 m et 5 m respectivement afin d'estimer la marge d'erreur des mesures. L'écart type qui est sorti de ces mesures est égal, pour la station B (3 m) à  $65 \text{ nmol.L}^{-1}$ , pour la station C (4 m) à  $24 \text{ nmol.L}^{-1}$  et pour la station D (5 m) à  $88 \text{ nmol.L}^{-1}$ .

On s'est intéressé par la suite à la répartition des concentrations en ammonium dans les eaux de surface situées aux alentours de l'émissaire de Cortiou, pour ce faire, les valeurs de concentrations d'ammonium sont interpolées et représentées en utilisant l'outil IDW

(Implementing Inverse Distance Weighted) de logiciel ArcGis, (Figure 22). La concentration mesurée de la station 5 a été éliminée, et la valeur représentée est l'extrapolation entre la valeur de concentration de la station 4 et 6.

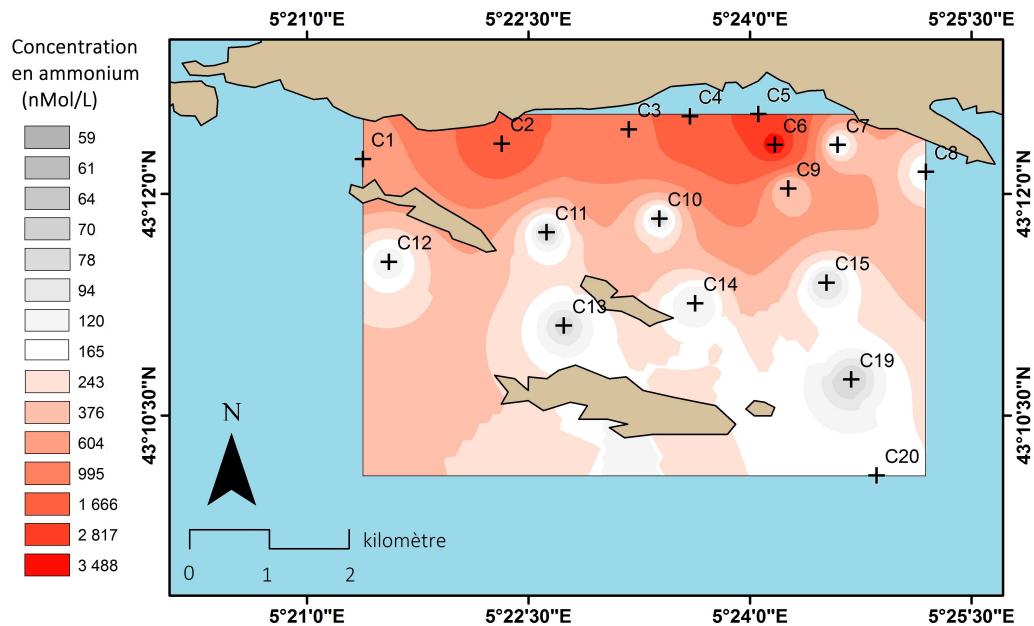


FIGURE 22 – La répartition de la concentration de l'ammonium dans les eaux de surface aux alentours de l'émissaire de Cortiou.

# Index Data \_ PHYBIO \_ 2017

Configuration du tableau :

colonne	Indication
1	Date échantillonnage
2	Station échantillonnée
3	Latitude de début d'échantillonnage
4	Longitude de début d'échantillonnage
5	Latitude lorsque la bathysonde est au fond
6	Longitude lorsque la bathysonde est au fond
7	Latitude de fin d'échantillonnage
8	Longitude de fin d'échantillonnage
9	Température in situ ( $^{\circ}C$ )
10	Température potentielle ( $^{\circ}C$ )
11	Température potentielle ( $^{\circ}K$ )
12	Salinité pratique
13	Pression (dbar)
14	Flag bouteilles Niskin : 1 fonctionnement normal ; 3 prélèvement ammonium ; 5 pas de prélèvement ; 9 bouteille Niskin non fermée
15	Profondeur du disque de Secchi (m)
16	Fluorimètre (RFU)
17	Transmissiométrie (%)
18	Irradiance ( $W.m^{-2}$ )
19	Concentration en oxygène ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
20	Flag concentration en oxygène : 1 rien à déclarer ; 2 une bulle était présente dans le flacon de prélèvement ; 3 les réactifs n'ont pas été ajoutés sur le bateau
21	Concentration à saturation d'oxygène ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
22	Utilisation Apparente d'Oxygène (AOU)
23	Concentration en azote total ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
24	Flag concentration en nitrate total
25	Concentration en nitrate ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
26	Flag concentration en nitrate
27	Concentration en azote particulaire ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
28	Flag concentration en azote particulaire
29	Concentration en phosphore total ( $\mu mol.kg^{-1}$ )
30	Flag concentration en phosphore total : 1 rien à déclarer ; 2 la valeur de l'absorbance est inférieure à la limite de détection ; 3 bouteille Niskin non fermée ; 4 la valeur n'est pas très fiable

- 31 Concentration en phosphate ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )
- 32 Flag concentration en phosphate : 1 rien à déclarer ; 2 la valeur de l'absorbance est inférieure à la limite de détection ; 3 bouteille Niskin non fermée ; 4 la valeur n'est pas très fiable
- 33 Concentration en aluminium ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )
- 34 Flag concentration en aluminium : 1 rien à déclarer ; 2 bouteille Niskin non fermée
- 35 Concentration en ammonium ( $\text{nmol}.\text{L}^{-1}$ )
- 36 Flag concentration en ammonium : 1 rien à déclarer ; 2 valeur peu fiable ; 3 valeur erronée

## Carnet de bord

Le mardi 3/21/2017

- Profil CTD à la station C.
- Profil CTD plus échantillonnage à la station K.
- Profil CTD plus échantillonnage à la station K2.
- MVP entre la station C et la station K.
- MVP entre la station K2 et la station C.

Sûrement le jour avec la météo la plus clémente pour le premier jour du printemps, cela a permis d'échantillonner aux stations les plus au large. Les capteurs de la rosette ont eu quelques problèmes à la station K2 : pic sur le profil d'oxygène inexpliqué, effet d'hysteresis entre 1200 m et 1500 m.

Le mercredi 3/22/2017

Changement de CTD par rapport aux jours précédents, en conservant le même fluorimètre (Chelsea Aqua 3 n088-046) et la même sonde PAR (70532). Sortie le matin en direction de la station D6 avec un transect de calcul MVP de D vers D6.

Retour vers le port de Marseille l'après-midi avec un échantillonnage des stations D6, D5 et D avec la sonde CTD. Au niveau de la station D6, problème identique à celui de la veille avec la mesure d'oxygène, l'origine probable étant un problème au niveau du câble reliant le bloc Sea-bird et le capteurs, la voie du signal est changée. Des problèmes apparaissent sur les profils entre 300 m et 600 m lors de la descente de la rosette et entre 600 m et 50 m lors de la remontée. Au niveau de la station D5 tous le profil est concerné par ces problèmes. Le connecteur est nettoyé (oxydatopn), et à la station d'un profil à 80 m est réalisé sans problème.

Temps ensoleillé avec de fort résidus de houles le matin rendant difficile l'échantillonnage de la CTD en station D6. La houle s'est ensuite calmé permettant d'échantillonner les deux autres stations dans de très bonnes conditions.

Le jeudi 3/23/2017

Suites aux problèmes de sonde du jour précédent, le câble incriminé est changé. Les stations échantillonées étant peu profondes, pas de problèmes au niveau de l'acquisition.

- Tentative d'échantillonnage à la station B mais impossible à cause de la météo.

- Profil CTD plus échantillonnage à la station E

La mauvaise météo n'a permis d'utiliser la bathysonde qu'à la station E. La station E n'étant profonde seulement d'environ 70 m, on a pu échantillonner chaque profondeur en duplique.

Le dimanche 3/26/2017 Sortie le matin direction Cortiou et son réseau de station. Nous avons échantillonné à chaque station avec une niskin (échantillonnage manuel près de la coque du bateau et en surface globalement) et disque de Secchi à chaque fois. Les stations de C1 à C20 ont été faites, exception faite des numéros C16, C17, C18 qui n'ont pas pu être réalisées car le câble de la bouteille s'est cassé (opération annexe : une bouteille à la mer!). Faute de temps passage à la station 19 directement.

Lancement du MVP à 10H39 jusqu'à 11H57 (UTC) entre la station C20 et la station I ; mais gros problème technique donc voir si a fonctionné.

Pour l'après midi, 4 stations de réalisées :

- I : CTD + oxygène, N et P tot, nitrate et phosphate.
- D : CTD + oxygène, N et P tot, nitrate et ammonium
- C : CTD + seulement l'ammonium car il n'y avait plus d'échantillons disponibles
- B : CTD + seulement l'ammonium car il n'y avait plus d'échantillons disponibles

A noter que le Secchi a été fait aux quatres stations.

## Liste des tableaux

1	Dates et nature des opérations effectuées en mer . . . . .	4
2	Étalonnage du thiosulfate . . . . .	19
3	Valeurs moyennes et différences mesurées . . . . .	20
4	Mesures de fluorescence de l'eau de référence, de la gamme étalon et des blancs. . . . .	23
5	Concentration obtenues avec la gamme étalon. . . . .	25
6	Détermination du coefficient de relation entre la hauteur des pics (cm) et la concentration en Nitrates ( $\mu M$ ). . . . .	26
7	Calcul des blancs pour l'azote particulaire . . . . .	28
8	Calcul des blancs pour l'azote total . . . . .	29
9	Concentrations des solutions de la gamme étalon et volumes prélevés de solution mère ( $KH_2PO_4$ ) . . . . .	31
10	Absorbance des blancs réactifs phosphate . . . . .	32
11	Absorbance des blancs réactifs phosphore total . . . . .	34
12	fluorescences mesurées des étalons en fonction des concentrations d'amonium	36
13	Fluorescence et Concentration en $\mu M$ de Blanc. . . . .	37
14	Profondeur de Secchi obtenues lors de la campagne. . . . .	38
15	Tableau récapitulatif des données sur l'oxygène dissous des échantillons. .	38
16	Tableau des paramètres calculés et des critères d'acceptabilité. . . . .	39
17	Tableau récapitulatif des données sur l'aluminium des échantillons. . . . .	40
18	Récapitulatifs des mesures des nitrates. . . . .	41
19	Récapitulatifs des mesures pour l'azote particulaire. . . . .	45
20	Récapitulatifs des mesures pour l'azote total. . . . .	48
21	Récapitulatifs des mesures d'absorbance et des concentrations associées ( $\mu mol.kg^{-1}$ ) du phosphate, selon les stations et les profondeurs (m) d'échantillonnage. < LD signifie que la valeur d'absorbance (et par conséquent la concentration) est inférieure à la limite de détection. . . . .	51
22	Récapitulatifs des mesures d'absorbance et des concentrations associées ( $\mu mol.kg^{-1}$ ) du phosphore total, selon les stations et les profondeurs (m) d'échantillonnage. . . . .	53
23	Coordonnées et profondeurs de chacun des échantillons pour chaque station, et la concentration en ammonium correspondante. . . . .	58

## Table des figures

1	Le Tethys-II et son moteur - ©Étudiant OPB 2017. . . . .	2
2	Carte des stations échantillonnées durant la campagne PHYBIO 2017 (système de coordonnées : WGS 1984 UTM Zone 31N) . . . . .	3
3	Trajet des faisceaux issus de l'ADCP - ©INSU. . . . .	5
4	Schéma fonctionnel du Thermosalinomètre SBE 21 - ©Sea-Bird. . . . .	6
5	Outils permettant l'utilisation du Moving Vessel Profiler. . . . .	8
6	La bathysonde et son système de déclenchement de fermeture des bouteilles - ©Étudiant OPB 2017. . . . .	9
7	Détails sur le Sea-Bird SBE 32 Carousel Water Sampler - ©Sea-Bird. . .	10
8	Ensemble des composant de la sonde CTD - ©Étudiant OPB 2017. . . .	11
9	Détail des composants du transmissiomètre - ©Wet-Labs . . . . .	15
10	Photo du fluorimètre et du transmissiomètre embarqués sur la bathysonde lors de la campagne - ©Étudiant OPB 2017. . . . .	15
11	Droite d'étalonnage de l'aluminium . . . . .	23
12	Gammes étalon obtenues lors des deux journée de en laboratoire. . . . .	26
13	Gammes étalon du phosphate . . . . .	32
14	Gammes étalon du phosphore total . . . . .	33
15	La droite d'étalonnage pour le dosage de l'ammonium. . . . .	36
16	Graphique des concentrations en Aluminium en fonction de la profondeur aux stations K et K2. . . . .	41
17	Profil de la concentration en nitrates sur les différentes stations . . . . .	45
18	Profil de la concentration en azote particulaire sur les différentes stations	47
19	Profil de la concentration en azote total sur les différentes stations . . . .	50
20	Profils des concentrations en phosphate ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) pour les stations K, K2, D6, D5 et E. N'ayant pu mesurer que trois valeurs au-dessus de la limite de détection pour les stations D (échantillonnée le 3/22/2017) et I, les graphiques correspondant à ces stations n'ont pas été réalisés. . . . .	56
21	Profils des concentrations en phosphore total ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) pour les stations K, K2, D6, D5, I et D (échantillonnée le 3/26/2017). N'ayant pu obtenir que trois points suite à des moyennes effectuées sur les réplicats des stations D (échantillonnée le 3/22/2017) et E, les graphiques correspondant à ces stations n'ont pas été réalisés. Concernant la station K, la concentration en phosphore total déterminée à 2 mètres de profondeur n'a pas été prise en compte pour le tracé du graphique de cette station, en raison d'une trop forte incertitude sur la qualité de la mesure. . . . .	57
22	La répartition de la concentration de l'ammonium dans les eaux de surface aux alentours de l'émissaire de Cortiou. . . . .	59

## Bibliographie

[http://www.brooke-ocean.com/mvp\\_main.html](http://www.brooke-ocean.com/mvp_main.html) (consulté le 01/04/2017)

Copin-Montégut, G. Chimie de l'eau de mer. (Institut océanographique, 1996).

<http://www.dt.insu.cnrs.fr/spip.php?article38> (consulté le 01/04/2017)

<http://www.flotteoceanographique.fr/La-flotte/Navires/Navires-cotiers/Tethys-II> (consulté le 01/04/2017)

Garcia, H. E. & Gordon, L. I. Oxygen solubility in seawater : Better fitting equations. Limnology and oceanography 37, 1307-1312 (1992).

Millot, C. Circulation in the western Mediterranean Sea. Journal of Marine Systems 20, 423-442 (1999).

Murphy, J. & Riley, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica chimica acta 27, 31-36 (1962).

Pujo-Pay, M. & Raimbault, P. Improvement of the wet-oxidation procedure for simultaneous determination of particulate organic nitrogen and phosphorus collected on filters. Marine Ecology-Progress Series 105, 203-203 (1994).

Raimbault, P. & Slawyk, G. A semiautomatic, wet-oxidation method for the determination of particulate organic nitrogen collected on filters. Limnology and Oceanography 36, 405-408 (1991).

<http://www.seabird.com/> (consulté le 01/04/2017)

Wagener, T. & Moutin, T. & Lagadec, V. Fascicule de Travaux Pratiques de chimie océanographique, (2016-2017)

<http://wetlabs.com/> (consulté le 01/04/2017)