

Chapitre III - IOPs dans l'eau marine

A) Absorption

Les composantes principales de l'eau marine sont en général :

- les molécules d'eau
- le phytoplancton
- la matière organique dissoute (MOD)
- les détritiques
- les sédiments

Dans l'hypothèse de linéarité des phénomènes optiques, l'absorption peut être décomposée en la somme des absorptions de ces différentes composantes :

$$a = a_w + a_{\text{phi}} + a_{\text{MOD}} + a_{\text{det}} + a_{\text{sed}}$$

Les sédiments sont considérés comme des particules minérales en suspension, particules non organiques dont on considérera que l'absorption est négligeable.

On trouve aussi une autre classification actuellement :

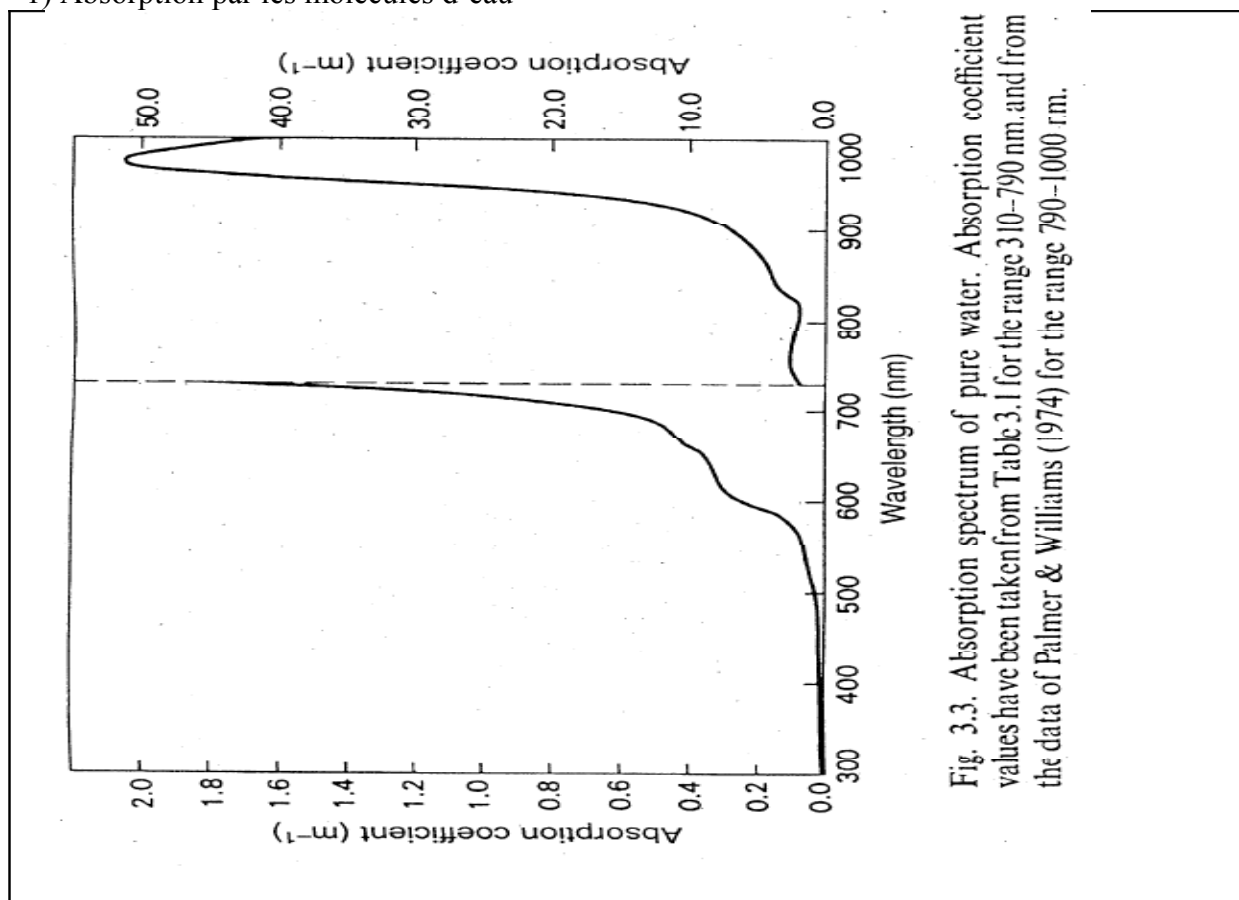
$$a = a_w + a_p + a_{ds}$$

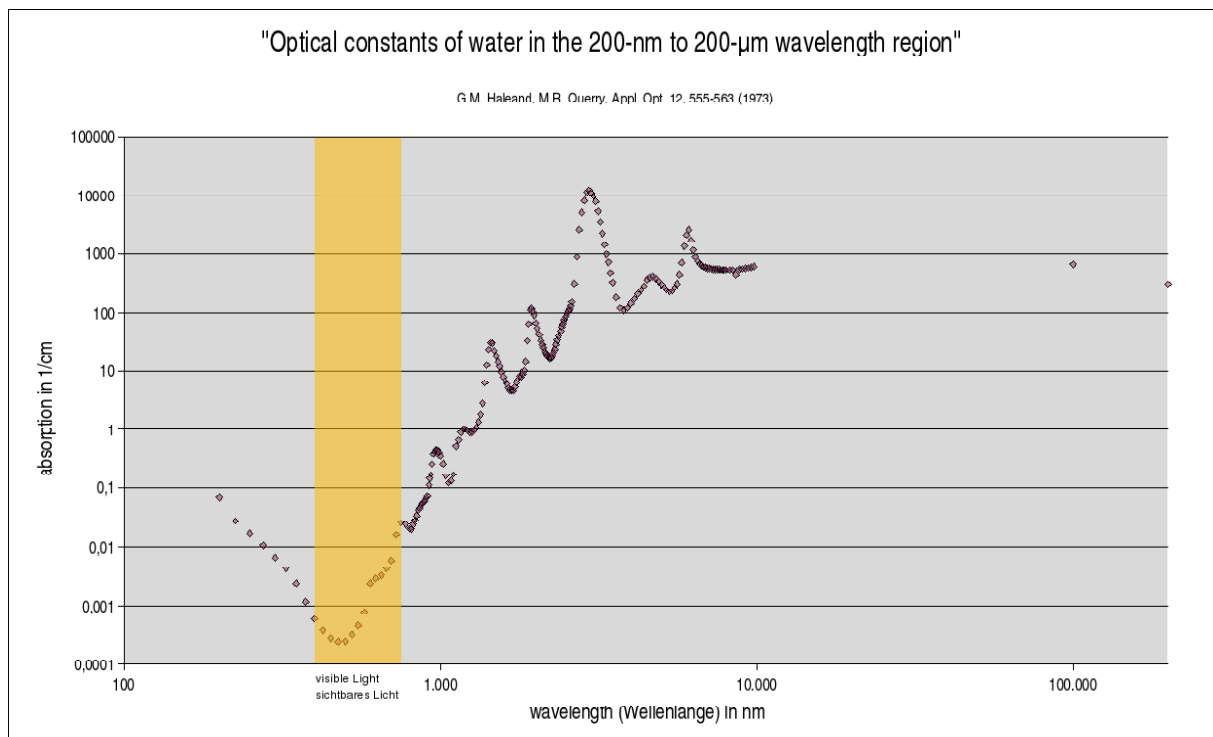
$$a = a_w + a_{\text{phi}} + a_{\text{nap}} + a_{ds}$$

P = particules; cette catégorie peut se diviser en phi (particules algales) + NAP (Non Algal Particles)

ds = dissoutes

1) Absorption par les molécules d'eau





Coefficient d'absorption de l'eau en cm^{-1} . (G.M. Haleand, M.R. Query, Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region, Appl. Opt. 12, 555-563, 1973).

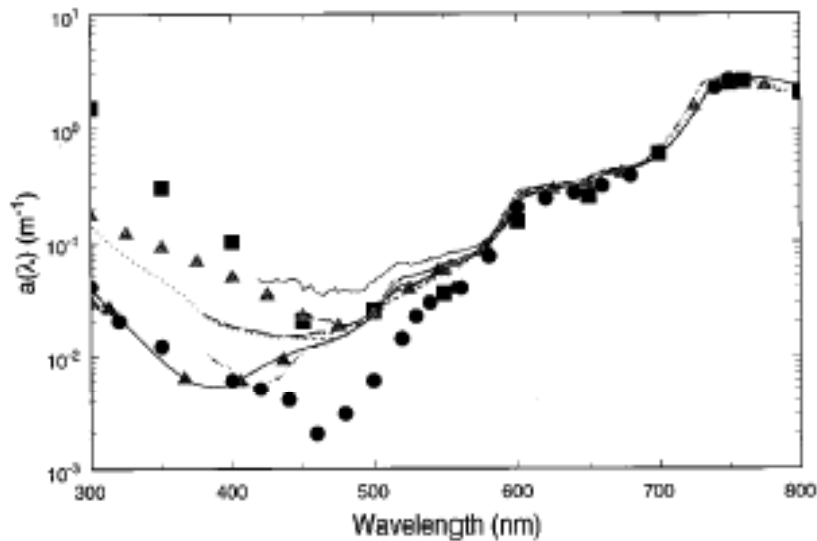


Fig. 1. Absorption coefficient of pure water as measured or compiled by several investigators.^{1,2,11,18,19,21,26-33} The discrepancy in the estimated absorption coefficients is largest at short wavelengths where absorption by organic contaminants is significant. At wavelengths longer than 550 nm the standard deviation of the estimates is between 5 and 10% of the mean value.

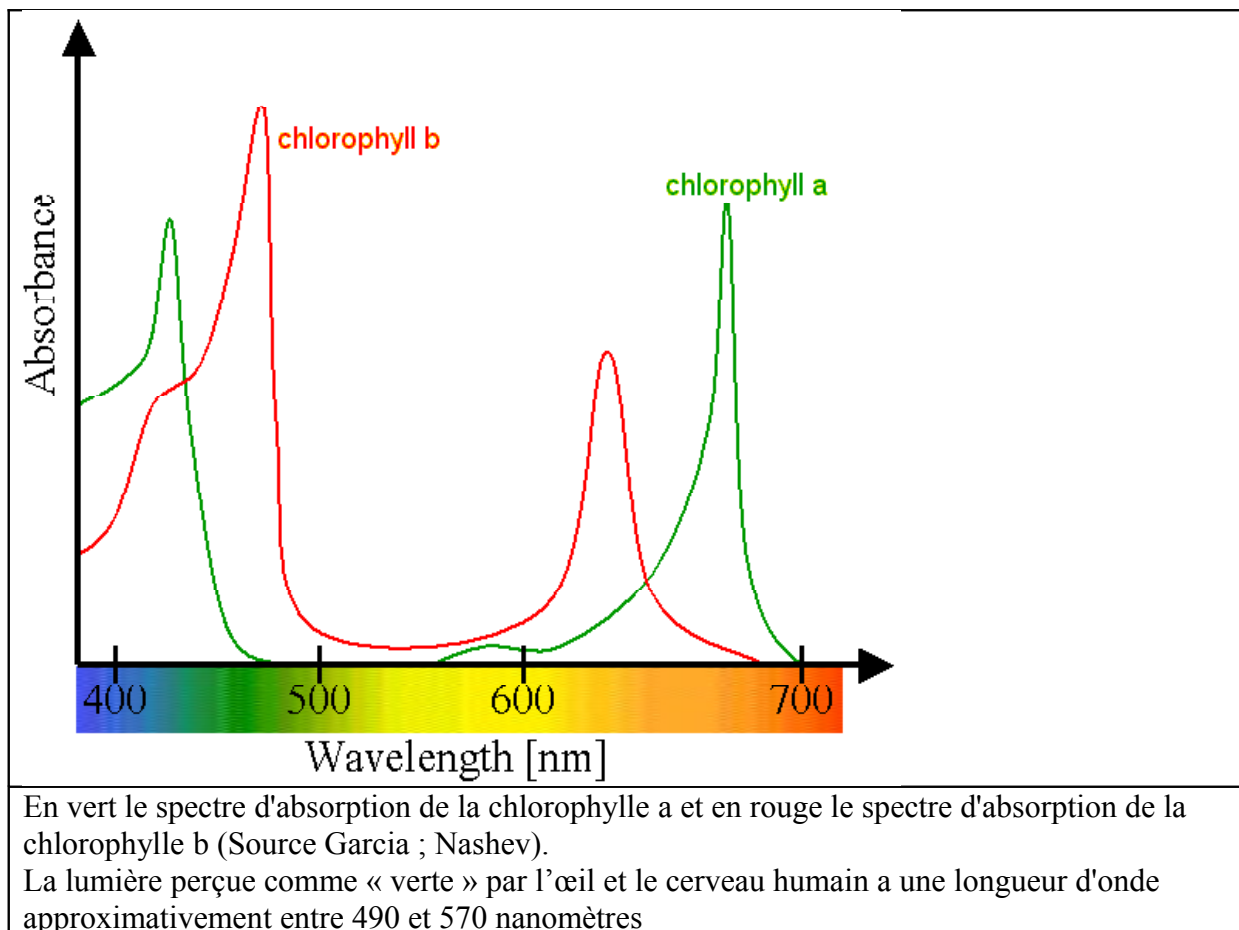
Les valeurs généralement utilisées à l'heure actuelle sont les valeurs obtenues par Pope and Fry en 1997.

2) Absorption par les pigments

A) Chlorophylle

La chlorophylle (mot composé en 1817 à partir des racines grecques chloros=vert et phyllon=feuille) est le principal pigment assimilateur des végétaux supérieurs.

Isolé en 1817 par Joseph Bienaimé Caventou, ce pigment, situé dans les chloroplastes des cellules végétales, intervient dans la photosynthèse pour intercepter l'énergie lumineuse, première étape dans la conversion de cette énergie en énergie chimique. Son spectre d'absorption du rayonnement lumineux est responsable de la couleur verte des végétaux ; la longueur d'onde la moins absorbée étant le vert, c'est donc cette couleur qui est perçue dans la lumière réfléchie vers l'œil par la feuille.



Il existe plusieurs formes de chlorophylle différenciables selon leur structure chimique :

* la « chlorophylle a » (symbole : « chl a ») est le pigment photosynthétique le plus commun du règne végétal ; il est présent chez tous les végétaux aquatiques et terrestres (≈ 2 g/kg de feuilles fraîches). La mesure de sa concentration dans l'eau est utilisée comme indicateur de la quantité de plancton végétal (phytoplancton, base principale du réseau

trophique aquatiques). Les taux de l'eau en chlorophylle sont donnés en $\mu\text{g chl a/L}$;

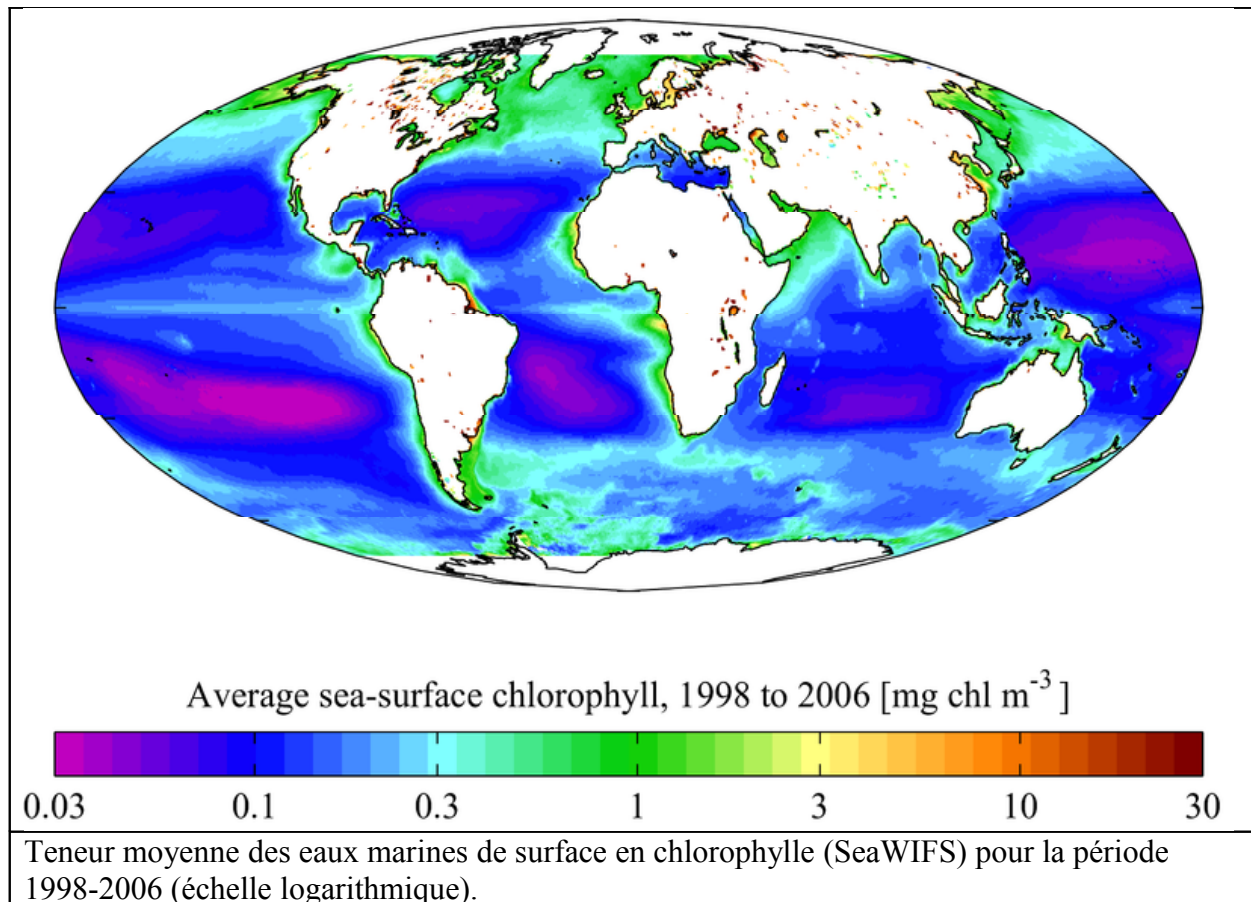
- * la « chlorophylle b » se trouve chez les Cormophytes (végétaux supérieurs) et les Chlorophycées (algues vertes) à des teneurs moindres ($\approx 0.75 \text{ g/kg MF}$) ;

- * Deux autres variantes, moins communes existent :

- * les chlorophylles c (C1, C2) chez les phaeophyceae (dites algues brunes) ;

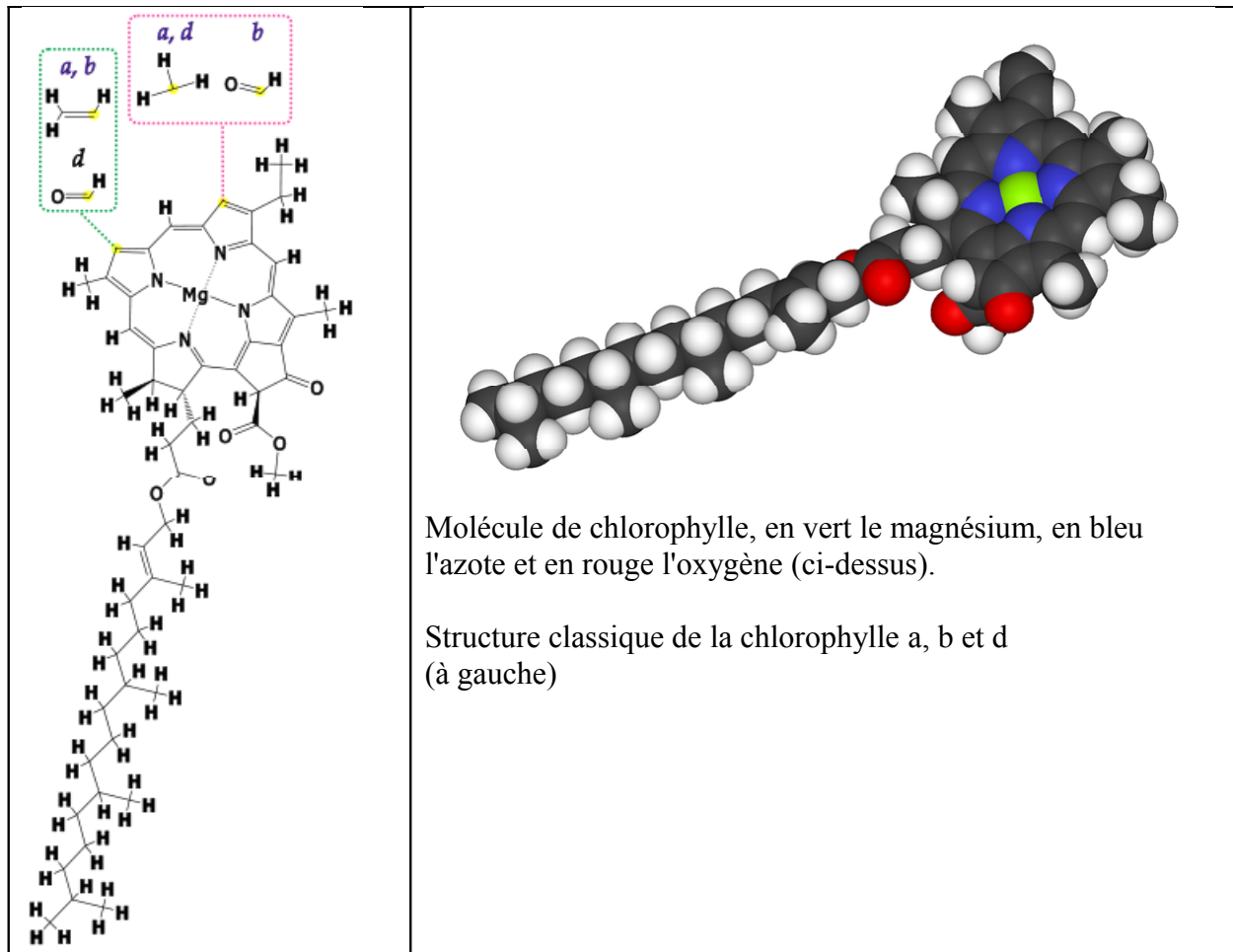
- * la chlorophylle d chez certaines Cyanobactéries (parfois dites algues bleues).

La chlorophylle est également fortement réfléchissante dans le proche infrarouge (700 nm), les clichés aériens ou satellitaires en « fausses couleurs » (IR + vert + bleu) permettent aux spécialistes de reconnaître les essences par analyse radiométrique.



Structure chimique

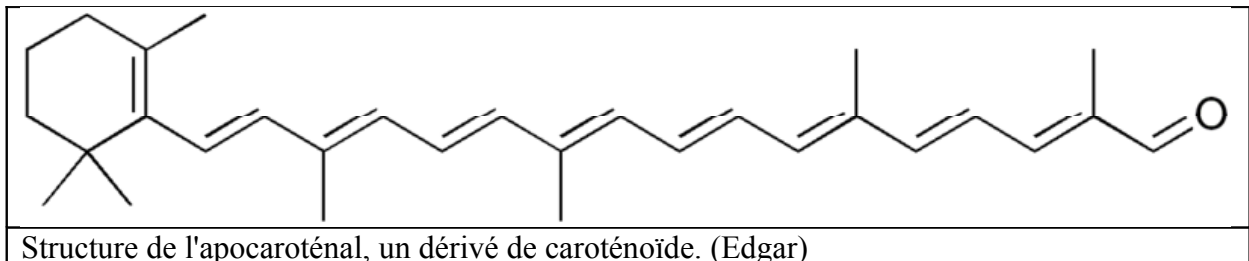
La chlorophylle est un chlorine (quatre noyaux pyrroles en cercle), chélatant un atome de magnésium au centre, ainsi qu'un alcool à longue chaîne, le phytol (sauf pour les chlorophylle c). Elle présente une structure quasi-identique à l'hème (présente dans les globules rouges sanguins). C'est la présence, dans sa structure, de nombreuses doubles liaisons conjuguées qui permet une interaction avec le rayonnement lumineux et son absorption. Les chaînes latérales de chlorine sont variables et ceci entraîne une modification du spectre d'absorption entre les différentes familles de chlorophylles.



B) Caroténoïdes

On regroupe sous le terme de caroténoïde les carotènes et les xanthophylles.

Les caroténoïdes sont des pigments plutôt orange et jaunes répandus chez de très nombreux organismes vivants. Liposolubles, ils sont en général facilement assimilables par les organismes. Ils sont synthétisés par toutes les algues, toutes les plantes vertes et par de nombreux champignons et bactéries (dont les cyanobactéries). Ils sont absorbés par les animaux dans leur nourriture.

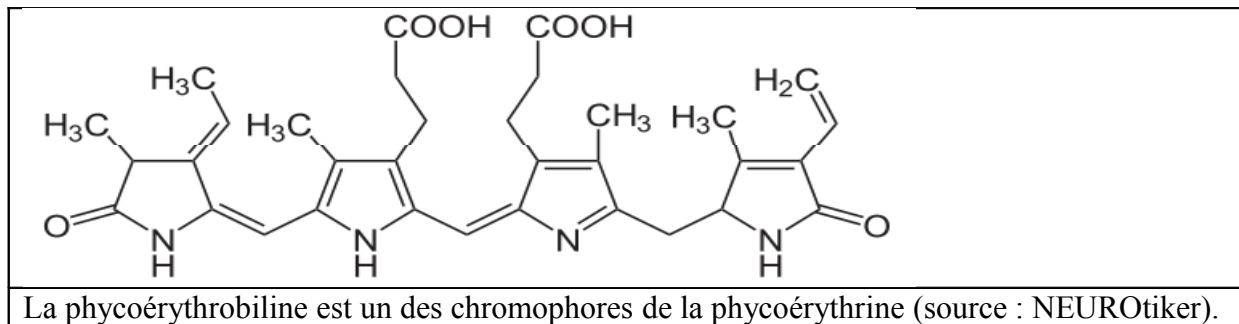


C) Phycobiliprotéines

Les phycobiliprotéines sont des pigments hydrosolubles de la photosynthèse. Il existe quatre types de phycobiliprotéines :

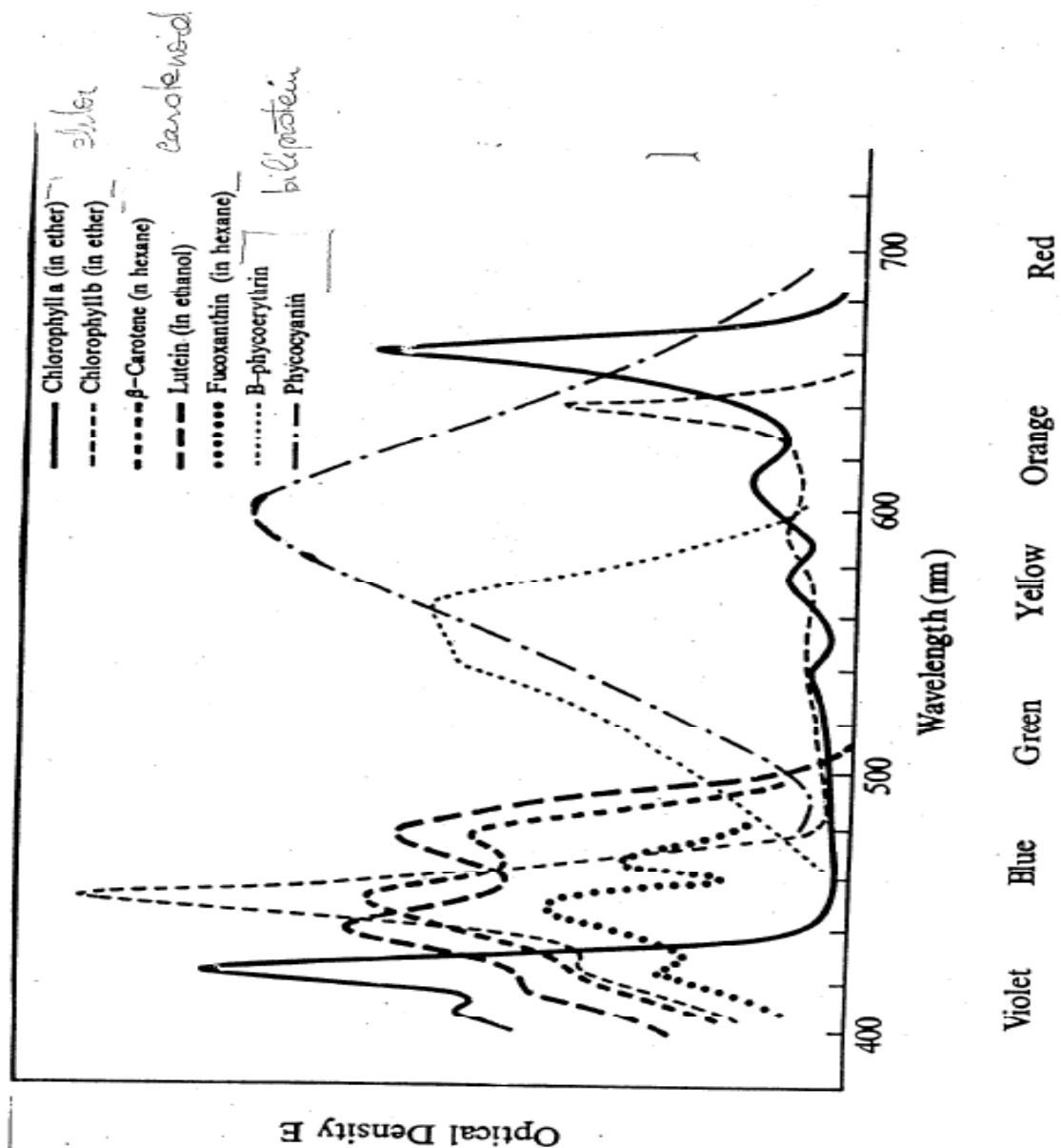
* l'allophycocyanine ;

- * la phycocyanine ;
- * la phycoérythrine ;
- * la phycoérythrocyanine.



Note :

Dans tous ces pigments, il faut observer la présence de liaisons conjuguées doubles ou triples, qui permettent l'absorption des photons.



Spectres d'absorption des principaux pigments

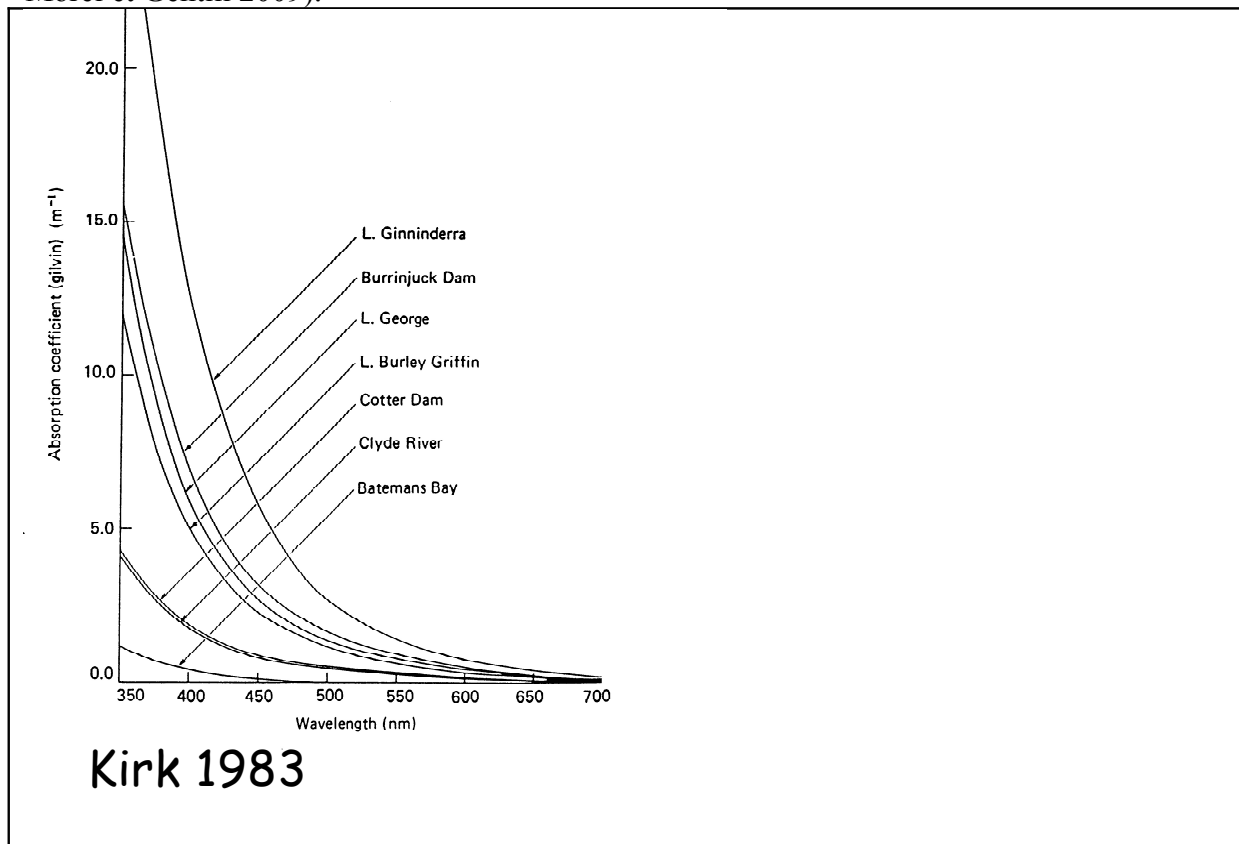
3) MOD Matières organiques dissoutes

L'absorption de la matière organique dissoute est modélisée de la même façon que pour les particules non-algales, selon un modèle exponentiel décroissant:

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda) = a_{\text{CDM}}(\lambda_0) \exp(-S (\lambda - \lambda_0))$$

ou λ_0 est une longueur d'onde de référence (habituellement 440 nm) et S est la pente du modèle. Les valeurs habituelles de S sont aux alentours de $0.014 \pm 0.0032 \text{ nm}^{-1}$ (Bricaud *et al.* 1981) et 0.016 m^{-1} (Morel *et al.* 2007b).

Les valeurs varient entre 10^{-3} à 10^{-1} m^{-1} , ce qui est équivalent à la variabilité de l'absorption par le phytoplancton. Une incertitude importante existe sur la variabilité de l'absorption du CDOM. Cela peut affecter de façon importante les algorithmes bio-optiques, en particuliers l'estimation de la concentration en Chl depuis les mesures satellitaires (Siegel *et al.* 2005; Morel et Gentili 2009).



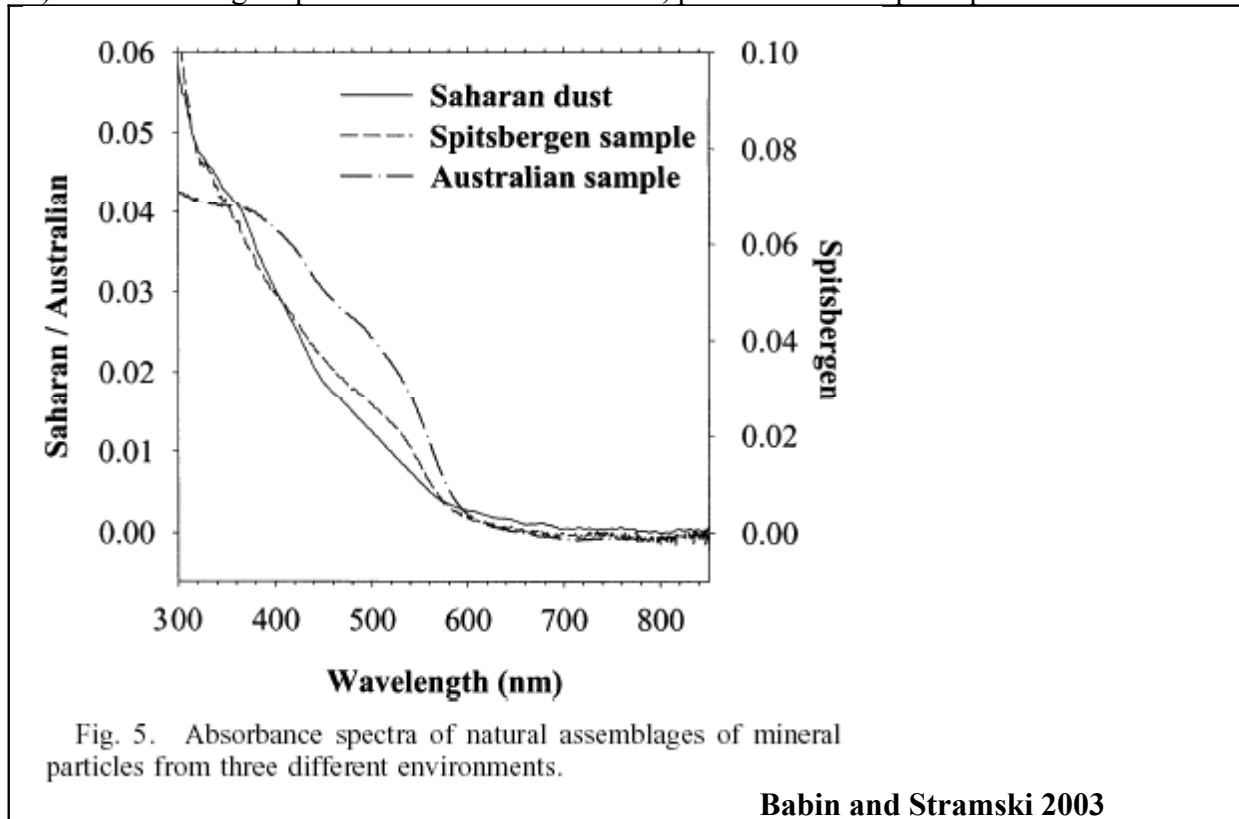
1) Particules non algales (se rapprochant du vieux terme, détritus)

Par le terme “particules non-algales”, on désigne les particules peu pigmentées et non pigmentées, dérivées du phytoplancton et de divers hétérotrophes et bactéries (Bricaud et Stramski 1990). Les particules non-algales contribuent également à l'absorption, avec une gamme de variation entre 10^{-3} à 10^{-1} m^{-1} . On modélise NAP également par une fonction exponentielle décroissante (Yentsch 1962 ; Kirk 1980 ; Roesler *et al.* 1989 ; Bricaud et Stramski 1990 ; Bricaud *et al.* 1998):

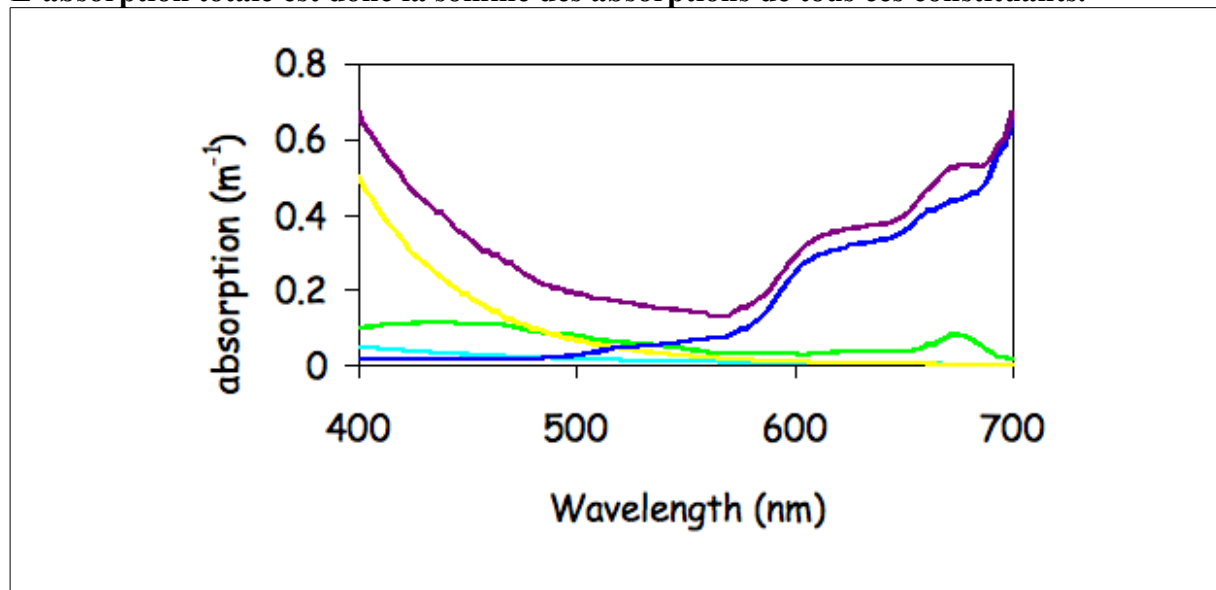
$$a_{\text{NAP}}(\lambda) = a_{\text{NAP}}(\lambda_0) \exp(-S (\lambda - \lambda_0))$$

ou λ_0 est une longueur d'onde de référence (habituellement 440 nm) et S est la pente de la dépendance spectrale. La valeur moyenne de la pente est généralement 0.011 nm^{-1} (Roesler *et al.* 1989 ; Bricaud *et al.*, 1998).

5) Matières inorganiques – minérales – sédiments, poussières atmosphériques



L'absorption totale est donc la somme des absorptions de tous ces constituants.



bleu marine : eau ; vert : phyto ; jaune : NAP ; bleu clair: mineral; violet : total
(courtesy: C. Roesler)

Pour des eaux oligotrophes, différentes formules permettent de calculer l'absorption totale à partir de la concentration en chlorophylle. Le modèle de Morel (1991) reprend une formule initiale de Prieur et Sathyendranath (1981) mais en simplifiant les notations.

$$a(\lambda) = [a_w(\lambda) + 0.06 a_c^{*'}(\lambda) C^{0.65}] [1 + 0.2 \exp(-0.014(\lambda - 440))]. \quad (3.27)$$

Here $a_w(\lambda)$ is the absorption coefficient of pure water and $a_c^{*'}(\lambda)$ is a nondimensional, statistically derived chlorophyll-specific absorption coefficient; $a_w(\lambda)$ and $a_c^{*'}(\lambda)$ values are given in Table 3.7 [these $a_w(\lambda)$ values are slightly different than those of Table 3.5]. When C is expressed in mg m^{-3} and λ is in nm, the resulting $a(\lambda)$ is in m^{-1} . Figure 3.10 shows $a(\lambda)$ as predicted by Eq. (3.27) for various chlorophyll concentrations. The predicted $a(\lambda)$ values are qualitatively similar to the measured $a(\lambda)$ of Fig. 3.9(a), although the magnitudes sometimes differ, especially for the higher chlorophyll concentrations.

Table 3.7. Absorption by pure sea water, a_w , and the nondimensional chlorophyll-specific absorption coefficient, $a_c^{*'}$, for use in Eq. (3.27).^a

λ (nm)	a_w (m^{-1})	$a_c^{*'}$	λ (nm)	a_w (m^{-1})	$a_c^{*'}$	λ (nm)	a_w (m^{-1})	$a_c^{*'}$
400	0.018	0.687	500	0.026	0.668	600	0.245	0.236
410	0.017	0.828	510	0.036	0.618	610	0.290	0.252
420	0.016	0.913	520	0.048	0.528	620	0.310	0.276
430	0.015	0.973	530	0.051	0.474	630	0.320	0.317
440	0.015	1.000	540	0.056	0.416	640	0.330	0.334
450	0.015	0.944	550	0.064	0.357	650	0.350	0.356
460	0.016	0.917	560	0.071	0.294	660	0.410	0.441
470	0.016	0.870	570	0.080	0.276	670	0.430	0.595
480	0.018	0.798	580	0.108	0.291	680	0.450	0.502
490	0.020	0.750	590	0.157	0.282	690	0.500	0.329
						700	0.650	0.215

^a Condensed with permission from Prieur and Sathyendranath (1981), who give values every 5 nm.

Voici les résultats obtenus pour différentes valeurs de chlorophylle.

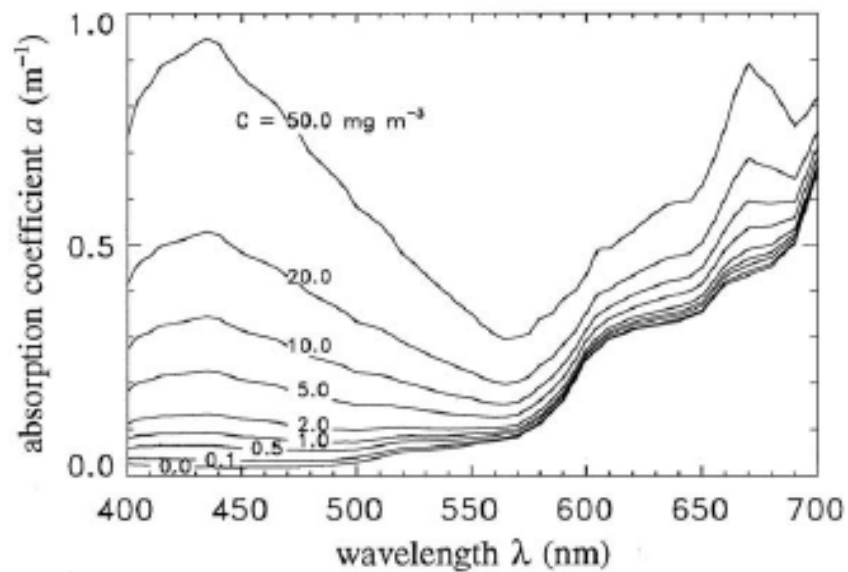


Fig. 3.10. Total spectral absorption coefficient $a(\lambda)$ for selected chlorophyll concentrations C , as predicted by Eq. (3.27).

B) Diffusion

La diffusion consiste en l'excitation d'une molécule et de la réémission de l'énergie électromagnétique dans différentes directions.

Elle dépend de la taille de la particule, de son absorption, de son index de réfraction, de l'angle d'incidence de la lumière.

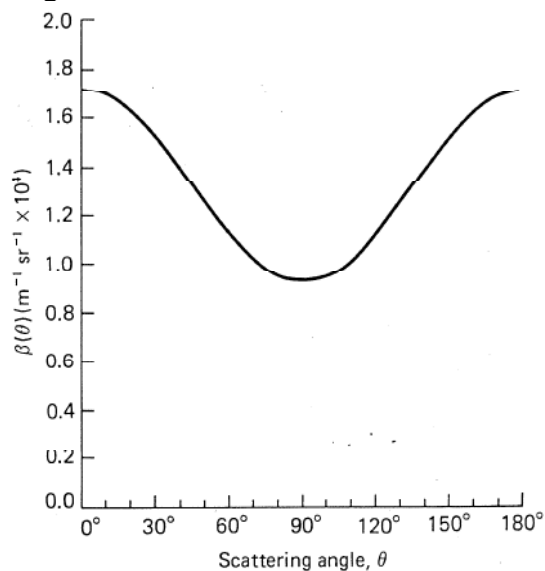
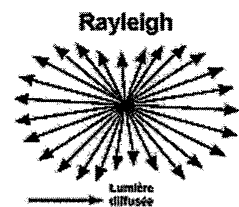


Fig. 4.8. Volume scattering function of pure water for light of wav 550 nm. The values are calculated on the basis of density fluct scattering, assuming that $\beta(90^\circ) = 0.93 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ and $\beta(\theta) = \beta(90^\circ)(1 + 0.835 \cos^2 \theta)$ (following Morel, 1974).

La diffusion de l'eau pure (Morel, 1974) est très proche de la diffusion de Rayleigh en forme.



$$\beta_w(\psi; \lambda) = \beta_w(90^\circ; \lambda_o) \left(\frac{\lambda_o}{\lambda} \right)^{4.32} (1 + 0.835 \cos^2 \psi) \quad (\text{m}^{-1} \text{ sr}^{-1}). \quad (3.28)$$

This equation is reminiscent of the form

$$\beta_{\text{Ray}}(\psi; \lambda) = \beta_{\text{Ray}}(90^\circ; \lambda_o) \left(\frac{\lambda_o}{\lambda} \right)^4 (1 + \cos^2 \psi) \quad (\text{m}^{-1} \text{ sr}^{-1}), \quad (3.29)$$

which is commonly called Rayleigh scattering. The wavelength dependence of $\lambda^{-4.32}$ (rather than λ^{-4}) results from the wavelength dependence of the index of refraction. The 0.835 factor (rather than 1) is attributable to the anisotropy of the water molecules.

The phase function corresponding to Eq. (3.28) is

$$\tilde{\beta}_w(\psi) = 0.06225 (1 + 0.835 \cos^2 \psi) \quad (\text{sr}^{-1}), \quad (3.30)$$

and the total scattering coefficient $b_w(\lambda)$ is given by

$$b_w(\lambda) = 16.06 \left(\frac{\lambda_o}{\lambda} \right)^{4.32} \beta_w(90^\circ; \lambda_o) \quad (\text{m}^{-1}). \quad (3.31)$$

Table 3.8 gives values of $\beta_w(90^\circ; \lambda)$ and $b_w(\lambda)$ for selected wavelengths, for both pure water and pure sea water ($S = 35\text{--}39\%$). Note that the pure sea water values are about 30% greater than the pure water values,

Table 3.8. The volume scattering function at $\psi = 90^\circ$, $\beta(90^\circ; \lambda)$, and the scattering coefficient $b(\lambda)$ for pure water and for pure sea water ($S = 35$ - 39%). All numbers in the body of the table are times 10^{-4} , as shown in the first row.^a

λ (nm)	pure water		pure sea water	
	$\beta_w(90^\circ)$ ($\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$)	b_w^b (m^{-1})	$\beta_{sw}(90^\circ)$ ($\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$)	b_{sw}^b (m^{-1})
350	6.47×10^{-4}	103.5×10^{-4}	8.41×10^{-4}	134.5×10^{-4}
375	4.80	76.8	6.24	99.8
400	3.63	58.1	4.72	75.5
425	2.80	44.7	3.63	58.1
450	2.18	34.9	2.84	45.4
475	1.73	27.6	2.25	35.9
500	1.38	22.2	1.80	28.8
525	1.12	17.9	1.46	23.3
550	0.93	14.9	1.21	19.3
575	0.78	12.5	1.01	16.2
600	0.68	10.9	0.88	14.1

^a Reproduced from Morel (1974), with permission.

^b Computed from $b(\lambda) = 16.0 \beta(90^\circ; \lambda)$.

La diffusion de l'eau de mer a elle une forme qui peut varier énormément suivant le contenu de l'eau. Petzold (1972) a été le premier à effectuer des mesures. Il a fallu après attendre une vingtaine d'années pour que d'autres relèvent le défi technique de construire des instruments pour mesurer la diffusion.

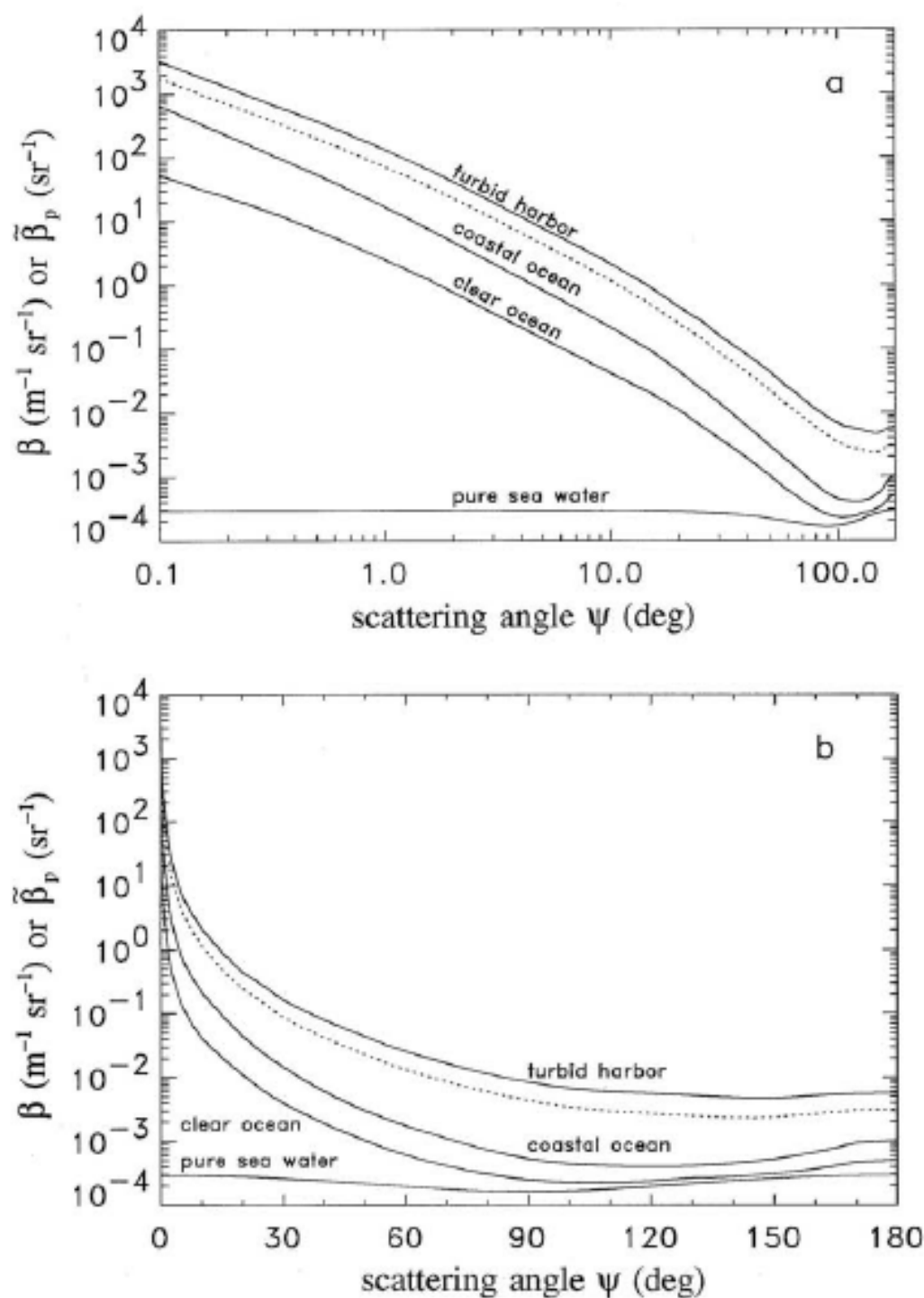
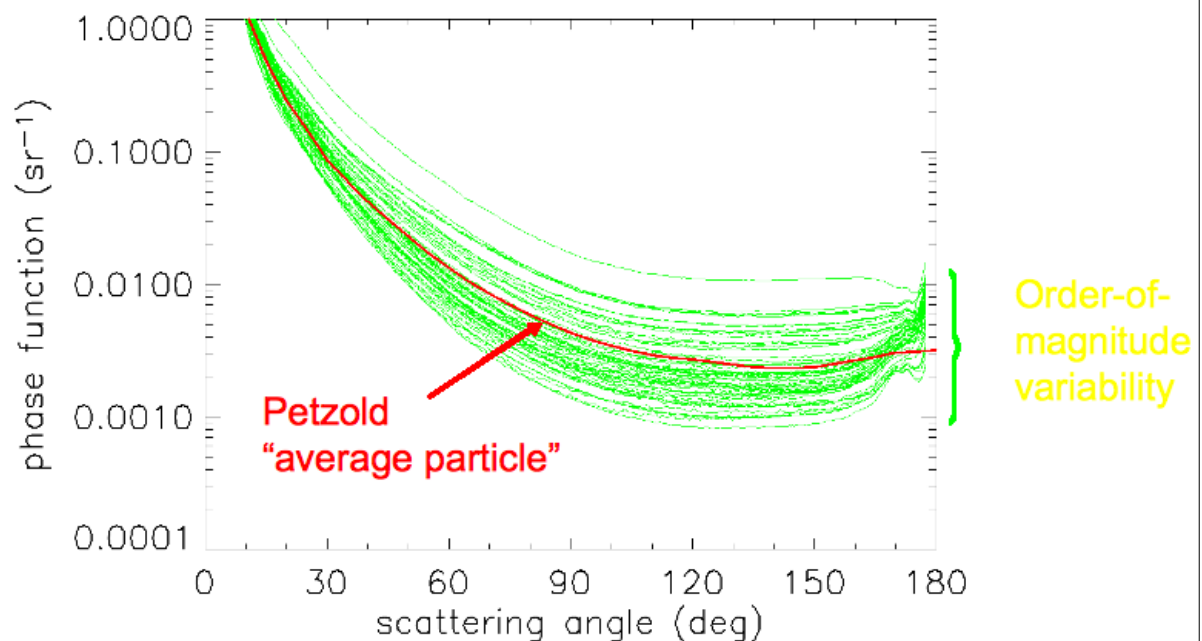


Fig. 3.13. Measured volume scattering functions β (solid lines) from three different natural waters, and the computed volume scattering function for pure sea water, all at $\lambda = 514 \text{ nm}$. The dotted line is the particle phase function $\tilde{\beta}_p$ of Table 3.10. [redrawn from Petzold (1972)]

62 fonctions de phase mesurées dans les eaux côtières de New Jersey (Boss and Lewis)
 La fonction de phase de Petzold est bonne en moyenne mais peut être très fautive dans certains cas particuliers.



Il est pratique d'avoir une formule analytique qui se rapproche de cette forme. C'est le cas de la formule de Henyey-Greenstein (1941):

$$\tilde{\beta}_{\text{HG}}(g; \psi) \equiv \frac{1}{4\pi} \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \psi)^{3/2}}. \quad (3.34)$$

Here g is a parameter that can be adjusted to control the relative amounts of forward and backward scattering in $\tilde{\beta}_{\text{HG}}$. Note that $\tilde{\beta}_{\text{HG}}$ satisfies the normalization condition (3.8) for any g .

The physical interpretation of g comes from noting that

$$2\pi \int_{-1}^1 \tilde{\beta}_{\text{HG}}(g; \psi) \cos \psi \, d\cos \psi = g. \quad (3.35)$$

Dont la forme est montrée à la page suivante

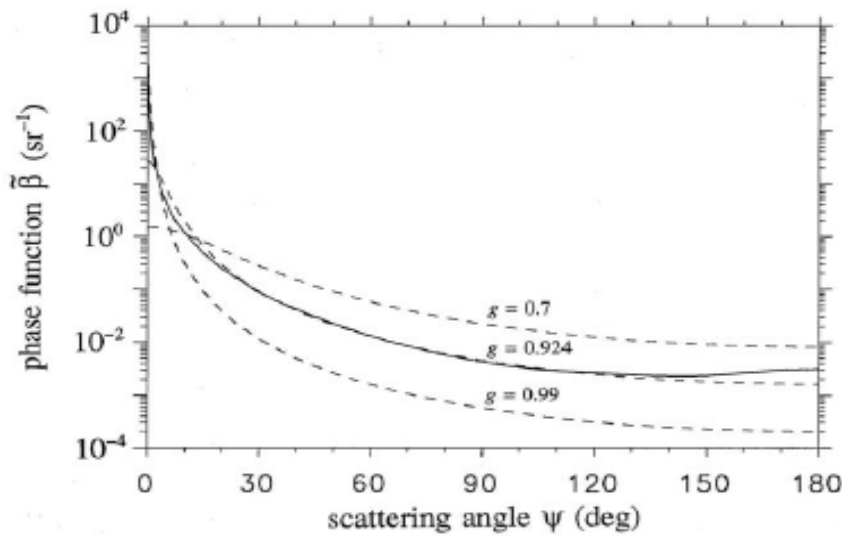
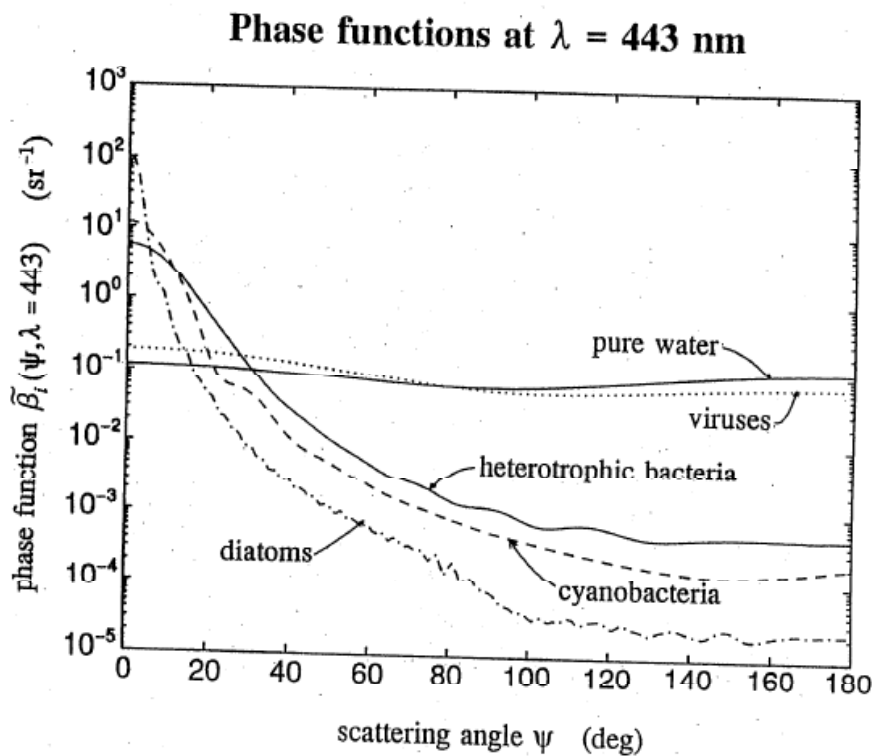


Fig. 3.15 Comparison of the particle phase function $\tilde{\beta}_p$ from Fig. 3.13(b) (solid line) with $\tilde{\beta}_{HG}$ of Eq. (3.34) for three values of g (dashed lines).
à la longueur d'onde 514 nm

Remarquez que ces graphes sont effectués pour une longueur d'onde donnée. Il faut avoir ces mesures à toutes les longueurs d'onde du visible pour pouvoir faire de l'océanographie optique. La variabilité en fonction des types de particules est soulignée pour quelques exemples biologiques ci-dessous.



Du coup un modèle de diffusion a été proposé divisant les particules en petites et grosses particules (Kopelevitch, 1983; reformulé en 1991 par Haltrin et Kattawar).

$$b(\lambda) = b_w(\lambda) + b_{ps}^o(\lambda)P_s + b_{pl}^o(\lambda)P_l. \quad (3.43)$$

Here $b_w(\lambda)$ is given by

$$b_w(\lambda) = 5.826 \times 10^{-3} \left(\frac{400}{\lambda} \right)^{4.322}, \quad (3.44)$$

which is essentially the same as Eq. (3.31) and the data in Table 3.8. The terms $b_{ps}^o(\lambda)$ and $b_{pl}^o(\lambda)$ are the specific scattering coefficients for small and large particles, respectively, and are given by

$$b_{ps}^o(\lambda) = 1.1513 \left(\frac{400}{\lambda} \right)^{1.7} \quad (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$$

$$b_{pl}^o(\lambda) = 0.3411 \left(\frac{400}{\lambda} \right)^{0.3} \quad (\text{m}^2 \text{g}^{-1}).$$

P_s and P_l are the concentrations in g m^{-3} of small and large particles, respectively. These quantities are parameterized in terms of the chlorophyll concentration C , as shown in Table 3.14. This work also presents a model for

Table 3.14. Parameterization of the concentrations of small (P_s) and large (P_l) particles in terms of the chlorophyll concentration C , for use in Eqs. (3.43) and (3.45).^a

C (mg m^{-3})	P_s (g m^{-3})	P_l (g m^{-3})
0.00	0.000	0.000
0.03	0.001	0.035
0.05	0.002	0.051
0.12	0.004	0.098
0.30	0.009	0.194
0.60	0.016	0.325
1.00	0.024	0.476
3.00	0.062	1.078

^a Reproduced from Haltrin and Kattawar (1991), with permission.

Quelques modèles simples ont sinon été proposés pour obtenir une valeur de la diffusion à partir, par exemple, de la concentration en chlorophylle.

$b(\lambda)$. A commonly employed bio-optical model for $b(\lambda)$ is that of Gordon and Morel (1983):

$$b(\lambda) = \left(\frac{550}{\lambda} \right) 0.30 C^{0.62} \quad (\text{m}^{-1}). \quad (3.40)$$

Here λ is in nm, and C is the chlorophyll concentration in mg m^{-3} . This model includes the contribution of pure water to the total scattering; this contribution is negligible except at very low chlorophyll values. Morel (1991b) adds a pure-water term, $b_w(\lambda)$, to the right-hand side of Eq. (3.40), so that the model gives the correct value at $C = 0$. We shall use this model in Section 11.8.

A related bio-optical model for the total backscatter coefficient $b_b(\lambda)$ is found in Morel (1988; see also Stramski and Kiefer, 1991):

$$b_b(\lambda) = \frac{1}{2} b_w(\lambda) + \left[0.002 + 0.02 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \log C \right) \left(\frac{550}{\lambda} \right) \right] [0.30 C^{0.62} - b_w(550)]. \quad (3.41)$$

Il est important de souligner que les mesures d'absorption et de diffusion peuvent ne pas être corrélées. Elles doivent toutes les deux être mesurées, ou modélisées. Évidemment, l'approche a aussi été faite de modéliser la somme de l'absorption et de la diffusion, soit de l'atténuation.

Voss (1992) has developed an empirical model for $c(\lambda)$ given a measurement of c at $\lambda = 490$ nm:

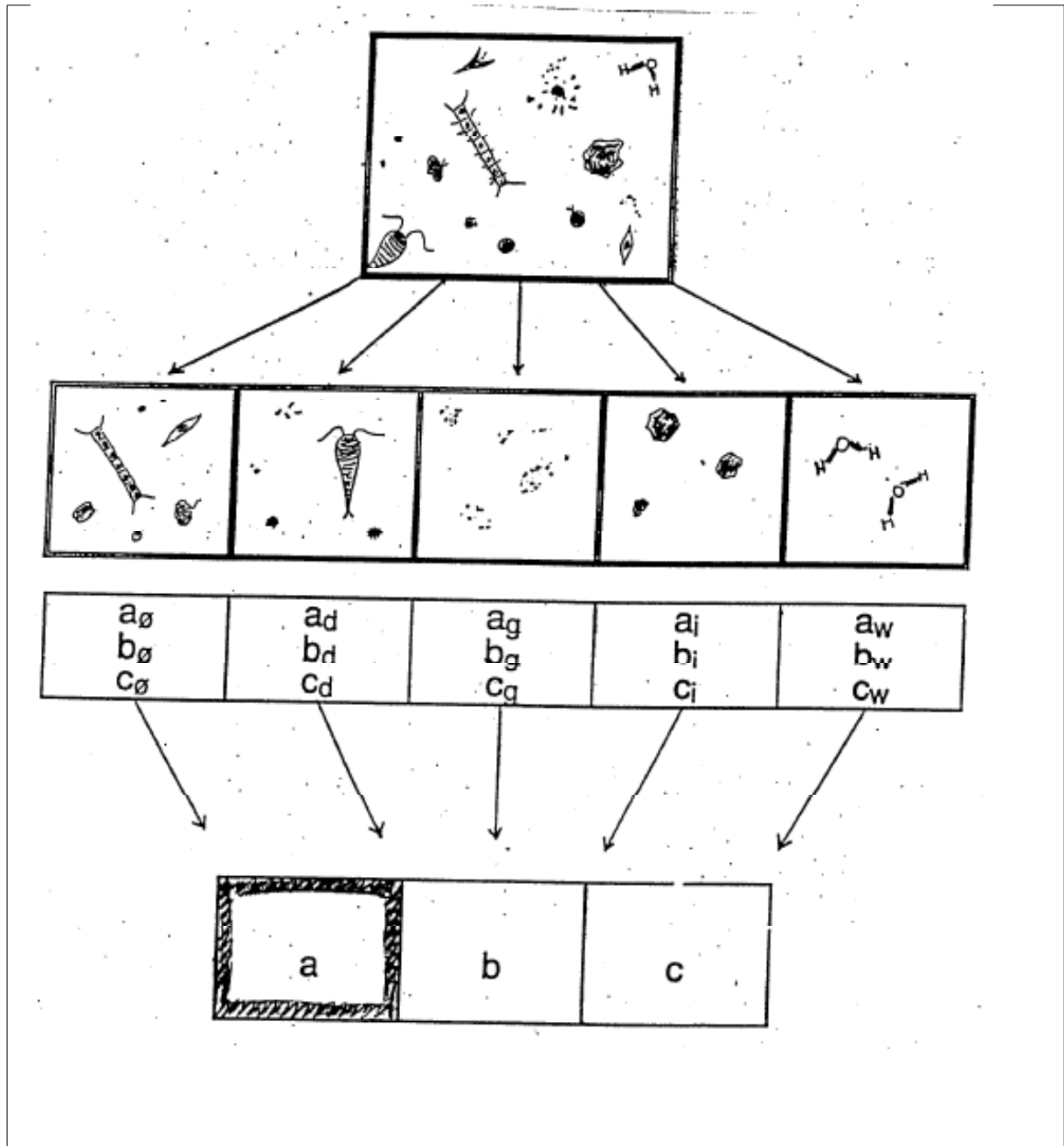
$$c(\lambda) = c_w(\lambda) + [c(490) - c_w(490)][1.563 - 1.149 \times 10^{-3} \lambda], \quad (3.47)$$

where λ is in nm and c is in m^{-1} . The attenuation coefficient for pure sea water, $c_w = a_w + b_w$, is given by the Smith-Baker data of Table 3.5. This model was statistically derived from data of global extent. Testing of the model with independent data usually gave errors of less than 5%, although occasional errors of ~20% were found.

Voss also determined a least-squares fit of $c(490)$ to the chlorophyll concentration. The result,

$$c(490) = c_w(490) + 0.39 C^{0.57}, \quad (3.48)$$

Il n'est pas trivial d'obtenir les termes d'absorption, diffusion, atténuation associés aux différents composants de l'eau. La démarche inverse qui consiste à retrouver les différents consti à partir des mesures globales de a , b et c ne l'est pas non plus. C'est ce qui s'appelle résoudre le problème avec une **démarche « inverse »**.

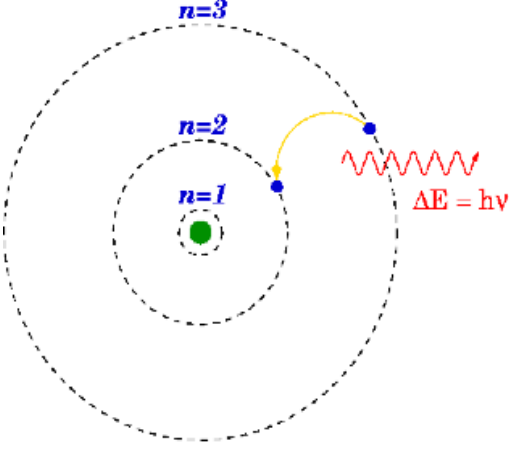


C) Vision énergétique des phénomènes

Absorption

Au niveau des photons (quanta de lumière), l'absorption représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule, par exemple un atome dont les électrons de valence effectuent une transition entre 2 niveaux d'énergie électronique. Le photon est alors détruit par l'opération, l'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en

énergie électronique.

	<p>L'absorption ne se fait que si l'énergie du photon est égal à la différence d'énergie entre le niveau d'un électron au repos et un de ses états excités (électronique, vibrationnel, rotationnel).</p>
---	---

Cette énergie absorbée peut par la suite être utilisée pour de la photosynthèse, être re-transformée en énergie électromagnétique par l'émission de photon(s), ou être transformée en agitation particulaire (augmentation de la vitesse de la particule) ce qui se traduit au niveau macroscopique par une augmentation de la température (l'énergie électromagnétique a été transformée en chaleur).

La photosynthèse utilise le niveau d'énergie le plus bas du spectre visible (équivalent d'un photon rouge) quelque soit le photon absorbé (le surplus d'énergie d'un photon bleu est utilisé autrement). C'est pour cela que le facteur PAR peut être utilisé pour dériver la radiation disponible pour la photosynthèse alors qu'il est en fait une mesure du nombre de photons disponibles.

Diffusion

Il existe deux sortes de diffusion:

- la diffusion élastique avec un $\Delta t = 10^{-20}$ s

ou le photon change de direction (sauf pour $\psi = 0^\circ$) mais ne change pas de longueur d'onde

- la diffusion inélastique avec un $\Delta t = 10^{-20}$ s

ou le photon change de longueur d'onde. En général, l'émission du nouveau photon se fait à une longueur d'onde plus grande.

- diffusion de Raman $\Delta t = 10^{-20}$ s (polarisé)

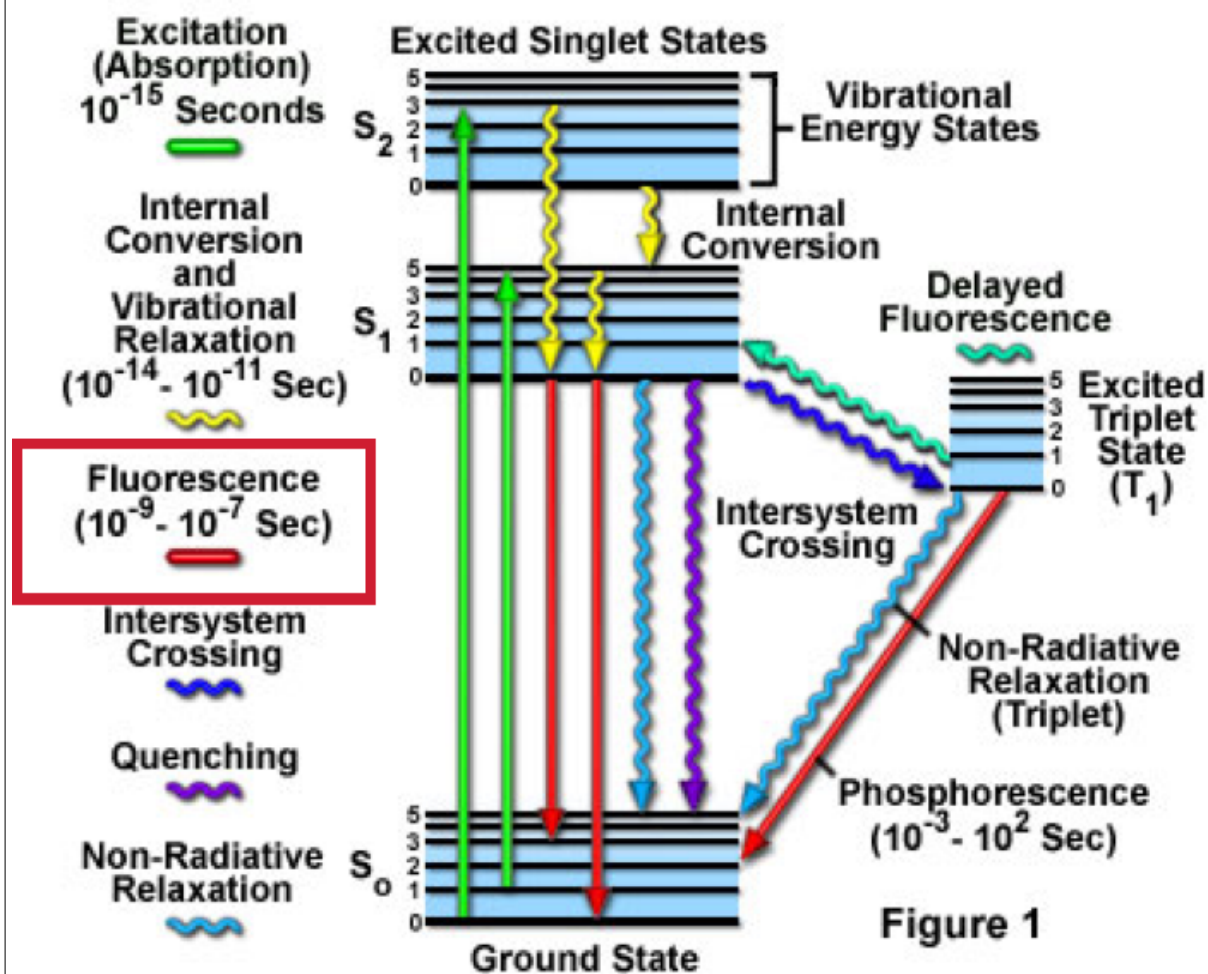
Elle est due aux molécules d'eau et peut renvoyer un photon de plus courte ou plus longue longueur d'onde.

- fluorescence $\Delta t = 10^{-11}$ s - 10^{-8} s (non polarisé)

Du point de vue de la physique, cet intervalle de temps est très long. On peut en fait considérer que la fluorescence est une absorption suivie d'une émission à une autre longueur d'onde.

La phosphorescence est une fluorescence encore plus retardée. L'intervalle de temps peut aller de 10^{-3} s à la journée.

Jablonski Energy Diagram



<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/jabintro/index.html>
<http://www.micro.magnet.fsu.edu/primer/java/fluorescence/exciteemit/index.html>

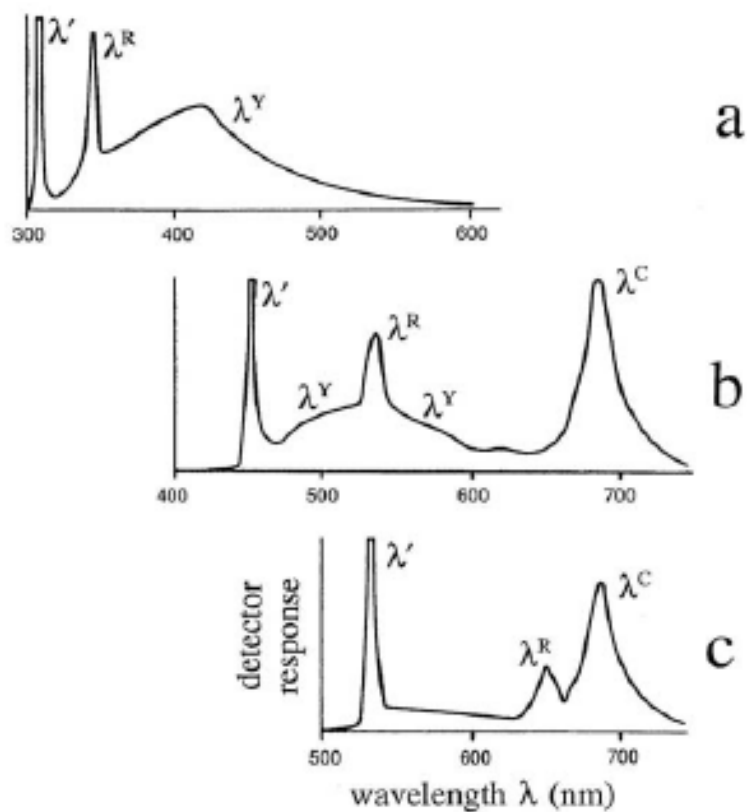


Fig. 5.9. Response of a water sample from the North Sea to excitation at three different wavelengths, λ' . The symbol λ^R identifies the Raman band, λ^Y fluorescence by yellow matter, and λ^C fluorescence by chlorophyll. [redrawn from Diebel-Langohr, *et al.* (1986), by permission]

Longueurs d'onde d'excitation notées λ' pour a) 308 nm, b) 450 nm et c) 533 nm.
 Les longueurs d'onde de la diffusion Raman sont respectivement:
 a) 344 nm, b) 533 nm; et c) 650 nm.

En 2008, trois scientifiques (Roger Tsien, UCSD, Martin Chalfie, Columbia Univ., Osama Shimomura, Japan) ont obtenu le Prix Nobel de chimie pour leur recherche sur le gène de la protéine responsable de la fluorescence verte. Ce gène leur avait été donné par Douglas Prasher de WHOI (à l'époque).