Université Pierre et Marie Curie

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT D'ILE DE FRANCE

Observatoire océanologique de Villefranche, équipe optique marine et télédétection, applications biogéochimiques

CARACTÉRISTIQUES ET ORIGINES DE LA VARIABILITÉ DIURNE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Par Malika KHEIREDDINE

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

SPECIALITÉ : Océan Atmosphère, Climat et Observations spatiales

Dirigée par David ANTOINE

Présentée et soutenue publiquement le 25 avril 2014

Devant un jury composé de :

Mme. Audrey ROMAN	Rapporteur	Laboratoire LSIS, Seatech
Mr. Kevin RUDDICK	Rapporteur	RBINS/ODNature, Belgique
Mme. Annick BRICAUD	Examinateur	Laboratoire d'Océanographie de Villefranche
Mr. Louis LEGENDRE	Examinateur	Laboratoire d'Océanographie de Villefranche
Mr. Emmanuel BOSS	Examinateur	School of Marine Sciences, University of Maine
Mr. David ANTOINE	Examinateur	Laboratoire d'Océanographie de Villefranche





Cette thèse a bénéficié d'un cofinancement du Centre National des Études Spatiales et de la Région Provence -Alpes-Côte d'Azur.

Sommaire

Sommaire ---------- *v*
Résumé ---------- *vii*
Abstract ---------- *viii*
Liste des abréviations et acronymes ---------- *ix*
Liste des symboles ---------- *xi*
Liste des Figures ---------- *xiii*
Liste des tableaux ---------- *xviii*
Introduction ---------- *1*
La variabilité diurne ---------- *7*
La variabilité diurne est le thème central de cette thèse (chapitres 2, 5 et 6). Quelques élements introductifs sont fournis ici. ---------- *7*
Chapitre 1 : Définition des propriétés optiques et des constituants de l'eau de mer ---------- *13*

1.1 Les Constituants de l'eau de mer ---------- **13**
1.2 Les propriétés optiques ---------- **15**
1.2.1 Les propriétés optiques inhérentes (IOPs) ---------- 15
1.2.1.1 Définition des IOPs ---------- 15
1.2.1.2 Partitionnement des IOPs ---------- 17
1.2.1.3 Coefficients d'absorption ---------- 18
1.2.1.4 Coefficients de diffusion ---------- 22
1.2.2 Les propriétés optiques apparentes (AOPs) ---------- 25
1.2.2.1 La réflectance ---------- 26
1.2.2.1 Le coefficient d'atténuation diffuse ---------- 27
1.2.3 Lien entre les IOPs et les AOPs ---------- 27

1.3 Classification optiques des eaux océaniques ---------- **28**
1.3.1 Les eaux du « cas 1 » ---------- 28
1.3.2 Les eaux du « cas 2 » ---------- 29

1.4 Estimateurs de grandeurs biogéochimiques ---------- **29**
1.4.1 Concentration des constituants à partir des IOPs ---------- 29
1.4.1.1 Concentration spécifiques des IOPs ---------- 31
1.4.2 Estimateur de la taille et de l'indice de réfraction des particules ---------- 31

Chapitre 2 : Description des processus biologiques ayant lieu à l'échelle de la journée ---- *34*

2.1 Introduction ---------- **34**
2.2.1 L'activité photosynthétique ---------- 35
2.2.2 La respiration ---------- 36
2.2.3 Le cycle cellulaire du phytoplancton ---------- 38
2.2.3.1 Une horloge biologique ? ---------- 40
2.2.4 Les facteurs environnementaux influençant la croissance du phytoplancton ------- 41
2.2.4.1 La lumière ---------- 41
2.2.4.2 Les nutriments ---------- 42
2.2.4.3 La température ---------- 42

2.3 L'activité bactérienne ---------- **42**

2.3.1 La production bactérienne au cours de la journée---45

2.4 Quelles sont les conséquences attendues de ces différents processus sur la variabilité diurne des propriétés optiques ?---47

Chapitre 3 : Mesures et traitements des données---53

3. 1 Le projet BOUSSOLE---53
3. 2 Le site d'étude---53
3. 3 La bouée BOUSSOLE---55
3.3.1 Description---55
3.3.2 Instrumentation de la bouée, système d'acquisition et transmission des données---56
3.3.2.1 Mesures d'éclairement---58
3.3.2.2 La réflectance---58
3.3.2.3 Le coefficient d'atténuation diffuse---60
3.3.2.4 Le coefficient d'atténuation particulaire---60
3.3.2.5 Le coefficient de rétrodiffusion particulaire---61
3.3.2.6 Méthodes d'inversion---62

3. 4 Les campagnes---63
3.4.1 Description---63
3.4.2 Instruments déployés depuis le navire---63
3.4.3 Traitement des données acquises sur la rosette---65
3.4.3.1 Pigments HPLC---65
3.4.3.2 Traitement des profils verticaux pour calculer z_m et c_p---66

3. 5 Les paramètres environnementaux---67
3. 6 Série de la concentration en chlorophylle---67
3. 7 Sélection des données utilisables pour l'étude de la variabilité diurne---69

Chapitre 4 : Caractéristiques des propriétés physiques, biologiques et optiques dans le bassin Nord ouest de la mer Méditerranée : variabilité naturelle et relations bio-optiques au site BOUSSOLE---72

4. 1 Introduction---72
4.2 Méthodes---74
4.3 Caractéristiques générales du site BOUSSOLE---75
4.3.1 Conditions physiques et trophiques---75
4.3.1.2 Conditions physiques---76
4.3.1.2 Conditions trophiques---76
4.3.1.3 Des années différentes---78
4.3.1.4 Segmentation des données---82

4.4 Cycle saisonnier et variabilité bio-optique---83
4.4.1 Cycle saisonnier des propriétés optiques (IOPs et AOPs)---83
4.4.1.1 Cycle saisonnier des IOPs---83
4.4.1.2 Cycle saisonnier des AOPs---84
4.4.2 Relations bio-optiques---85
4.4.2.1 AOPs en fonction de la chlorophylle---85
4.4.2.2 IOPs en fonction de la chlorophylle---87

4.5 Discussion---87
4.6 Conclusion---89

Chapitre 5 : Variabilité diurne du coefficient d'atténuation particulaire, c_p, et du coefficient de rétrodiffusion particulaire, b_{bp}, dans le bassin Nord-Ouest de la mer Méditerranée (site BOUSSOLE) ---- *92*

5.1 Introduction ---- **92**
5.2 Méthodes ---- **95**
5.2.1 Mesures optiques ---- 95
5.2.1.1 Rapport b_{bp}/b_p (bbp) ---- 95
5.2.2 Caractérisation de la variabilité diurne de c_p et de b_{bp} ---- 96
5.2.3 Sélection des données ---- 96

5.3 Résultats ---- **98**
5.4 Discussion ---- **105**
5.4.1 Origines plausibles de la variabilité diurne de c_p et b_{bp} ---- 105
5.4.2 Calculs de Mie ---- 105

5.5 Peut-on utiliser les changements journaliers de b_{bp} pour en déduire les changements journaliers de c_p ? ---- **115**
5.6 Diel variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site): article soumis. ---- **116**

Chapitre 6 : Transfert de la variabilité diurne de b_{bp}, vers les AOPs à partir des mesures in situ et d'un modèle de transfert radiatif. ---- *166*

6.1 Introduction ---- **166**
6.2 Méthodes ---- **167**
6.3 Résultats ---- **174**
6.3.1 Changements journaliers de R et K_d ---- 168
6.3.2 Simulations *hydrolight* ---- 170
6.3.3 Inversion de R et K_d ---- 174
6.4 Discussion ---- **180**
6.5 Conclusion ---- **181**
6.6 Deriving diel changes of the backscattering coefficient from in situ apparent optical properties: a case study in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). En préparation pour soumission à "Apllied Optics". ---- **181**

Chapitre 7 : Conclusions générales et perspectives ---- *220*

7.1 Variabilité diurne du coefficient d'atténuation particulaire, c_p, et du coefficient de rétrodiffusion particulaire, b_{bp}, dans le bassin Nord-Ouest de la mer Méditerranée (site BOUSSOLE) ---- **220**
7.2 Transfert de la variabilité diurne de b_{bp}, vers les AOPs à partir des mesures *in situ* et d'un modèle de transfert radiatif ---- **221**

Références Bibliographiques ---- *226*
Annexe A : Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea ---- *249*
Annexe B : Cycles diurnes de c_p et b_{bp} ayant été choisis pour calculer $\widetilde{\Delta}c_p$ et $\widetilde{\Delta}b_{bp}$ ---- *273*

Résumé

Mon travail de thèse s'est développé, pour le cas particulier des observations satellitales à partir de l'orbite géostationnaire. Le but général a été de caractériser la variabilité diurne des propriétés optiques inhérentes (i.e. les coefficients d'atténuation et de rétrodiffusion particulaire, c_p et b_{bp}) et apparentes (i.e. la réflectance, R) des eaux océaniques (« forme » du cycle diurne, amplitude, variations saisonnières, causes). Ces propriétés optiques déterminent le signal qu'un instrument embarqué à bord d'un satellite peut observer. Cette étude est une étape préliminaire permettant de comprendre la physique du problème, avant de pouvoir évaluer la possibilité de quantifier cette variabilité diurne à partir des observations satellitaires.

La variabilité diurne de c_p et b_{bp} est donc étudiée en fonction des saisons définies selon les conditions physico-trophiques: le mélange, le *bloom*, son déclin, et l'oligotrophie. c_p et b_{bp} sont caractérisés par un cycle diurne, augmentation le jour et diminution la nuit, confirmant les tendances générales connues. Ce phénomène se produit durant toutes les saisons avec une variabilité intra-saisonnière qui différencie les cycles de c_p et b_{bp}: c_p montre une amplitude plus large durant le *bloom*, contrairement à b_{bp}; les *minima* de c_p et b_{bp} sont synchronisés tandis que les *maxima* de b_{bp} sont atteints 3 à 6 h avant ceux de $c_{p,}$ sauf pendant le *bloom*. L'augmentation journalière de b_{bp} se reflète dans les changements de R. Toutefois, les résultats ont montré que l'inversion ne permet pas de reproduire l'augmentation journalière de b_{bp} de façon satisfaisante. Les techniques d'inversion existantes ne sont pas adaptées pour une utilisation à haute fréquence.

Mots clés : *Variabilité diurne, coefficient d'atténuation particulaire, coefficient de rétrodiffusion particulaire, réflectance, orbite géostationnaire.*

Abstract

My thesis is developed for the particular case of satellites observations from geostationary orbit. The overall aim was to characterize the diel variability of water inherent (i.e. the particulate beam attenuation and backscattering coefficients, c_p and b_{bp}) and apparent (i.e. reflectance, R) optical properties ("shape"of diel cycle, amplitude, seasonal variations, origins). These properties determine the signal which is observed from sensor aboard satellite. This study is a preliminary step in understanding the physical problem, before assessing the possibility of quantifying the diel variability from satellite observations.

Diel variability of c_p and b_{bp} is studied by season, as defined by physical and trophic conditions: mixing, bloom proliferation, its decline, and oligotrophy. Both c_p and b_{bp} are characterized by a diel cycle of daytime increase and nighttime decrease, confirming known general trends. This occurs across all seasons, but intra-seasonal variability differed between c_p and b_{bp} cycles: unlike b_{bp}, c_p show larger amplitude of diurnal variation during the bloom; c_p and b_{bp} minima are synchronized while b_{bp} minima are attained 3-6 h before those of c_p, except during the bloom. Daily changes of R are consistent with the variations of b_{bp}. Nevertheless, it is still difficult to reproduce the diurnal increase of b_{bp} by inversion of R. The differences observed between *in situ* and modeled values of b_{bp} suggest that the performance of inversion is degraded when it is used at high frequency.

Keywords: *Diel variability, particulate beam attenuation coefficient, particulate backscattering coefficient, reflectance, geostationary orbit.*

Liste des abréviations et acronymes

Les acronymes sont indiqués dans leur langue d'origine.

AOP	Apparent Optical Property
ATP	Adenosine TriPhosphatE
ATPase	Adenosine TriPhosphatase
BOUM	Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie Méditerranéenne
BOUSSOLE	BOUéé pour l'acquiSition de Séries Optiques à Long termE
C-star	Transmissiomètre du fabricant WETlabs
CDOM	Colored Dissolved Organic Matter
CNES	Centre National des Etudes Spatiales
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
C-OPS	Compact-Optical Profiling System
CTD	Conductivity, Temperature, Depth
CZCS	Coastal Zone Color Scanner
DACNet	Data Acquisition and Control Network
DOC	Dissolved Organic Carbon
DYFAMED	Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée
ECO -FLNTU	Instrument qui mesure la fluorescence et la turbidité
EZ-III	Compass and txo-axis tilt sensor
GF/F	Glass Fiber Filter
GOCI	Geostationary Ocean Colour Imager
HOBI Labs	Hydro-Optics, Biology, and Instrumentation Laboratories
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hydroscat-II, IV	Nom de l'instrument qui mesure la rétrodiffusion
IOCCG	International Ocean Color Coordinating Group
IOP	Inherent Optical Property
LANDSAT	Land Remote-Sensing Satellite
LOV	Laboratoire d'Océanographie de Villefranche
MERIS	Medium Resolution Imaging Spectrometer

MVDS	Multichannel Visible Detector System
MOD	Matière Organique Dissoute
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
MOP	Matière Organique Particulaire
NADPH	Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate
NASA	National Arenautics and Space Administration
OCAPI	Ocean Colour Advanced Permanent Imager
OCI-200	Satlantic Ocean Color Irradiance -200 series
OCI-1000	Satlantic Ocean Color Irradiance -1000 series
OCR-200	Satlantic Ocean Color Radiance -200 series
PAR	Photosynthetically Available Radiation
POC	Particulate Organic Carbon
PSI	Photosystème I
PSII	Photosystème II
PSD	Particle Size Distribution
SBE	SeaBird Electronics
SeaWIFS	Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor
SMSR	SeaWIFS Multichannel Surface Reference
SPMR	SeaWIFS Profiling Multichannel Radiometer
SST	Sea Surface Temperature
TSM	Total Suspended Matter
UPMC	Université Pierre et Marie Curie
UTC	Universal Time Coordinated
VSF	Volume Scattering Function
WETLabs	Western Environmental Technology Laboratories

Liste des symboles

Indices utilisés pour les coefficients :	
w	eau de mer pure
ph	phytoplancton
p	particules (totales)
nap	particules non-algales
CDOM	matière organique dissoute colorée

Symbole	*Définition des paramètres*	*unités*
a	Coefficient total d'absorption	m^{-1}
a*	Coefficient spécifique d'absorption	$m^2.mg.^{-1}$
$\beta(\theta)$	Coefficient angulaire de diffusion	$m.^{-1}.sr^{-1}$
b	Coefficient total de diffusion	m^{-1}
b*	Coefficient spécifique de diffusion	$m^2.mg.^{-1}$
b_b	Coefficient total de rétrodiffusion	m^{-1}
b_b*	Coefficient spécifique de rétrodiffusion	$m^2.mg.^{-1}$
$\widetilde{b_b}$	Probabilité de rétrodiffusion (b_b/b)	---
c	Coefficient total d'atténuation	m^{-1}
c*	Coefficient spécifique d'atténuation	$m^2.mg.^{-1}$
[Chl a]	Concentration en chlorophylle a	$mg.m^{-3}$
$[Chl\ a]_{max}$	Concentration maximale en chlorophylle a	$mg.m^{-3}$
E_d, E_u	Eclairements descendants et ascendants	$W.m^{-2}$
$E_d\ (0^+)$	Eclairement descendant juste au dessus de la surface océanique	$W.m^{-2}$
$E_d\ (0^-)$	Eclairement descendant juste au dessous de la surface océanique	$W.m^{-2}$
f, f'	Facteur reliant la réflectance aux propriétés optiques inhérentes	---
K_d, K_u	Coefficient d'atténuation pour E_d et E_u	m^{-1}
L	Luminance	$W.m^{-2}.sr^{-1}$
L_u	Luminance ascendante	$W.m^{-2}.sr^{-1}$
L_T	Luminance totale	$W.m^{-2}.sr^{-1}$
L_w	Luminance sortante de l'eau	$W.m^{-2}.sr^{-1}$

Symbole	*Définition des paramètres*	*unités*
$[L]_n$	Luminance normalisée	$W.m^{-2}.sr^{-1}$
λ	Longueur d'onde	nm
m	indice de réfraction complexe	---
$\bar{\mu}_d$	Cosinus moyen de E_d	---
n	partie réelle de l'indice de réfraction m (m=n+n')	---
n'	partie imaginaire de l'indice de réfraction m (m=n+n')	---
ν	exposant de la loi de Jünge	---
R	Réflectance	---
Rrs	« Remote sensing » rélectance	sr^{-1}
θ_s	Angle zénithal solaire	°
Zm	Profondeur de la couche de mélange	m
Zm_{max}	Profondeur maximale de la couche de mélange	m

Liste des Figures

Chapitre 1

Figure 1-1 : Extraite de Stramski et al. 2004. Gamme de taille des différents constituants présents dans l'eau de mer de 0.1 nm à 1 cm. ---------- 14
Figure 1-2 : Photographies de cellules phytoplanctoniques illustrant la diversité de celles-ci prise au microscope optique (A, B et C) et au microscope électronique à balayage (D, E et F). ---------- 15
Figure 1-3 : Représentation d'un flux de lumière incident traversant un volume d'eau de mer et définissant les coefficients d'absorption et de diffusion (d'après Morel, 2008). ---------- 17
Figure 1-4 : Extraite d'Antoine (1998). Spectre d'absorption et de diffusion de l'eau de mer pure, d'après, respectivement Pope et Fry (1997) et Morel (1974). ---------- 19
Figure 1-5 : Extraite d'Antoine (1998). Spectres d'absorption spécifique de différentes espèces phytoplanctoniques. ---------- 20
Figure 1-6 : Extraite de Gernez (2009). En noir, vert et rouge sont représenté l'absorption des particules (ap), du phytoplancton (a_{Φ}, noté « ph » dans le texte) et des particules non-phytoplanctoniques (a_{nap}). L'absorption du CDOM (a_{CDOM}) est tracée en jaune. L'absorption de l'eau de mer pure (a_w) est reportée en bleu. ---------- 22
Figure 1-7 : Extraite de Bricaud et al. (1998). Coefficient d'absorption particulaire à 440 nm en fonction de la [Chl a], à toutes les profondeurs dans diverses régions de l'océan mondial. La loi moyenne est indiquée en trait continu ; les tiretés indiquent les limites d'un intervalle de confiance de 90%. ---------- 30
Figure 1-8 : Extraite de Loisel et Morel (1998). Coefficient d'atténuation particulaire à 660 nm en fonction de la concentration en carbone organique particulaire, lors des expériences « British Ocean Flux Study » BOFS et « Hawaii Ocean Time-Series » HOTS. La loi moyenne $c_p(660) = 0.001[POC]^{1.17}$ ainsi que ses limites inférieures et supérieures sont représentées par les lignes continues. ---------- 30

Chapitre 2

Figure 2-1 : Schéma simplifié de l'ultrastructure d'un chloroplaste. ---------- 37
Figure 2-2 : Schéma simplifié de l'ultrastructure d'un chloroplaste. ---------- 38
Figure 2-3 : Schéma simplifié du transport des électrons au niveau des thylakoïdes des chloroplastes. ---------- 38
Figure 2-4 : Variations diurnes des propriétés cellulaires de Thalassiosira pseudonana. A. Contenu en Chl a par cellule et concentration intracellulaire en Chl a et B. Contenu en carbone par cellule et concentration intracellulaire en carbone. (Stramski et Reynolds, 1993). ---------- 39
Figure 2-5 : Schéma d'un réseau trophique planctonique. ---------- 44
Figure 2-6 : Schéma représentant l'ensemble des processus ayant lieu durant le jour et la nuit et de leur conséquence sur les cellules phytoplanctoniques. ---------- 47

Figure 2-7 : Variations diurnes des propriétés cellulaires de Thalassiosira pseudonana. A. Diamètre cellulaire moyen de la cellule et B. partie réelle de l'indice de réfraction n à 660 nm. (Stramski et Reynolds, 1993). ------ 50

Chapitre 3

Figure 3-1 : Carte de la mer Méditerranée nord-ouest montrant l'emplacement du site BOUSSOLE dans la mer ligurienne (Etoile noire). Les flèches grises représentent les principaux courants. ---------- 54
Figure 3-2 : Variations temporelles des valeurs journalières de [Chl a] depuis le 01 Janvier 2003 jusqu'au 31 Décembre 2011. ---------- 55
Figure 3-3 : Vue de la bouée BOUSSOLE, indiquant la dimension et la position des instruments. ---------- 56
Figure 3-4 : Photographies prise lors de campagnes mensuelles montrant la partie immergée de la bouée. Les capteurs d'éclairement sont fixés à l'extrémité des bras horizontaux pour minimiser l'ombrage. ---------- 57
Figure 3-5 : Série temporelle des mesures de c_p non-corrigées (en rouge) et corrigées (en noir) et de la fluorescence (en vert) pour la période de mai à septembre 2010. Les mesures de c_p issues des campagnes mensuelles sont représentées par des croix bleues. Les traits verticaux indiquent les périodes de nettoyage des capteurs de la bouée et la courbe orange, la différence entre les mesures de c_p non-corigées et corrigées. -------- 61
Figure 3-6 : Variation temporelle de la [Chl a] au site BOUSSOLE. La ligne grise représente la moyenne des données satellites (Meris et Modis), les points verts indiquent les mesures HPLC et la ligne noire est la [Chl a] utilisée dans le cadre de cette étude, obtenue en contraignant la valeur moyenne des données satellites par les mesures HPLC. ---------- 68

Chapitre 4

Figure 4-1: Extraite de Huot et al. (2008). Coefficients de rétrodiffusion particulaire, b_{bp} à 420 nm (A) et 550 nm (B) en fonction de la chlorophylle [Chl] ; les échelles sont logarithmique. La ligne rouge représente la droite de régression, la ligne noire représente le modèle de Morel et Maritorena (2001). ---------- 72
Figure 4-2 : Extraite de Cetinic et al. (2012). POC en fonction de c_p à 660 nm (A) et POC en fonction de b_{bp} à 700 nm (B). ---------- 73
Figure 4-3 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de la concentration en chlorophylle [Chl a] (ligne noire) et de la profondeur de la couche de mélange, Zm (ligne noire en tiret) (A) et du micro-, nano- et pico-phytoplancton (B). ---------- 77
Figure 4-4 : Cycle annuel de la [Chl a] (A) et de la couche de mélange, Zm (B), durant la période de janvier 2006 à décembre 2010. ---------- 79
Figure 4-5 : Cycle annuel du microphytoplancton (A), nanophytoplancton (B) et picophytoplancton (C) durant la période de janvier 2006 à décembre 2010. ---------- 81
Figure 4-6 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de la [Chl a] et de Zm. Les barres colorés en haut de chaque panneau représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie. ---------- 83

Figure 4-7 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de $c_p(660)$, $b_{bp}(443,555)$, R(443,560), K_d (443,560) et de [Chl a]. Les barres colorés en haut de chaque panneau représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie. ---------- 84

Figure 4-8 : Variation saisonnière des relations bio-optiques de R(560) (A), R(443) (B), K_d (560) (C), K_d (443) (D), R(443)/R(560) (E), $c_p(660)$ (F), $b_{bp}(555)$ (G) et $b_{bp}(443)$ (H) en fonction de la [Chl a]. Les quatre saisons sont représentées en bleu pour le mélange hivernal, en vert pour le bloom printanier, en rouge pour le déclin du bloom et en orange pour la période oligotrophe. La droite de régression linéaire est représentée par la ligne noire en tiret pour l'ensemble des panneaux. Les relations moyennes utilisées pour comparer l'ensemble des relations sont indiquées sur chacun des panneaux. ---------- 86

Figure 4-9 : Extraite d'Organelli et al. Soumis. Variations du coefficient d'absorption du CDOM à 440 nm en fonction de la [Chl a] en surface au site BOUSSOLE. Les relations moyennes Morel et Gentili, 2009 a et Bricaud et al. 2010 sont présentées en gris et en noir respectivement. ---------- 88

Figure 4-10 : Extraite d'Organelli et al. Soumis. Contribution relative de l'absorption du CDOM, du phytoplancton et des particules non algales à 440 nm pour les eaux de surface au site BOUSSOLE de 2011 à 2012 (n=30). Les limites de classification optique pour les différents types d'eau (Prieur et Sathyendranath, 1981) sont représentées. ---------- 89

Chapitre 5

Figure 5-1 : Séries temporelles de cp, la température (T), la salinité (S), la profondeur de la bouée (Z_{buoy}) et la vitesse du vent (U) entre le 06 Mai et 06 Juin 2009 montrant la période pour laquelle les données de c_p ont été éliminées. ---------- 98

Figure 5-2 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de c_p (A), de b_{bp} (B), de la [Chl a] et de Zm (C). Les barres colorés en haut du panneau A représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie. ---------- 99

Figure 5-3 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemples d'une série temporelle de 5 jours de c_p (A) et b_{bp} (B) choisies pour chacune des quatre saisons (indiqué dans le panneau B). La variation relative en pourcentage ($\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$) est affichée dans les panneaux C-F. Les zones grisées indiquent la nuit. ----------100

Figure 5-4 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Cycles moyens de $\tilde{\Delta}c_p$, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, rc_p, rb_{bp}, and $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ (du haut vers le bas) Durant les quatre saisons (depuis la gauche vers la droite: le mélange, le bloom, le déclin et l'oligotrophie). Les cycles moyens pour chacune des 5 années (2006 à 2010) sont superposés dans chaque panneau (voir type de ligne dans le panneau A). Les zones grisées indiquent la nuit. ----------101

Figure 5-5 : Coefficient de corrélation croisée, r, entre les cycles diurnes de c_p et b_{bp} durant le mélange hivernal, le bloom, le décil du bloom et l'oligotrophie selon que le cycle diurne de c_p soit décalé vars le matin ou le soir. La partie grisée correspond à l'écart-type de r et le trait vertival rouge coorespond à la période où le r est maximal. ----------104

Figure 5-6 : Figure en échelle logarithmique de l'abondance des principaux groups de micro-organismes utilisés ici pour les calculs de Mie. Les points noirs correspondent à des points médians des classes de taille de chaque micro-organisme (la largeur de la classe varie entre les composants, qui n'est pas représentée ici). ----------109
Figure 5-7 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemple montrant comment l'abondance des cellules (ici pour le nano-phytoplancton) varie Durant un cycle diurne (Eq. 6). Les points noirs sont les nombres de cellules initiales et finales (N(ti) et N(tf). L'axe horizontal représente les fractions du jour depuis le lever du jour (0.5 représente le coucher du soleil).----------111
Figure 5-8 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemple des variations circadiennes des propriétés de la cellule et de l'abondance impose en entrée dans les calculs de Mie (voir texte). A, B, C sont pour le pico-phytoplancton, D, E, F pour l'ultra-nano-phytoplancton, G, H, I pour le nano-phytoplancton, et J, K, L pour le micro-phytoplancton. La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit. ----------112
Figure 5-9 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) pour une variation de taille uniquement (A), d'indice de réfraction seulement (B) ou les deux (C). La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit. ----------113
Figure 5-10 : $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) pour une période de division commune pour les quatres groupes phytoplanctoniques (A) et pour une période de division différente pour le picophytoplancton seule (B). La zone hachurée en noir correspond à la période de division cellulaire des quatre groupes de phytoplancton, la zone hachurée en gris foncé pour le micro-, ultra-nano- et nanophytoplancton, la zone hachurée en gris clair pour le picophytoplancton et la zone grisée indique la nuit.----------114
Figure 5-11 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) durant une situation oligotrophe (A), de bloom (B) et de déclin du bloom (C). La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit. ----------114
Figure 5-12 : b_{bp} en fonction de c_p. La ligne en tiret représente la droite de régression. Les 4 saisons sont indiquées, en bleu : le mélange, en vert : le bloom, en rouge : le déclin et en orange : l'oligotrophie. ----------115

Chapitre 6

Figure 6-1 : Variations journalières de R (ligne continue) et nR (ligne tiretée) à 443 nm (en gris) et 560 nm (en noir) pour 4 cas distincts comme cela est indiqué en haut de chaque panneau. ----------168
Figure 6-2 : Variations journalières de K_d (ligne continue) et nK_d (ligne tiretée) à 443 nm (en gris) et 560 nm (en noir) pour 4 cas distincts comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.----------169
Figure 6-3 : Variations journalières de K_d et R à 560 nm et 443 nm mesurés in situ et modélisés via hydrolight durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau. La courbe grise représente le PAR..174
Figure 6-4 : Variations journalières de $b_{bp}(560)$ in situ (courbe noire) et déduites par inversion (courbe grise) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau. ----------176
Figure 6-5 : Variations journalières de $b_{bp}(443)$ in situ (courbe noire) et déduites par inversion (courbe grise) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau**.** ----------177

Figure 6-6 : b_{bp} in situ en fonction de b_{bp} déduit de l'inversion à 560 nm (A) et 443 nm (B). ----------178
Figure 6-7: Variations journalières de $\tilde{b}_{bp}(560)$ (en noir) et de $\tilde{b}_{bp}(443)$ (en gris) in situ (ligne continue) et déduites par inversion (ligne tiretée) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau ----------.179
Figure 6-8 : $\tilde{b}_{bp}$ estimé à partir de l'inversion de R et K_d en fonction de $\tilde{b}_{bp}$ in situ à 560 nm (A) et 443 (nm) (B).----------180

Chapitre 7

Figure 7-1 : Coefficient de rétrodiffusion particulaire à 443 nm moyen estimé à partir des observations MODIS 2013. Certaines zones où les valeurs du coefficient de rétrodiffusion particulaire sont supérieures à 2.10^{-3} sont indiquées par un cercle rouge.----------223

Liste des tableaux

Chapitre 3

Tableau 3-1 : Quantités mesurées au niveau de la bouée BOUSSOLE. 59
Tableau 3-2 : Paramètres mesurées durant les campagnes mensuelles 64

Chapitre 4

Tableau 4-1: Indices pour l'étude de la variabilité interannuelle du mélange hivernal et du bloom. 79
Tableau 4-2: Critère de sélection et caractéristiques biogéochimiques moyennes des 4 saisons différenciées à partir de la série temporelle BOUSSOLE. 83

Chapitre 5

Tableau 5-1 : Concentration, gamme de taille, indice de réfraction et taux de croissance et mortalité de chaque groupe de micro-organismes utilisés dans les calculs de Mie, qui ont tous été effectués à 660 nm. 110
Tableau 5-2 : Taux de croissance et de mortalité μ_d et g d^{-1}) des groups phytoplanctoniques pour différentes conditions environnementales: oligotrophie, bloom et déclin utilisés dans les calculs de Mie (Calbet et Landry, 2004 et références à l'intérieure, Chen et Liu, 2010, Chen et al. 2013 références à l'intérieure). 113

Chapitre 6

Tableau 6-1 : $\tilde{}$nR et $\tilde{}$nK_d pour les 4 journées considérées comme cela est représenté dans les figures 6.1 et 6.2 à 560 nm et 443 nm. 170
Tableau 6-2 : Paramètres d'entrée pour les simulations hydrolight. 171

Introduction

Contexte

L'observation de notre planète par des satellites en orbite géostationnaire est opérationnelle depuis plusieurs décennies dans le domaine de la météorologie. Ce type d'orbite où la position du satellite est quasi fixe par rapport à la Terre permet d'effectuer des mesures à haute fréquence et, par conséquent, d'observer tout phénomène dont l'évolution est rapide. L'exemple évident est celui des nuages (*cf.* les cartes animées que nous voyons tous les jours en suivant les bulletins météorologiques).

Par contre, ce type d'observations commence à peine à être exploité dans un objectif scientifique d'observation de la Terre. Une myriade de capteurs défile en orbite basse autour de la Planète. Leurs observations ont révolutionné de nombreux domaines de la géophysique Terrestre, et en particulier l'océanographie qui est notre sujet ici. Ces observations n'ont pas, cependant, la même répétitivité que celles pouvant être obtenues à partir de l'orbite géostationnaire. De nombreux phénomènes échappent donc au réseau d'observation satellitaire actuel. Ce manque a été identifié depuis longtemps et, par exemple, la complémentarité des observations satellitaires à partir de l'orbite géostationnaire et de l'orbite basse a été exprimée par Chesters et al. (1998)[1], que je cite ici:

"*In many respects, the polar-orbiting instruments study the effects of processes, whereas the geostationary instruments can study the process itself*"

"The Earth has many fast ("weather") and slow ("climate") modes. If we hope to make reliable predictions of weather and climate, we have to monitor land, sea, and air on their natural scales. The main energy pumps are the annual and diurnal cycles, each with comparable driving power. The Earth's response to the cyclical solar drivers is episodic and irregular. Therefore we must resolve not only the seasonal cycle for many years, but also variations in the diurnal response cycle,… over the globe"

[1] http://rsd.gsfc.nasa.gov/goes/text/ags_science.html

"The direct effect of man-induced changes might be more accessible to high-frequency observations, while the indirect effects are more accessible to classical low-Earth-orbiting satellites"

L'intérêt et le besoin pour des observations satellite à partir de l'orbite géostationnaire ne peut être plus clairement exposé. En particulier, il est intéressant de noter la référence au cycle diurne des propriétés géophysiques. Cette variabilité au cours d'une journée ou entre le jour et la nuit est parfois de second ordre par rapport à la variabilité d'un jour à l'autre, mais elle devient souvent du même ordre de grandeur, voire plus importante, que la variabilité à des échelles de temps plus longues. Les causes de cette variabilité ne sont pas totalement élucidées, et l'amplitude de cette variation diurne est très peu documentée.

C'est dans ce contexte que mon travail de thèse s'est développé, pour le cas particulier des observations satellitaires de « la couleur de l'océan » (voir plus loin). **Le but général a été de caractériser la variabilité diurne des propriétés optiques des eaux océaniques (« forme » du cycle diurne, amplitude, variations saisonnières, causes)**. Ces propriétés optiques déterminent le signal qu'un instrument embarqué à bord d'un satellite peut observer. Il s'agit donc d'une étape préliminaire permettant de comprendre la physique du problème, avant de pouvoir évaluer la possibilité de quantifier cette variabilité diurne à partir des observations satellitaires, en particulier celles obtenues à partir de l'orbite géostationnaire.

La couleur de l'océan et sa télédétection depuis l'espace

Les océans présentent une large palette de couleurs (Fig. 1). Par exemple, le bleu « profond » de l'océan Pacifique tropical, le vert de certaines eaux côtières ou encore le rouge caractéristique d'une efflorescence d'algues toxiques. Ces couleurs résultent de la perception visuelle du rayonnement qui a pénétré dans l'océan, puis l'a quitté après avoir interagi avec l'eau de mer et les matières dissoutes et en suspension. Lors de ces interactions, la composition spectrale, et donc la couleur, est modifiée. Ainsi la couleur verte de certaines eaux est due à leur forte teneur en chlorophylle, pigment absorbant principalement le rayonnement dans la partie bleue du spectre électromagnétique. A l'opposé, les eaux relativement pures, pauvres en chlorophylle, apparaitront bleues. La perception de ces

couleurs est également modifiée par les conditions atmosphériques et l'état de la mer qui détermine la réflexion de la lumière à la surface de l'eau.

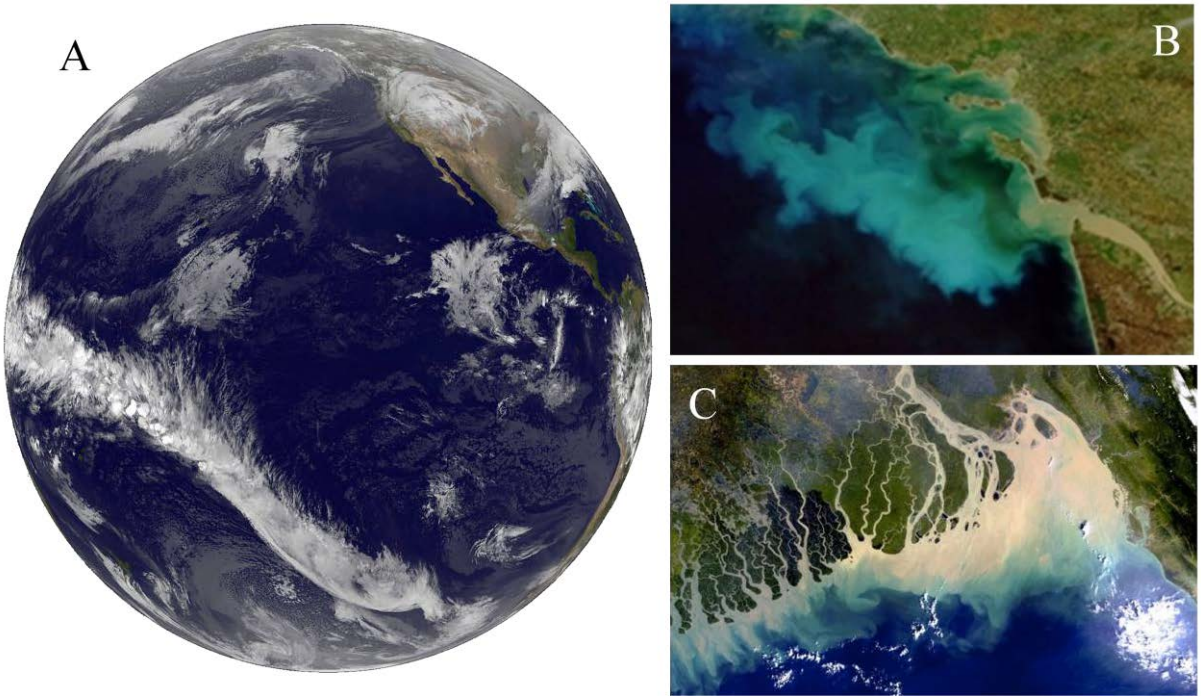


Figure 1 : Exemples d'images satellites illustrant les variations de couleurs pouvant être observées dans les océans, A : le bleu de l'océan pacifique est (Mexique), B, le vert de l'estuaire de la gironde et le C: le brun des côtes du Bangladesh.

Plus précisément, et si les effets de surface sont pour l'instant oubliés, « la couleur de l'océan » est définie comme la variation spectrale de la réflectance diffuse des couches supérieures de l'océan. Cette réflectance est définie comme le rapport entre l'éclairement ascendant et l'éclairement descendant, juste sous la surface (voir détails dans l'encadré n°1).

En dehors des aspects fondamentaux liés à l'étude des interactions de la lumière avec les composants présents dans l'eau de mer, l'étude de la couleur de l'océan est également motivée par la possibilité d'estimer la concentration des différents constituants qu'elle renferme par inversion de la réflectance. Ces observations peuvent être réalisées *in situ* ou à partir d'instruments embarqués sur satellites. C'est le domaine de la « télédétection de la couleur de l'océan ».

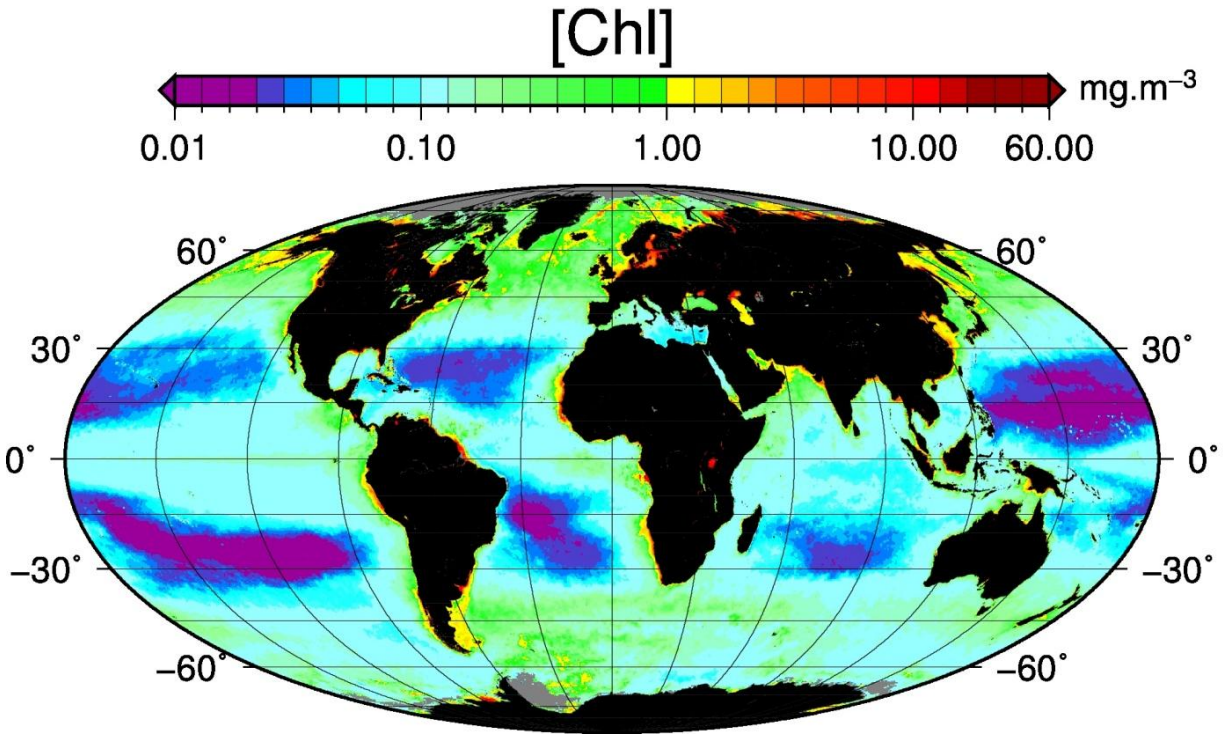


Figure 2 : Concentration moyenne de la [Chl a] pour l'année 2013, obtenue à partir des observations MODIS.

La télédétection de « la couleur de l'océan » a débuté en 1978 avec le lancement par la NASA (National Aeronautics and Space Administration), du capteur expérimental héliosynchrone Coastal Zone Color Scanner (CZCS, Gordon *et al.* 1980 ; Hovis *et al.* 1980). Cette mission a permis de quantifier la concentration en chlorophylle a [Chl a] du phytoplancton et sa distribution pour une partie de l'océan global. Ces observations ont révolutionné le domaine de l'océanographie biologique.

Après une interruption de 10 ans, de nouveaux capteurs dédiés à la couleur de l'océan ont été lancés, notamment les capteurs SeaWiFs (Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor, Hooker *et al.* 1993), MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, Salomonson *et al.* 1987) et MERIS (Medium Resolution Imaging Spectrometer, Rast *et al.* 1999). Ceux-ci ont une meilleure résolution radiométrique, spectrale, et spatiale que CZCS. Ces capteurs sont devenus les sources principales pour l'estimation de la [Chl a] dans l'océan (McClain, 2009) (Fig. 2). Des progrès ont également été réalisés pour quantifier d'autres produits tels que le carbone organique particulaire (en anglais particulate organic carbon POC, Stramski *et al.* 1999), le carbone dissous (Vantrepotte *et al.* 2011), la distribution de taille des particules

(Loisel et al. 2006 ; Kostadinov et al. 2009), la composition en groupes phytoplanctoniques (Alvain *et al.* 2008), ou encore la turbidité (Stumpf *et al.* 1999 ; Nechad *et al.* 2009).

Encadré n°1 *Le principe de la couleur de l'océan*

La couleur de l'océan est définie comme la variation spectrale de la réflectance diffuse de la couche de surface. Cette réflectance diffuse est le rapport entre l'éclairement ascendant et l'éclairement descendant juste sous la surface. La réflectance est fonction de la longueur d'onde (Eq. i).

$$R(\lambda) = \frac{E_u(\lambda)}{E_d(\lambda)} \quad \text{(Eq. i)}$$

La réflectance varie en fonction des concentrations des substances dissoutes et particulaires dans l'eau. Des méthodes d'inversion peuvent donc être utilisées pour estimer ces concentrations à partir de la réflectance.

Dans les eaux dites du Cas 1 (Morel et Prieur, 1977), l'inversion consiste à paramétrer la réflectance à partir des coefficients d'absorption et de rétrodiffusion de l'eau de mer et de chacun des éléments présents dans l'eau tels que le phytoplancton et ses produits de dégradation. La réflectance s'exprime donc en fonction du rapport entre la somme des coefficients de rétrodiffusion et d'absorption des différents éléments présents (Eq. ii). Pour rappel, l'absorption et la rétrodiffusion sont des propriétés optiques inhérentes du milieu.

$$R(\lambda) = f' \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda)} \quad \text{(Eq. ii)}$$

Le terme f' exprime la dépendance de la réflectance en fonction de la répartition angulaire des luminances qui pénètrent dans l'océan et du coefficient angulaire de diffusion.

Comme l'indique la figure a, on peut voir la diminution de R dans le domaine des courtes longueurs d'onde lorsque la concentration en chlorophylle [Chl a] augmente (zone d'absorption des cellules phytoplanctoniques, Fig. b) et une stabilité dans la partie centrale du spectre (zone de faible absorption par le phytoplancton, Fig. b). C'est sur cette variation spectrale de R que sont basés certains algorithmes bio-optiques.

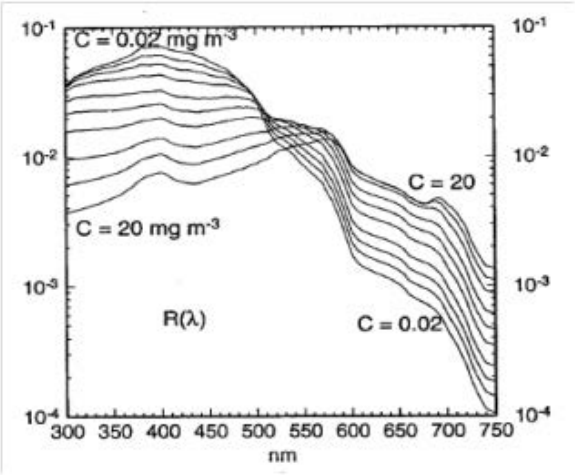


Figure a : Extraite de Morel et Antoine, 1994. Evolution (modélisée) du spectre de la réflectance en fonction de la [Chl a] de 0.02 à

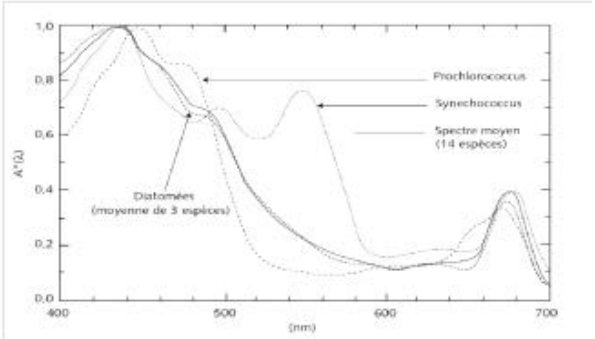


Figure b : Extraite d'Antoine (1998). Spectres d'absorption spécifiques de différentes espèces phytoplanctoniques.

Le spectre d'absorption du phytoplancton (Fig .b) présente, en général, deux zones d'absorption, le bleu (440 nm) et le rouge (675 nm).

Toutefois, la fréquence d'échantillonnage typique de ces capteurs est, au mieux, d'une image par jour quand les conditions le permettent pour en endroit donné. En réalité, la répétitivité des observations sur une zone donnée est souvent bien inférieure à la journée, à cause de la couverture nuageuse Cette fréquence d'échantillonnage est une limitation pour l'étude des processus à évolution rapide, et l'est d'autant plus pour les régions où la couverture nuageuse est fréquente. En effet, la dynamique temporelle de la plupart des processus physiques et biologiques dans l'océan est supérieure à la fréquence de revisite du satellite. C'est le cas par exemple dans les zones côtières, avec des phénomènes comme le transport des sédiments, les changements induits par les marées et les vents, etc.. C'est également le cas dans l'océan ouvert, où des mesures *in situ* effectuées dans diverses régions ont révélé l'évolution rapide de nombreux phénomènes biologiques, par exemple la croissance du phytoplancton ou encore d'éventuelles pollutions anthropiques.

Pour répondre à ce défi, un premier capteur de couleur de l'océan a été déployé en orbite géostationnaire en juin 2010 par l'agence spatiale Coréenne. Ce capteur, nommé « GOCI » (Geostationary Ocean Colour Imager, Faure *et al.* 2008), fournit des images des eaux environnant la péninsule coréenne à une fréquence horaire et à une résolution spatiale de 500 m.

L'agence spatiale Américaine (NASA) étudie une mission géostationnaire incluant un instrument couleur de l'océan. Cette mission nommée Geo-CAPE (GEOstationary Coastal and Air Pollution Events) serait limitée aux zones côtières de l'Amérique du Nord. L'agence spatiale Française (CNES) étudie une mission géostationnaire dédiée à la couleur de l'océan, qui serait positionnée au dessus de l'Afrique et observerait le disque Terrestre complet à une fréquence horaire et une résolution spatiale de 250 m à l'équateur (mission « OCAPI », pour « Ocean Colour Advanced Permanent Imager »). Cette mission couvrirait la quasi totalité de l'Atlantique pour des latitudes inférieures à 50°, la Méditerranée, et une grande partie des zones côtières Européennes.

Les propriétés optiques

Mon travail de thèse repose essentiellement sur l'analyse des propriétés optiques. Quelques notions sur les propriétés optiques sont apportées ici.

L'étude des propriétés optiques des eaux de mer nous fournit des informations sur l'abondance et la nature des substances et particules qui y sont en suspension: la matière organique dissoute, les micro-organismes tels que les virus, bactéries hétérotrophes et le phytoplancton, ainsi que les particules non-vivantes. Les propriétés optiques sont utilisées afin de qualifier (taille, composition) et de quantifier les différents constituants présents dans l'eau de mer, dont la nature et la concentration modifient « la couleur de l'océan ». Chacun de ces constituants absorbe et diffuse la lumière. Les définitions des propriétés optiques du milieu marin, et l'interaction des constituants optiquement actifs avec la lumière, sont présentées dans le chapitre 1.

Il est commun de distinguer les propriétés optiques inhérentes (en anglais inherent optical properties, IOPs) des propriétés optiques apparentes (AOPs) (Preisendorfer, 1976). Les IOPs sont les propriétés qui dépendent uniquement de la composition du milieu et sont indépendantes des conditions d'éclairement. Á l'opposé, les AOPs dépendent non seulement de la nature du milieu, donc des IOPs, mais aussi de la géométrie du champ lumineux ambiant (hauteur du soleil, turbidité atmosphérique, structure d'interface).

Les propriétés optiques sont des mesures qui peuvent être acquises directement sur le terrain ou depuis les capteurs embarqués sur les satellites. Elles permettent par conséquent d'étudier les variations spatiales et temporelles, dont la variabilité diurne, des différentes quantités biogéochimiques (e.g. [Chl a], POC) de façon continue et non-intrusive.

La variabilité diurne

La variabilité diurne est le thème central de cette thèse (chapitres 2, 5 et 6). Quelques élements introductifs sont fournis ici.

Dans l'océan, le cycle jour-nuit est un des forçages principaux de l'activité biologique. Les effets du cycle diurne de l'éclairement solaire ont été observés sur le phytoplancton, le zooplancton et les bactéries. De nombreuses études ont mis en évidence une période diurne pour le temps de génération et la division des cellules phytoplanctoniques (Chisholm *et al.* 1980 ; Chisholm, 1981 et Vaulot, 1995), la migration verticale (du zoo- et du phyto-plancton, Hays, 2003), les paramètres photosynthétiques (Prézelin, 1992 ; Bruyant *et al.* 2005),

l'assimilation et la fixation des nutriments (Vincent, 1992 ; Chen *et al.* 1998 ; Clark *et al.* 2002), la dégradation du phytoplancton par les bactéries (voir chapitre 2).

L'ensemble de ces processus engendrent un cycle diurne sur plusieurs quantités biogéochimiques: l'abondance des micro-organismes (Vaulot et Marie, 1999 ; André *et al.* 1999), la taille et l'indice de réfraction des micro-organismes (Stramski et Reynolds, 1993 ; Durand et Olson, 1998; Claustre *et al.* 2002; Durand *et al.* 2002), le contenu intracellulaire en [Chl a] et en carbone (Owens *et al.* 1980 ; Ohi *et al.* 2005 ; Ragni et Ribeira D'alcalà, 2007) des cellules phytoplanctoniques, le coefficient d'atténuation (Siegel *et al.*1989, Bishop *et al.* 1999 ; Claustre *et al.* 1999).

Le coefficient d'atténuation particulaire, c_p, est un paramètre pertinent pour l'étude de la variabilité diurne des micro-organismes puisqu'il mesure l'atténuation des particules, notamment le phytoplancton, le zooplancton et les bactéries. Les variations de c_p sont dues aux changements d'abondance, de taille et d'indice de réfraction des particules.

Un cycle diurne de c_p a été observé à l'aide de mesures *in situ* dans différentes régions des océans du monde (e.g. Siegel *et al.* 1989 ; Bishop *et al.* 1999 ; Claustre *et al.* 1999 ; Gardner *et al.* 1999 ; Gernez *et al*. 2011). Les cycles sont généralement caractérisés par une augmentation pendant le jour et une diminution pendant la nuit. Notre connaissance sur les causes de ces variations est limitée : elles peuvent résulter (1) de la production de la matière organique (photosynthèse) le jour et de sa dégradation la nuit (activité bactérienne), (2) d'un changement de distribution de taille des particules (division cellulaire), ou (3) d'un changement d'indice de réfraction résultant de la concentration interne des composés organiques des particules et (4) d'une modification de l'assemblage des particules (phytoplancton *vs*. bactéries).

Récemment, Gernez *et al.* (2011) ont montré que les cycles diurnes de c_p montrent une variabilité saisonnière, en réponse à un changement saisonnier (1) dans les concentrations en nutriments, (2) de l'abondance du phytoplancton et (3) de la distribution de taille des particules.

De plus, des études récentes ont justifié l'étude de la variabilité diurne de c_p pour en déduire des quantités biogéochimiques (Claustre *et al.* 2008. Gernez *et al.* 2011). Á partir des variations diurnes de c_p, qui est un *proxy* du POC (Loisel et Morel, 1998 ; Claustre *et al.* 1999), une méthode a été proposée pour estimer la production communautaire nette (NCP) (Claustre et al. 2008) (Fig. 3).

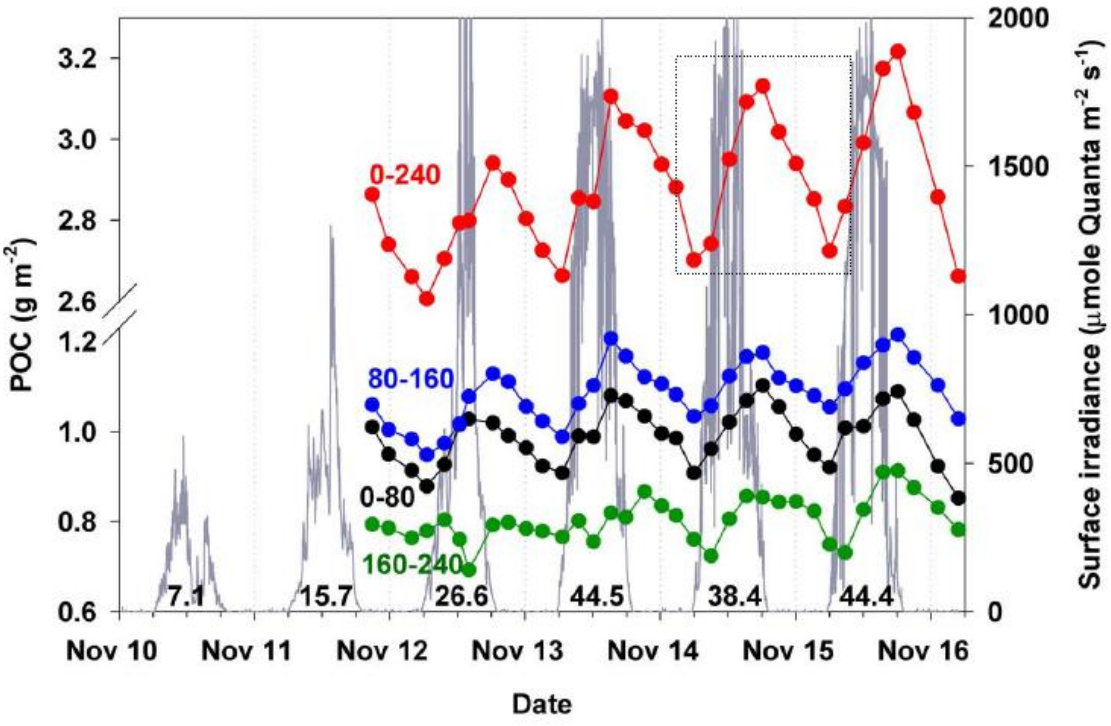


Figure 3 : Extraite de Claustre et al. 2008. Exemple de variations diurnes du POC, estimé à partir des variations de c_p, pour différents intervalles de profondeur optique. La courbe en rouge correspond à la profondeur optique entre 0 et 240 m pour un intervalle de 100%-0.01% de l'éclairement de surface ; en bleue, 80-160m (10%-1%) ; en noire, 0-80m (100%-10%) ; en vert, 160-240m (1%-0.1%). L'éclairement de surface est représenté en gris.

Dans le prolongement des études effectuées sur la variabilité diurne de c_p (Claustre *et al.* 2008, Gernez *et al.* 2011), il est envisagé de pouvoir estimer des quantités biogéochimiques à partir de la variabilité diurne du coefficient de rétrodiffusion particulaire, b_{bp}. La co-variabilité qui existe entre c_p et b_{bp} (e.g. Dall'Olmo *et al.* 2009; Westberry *et al.* 2010; Antoine *et al.* 2011) suggère que b_{bp} pourrait être aussi un bon indicateur pour l'étude des processus biogéochimiques. Cependant, ces relations globales faites à partir d'un assemblage d'observations ponctuelles prises à différents moments de la journée ignorent la variabilité diurne. Cela implique qu'il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur la variabilité

diurne de c_p et b_{bp}.

Objectifs spécifiques

Le but de cette thèse **est de mieux comprendre et caractériser la variabilité diurne des propriétés optiques ainsi que les processus qui en sont responsables.**

Pour cela j'ai analysé et caractérisé la variabilité diurne de deux propriétés optiques inhérentes (voir définitions) : les coefficients d'atténuation et de rétrodiffusion particulaire (c_p et b_{bp}). J'ai interprété les causes de la variabilité diurne observée ; comparé les cycles diurnes de c_p et b_{bp} sous différentes conditions environnementales afin d'examiner s'ils peuvent être utilisés de façon interchangeable pour en tirer des informations sur l'augmentation journalière du pool particulaire.

Ensuite, j'ai analysé les changements journaliers de la réflectance et du coefficient d'atténuation diffuse (i.e. AOPs) et interprété les raisons de ces changements (i.e. lien entre b_{bp} et AOPs). Puis j'ai utilisé un algorithme d'inversion **afin d'étudier la possibilité de reproduire les variations diurnes de b_{bp} observées *in situ* à partir des observations satellitaires.**

Pour cela, j'ai analysé la série temporelle collectée à haute fréquence et de façon continue dans le cadre du projet BOUSSOLE (BOUée pour l'acquiSition d'une Série Optique à Long termE, Antoine *et al.* 2006). Cette série est adaptée à la poursuite de mes objectifs, elle permet d'étudier les variations aux échelles diurnes, journalières, saisonnières et interannuelles. Les mesures sont effectuées en océan ouvert en Mer Méditerranée connaissant un ensemble de conditions physiques et trophiques différentes selon la période de l'année.

Organisation du manuscrit

Le manuscrit comporte 7 chapitres. Le premier décrit les constituants de l'eau de mer et leurs interactions avec la lumière, et définit les différentes propriétés optiques utilisées dans le cadre de cette étude. Dans le second chapitre, je présente les différents processus biologiques ayant lieu au cours de la journée et leurs conséquences attendues sur la variabilité diurne des propriétés optiques. Le chapitre 3 décrit le site d'étude, l'acquisition et le traitement des

mesures *in situ* utilisées pour répondre aux objectifs cités précédemment. Le chapitre 4 est une présentation générale de la variabilité des caractéristiques physiques, biologiques et bio-optiques du site d'étude, fournissant le contexte des études présentées dans les chapitres 5 et 6. Le chapitre 5 traite de la variabilité diurne des propriétés optiques inhérentes (IOPs ; atténuation et rétrodiffusion), en fonction des conditions environnementales. Le transfert de la variabilité diurne des IOPs vers les propriétés optiques apparentes (AOPs ; réflectance et coefficient d'atténuation diffuse) est ensuite étudié dans le chapitre 6. Le chapitre 7 est le résumé des conclusions. Il présente aussi les perspectives ouvertes par mon travail.

Mon travail de thèse a donné lieu à deux publications :

Kheireddine, M et Antoine, D. Diel variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). Soumis à « Journal of Geophysical Research ».

Kheireddine, M ; D. Antoine; V. Vellucci et G. Gentili. Deriving diel changes of the backscattering coefficient from *in situ* apparent optical properties: a case study in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). En préparation pour soumission à « Applied Optics ».

De plus, dans le cadre de ma thèse, j'ai collaboré avec le Professeur Hubert Loisel du Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (Wimereux, France) pour l'étude des cycles diurnes de c_p et b_{bp} à partir d'une série de mesures effectuées durant la campagne « BOUM » (Biogéochimie de l'Oligotrophie à l'Ultra-oligotrophie Méditerranéenne).

Ce travail a donné lieu à une publication :
Loisel, H., V. Vantrepotte, K. Norkvist, X.Mériaux, **M. Kheireddine**, J. Ras, M. Pujo-Pay, Y. Combet, K. Leblanc, G. Dall'Olmo, R. Mauriac, D. Dessailly and T. Moutin. 2011. Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea. Biogeosciences, 8, 3295–3317.

Chapitre 1 : Définition des propriétés optiques et des constituants de l'eau de mer

Ce chapitre introductif présente les constituants de l'eau de mer qui interagissent avec la lumière, et les propriétés optiques qui en découlent. Ce chapitre est en particulier basé sur différents ouvrages d'optique marine (Mobley, 1994 ; Kirk, 1996).

1.1 Les Constituants de l'eau de mer

L'eau de mer est composée de molécules d'eau, de sels dissous, de matière particulaire et dissoute d'origine organique ou inorganique, vivante ou non-vivante, et dans une gamme de tailles comprise entre 0.1 nm et plusieurs mm (Fig. 1-1). En simplifiant: l'eau de mer pure, les virus, bactéries et le phytoplancton, les particules non-phytoplanctoniques, et la matière organique dissoute colorée (CDOM, ou encore substances jaunes). (1) L'eau de mer pure est constituée de molécules d'eau et d'ions divers (Na^{+}, Cl^{-}, $So4^{2-}$,…) qui composent le sel. (2) Les virus sont les organismes vivants les plus petits et les plus abondants. Ils ont une taille comprise entre 30 nm et 0.75 µm (Bratbak *et al.* 1992) et ont une abondance de l'ordre de 10^{6}-10^{14} virions par m^{-3} (Bergh *et al.* 1989; Kepner *et al.* 1998). (3) Les bactéries hétérotrophes, de taille comprise entre 0.2 et 1 µm avec un pic au niveau de la fraction 0.4-0.7 µm (Ducklow, 1986), viennent juste après les virus en termes d'abondance. Leur concentration est de l'ordre de 10^{11}-10^{14} m^{-3} (Mcmanus et Peterson, 1988). Certaines bactéries sont capables de synthétiser des caroténoïdes (Stramski et Kiefer, 1998). (4) Le phytoplancton désigne les organismes photo-autotrophes unicellulaires ou coloniaux présents dans les océans. Les cellules phytoplanctoniques synthétisent leur propre matière organique (glucides, lipides et protéines) à partir des substances minérales dissoutes dans l'eau de mer (le dioxyde de carbone (CO_2) et les sels nutritifs) en utilisant l'énergie lumineuse : c'est le processus de photosynthèse. Il existe une grande diversité d'espèces, de taille et de formes (Fig. 1-2). Le phytoplancton peut être classé selon sa taille, en pico- (< 2 µm), nano- (entre 2 et 20 µm) et micro-phytoplancton (> 20 µm).

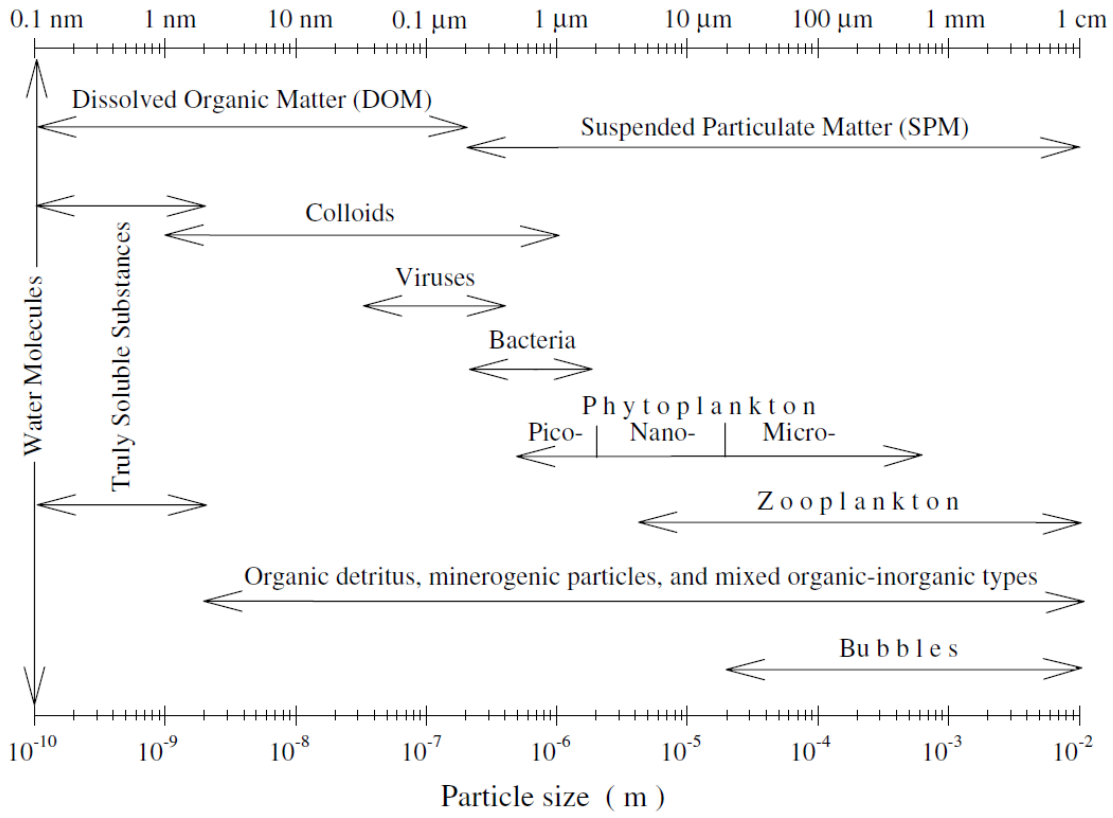


Figure 1-1 : Extraite de Stramski *et al.* 2004. Gamme de taille des différents constituants présents dans l'eau de mer de 0.1 nm à 1 cm.

(5) Sous la dénomination « particules non-phytoplanctoniques », on inclut des particules vivantes ou non, organiques et inorganiques, qui ne sont pas du phytoplancton. On peut citer, par exemple, les hétérotrophes (bactéries, flagellés hétérotrophes, ciliés et virus), le matériel détritique dit « vrai » associé au phytoplancton et au zooplancton (fragments de micro-organismes, composés biogènes de nature organique ou inorganique, pelotes fécales, excrétats, …) ainsi que les particules terrigènes de nature minérale ou organique. (6) La matière organique dissoute colorée (CDOM) correspond à la fraction absorbante de la matière organique. Le CDOM est défini expérimentalement comme l'ensemble de la matière passant au travers d'un filtre de 0.2 µm de porosité. En océan ouvert, le CDOM est à la fois produit et utilisé par l'activité biologique (Nelson et Siegel, 2002 ; Nelson *et al.* 2002, 2004), par exemple lors de l'exsudation de matière organique par le phytoplancton ou lors de la production bactérienne. Il peut être aussi issu de la dégradation des cellules phytoplanctoniques, notamment en surface dans les eaux stratifiées (Nelson *et al.* 1998). Prés des côtes, du CDOM peut être en plus apporté par les rivières et être issu de la dégradation des substances humiques.

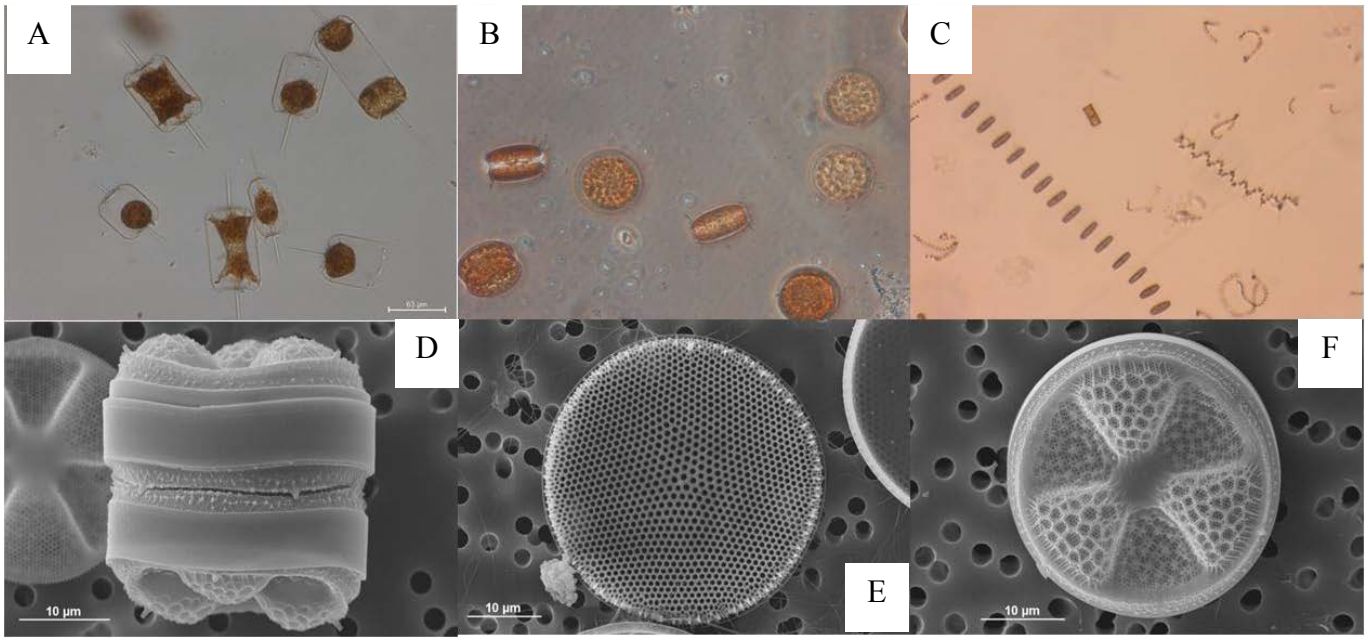


Figure 1-2 : Photographies de cellules phytoplanctoniques illustrant la diversité de celles-ci prise au microscope optique (A, B et C) et au microscope électronique à balayage (D, E et F).

1.2 Les propriétés optiques

Les différents constituants présents dans l'eau de mer interagissent avec le champ électromagnétique composant la lumière (champ radiatif) à travers des processus de diffusion et d'absorption. Preisendorfer (1961) a effectué une distinction entre les propriétés optiques inhérentes (IOPs) qui dépendent exclusivement des propriétés du milieu et de ses constituants, et les propriétés optiques apparentes (AOPs), qui dépendent des IOPs et également des conditions d'éclairement du milieu. Dans cette section, seules les IOPs et AOPs fondamentales seront décrites ainsi que leurs relations.

1.2.1 Les propriétés optiques inhérentes (IOPs)

1.2.1.1 Définition des IOPs

Quand la lumière pénètre dans l'eau (fig. 1-3), elle interagit avec les molécules de l'eau de mer pure, les particules en suspension, et la matière dissoute du milieu : une partie est absorbée (**a**) (m^{-1}), l'autre est dispersée par la diffusion (**b**) (m^{-1}), ces deux propriétés optiques inhérentes dépendent toutes deux de la longueur d'onde. Une grande partie de la lumière est

diffusée par les particules vers l'avant (c'est la diffusion avant: $\mathbf{b_f}$), l'autre, beaucoup plus faible (en moyenne 2%, Petzold, 1972), est diffusée par les particules vers l'arrière (c'est la diffusion arrière ou rétrodiffusion: $\mathbf{b_b}$). Considérons une source lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ (nm) et d'intensité $\Phi_0(\lambda)$ (W nm^{-1}) dans une couche d'eau homogène d'épaisseur l (m) (Fig. 1-3). Une partie $\Phi_a(\lambda)$ du flux incident est absorbée dans la couche d'eau, une autre partie, $\Phi_b(\lambda)$, est diffusée. L'énergie restante dans la même direction que $\Phi_0(\lambda)$ est notée $\Phi_t(\lambda)$. Dans ce cas l'énergie est conservée :

$$\Phi_0(\lambda) = \Phi_a(\lambda) + \Phi_b(\lambda) + \Phi_t(\lambda) \tag{1.1}$$

Si un faisceau de rayons lumineux monochromatiques traverse une longueur l de ce volume, on définit le coefficient d'absorption, $a(\lambda)$ (m^{-1}) et le coefficient de diffusion, $b(\lambda)$ (m^{-1}):

$$a(\lambda) = \frac{\Phi_a(\lambda)/\Phi_0(\lambda)}{l} \tag{1.2}$$

$$b(\lambda) = \frac{\Phi_b(\lambda)/\Phi_0(\lambda)}{l} \tag{1.3}$$

La somme de ces deux quantités est le coefficient d'atténuation, $c(\lambda)$ (m^{-1}) :

$$c(\lambda) = a(\lambda) + b(\lambda) \tag{1.4}$$

Le champ lumineux diffusé $\Phi_b(\theta,\varphi,\lambda)$ dans la direction (θ,φ) où θ est l'angle de diffusion et φ, l'angle azimutal, est caractérisé par l'indicatrice de diffusion $\beta(\theta,\varphi)$ (m^{-1} sr^{-1}) (ou VSF pour « Volume Scattering Function »). Dans le milieu marin, les particules sont orientées aléatoirement.

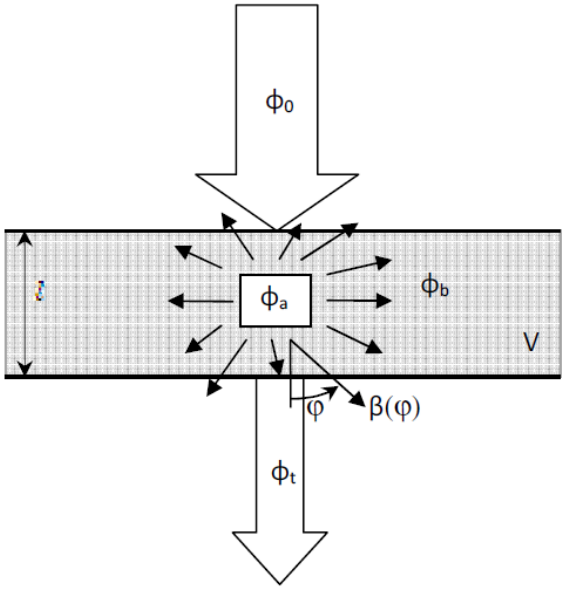


Figure 1-3 : Représentation d'un flux de lumière incident traversant un volume d'eau de mer et définissant les coefficients d'absorption et de diffusion (d'après Morel, 2008).

De ce fait, la forme de ces particules peut être approximée comme étant sphérique du point de vue de leur effet optique moyen. Compte tenu de cette approximation, la dépendance de β vis-à-vis de φ est négligeable. Le coefficient de diffusion b(λ) et de rétrodiffusion $b_b(\lambda)$ du milieu se calculent respectivement par intégration du flux diffusé β(θ,φ) sur toutes les directions de l'espace et du demi-espace arrière:

$$b(\lambda) = 2\pi \int_0^{\pi} \beta(\theta,\lambda)\sin(\theta)\, d\,\theta \qquad (1.5)$$

$$b_b(\lambda) = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} \beta(\theta,\lambda)\sin(\theta)\, d\,\theta \qquad (1.6)$$

1.2.1.2 Partitionnement des IOPs

Les propriétés optiques d'une eau de mer, comme par exemple les coefficients totaux d'absorption et de rétrodiffusion, résultent de la somme des contributions respectives des substances contenues dans l'eau (Sathyendranath et Morel, 1983). Le principe d'additivité est une caractéristique fondamentale des IOPs. Il permet de décomposer un coefficient (total), en la somme des absorptions ou des diffusions de chaque constituant du milieu.

On décompose a(λ) et $b_b(\lambda)$ comme :

$$a(\lambda) = a_w(\lambda) + a_p(\lambda) + a_{CDOM}(\lambda) \qquad (1.7)$$

$$b(\lambda) = b_w(\lambda) + b_p(\lambda) \quad (1.8)$$

où les indices w, p et cdom correspondent à la contribution de l'eau de mer pure, des particules et du CDOM, respectivement. L'équation (2.8) peut être écrite de manière analogue pour $b_b(\lambda)$. L'absorption particulaire est généralement séparée en phytoplancton (indice ph) et en particules non-phytoplanctoniques (indice NAP) car ils sont très différents spectralement.

L'indice de réfraction complexe noté m caractérise la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu.

$$m = n + i\,n' \quad (1.9)$$

où n et n' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction relatif à celui de l'eau de mer. La partie réelle n traduit les propriétés de diffusion du milieu et la partie imaginaire n' celles de l'absorption. La valeur de l'indice de m dépend de la composition chimique des particules et de leur densité.

1.2.1.3 Coefficients d'absorption

L'absorption par l'eau de mer pure, a_w, est faible dans les domaines spectraux du bleu et du vert, et augmente à partir de 550 nm pour devenir nettement significative dans le rouge (Fig. 1-4 et 1-6). Les épaulements observés sur le spectre d'absorption de l'eau de mer pure correspondent à l'identification des harmoniques liées aux vibrations propres à la liaison OH de la molécule d'eau (H_2O) (Morel et Prieur, 1977; Smith et Baker, 1981; Buiteveld *et al.* 1994; Pope et Fry, 1997; Sogandares et Fry, 1997). Les changements de salinité ne semblent pas avoir d'effet sur les valeurs d'absorption dans le domaine visible, par contre l'augmentation de la température du milieu induit une augmentation de l'absorption de 0.0015 $m^{-1}.C^{\circ-1}$ à 600 nm, et 0.01 $m^{-1}.C^{\circ-1}$ à 750 nm, pour un milieu dont la température varie entre 10 °C et 30 °C (Pegau et Zaneveld, 1993).

Les premières mesures spectrales d'absorption du matériel particulaire marin, a_p, ont été effectués en 1962 (Yentsch, 1962). Depuis, de nombreuses mesures d'a_p ont été réalisées, notamment en concentrant les particules sur un filtre, puis en analysant ce filtre par spectrophotométrie à double faisceau. Ce signal d'absorption particulaire est attribuable au phytoplancton, aux organismes hétérotrophes (bactéries, flagellés et ciliés) et au matériel détritique associé (ainsi qu'à celui du zooplancton) (Fig. 1-5).

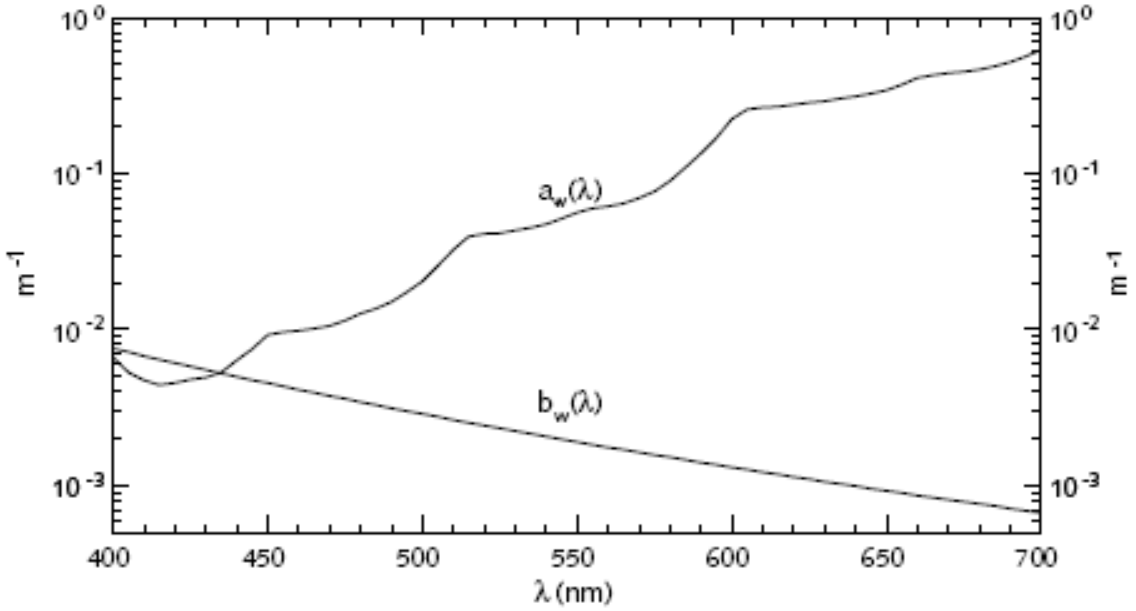


Figure 1-4 : Extraite d'Antoine (1998). Spectre d'absorption et de diffusion de l'eau de mer pure, d'après, respectivement Pope et Fry (1997) et Morel (1974).

Le spectre d'absorption du phytoplancton a_{ph}, résulte de la superposition des spectres d'absorption des différents pigments présents dans les cellules, assemblages variables dans la nature, en fonction des espèces considérées ou de la profondeur dans la colonne d'eau. Les principaux pigments sont les chlorophylles, et en particulier la Chl *a*, présente dans tous les organismes photosynthétiques, et les caroténoïdes, chacun ayant des bandes d'absorption bien précises et définies par leur structure moléculaire. La Chl *a* présente deux principales régions d'absorption, dans le bleu autour de 440 nm et dans le rouge vers 675 nm. Les caroténoïdes, dont la famille comprend de très nombreux pigments, absorbent en général dans les domaines bleu et bleu-vert (Fig. 1-5). Enfin des pigments plus rares et spécifiques de certaines espèces peuvent compléter des régions du spectre. Les changements du spectre d'absorption phytoplanctonique sont principalement dus aux variations des assemblages d'espèces, mais également à « l'effet de discrétisation » qui rend compte des changements de l'efficacité d'absorption, pour une quantité donnée de pigments (Duysens, 1956 ; Kirk, 1975 ; Morel et Bricaud, 1981). Plus l'effet de discrétisation est important, plus le spectre d'absorption est diminué.

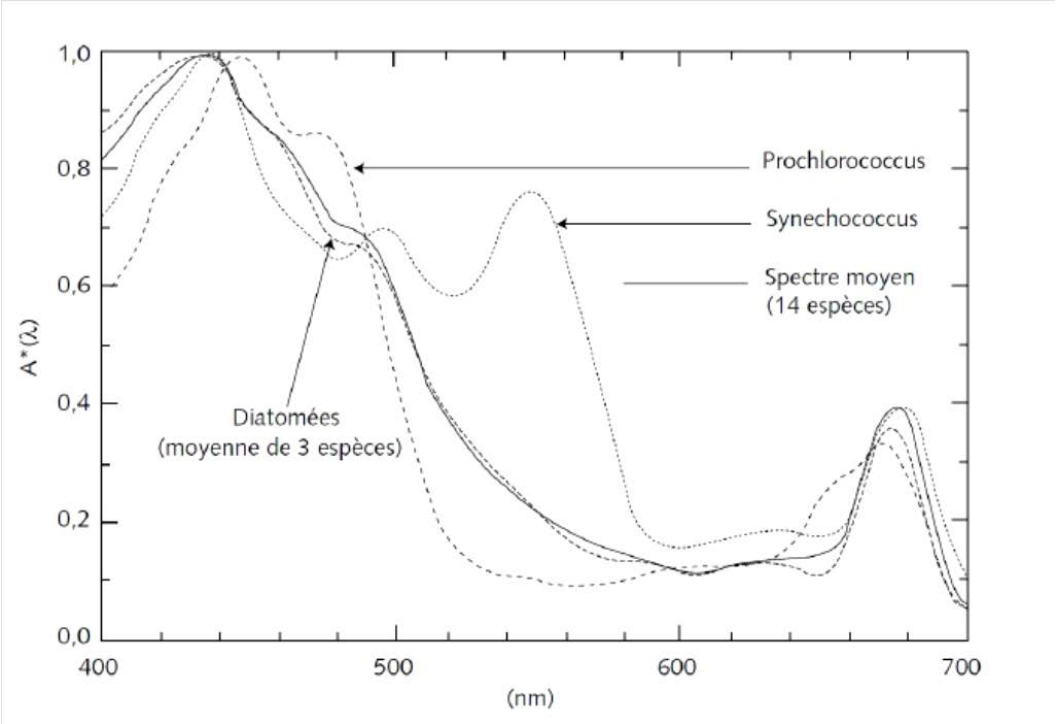


Figure 1-5 : Extraite d'Antoine (1998). Spectres d'absorption spécifique de différentes espèces phytoplanctoniques.

Le coefficient d'absorption du phytoplancton varie également en fonction de la distribution de taille des particules phytoplanctonique (Morel et Bricaud, 1981 ; Ciotti *et al.* 2002 ; Bricaud *et al.* 2004). De plus, pour une espèce donnée, la concentration intracellulaire en pigments varie également selon les conditions environnementales, par exemple, les conditions d'éclairements, la quantité en sels nutritifs, la température ou encore le rythme diurne.

L'absorption du phytoplancton a été reliée à la concentration en Chl *a* de façon empirique. On utilise le modèle suivant (Bricaud *et al.* 1995, 1998):

$$a_{ph} = \alpha_{ph}(\lambda)\,[\text{Chl a}]^{\beta_{ph}(\lambda)} \qquad (1.10)$$

avec α_{ph} et β_{ph} inférieurs à 1 et dépendant de la longueur d'onde.

Les particules non-phytoplanctoniques sont caractérisées par une absorption élevée dans le bleu et l'U.V, laquelle décroit avec la longueur d'onde selon une loi type exponentielle décroissante (Fig. 1-6) (Iturriaga and Siegel, 1989 ; Bricaud et Stramski, 1990) :

$$a_{nap}(\lambda) = a_{nap}(\lambda_0).\exp[-S(\lambda - \lambda_0)] \quad (1.11)$$

où $a_{nap}(\lambda_0)$ est le coefficient d'absorption (m^{-1}) à une longueur d'onde de référence (λ_0, généralement égale à 440 nm) et S, la pente caractérisant cette décroissance en fonction de la longueur d'onde λ ; cette pente est égale en moyenne à 0.011 m^{-1} (Bricaud *et al.* 1998).
Le modèle empirique de $a_{nap}(440)$ est (Bricaud *et al.* 1998) :

$$a_{nap}(\lambda) = 0.0124\ [\text{Chl a}]^{0.724} \quad (1.12)$$

De la même manière que pour les particules non-phytoplanctoniques, le spectre d'absorption du CDOM est caractérisé par une décroissance exponentielle en fonction de la longueur d'onde (Fig. 1-6) (Jerlov, 1976 ; Bricaud *et al.* 1981) :

$$a_{CDOM}(\lambda) = a_{CDOM}(\lambda_0).\exp[-S'(\lambda - \lambda_0)] \quad (1.13)$$

où $a_{CDOM}(\lambda_0)$ est le coefficient d'absorption du CDOM (m^{-1}) à une longueur d'onde de référence (λ_0, généralement égale à 440 nm) et S', la pente caractérisant cette décroissance en fonction de la longueur d'onde λ. Les valeurs de S' varient entre 0.014 (Bricaud *et al.* 1981) et 0.016 m^{-1} (Morel *et al.* 2007 (b)) pour les eaux du « cas 1 ». A 440 nm, a_{CDOM} a été empiriquement modélisé en fonction de la [Chl a] (Prieur et Sathyendranath, 1981) :

$$a_{CDOM}(440) = 0.2[a_w(440) + 0.06\ [\text{Chl a}]^{0.65}] \quad (1.14)$$

Et plus récemment, à 400 nm (Morel, 2009) :

$$a_{CDOM}(400) = 0.065\ [\text{Chl a}]^{0.63} \quad (1.15)$$

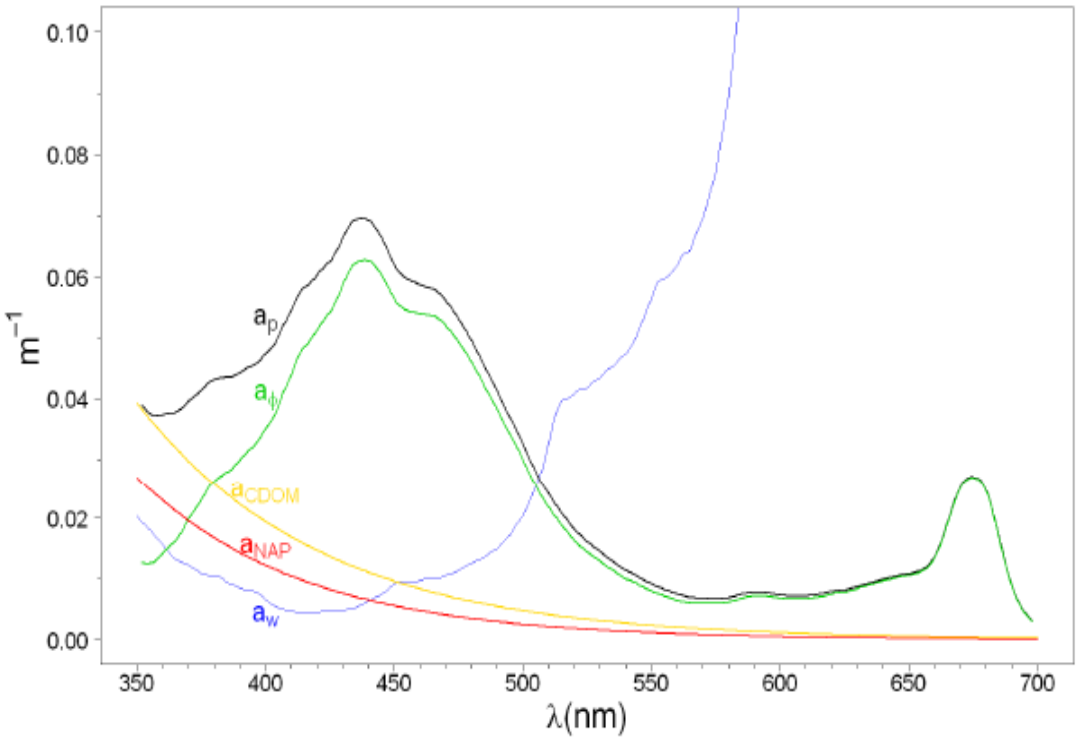


Figure 1-6 : Extraite de Gernez (2009). En noir, vert et rouge sont représenté l'absorption des particules (a_p), du phytoplancton (a_Φ, noté « ph » dans le texte) et des particules non-phytoplanctoniques (a_{nap}). L'absorption du CDOM (a_{CDOM}) est tracée en jaune. L'absorption de l'eau de mer pure (a_w) est reportée en bleu.

1.2.1.4 Coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion des molécules d'eau, b_w, a été mesuré par Smith et Baker (1981) et Morel (1974) dans le spectre visible et proche infrarouge (400–800 nm). Ce coefficient est généralement inférieur au coefficient de diffusion des particules en suspension. Ce coefficient diminue avec la longueur d'onde et atteint des valeurs minimales autour de 800 nm. L'intégration de l'indicatrice de diffusion sur tout l'angle solide permet de retrouver le coefficient total de diffusion dépendant de la longueur d'onde suivant une loi puissance (Morel, 1974) :

$$b_w(\lambda) = 0.00288 \left(\frac{\lambda}{500}\right)^{-4.3} \quad (1.16)$$

Le spectre de diffusion particulaire comme celui de l'absorption résulte des effets cumulés des différents composants de la colonne d'eau. Cependant l'influence du matériel dissous sur la diffusion est nulle puisqu'il ne présente pas de différence significative d'indice de réfraction

par rapport à l'eau. Les processus de diffusion particulaire sont principalement dépendants de la taille des particules ainsi que de leur indice de réfraction, *n* (Kitchen *et al.* 1982 ; Bricaud et Morel, 1986); or ces deux facteurs varient fortement entre les différents composants de l'assemblage particulaire (phytoplancton, détritus, hétérotrophes, etc.). De ce fait, il est difficile de présenter l'influence de chacun de ces stocks sur le spectre de diffusion. Ainsi, contrairement à l'absorption, les particules diffusantes de la colonne d'eau sont généralement étudiées suivant leur taille ou leur indice de réfraction plutôt qu'en fonction de leur statut dans le système (vivant ou détritique) (Morel et Ahn, 1991 ; Voss *et al.* 1998). En effet, pour des populations typiques de particules marines, fortement polydispersées en taille et en indice de réfraction, l'indicatrice de diffusion résultante est fortement dissymétrique avec une forte diffusion avant aux petits angles (due aux grosses particules) et une grande variabilité de la rétrodiffusion (dues aux petites particules, et dont les variations proviennent essentiellement des changements d'indice de réfraction) (Morel, 1974).

Plusieurs études ont mis en évidence que la diffusion dans le visible est principalement causée par la présence de particules entre 0.1 et 20 µm environ (Morel, 1973 ; Morel et Ahn, 1991 ; Stramski et Kiefer, 1991 ; Boss *et al.* 2001). Cette gamme de taille regroupe différents organismes vivants : les bactéries hétérotrophes, les ciliés et flagellés, ainsi que les cellules phytoplanctoniques. Morel (1974) a montré, à partir de calculs théoriques (théorie de Mie), que la rétrodiffusion est majoritairement due aux petites particules ; une augmentation de la taille influence préférentiellement la diffusion aux petits angles ou diffusion avant. Ensuite, d'autres études ont été menées sur l'influence relative des différentes classes de taille sur les coefficients de diffusion et rétrodiffusion. Qu'il s'agisse de la diffusion ou de la rétrodiffusion, plus de 92 % du coefficient à 550 nm est dû à la présence des particules de diamètre inférieur à 20 µm. Dans ce compartiment les particules submicroniques (inférieures à 1 µm) sont responsables à elles seules de 86 % de la rétrodiffusion alors qu'elles n'interviennent que dans 14 % de la diffusion (calculs théoriques, Stramski et Kiefer, 1991). Cependant, d'autres études ont mis en évidence que les bactéries hétérotrophes et les espèces phytoplanctoniques (inférieures à 1 µm) contribuaient de manière négligeable à la rétrodiffusion (Morel et Ahn, 1991). Il en a donc été déduit que la source principale de rétrodiffusion pourrait provenir de débris, détritus issus de l'activité biologique des organismes vivants (Huot *et al.* 2008).

En 1954, Volz a établi une relation théorique entre l'exposant de l'indicatrice de diffusion caractérisant la dépendance spectrale de la diffusion, et l'exposant de Jünge (υ) caractérisant la distribution de taille des particules. Ensuite cette relation à été reprise par Morel (1973). Ladistribution de taille des particules peut être approximée par la fonction puissance suivante, dite loi de Jünge:

$$N(x) = kx^{-\upsilon} \tag{1.17}$$

Où x, est le diamètre moyen des particules, N(x) la concentration en particules de taille supérieure à x, k la concentration des particules supérieures à 1µm et υ, l'exposant de Junge. On obtient donc :

$$\beta(\lambda) \sim \lambda^{-\gamma} \text{ et } \gamma = \upsilon - 3 \tag{1.18}$$

où γ est la pente de la dépendance spectrale de l'indicatrice de diffusion (aussi bien que pour les coefficients de diffusion et de rétrodiffusion). Les valeurs généralement utilisées sont γ entre 0 et 1; celles de υ entre 3 et 4. Cette relation repose sur les hypothèses suivantes : (1) les particules sont non-absorbantes, (2) la gamme d'intégration de la distribution de taille des particules est comprise entre 0 et l'infini, (3) les particules sont sphériques et homogènes et (4) leur indice de réfraction est constant.

Un indice de réfraction élevé contribue à augmenter les phénomènes de diffusion à l'interface de la particule. La présence dans le milieu d'un grand nombre de constituants avec un indice de réfraction élevé augmente significativement le coefficient de diffusion. Ainsi la présence de matériel inorganique, souvent associé à un indice de réfraction élevé, induit une augmentation de b(λ). De plus, dans le cas où les particules sont absorbantes, l'indice de réfraction est diminué par sa partie imaginaire (n'). Celle-ci traduit les processus d'absorption, l'influence de n' sur n est donc plus importante à proximité des pics d'absorption caractéristiques des pigments (Bricaud *et al.* 1983 ; Morel et Bricaud, 1986 ; Ahn *et al.* 1992). La présence des pigments conduit donc à une diminution de l'indice de réfraction relatif à travers la valeur de n' ; ce qui implique une dépression du spectre du coefficient de diffusion à proximité des pics d'absorption (400 à 500 nm et autour de 676 nm).

Le coefficient de diffusion particulaire, b_p, peut être exprimé en fonction de la concentration en Chl *a* à 550 et 660 nm par une relation non-linéaire (Morel, 1980 ; Gordon et Morel, 1983 ; Loisel et Morel, 1998) de type :

$$b_p (\lambda) = \alpha (\lambda) [\text{Chl a}]^{\beta(\lambda)} \quad (1.19)$$

Le paramètre α varie entre 0.25 et 0.46, et β varie entre 0.6 et 0.9 (Loisel et Morel, 1998). D'autres relations statistiques ont été développé pour la diffusion et la rétrodiffusion particulaire (Huot *et al.,* 2008) :

$$b_{bp} (\lambda) = \alpha_2 (\lambda) [\text{Chl a}]^{\beta_2(\lambda)} \quad (1.20)$$

Notons cependant qu'à 660 nm, l'absorption des particules est faible et le coefficient d'atténuation des particules est quasiment égal au coefficient de diffusion. Cela permet de proposer une paramétrisation de l'atténuation particulaire (c_p (660)) en fonction de la concentration en Chl *a* :

$$c_p (660) = \alpha [\text{Chl a}]^{\beta} \quad (1.20)$$

Le matériel particulaire à l'origine du coefficient de diffusion inclut du matériel phytoplanctonique mais aussi non-phytoplanctonique, d'où le caractère non-linéaire de cette relation. L'exposant β inférieur à 1 traduit l'importance croissante du matériel non-végétal (proportionnellement au matériel végétal) lorsque la concentration en chlorophylle diminue. Dans les eaux eutrophes, le coefficient de diffusion particulaire est donc majoritairement déterminé par les cellules phytoplanctoniques, tandis que dans les eaux oligotrophes, l'ensemble des particules non végétales a une influence prédominante (Morel, 1987).

1.2.2 Les propriétés optiques apparentes (AOPs)

Les AOPs dépendent des IOPs, qui sont elles-mêmes dépendantes des constituants présents dans l'eau, et des conditions d'éclairements (structure géométrique du champ lumineux). Les AOPs sont déterminées à partir des mesures de quantités radiométriques telles

que l'éclairement et la luminance. La luminance, notée L (θ, φ, λ) (en W m^{-2} sr^{-1} nm^{-1}) permet de mesurer le flux radiatif par unité d'angle solide (dΩ) et par unité d'aire. La direction de mesure est signifiée par les termes θ et φ (θ est l'angle zénithal et φ l'angle azimutal). La luminance est le paramètre fondamental permettant de décrire le champ radiatif. Elle peut être mesurée dans toutes les directions de l'espace ainsi qu'à différentes profondeurs dans l'eau. Son intégration selon certaines directions permet de calculer les AOPs, comme la réflectance par exemple.

L'éclairement scalaire, noté E° (W m^{-2} nm^{-1}), sert à considérer la puissance totale émise par une surface à une longueur d'onde donnée. Il représente la somme des luminances émises dans toutes les directions sur l'angle solide ou la somme des luminances reçues en un point.

$$E° = \int_{4\pi} L(\theta, \varphi, \lambda) d \tag{1.22}$$

L'éclairement descendant E_d (W m^{-2} nm^{-1}) et ascendant E_u (W m^{-2} nm^{-1}) à une profondeur z représentent respectivement, la somme des luminances (θ, φ, λ, z) atteignant respectivement le dessus ou le dessous d'une surface plane.

$$E_d(\lambda, z) = \int_{xd} L(\theta, \varphi, \lambda, z) \cos(\theta)\, d \tag{1.23}$$

$$E_u(\lambda, z) = \int_{xd} L(\theta, \varphi, \lambda, z) \cos(\theta)\, d \tag{1.24}$$

x_d et x_u désignent respectivement les hémisphères supérieur et inférieur. Chaque radiance est pondérée par le cosinus de l'angle d'incidence sur la surface horizontale.

1.2.2.1 La réflectance

La réflectance diffuse (notée R, sans unité) est définie comme le rapport entre l'éclairement ascendant et l'éclairement descendant :

$$R(\lambda, z) = \frac{E_u(\lambda, z)}{E_d(\lambda, z)} \tag{1.25}$$

La couleur de l'eau est définie par les variations spectrales de la réflectance juste au dessous de la surface de la mer, z = '0^-'. R (λ, 0^-) décrit la capacité de l'océan à renvoyer un signal lumineux vers l'atmosphère.
Lors des mesures directionnelles effectuées dans le cadre de la télédétection par un capteur satellitaire, on ne parle plus de réflectance mais de « remote sensing » réflectance définie par :

$$R_{rs}(0^+,\theta,\varphi,\lambda) = \frac{L_w(\theta,\varphi,\lambda)}{E_d(0^+,\lambda)} \quad (1.26)$$

avec $L_w(\theta, \varphi, \lambda)$ la luminance sortante juste au dessus de l'interface et dans la direction (θ, φ) et $E_d(0^+, \lambda)$, l'éclairement descendant juste au dessus de la surface.

1.2.2.2 Le coefficient d'atténuation diffuse

L'atténuation verticale de l'éclairement dans une colonne d'eau homogène suit une fonction exponentielle :

$$E_d(\lambda,z) = E_d(\lambda,0^-) \exp\left(-\int_0^z K_d(\lambda, z)dz\right) \quad (1.27)$$

Le coefficient d'atténuation diffuse de l'éclairement descendant à la profondeur z, K_d (λ, z), définit le taux de décroissance de l'éclairement descendant à une profondeur z.

$$K_d(\lambda,z) = -\frac{d\, ln\, E_d(\lambda,z)}{dz} \quad (1.28)$$

1.2.3 Lien entre les IOPs et les AOPs

Les AOPs peuvent être utilisées pour estimer les IOPs et accéder aux différents constituants cités précédemment. Le lien entre la luminance et les IOPs est décrit par l'équation du transfert radiatif. Pour estimer les IOPs à partir des AOPs, on utilise des méthodes inverses. Les méthodes inverses sont basées sur des approximations numériques. En effet l'équation du transfert radiatif n'a pas de solutions analytiques (excepté por certains cas). Cette équation décrit qu'à partir d'une profondeur z, en se propageant d'une distance *d*l dans la direction (θ,φ), la variation de la luminance résulte d'une perte d'énergie par absorption et

diffusion le long de *d*l et d'un gain d'énergie obtenu par la somme des luminances diffusées depuis toutes les directions dans la direction considérée :

$$\frac{dL(z,\theta,\varphi)}{dl} = - cL\ (z,\theta,\varphi) + \int_{4\pi} \beta(\theta', \varphi' \quad \theta, \varphi)\ L\ (z, \theta', \varphi')d\Omega' \tag{1.29}$$

Deux simples relations analytiques permettent de relier les AOPs aux IOPs:

$$K_d(\lambda) = 1.0395 \quad \frac{a(\lambda)+ b_b(\lambda)}{\bar{\mu}_d\ (\lambda)} \tag{1.30}$$

$$\bar{\mu}_d(\theta, \varphi, \lambda) = \int_{xd} L(\theta, \varphi, \lambda) cos(\theta) d\Omega \,/\, \int_{xd} L(\theta, \varphi, \lambda) d\Omega \tag{1.31}$$

$$R(\lambda) = f'(\lambda) \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda)+ b_b(\lambda)} \tag{1.32}$$

Les paramètres μd et f' ont été étudiés par simulations de transfert radiatif, pour diverses conditions environnementales (hauteur du soleil, angle zénithal et azimutal, présence ou non de nuages) et pour différentes valeurs de Chl *a* (Gordon, 1989; Morel et Gentili, 2004). Notons que la diffusion Raman est prise en compte dans les simulations de transfert radiatif.

1.3 Classification optique des eaux océaniques

Divers auteurs se sont attachés à définir un système de classification des eaux naturelles selon leurs propriétés optiques. Morel et Prieur (1977) ont proposé une classification des eaux marines en deux grandes classes : les eaux du « cas 1 » et du « cas 2 ».

1.3.1 Les eaux du « cas 1 »

Les eaux du cas 1 représentent environ 95% de l'océan mondial. Les propriétés optiques y sont déterminées d'une part par les propriétés optiques de l'eau de mer pure, et d'autre part par celles du phytoplancton et de l'ensemble de ses produits associés (détritus organiques sous formes de particules ou de substances dissoutes et organismes hétérotrophes). Les

propriétés optiques de ces eaux sont en général indexées sur la concentration en chlorophylle *a* (Chl *a*), c'est-à-dire que l'on exprime l'évolution des propriétés optiques en fonction des changements de la concentration en chlorophylle qui est le pigment commun à tous les organismes végétaux. De ce fait, de nombreuses études statistiques menées sur les propriétés optiques mesurées dans différentes parties de l'océan mondial, ont permis d'établir des relation moyenne entre celles-ci et la concentration en Chl *a* (Bricaud *et al.*., 1995, 1998 ; Loisel *et al.*., 1998, Morel, 2009). Pour une concentration en Chl *a* donnée, on connait donc la valeur moyenne des propriétés optiques. Une dispersion est observée de part et d'autre des relations moyennes reliant les IOPs à la concentration en Chl *a*. En effet, pour une concentration en Chl *a* fixée, les cellules phytoplanctoniques diffusent ou absorbent différemment la lumière. Cette variabilité naturelle observée autour de ces relations moyennes peut résulter (1) d'une variation dans la composition pigmentaire et/ou de l'effet de discrétisation des pigments au sein de la communauté phytoplanctonique (packaging effect), (2) de la variabilité dans la proportion des particules phytoplanctoniques et non-phytoplanctoniques (3) de la variabilité de la distribution de taille des particules et (4) également de la proportion entre le matériel particulaire et le CDOM.

1.3.2 Les eaux du « cas 2 »

En opposition aux eaux du « cas 1 » se trouvent les eaux du « cas 2 », où les propriétés optiques dépendent d'une part des mêmes composantes que dans les eaux du « cas 1 », mais aussi, d'autre part, d'autres substances actives d'un point de vue optique, comme des sédiments en suspension ou du CDOM provenant du lessivage des terres.
Dans ces eaux, les particules organiques, les sédiments et les substances dissoutes contribuent de façon indépendante à la variabilité optique.

1.4 Estimateurs de grandeurs biogéochimiques

1.4.1 Concentration des constituants à partir des IOPs

Les relations bio-optiques relient les grandeurs biogéochimiques comme la [Chl a] et le POC aux propriétés optiques. Comme cela est montré sur les figures 1-7 et 1-8, des relations globales ont été établies en reliant de façon empirique les propriétés optiques à la [Chl a] (par ex. Bricaud *et al.* 1995, 1998 ; Gordon et Morel 1983 ; Loisel et Morel 1998 ; Morel et

Maritorena 2001) ou au POC (par ex. Loisel et Morel 1998 ; Gardner *et al.* 2006). Ces relations, établies a partir de données collectées lors de nombreuses campagnes sur l'ensemble du globe, sont utilisées dans le traitement opérationnel des images satellites de couleur de l'ocean (par ex. O'reilly *et al.* 1998) et dans l'interprétation des mesures optiques en mer.

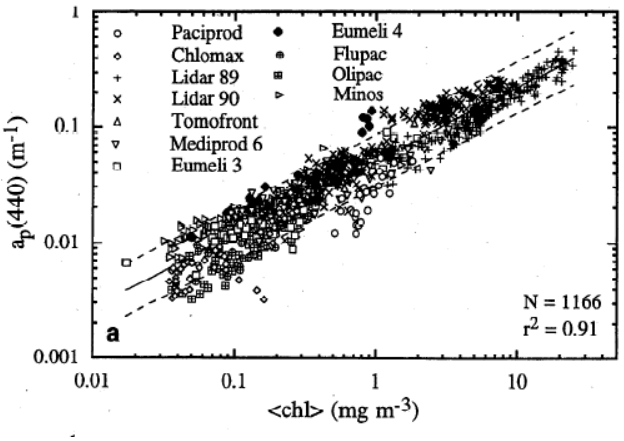


Figure 1-7 : Extraite de Bricaud et al. (1998). Coefficient d'absorption particulaire à 440 nm en fonction de la [Chl a], à toutes les profondeurs dans diverses régions de l'océan mondial. La loi moyenne est indiquée en trait continu ; les tiretés indiquent les limites d'un intervalle de confiance de 90%.

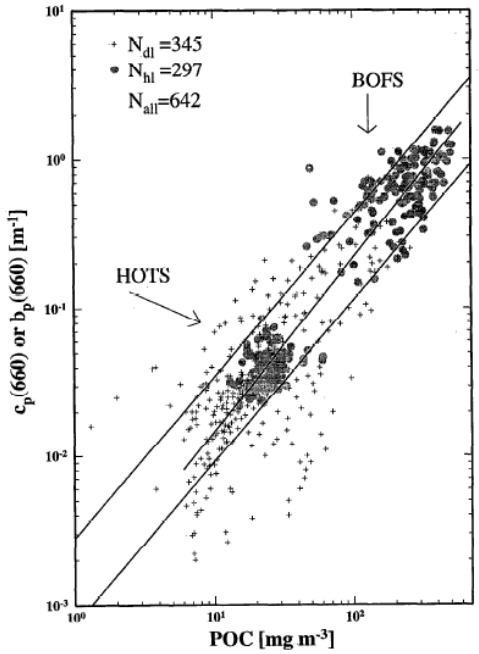


Figure 1-8 : Extraite de Loisel et Morel (1998). Coefficient d'atténuation particulaire à 660 nm en fonction de la concentration en carbone organique particulaire, lors des expériences « British Ocean Flux Study » BOFS et « Hawaii Ocean Time-Series » HOTS. La loi moyenne $c_p(660) = 0.001[POC]^{1.17}$ ainsi que ses limites inférieures et supérieures sont représentées par les lignes continues.

1.4.1.1 Concentration spécifiques des IOPs

De premier ordre, les IOPs varient en fonction de la concentration des différents constituants présents dans l'eau de mer. D'une manière générale, le coefficient d'absorption (de diffusion) spécifique (a*, b*) d'un constituant donné est calculé par normalisation du coefficient d'absorption (de diffusion) de ce constituant par sa concentration :

$$a, (b)^*_{\text{constituant}} = \frac{a\ (b)\text{constituant}}{[\text{constituant}]} \tag{1.33}$$

Ces coefficients spécifique d'absorption et de diffusion (a*(λ), b*(λ)) sont donc rapportés à la concentration du constituant et sont exprimés $m^2.mg^{-1}$.

1.4.2 Estimateur de la taille et de l'indice de réfraction des particules

La relation entre la pente du spectre d'atténuation particulaire et l'exposant de Jünge (υ) caractérisant la distribution de taille est soumise à un certain nombre de conditions rarement effectives en milieu naturel (particules non absorbantes, sphériques, d'indice de réfraction constant, etc.). Cependant Boss *et al*. (2001) ont montré que l'erreur reste acceptable dans la gamme de variations couramment rencontrée en océan ouvert et que la relation est d'autant plus critique que la proportion de petites particules augmente (pour des fortes valeurs de υ). La pente de la distribution de taille υ s'exprime donc de la manière suivante :

$$c_p(\lambda) = A\ \lambda^{-\gamma} \text{ et } \gamma = \upsilon - 3 \tag{1.34}$$

D'autres études ont montré qu'il y avait une relation entre la pente du spectre de rétrodiffusion particulaire et l'exposant de Junge (υ) (Loisel *et al.,* 2006 ; Kostadinov *et al.,* 2009):

$$b_{bp}(\lambda) = A\ \lambda^{-\gamma} \text{ et } \gamma = j - 3 \tag{1.35}$$

Le rapport b_{bp}/b_p permet d'estimer l'indice de réfraction des particules de la manière suivante (Twardowski *et al.,* 2001 ; Loisel *et al.,* 2007) :

$$n = 1+1.67 \left(\frac{b_{bp}}{b_p} \right)^{0.582} \quad (1.36)$$

De nombreuses relations existent entre les caractéristiques quantitatives ou qualitatives des variables biogéochimiques et les coefficients optiques qu'elles induisent (absorption, diffusion, atténuation). Les conditions naturelles explorées par ces méthodes bio-optiques présentent une telle variabilité que l'on approche couramment les limites de validité des hypothèses de départ. Malgré cela, l'intérêt croissant pour ces outils est indéniable. Non seulement ils permettent une intercomparaison sur les mêmes bases, de différents systèmes ou régions océaniques, mais ils autorisent aussi une définition des caractéristiques des composants de la colonne d'eau à des échelles spatiales et temporelles jusqu'ici inaccessibles par les méthodes conventionnelles.

Chapitre 2 : Description des processus biologiques ayant lieu à l'échelle de la journée

Ce second chapitre présente les différent processus biologiques ayant lieu à l'échelle de la journée. Il a pour but de founir les informations nécessaires pour la compréhesion des causes de la variabilité diurne des propriétés optiques.

2.1 Introduction

Le cycle jour-nuit de l'éclairement solaire est un rythme fondamental pour tous les organismes vivants. Dans l'océan, la photopériode est le forçage principal des cycles physiologiques. Du fait de leur dépendance à la lumière, les différents organismes impliqués se sont adaptés à la variabilité diurne. De nombreuses études ont mis en évidence une période diurne pour le temps de génération et la division des cellules phytoplanctoniques (Chisholm *et al.* 1980 ; Chisholm, 1981 et Vaulot, 1995), la migration verticale (du zoo- et du phyto-plancton, Hays, 2003), le contenu intracellulaire en [Chl a] (Owens *et al.* 1980 ; Ohi *et al.* 2005 ; Ragni et Ribeira D'alcalà, 2007), l'assimilation et la fixation des nutriments (Vincent, 1992 ; Chen *et al.* 1998 ; Clark *et al.* 2002), etc.

(1) Les propriétés optiques sont donc des paramètres pertinents pour l'étude des variations journalières des micro-organismes. En effet, les propriétés optiques nous donnent des indications sur le « pool » particulaire, généralement, inférieures à 100 µm, ce qui englobe notamment le phytoplancton, les hétérotrophes et les détritus.
(2) les variations des propriétés optiques sont dues aux changements d'abondance, de taille et d'indice de réfraction des particules.
(3) Les propriétés optiques peuvent être mesurées en continu permettant ainsi une mesure à haute résolution spatiale et/ou temporelle.

Dans ce chapitre, je vais donc, dans un premier temps, décrire l'ensemble des processus biologiques influencés par le cycle jour-nuit de l'éclairement solaire. Puis, dans un second temps, énumérer les conséquences attendues sur la variabilité diurne des propriétés optiques de ces différents processus. Cela me permettra d'avoir une connaissance approfondie sur les

différents processus biologiques pour pouvoir interpréter les variations diurnes des propriétés optiques.

2.2 La croissance du phytoplancton (éléments nécessaires et processus)

2.2.1 L'activité photosynthétique

La photosynthèse est un processus convertissant l'énergie lumineuse en énergie biochimique, et la matière inorganique en matière organique (voir encadré n°2). L'énergie est captée par des pigments au niveau des chloroplastes (Fig. 2-1 et 2-2) par excitation électronique. Cet état est instable et le retour à la normale s'effectue soit par la réduction de molécules au niveau des thylakoïdes (Fig. 2-3) (organelles du chloroplaste), soit par la dissipation de l'énergie sous forme de fluorescence. Les processus de biosynthèse sont regroupés en deux phases dites « claire » et « sombre ». La première phase nécessite directement l'énergie lumineuse pour extraire un électron (e^-) de la molécule d'eau. Dans le chloroplaste, le quantum d'énergie apporté par cet électron est converti sous forme chimique. La seconde phase utilise l'énergie dégagée par la première pour incorporer le carbone inorganique, elle ne nécessite donc pas directement de flux de photons.

L'équation bilan de ces deux réactions montre que deux molécules d'eau s'associent à une molécule de dioxyde de carbone (CO_2) pour former, grâce à l'énergie lumineuse, une molécule organique de base (CH_2O) en libérant de l'eau et du dioxygène.

Phase « claire »

$$2\ H_2O + \text{photons} \xrightarrow{pigments(\ issus\ du\ chloroplaste)} 4H^+ + 4\ e^- + O_2$$

Phase « sombre »

$$CO_2 + 4H^+ + 4\ e^- \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Equation bilan

$$2\ H_2O + CO_2 + \text{photons} \xrightarrow{pigments(\ issus\ du\ chloroplaste)} (CH_2O) + H_2O + O_2$$

Encadré n°2 *Les différentes phases de la photosynthèse*

La phase « claire »

La phase claire de la photosynthèse nécessite de la lumière (photons) pour fonctionner, et se fait grâce à des complexes moléculaires situés au niveau de la membrane de thylakoïdes (organelles du chloroplaste) : les photosystèmes (PSI et PSII), les chaînes de transport d'électrons et l'ATP synthétase. Cette phase a pour but de synthétiser de l'ATP et du NADPH qui seront utilisés par le cycle de *Calvin*. Pour se faire des électrons seront transportés *via* les différentes structures membranaires ; ces électrons seront apportés par la photolyse de l'eau qui permettra également l'apport de protons utilisés pour la synthèse d'ATP et la synthèse d'O_2. En effet, les électrons sont fournis par l'eau au photosystème II (PSII), puis par la suite ils sont transmis au photosystème I (PSI). Les photosystèmes sont constitués d'une antenne collectrice qui réceptionne la lumière grâce aux pigments qu'ils renferment, et d'un centre réactionnel qui permet la formation d'électrons chargés en énergie, qui seront eux même transmis à la l'accepteur primaire de la chaîne de transport d'électrons respectives.
Le principe de la **phase claire** est donc de capter l'énergie lumineuse des photons et de la transmettre, via des électrons chargées de cette énergie, à une chaîne d'accepteur d'électrons (molécules ayant des potentiels d'oxydoréduction variables) ; on parle de **phase photochimique**. La phase claire nécessite donc de la lumière et aboutie à la formation de deux molécules : ATP et NADPH.

La phase « sombre »

La phase sombre correspond à la phase d'assimilation du CO_2 qui utilise les molécules énergétiques produites lors de la phase claire et qui est réalisée de manière cyclique. Ce cycle est appelé cycle de *Calvin* et il se déroule dans le stroma du chloroplaste.
L'assimilation du CO_2 se fait en quatre étapes principales dont les trois premières se déroulent au sein du cycle de Calvin :

- ✓ Fixation du CO_2 (carboxylation).
- ✓ Réduction du carbone fixé.
- ✓ Régénération de l'accepteur de CO_2.
- ✓ Synthèse des sucres.

2.2.2 La respiration

Le jour, les cellules phytoplanctoniques fabriquent les molécules de bases, matière première de sa construction, c'est à dire les lipides, glucides et acides aminés nécessaires pour construire les macromolécules, c'est l'anabolisme. La nuit, l'énergie nécessaire à la poursuite des activités métaboliques provient de la dégradation des molécules constituées le jour. En effet, le phytoplancton doit trouver l'énergie nécessaire à son fonctionnement. Cette énergie est principalement obtenue par dégradation de molécules organiques ou minérale, c'est le catabolisme. L'anabolisme synthétise glucides, lipides et protéines le jour, et le catabolisme les consomme la nuit dans des proportions variables en fonction des conditions de croissance.

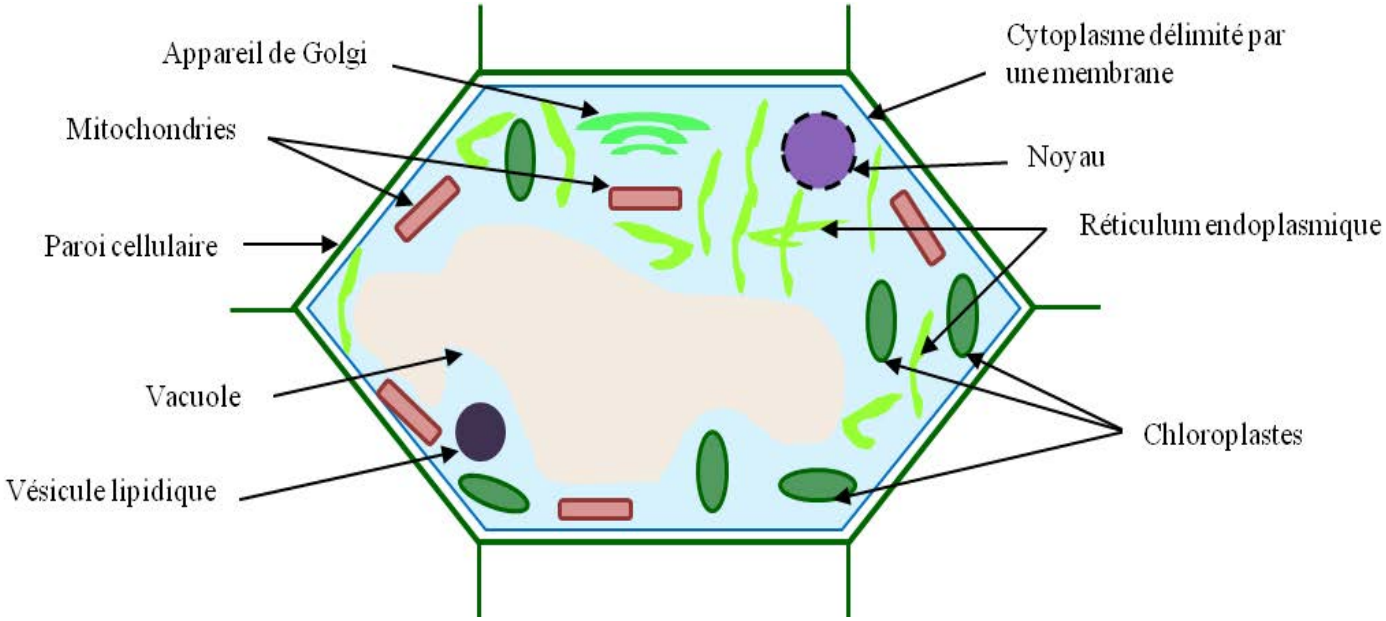


Figure 2-1 : Schéma simplifié de l'ultrastructure d'un chloroplaste.

Les glucides, autrement appelés hydrates de carbone ou sucres, sont des molécules riches en carbone. Leur catabolisme a lieu en plusieurs phases et selon plusieurs voies dans différents organites de la cellule. Dans le cytoplasme, le glucose est dégradé en pyruvate selon la voie de la glycolyse (Garrett et Grisham, 2005) ou en molécules de plus faible poids moléculaire selon la voie des « pentoses phosphates » (Kruger et Von Schaewen, 2003). Dans la mitochondrie, la dégradation du pyruvate dans le cycle de Krebs libère à son tour de l'énergie, à l'origine de la synthèse de l'ATP. Enfin, la désamination des protéines alimentant le cycle de Krebs sont également impliquées dans la production d'énergie nocturne (Audigié et Zonszain, 1993) nécessaire à l'activité physiologique de la cellule durant la nuit. On peut citer par exemple les phénomènes de division cellulaire.

La dégradation de ces molécules et/ou la division cellulaire au cours de la nuit induisent une variation dans la composition biochimique des cellules (diminution de la concentration en carbone et chlorophylle intracellulaire) (Fig. 2-4). Les produits formés *via* le processus de photosynthèse sont donc utilisés dans plusieurs voies de biosynthèse qui ont lieu dans différents organites de la cellule. On peut citer le cycle de Calvin qui a lieu dans le chloroplaste, le cycle de Krebs qui a lieu dans la mitochondrie et d'autres qui ont lieu dans le cytoplasme. Toutes ces voies métaboliques sont nécessaires à la survie et l'activité physiologique de la cellule.

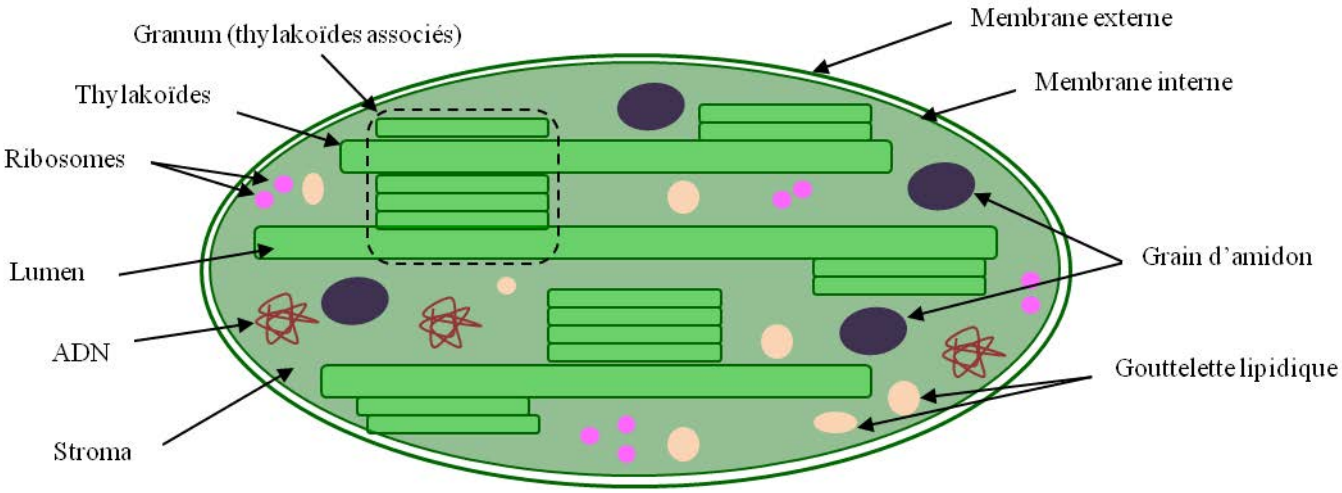


Figure 2-2 : Schéma simplifié de l'ultrastructure d'un chloroplaste.

2.2.3 Le cycle cellulaire du phytoplancton

Au cours d'un cycle cellulaire type, la principale période de croissance du phytoplancton a lieu le jour et les processus de division opèrent la nuit (Prezelin, 1992 ; Berdalet *et al.* 1992). Dans la plupart des cas, la phase de division est assez courte, sauf chez certaines espèces de dinoflagellé (Cetta et Anderson, 1990).

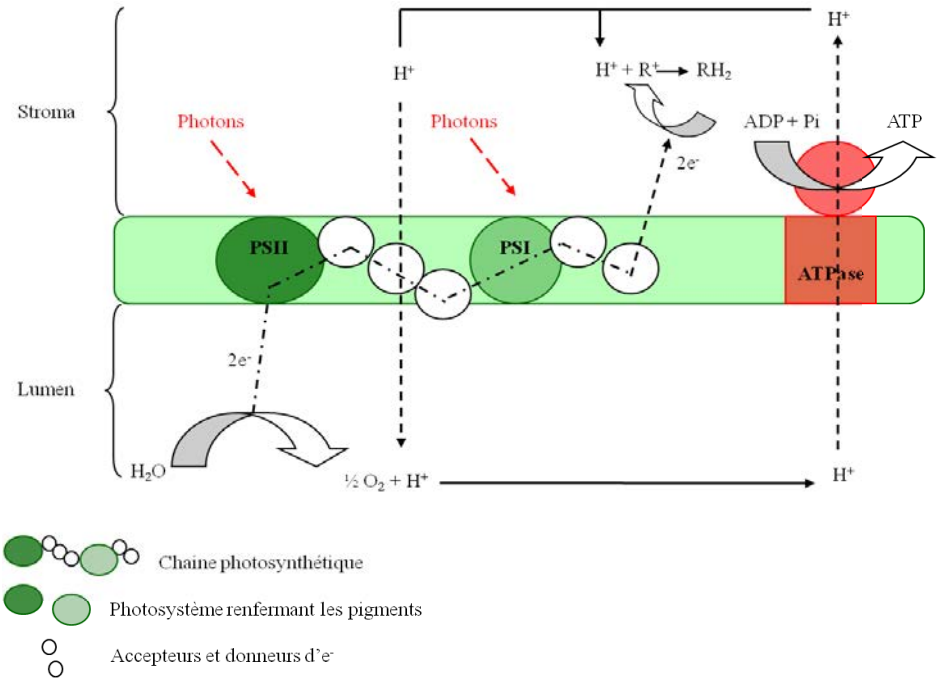


Figure 2-3 : Schéma simplifié du transport des électrons au niveau des thylakoïdes des chloroplastes.

Le cycle cellulaire est l'ensemble des modifications qu'une cellule subit entre sa formation par division à partir d'une cellule mère et le moment où cette cellule a fini de se diviser en deux cellules filles identiques. La durée du cycle cellulaire varie d'une espèce à l'autre et d'un type cellulaire à l'autre. Le cycle cellulaire est donc en interaction avec les métabolismes du carbone, comme la synthèse de lipides et de cellulose (Kwok et Wong, 2005).

Les premières divisions synchrones en océan ouvert furent rapportées sur *Ceratium* par Gough en 1905. Sur la verticale, Vaulot et Marie (1999) notèrent une synchronisation des populations de picoplancton dans l'océan Pacifique équatorial avec un décalage temporel de quelques heures entre *Prochlorococcus*, *Synechococcus* et les picoeukaryotes. A une profondeur fixe, les *Chlorophyceae* et *Euglenophyceae* se divisent généralement au crépuscule ou pendant la nuit. Les diatomées montrent, par contre, des pics de division de jour comme de nuit (Paasche, 1968; Sournia, 1974; Smayda, 1975; Williamson, 1980).

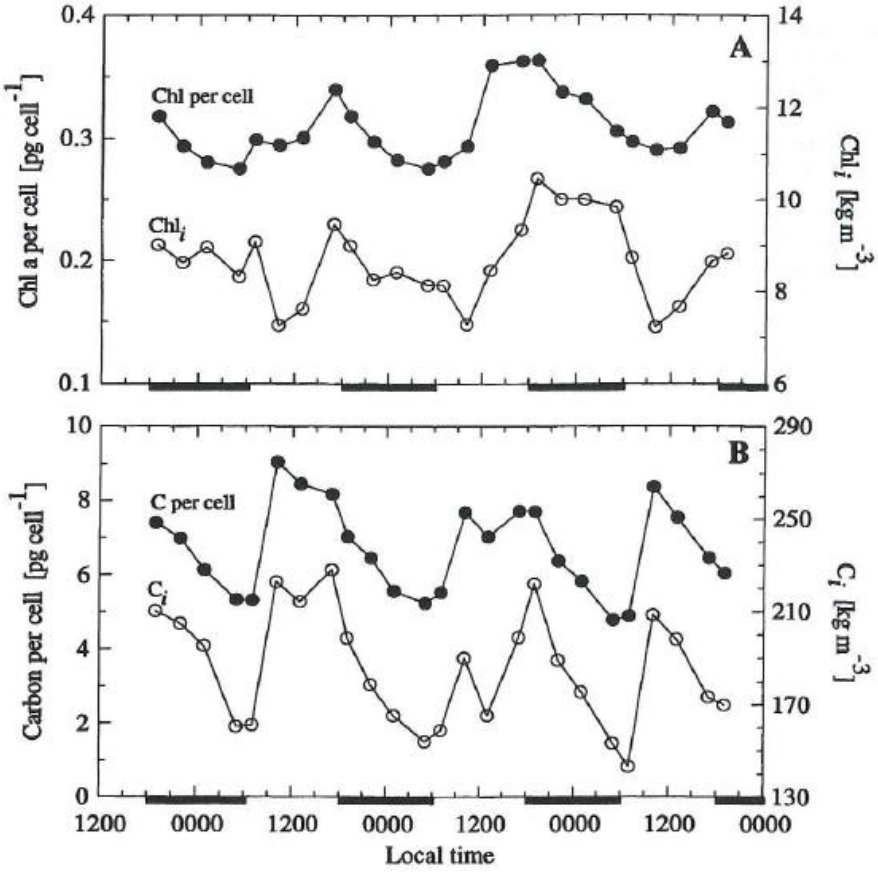


Figure 4 : Variations diurnes des propriétés cellulaires de Thalassiosira pseudonana en culture durant un cycle jour-nuit (12 :12). A. Contenu en Chl a par cellule et concentration intracellulaire en Chl a et B. Contenu en carbone par cellule et concentration intracellulaire en carbone. (Stramski et Reynolds, 1993). La barre noire verticale indique la période de nuit.

Cela montre que dans le milieu naturel, les cycles cellulaires ne sont pas en phase à cause de l'hétérogénéité des conditions dans la colonne d'eau (atténuation lumineuse, nutriments). En effet, chaque cellule est exposée à un signal lumineux différent (à cause de la turbulence) qui peut être à l'origine d'une désynchronisation de la population (Kroon *et al.* 1992). Cependant, d'autres phénomènes peuvent affecter la synchronisation d'une population, par exemple le broutage préférentiel du zooplancton sur les grosses particules. Ce phénomène interfère avec le cycle cellulaire en faisant disparaître les organismes les plus gros, et donc les plus avancés dans leur cycle (Williamson, 1980).

2.2.3.1 Une horloge biologique ?

Les organismes photosynthétiques dépendant directement de la lumière du jour, l'adaptation aux variations diurnes du flux de photons a du constituer une forte pression de sélection. L'empreinte du cycle lumineux diurne se manifeste dans la cellule photosynthétique par l'existence d'un rythme endogène (ou rythme circadien, horloge interne) qui permet, par exemple, d'anticiper le levé du jour en préparant l'appareil photosynthétique à recevoir des photons. Sa période propre est d'environ 24h, elle peut dériver sous illumination continue mais est restaurée à 24h par cycle diurne normal (Edmunds et Funch, 1969; Rivkin et Putt, 1987; Lakin-Thomas, 2006). Cette horloge planifie différents processus dans la cellule, et l'organisme tout entier dans le cas des organismes multicellulaires : de l'expression de certains gènes au phototropisme en passant par la division cellulaire, la bioluminescence, l'activité photosynthétique, la respiration, l'orientation, la synthèse et la migration de certains composés ou encore la sensibilité aux UV (Cullen et al. 1993 ; Mittag, 2001 ; Suzuki et Jonhson, 2001).

En résumé, la quantité de carbone par cellule augmente la journée via le processus de la photosynthèse et diminue la nuit avec un maximum autour du midi solaire. En conséquence, le taux de fixation de carbone est positif le jour et légèrement négatif de nuit. La respiration nocturne nécessaire au maintien des fonctions vitales de la cellule est responsable de la perte de carbone fixé le jour. La fixation de carbone est strictement restreinte à la période d'éclairement. Les acquisitions de carbone se déroulent de jour et la division cellulaire survient ensuite, en fin de journée ou de nuit. Cela sépare temporellement la division cellulaire des processus de croissance (fixation de carbone). Toutefois de nombreux auteurs

ont reliés la division cellulaire à une horloge interne chez de nombreuses espèces de microalgues (Chisholm et Brand 1981; Goto et Johnson, 1995 ; Brunelle *et al.* 2007) et même de macroalgues (Titlyanov *et al.* 1996), d'autres ont mis en évidence un contrôle par le signal lumineux diurne seul (Spudich et Sager, 1980 ; Kuwano *et al.* 2008).

2.2.4 Les facteurs environnementaux influençant la croissance du phytoplancton

L'environnement à différentes échelles influence la composition chimique, la physiologie et la morphologie des cellules phytoplanctoniques (Fontes *et al.* 1991). Les principaux facteurs environnementaux sont la lumière, les éléments nutritifs et la température. Quelques travaux ont souligné la très grande plasticité des algues planctoniques (Falkowski, 1984). En effet, ces organismes peuvent répondre aux changements de leur environnement sur des échelles de temps variant de l'heure à quelques semaines par une variété d'adaptations. Ces réponses adaptatives se traduisent par des altérations de la structure des chloroplastes et du métabolisme, des modifications de la composition chimique et des variations du volume des cellules qui affectent l'activité photosynthétique.

2.2.4.1 La lumière

Une caractéristique fondamentale des organismes photosynthétiques est leur capacité à faire varier la quantité de pigments collectant la lumière en fonction de la quantité d'énergie reçue. Généralement, une pigmentation accrue se manifeste quand l'intensité de la lumière ambiante est réduite. Ce phénomène est appelé photoacclimatation (Cullen et al. 1993).
Par exemple, lorsque l'intensité lumineuse diminue, il y a un ajustement de l'activité physiologique qui se traduit par une augmentation de la quantité en Chl *a* et un rendement photosynthétique faible (Falkowski *et al.* 1989 ; Falkowski et Kolber, 1995, Stramski *et al.* 2002). Par contre, lorsque l'intensité lumineuse augmente, cet ajustement se traduit par une diminution de la teneur en chlorophylle et un rendement photosynthétique important. En revanche, lorsque la quantité de lumière perçue par les cellules est trop importante, des mécanismes de prévention sont activés. Ce phénomène est appelé cycle des xanthophylles, il permet la protection des centres réactionnels des photosystèmes I et II.

2.2.4.2 Les nutriments

Parmi eux, l'azote et le phosphore sont les principaux éléments limitant la croissance phytoplanctonique (Vitousek et Howarth, 1991, Conan *et al.* 2007). La silice peut également être responsable de la limitation des diatomées dans certaines zones océaniques, notamment à la fin d'une efflorescence (Escaravage et Prins, 2002). Généralement, on peut observer un ajustement de l'activité physiologique en fonction de la quantité de sels nutritifs dans le milieu (Nelson et Prézelin, 1990).

2.2.4.3 La température

La température est impliquée dans la cinétique de la plupart des réactions biochimiques par son influence sur l'activité des enzymes (Holme et Peck, 1998) et donc influence la phase sombre du processus photosynthétique. Dans une certaine mesure, la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme augmente avec la température. Au-delà, une augmentation supplémentaire conduit à la dénaturation des enzymes (Prescott *et al.* 2003). Les microalgues présentent donc généralement un optimum de croissance plus ou moins ténu (Renayd *et al.* 2002 ; Katano *et al.* 2009 ; Eppley, 1972).

2.3 L'activité bactérienne

Le rôle et l'importance du compartiment microbien sont déterminants dans les mécanismes de régulation des flux de matière et d'énergie. De par leurs activités de reminéralisation et de dégradation, les bactéries jouent un rôle clef au sein du « réseau trophique microbien » plus ou moins complexe (Rassoulzadégan *et al.* 1993) communément appelé «boucle microbienne» (Azam *et al.* 1983). En effet, en tant que principal consommateur du Carbone Organique Dissous (COD) (Cole *et al.* 1988), le bactérioplancton assure la reminéralisation du COD et la transformation des matières organiques dissoutes et particulaires en biomasse carbonée, utilisable par le réseau trophique planctonique. Il est donc essentiel dans le maintien de l'équilibre et la régulation des flux de matière et d'énergie au sein des écosystèmes pélagiques (Pomeroy, 1974).

Azam *et al.* (1983) ont développé un modèle conceptuel de réseau trophique au sein duquel le transfert et le recyclage de la matière et de l'énergie sont assurés par la boucle microbienne (Fig. 2-5). Les microbes hétérotrophes tels que les bactéries, flagellés

bactérivores, et ciliés consommateurs de flagellés assurent le recyclage des éléments nutritifs, pour lesquels bactérioplancton et phytoplancton sont en compétition (Kirchman et Wheeler, 1998 ; Wheeler et Kirchman, 1986), et le transfert de matière et d'énergie depuis les producteurs primaires vers les niveaux trophiques supérieurs (Azam *et al.* 1983).
Par la suite, Rassoulzadégan (1993) distingue la « boucle microbienne » où le phytoplancton n'avait pas ou peu de rôle du « réseau trophique microbien » incluant le phytoplancton de petite taille (< 10 µm) à l'origine des flux significatifs de matière et d'énergie vers les échelons trophiques supérieurs. Un seuil de 10 µm est fixé comme limite arbitraire afin de diviser le phytoplancton en deux fractions de taille. Ce seuil correspond approximativement à la plus petite taille de particules efficacement broutée par la majorité des crustacés zooplanctoniques (Fortier *et al.* 1994). Le phytoplancton de petite taille (< 10 µm) est, quant à lui, principalement consommé par les protistes hétéro/mixotrophes (nanoflagellés de grande taille, dinoflagellés et ciliés) ou le zooplancton microphage (Fortier *et al.* 1994).

Au sein du réseau planctonique, les bactéries hétérotrophes peuvent être consommées à la fois par des protistes bactérivores (nanoflagellés et petits ciliés, Sherr et Sherr, 1994), et par du phytoplancton mixotrophe (Neuer et Cowles, 1995 ; Strom et Morello, 1998 ; Caron, 2000). Ces prédateurs bactériens constituent à leur tour les proies principales d'organismes de niveau trophique supérieur tels que les copépodes de différents stades (Stoecker et Capuzzo, 1990; Merrel et Stoecker, 1998; Vincent et Hartmann, 2001), les organismes du méroplancton (larves de bivalves ou de gastéropodes (Douillet, 1993a et b ; Aldana Aranda, 1991; Anderson et Underwood, 1997) et les larves de poissons (Runge, 1988). Ainsi, la présence de différents types de microorganismes illustre la particularité et la complexité plus ou moins grande du réseau trophique microbien. Par ailleurs, les matières organiques (MO), dissoutes (MOD) ou particulaires (MOP) qui proviennent du métabolisme des organismes planctoniques (excrétion, égestion) (Le Borgne, 1986 ; Moller, 2004) et/ou de leur mort (lyse cellulaire), peuvent constituer une ressource trophique non négligeable pour les bactéries et les protistes hétérotrophes (Sherr, 1988; Tranvik *et al.* 1993).

Récemment, la mise en évidence d'infections virales concernant différents compartiments de la chaîne trophique planctonique a diversifié les origines potentielles de MOD et MOP (Weinbauer, 2004). La lyse virale entraîne une mortalité significative des bactéries (Proctor et

Fuhrman, 1990; Noble et Fuhrman, 1999; Fuhrman, 2000). Elle perturbe également les activités enzymatiques (Noble et Fuhrman, 1999), la production et la respiration bactérienne (Middelboe et Lyck, 2002), la concentration et la composition en MOD et MOP (Peduzzi et Weinbauer, 1993), les concentrations en Chl *a*, la production primaire et la photosynthèse (Pedduzi et Weinbauer, 1993 ; Hewson *et al.* 2001).

Ainsi, à côté d'une chaîne trophique « herbivore classique » suivant le schéma phytoplancton–zooplancton–poissons, coexiste un réseau microbien plus complexe au sein duquel les liens trophiques sont multiples : la coexistence de ces 2 types de systèmes complexes (réseau trophique « multivore » *sensu* Legendre et Rassoulzadégan, 1995) représente un *continuum* de situations trophiques.

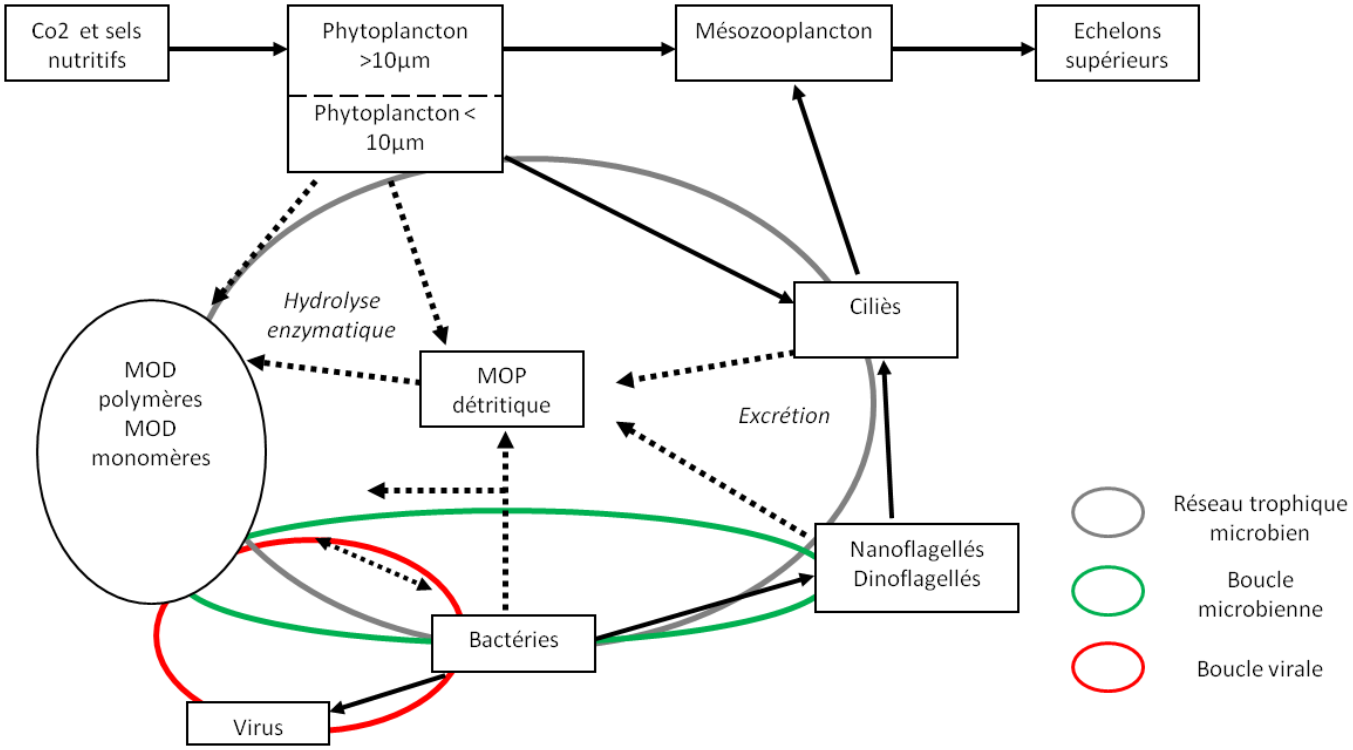


Figure 2-5 : Schéma d'un réseau trophique planctonique.

Le compartiment bactérien constitue un maillon fondamental dans les transferts de carbone océanique (dissous et particulaire) vers les échelons trophiques supérieurs. En effet, les bactéries en tant que premiers consommateurs de COD dans les systèmes marins (Cole *et al.* 1988) en régulent l'accumulation, l'exportation, la reminéralisation et la transformation (Ducklow *et al.* 1999 ; Legendre et Rivkin, 2002). Ces organismes sont également capables

de dégrader significativement le COP et d'utiliser les matières dissoutes issues de cette dégradation pour réaliser leurs activités organotrophes (Hoppe *et al.* 1993). L'efficacité des bactéries à consommer le COD, directement ou après transformation du COD non assimilable, et du COP, puis à les convertir en biomasse et/ou les oxyder illustre leur rôle prépondérant de producteurs de matière et/ou de minéralisateurs.

Par conséquent, sur de petites échelles d'observation, la distribution des cellules bactériennes, la structure de leurs communautés et les caractéristiques de leur métabolisme sont étroitement liées à l'origine, la nature et la disponibilité en matière organique du milieu (Billen *et al.* 1990a ; Long et Azam, 2001). Sur ces mêmes échelles d'observation, la dynamique bactérienne est contrôlée par différents facteurs (Fuhrman, 1992), dont la pression de broutage (Jürgens *et al.* 1999, 2000), la lyse virale (Proctor et Fuhrman, 1990; Fuhrman, 2000), la disponibilité en substrat organique et sels nutritifs (Azam *et al.* 1993), la température (Kirchman, *et al.* 1995 ; Shiah *et al.* 1999, 2000b) et les forçages physiques (Lochte *et al.* 1997 ; Casotti *et al.* 2000).

Dans les eaux oligotrophes s'ajoute la compétition avec le phytoplancton pour les sels nutritifs limitants (ammonium et phosphate; Kirchman et Wheeler, 1998 ; Wheeler et Kirchman, 1986). Dans un système oligotrophe on s'attend à ce que le réseau trophique planctonique soit dominé par des organismes producteurs et consommateurs de petite taille où le carbone organique et les nutriments sont reminéralisés et recyclés efficacement par la boucle microbienne avec très peu de transfert au niveau trophique supérieurs. Les variations de la distribution et de l'activité métabolique (production, respiration, reminéralisation) des populations bactériennes sont fonction de nombreux facteurs biotiques et abiotiques. Or, ces facteurs sont eux même très variables dans le temps (variations journalières, saisonnières et inter-annuelles) et l'espace.

2.3.1 La production bactérienne au cours de la journée

Certains auteurs ont mis l'accent sur l'existence d'une variabilité importante de la production bactérienne au sein de la journée, et ont avancé l'existence d'un cycle diurne comparable à celui des productions primaires phytoplanctoniques (Hagström et Larsson, 1984; Gasol *et al.* 1998, 2005). Christaki *et al.* (1998), en Mer Méditerranée, n'ont pas mis en

évidence des cycles journaliers marqués ou de grandes différences jour/nuit, et font état de productions bactériennes matinales ~2 fois plus élevées que la moyenne journalière. Sur le même site, Gasol *et al.* (1998) ont observé également des valeurs matinales maximales en production bactérienne par rapport au reste de la journée, et des valeurs ponctuellement fortes, représentant plus de 4 fois la moyenne journalière. De même, Van Wambeke *et al.* (2002) font état, sur la même zone d'étude, de variations journalières en production bactérienne comprises entre 15 et 35% de la moyenne journalière.

Ces résultats impliquent des changements très rapides du fonctionnement journalier du réseau trophique planctonique, et permet d'observer des situations de « transitions trophiques » où deux types de systèmes successifs peuvent coexister au cours de la même journée. En effet, les moments ponctuels de fortes productions bactériennes suggèrent, pour ces périodes, un fonctionnement accru de la boucle microbienne, réduisant le rendement global du réseau trophique planctonique. Au contraire, les périodes de plus faibles productions bactériennes suggèrent un rendement plus important du réseau planctonique, où le fonctionnement de la boucle microbienne serait moins important. Ces productions bactériennes matinales, significativement supérieures à celles du reste de la journée, s'expliquent par une exsudation phytoplanctonique de polysaccarides (mucus, colloïdes, etc., Riemann et Sondergaard, 1984; Gasol *et al.* 2005) en fin de journée quand la production de carbohydrates accumulée par la photosynthèse peut dépasser les besoins cellulaires (pour la croissance) et les capacités de stockages des cellules phytoplanctoniques. Par ailleurs, cette évolution journalière pourrait être liée à l'activité de broutage nocturne du phytoplancton par le zooplancton (liée aux migrations nycthémérales du zooplancton), permettant aux bactéries de profiter des composés organiques libérés lors de la rupture des cellules au cours du broutage.

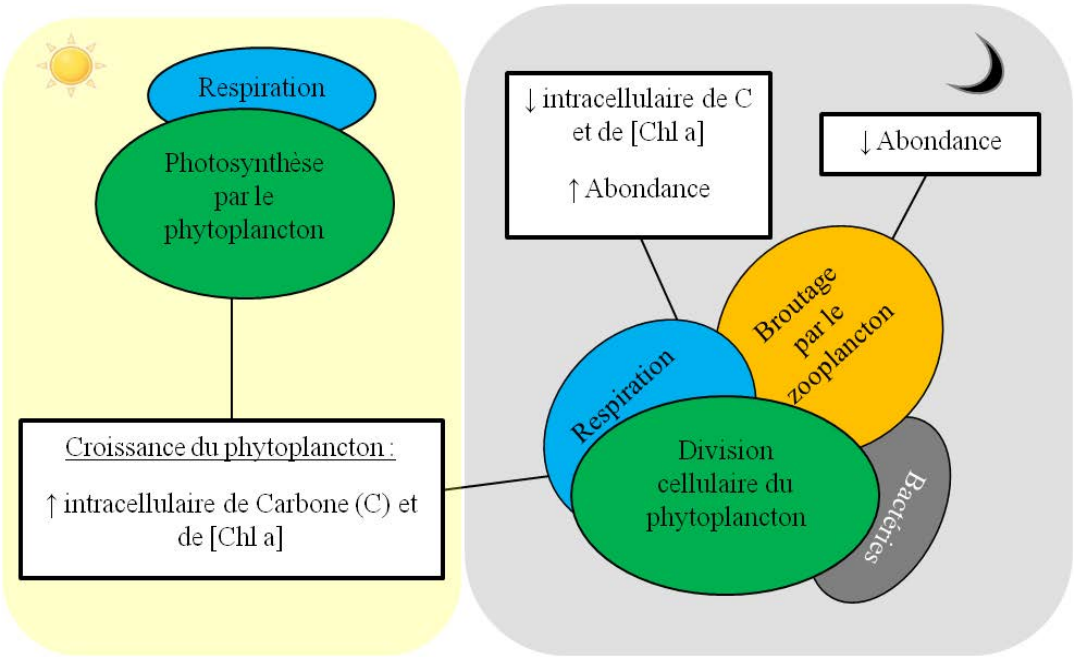


Figure 2-6 : Schéma représentant l'ensemble des processus ayant lieu durant le jour et la nuit et de leur conséquence sur les cellules phytoplanctoniques.

En résumé, la majeure partie des processus biologiques, notamment la photosynthèse, la division cellulaire, le broutage du phytoplancton par le zooplancton ainsi que la dégradation du phytoplancton par les bactéries, impliquent des changements diurnes au niveau de la cellule (Fig. 2-6). Concernant l'activité bactérienne, il n'a pas été mis en évidence un cycle journalier marqué ou de grandes différences jour/nuit.

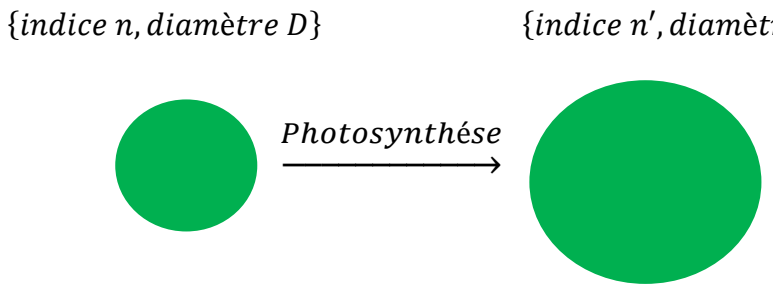
De plus l'ensemble de ces processus dépendent des conditions environnementales du milieu, à savoir la quantité de lumière, les nutriments et la température. Par exemple, le phytoplancton adapte son rendement photosynthétique en fonction de la quantité de lumière et sels nutritifs.

2.4 Quelles sont les conséquences attendues de ces différents processus sur la variabilité diurne des propriétés optiques ?

L'ensemble des processus, décrit précédemment, montrent que ceux-ci engendrent une modification au niveau de l'abondance des cellules et des propriétés de la cellule (i.e. n et D). Rappelons que l'indice de réfraction est déterminé par la composition chimique (i.e. contenu en carbone et [Chl a]).

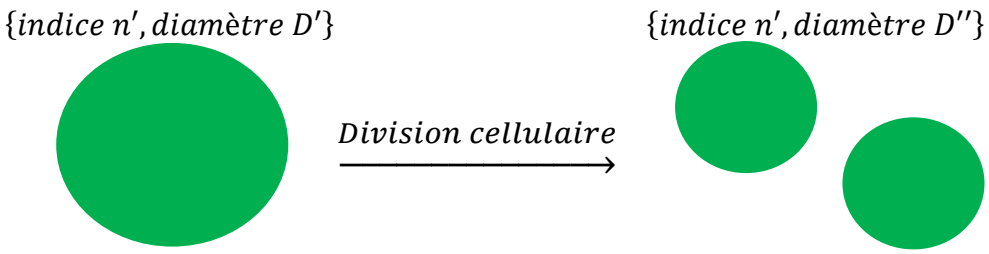
Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, les IOPs sont au premier ordre fonction de la concentration et au deuxième ordre fonction de la taille et de l'indice de réfraction.

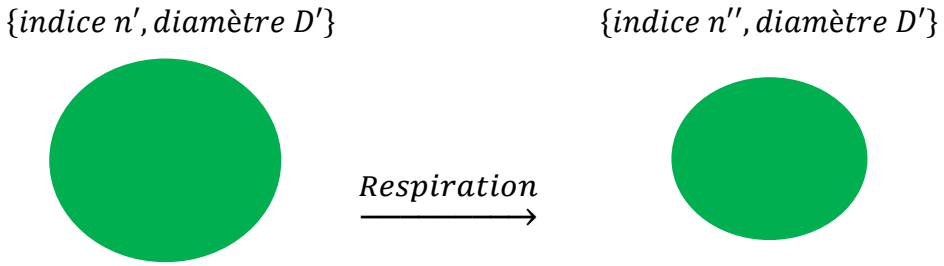
Au cours de la journée, les cellules phytoplanctoniques fixent du carbone *via* le processus de photosynthèse, ainsi leur diamètre moyen et leur indice de réfraction (via leur concentration interne en carbone) augmentent (Stramski et Reynolds, 1993 ; Durand et Olson, 1998; Claustre et al. 2002; Durand et al. 2002), ce qui conduit à une augmentation des IOPs.



Pendant le jour, la croissance des cellules implique une augmentation du volume de la cellule, ce qui induit donc une augmentation du diamètre (D) des cellules alors que la fixation de CO_2 entraîne une augmentation de l'indice de réfraction (n).

Cependant, Il ne faut pas oublier que d'autres particules vivantes et non-vivantes, tels que les petits brouteurs (flagellés et ciliés), les bactéries et les détritus pourraient contribuer aux variations des IOPs (Dall'Olmo *et al.* 2009 ; Stramski et Kieffer, 1991 ; Morel et Ahn, 1991). Au cours de la nuit, il y a des pertes de la matière particulaire. Ces pertes sont liées à la dégradation des molécules. Les pertes englobent aussi les phénomènes de division cellulaire (induisant une variation de la composition chimique des cellules et donc de l'indice de réfraction) et de respiration, de broutage planctonique (Cullen *et al.* 1992), d'agrégation, de sédimentation et de l'augmentation nocturne de la profondeur de la couche de mélange (Gardner et al. 1995). Chacun de ces phénomènes implique une diminution de l'abondance, de la taille et de l'indice de réfraction des particules et donc des IOPs.





Ces phénomènes suggèrent une différence d'état physiologique des cellules phytoplanctoniques entre le jour et la nuit. En effet, l'efficacité photosynthétique, le taux de transport relatif maximal des électrons et la production de carbone phytoplanctonique sont supérieurs le jour. Il y a une variabilité diurne des paramètres photosynthétiques (Prézelin, 1992 ; Bruyant *et al.* 2005). De plus, selon les conditions environnementales du milieu, on peut observer un ajustement de l'activité physiologique. Cet ajustement se fait généralement en fonction de la quantité de sels nutritifs et de lumière dans le milieu (Falkowski et Kolber, 1995 ; Nelson et prézelin, 1990). En effet, il a été démontré que l'assimilation et la fixation des sels nutritifs par le phytoplancton présentent un cycle diurne (Vincent, 1992 ; Chen *et al.* 1998, Clark *et al.* 2002).

Dans la littérature, des cycles diurnes des IOPs ont été observés et caractérisés par une augmentation la journée et une diminution la nuit. L'augmentation diurne a été attribuée à la production photosynthétique (Siegel *et al.* 1989). En effet, cela résulte d'une augmentation de la taille et/ou de l'indice de réfraction (Stramski et Reynolds, 1993 ; Durand et Olson, 1998 ; Claustre *et al.* 2002(a) ; Durand *et al.* 2002). La diminution nocturne s'explique par une diminution de la taille et de l'indice de réfraction des cellules par respiration et division cellulaire (Fig. 2-7).

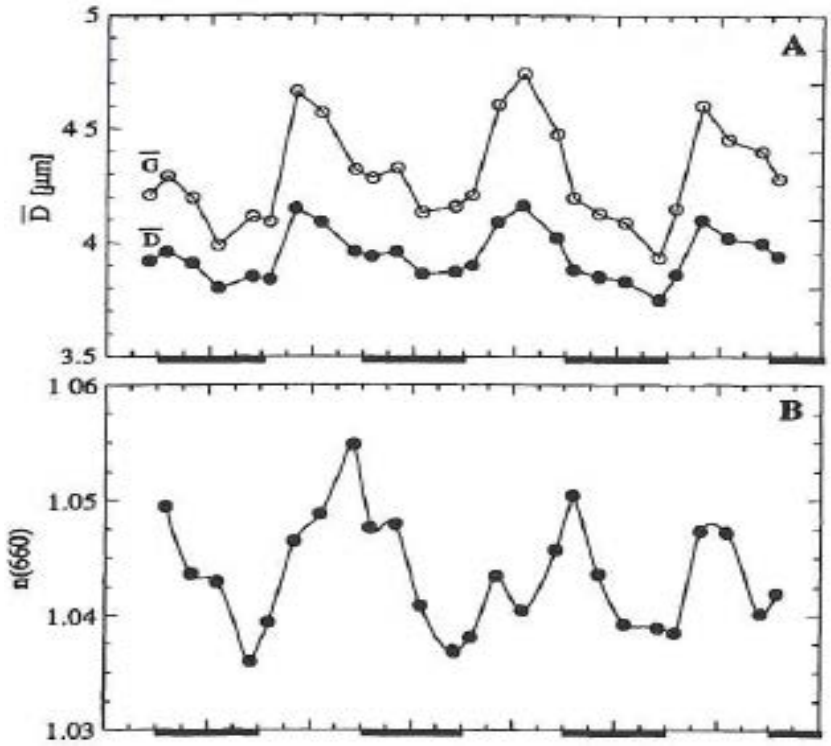


Figure 2-7 : Variations diurnes des propriétés cellulaires de Thalassiosira pseudonana. A. Diamètre cellulaire moyen de la cellule et B. partie réelle de l'indice de réfraction n à 660 nm. (Stramski et Reynolds, 1993).

Cet état de l'art m'indique que de nombreux processus biologiques peuvent être la cause de la variabilité diurne des IOPs. Cependant, malgré notre savoir sur les processus biologiques influencés par la photopériode, l'origine de la variabilité diurne des propriétés optiques reste encore peu connue. En effet, nous ne connaissons pas la contribution relative de chacun de ces processus sur la variabilité diurne des IOPs. Ces variations peuvent résulter de la balance entre la production le jour de la matière organique (photosynthèse) et de sa dégradation la nuit (activité bactérienne), d'un changement de distribution de taille des particules (division cellulaire), ou d'un changement d'indice de réfraction résultant de la concentration interne en composants organiques des particules et d'une modification de l'assemblage des particules (phytoplancton *vs*. bactéries).

Plusieurs raisons expliquent le fait que notre connaissance sur la variabilité diurne des IOPs est limitée. Premièrement, les réponses biologiques sont fortement modifiées selon les conditions environnementales incluant la température, la quantité de nutriments et l'intensité de la lumière (Falkowski *et al.* 1989; Nelson et Prèzelin, 1990; Falkowski et Kolber, 1995; Stramski *et al.* 2002). Des différences dans les conditions environnementales peuvent induire

des changements de propriétés cellulaires phytoplanctoniques. Deuxièmement, les études en laboratoire ont aussi montré une variabilité diurne pour une espèce phytoplanctonique donnée dans des conditions maitrisées. Il est donc difficile d'extrapoler les résultats obtenus vers le milieu océanique.

Chapitre 3 : Mesures et traitements des données

3. 1 Le projet BOUSSOLE

Ce travail de thèse utilise les mesures acquises dans le cadre du projet BOUSSOLE (**BOU**ée pour l'acqui**S**ition d'une **S**éries **O**ptiques à **L**ong term**E**), dont les objectifs sont de fournir un jeu de données de longue durée pour la calibration des observations satellitales de la couleur de l'océan et la validation des produits qui en sont dérivés.

Le projet BOUSSOLE est composé de trois éléments complémentaires : 1) un mouillage en eaux profondes, collectant des données en continu et à haute fréquence; 2) des campagnes mensuelles pour l'acquisition des données que le mouillage ne peut fournir et pour la maintenance de la bouée; 3) une station côtière AERONET (**AE**rosol **RO**botic **NET**work), fournissant des informations sur les aérosols, nécessaires au processus d'étalonnage des capteurs satellitales. L'ensemble de ces trois éléments fournissent une série temporelle cohérente de propriétés optiques (IOPs et AOPs) pour l'océan de surface

Dans ce chapitre, seules les données et procédures utiles pour le travail sur la variabilité diurne des IOPs sont présentées. Une description complète du projet BOUSSOLE est disponible dans (Antoine et al. 2006, Antoine et al. 2008, a et b).

3. 2 Le site d'étude

Le site où le mouillage est déployé et où les campagnes mensuelles ont lieu est localisé en mer Ligure, un des bassins de la mer Méditerranée (Fig.3-1). Le mouillage est localisé à 7°54'E, 43°22'N. Le site BOUSSOLE est situé dans une zone d'étude déjà existante, définie en 1991 lors du lancement du service d'observation DYFAMED (Dynamique des Flux Atmosphériques en MEDiterranée) (Marty, 2002). Dans cette zone, la profondeur de l'eau varie entre 2350 et 2500 m. Le point d'ancrage du mouillage est à 2440 m, le fond est plat, légèrement incliné vers le sud est. En surface, les changements de hauteur de la mer dus aux marées et aux changements de pression atmosphérique sont inférieurs à 50 cm.

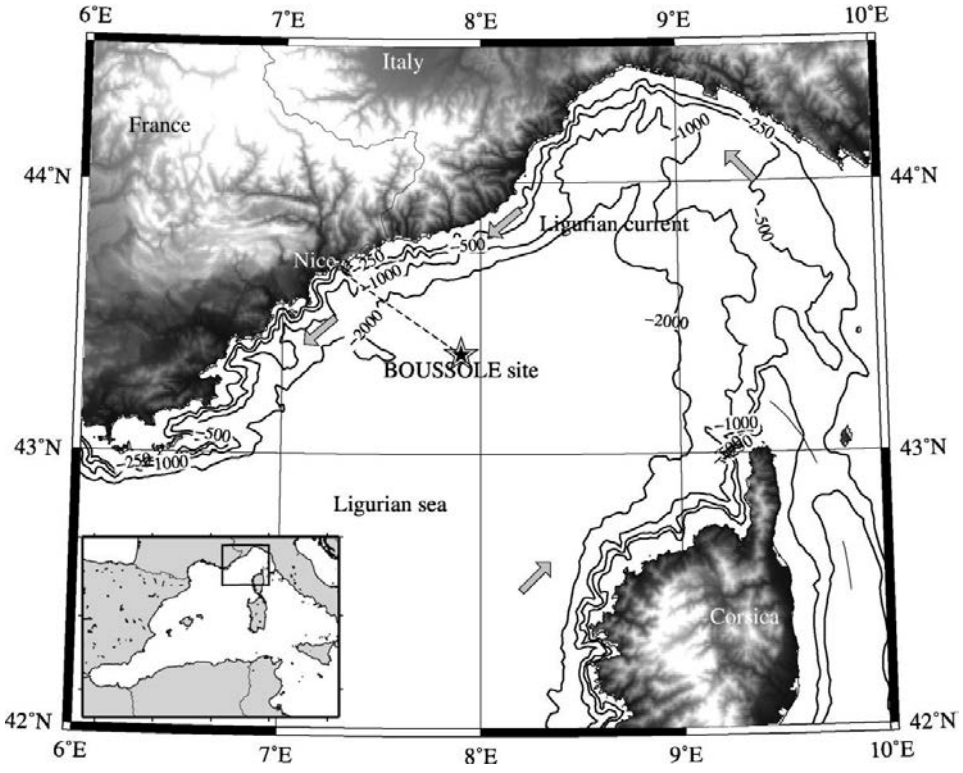


Figure 3-1 : Carte de la mer Méditerranée nord-ouest montrant l'emplacement du site BOUSSOLE dans la mer ligurienne (Etoile noire). Les flèches grises représentent les principaux courants.

Ce site a été sélectionné car les courants y sont généralement faibles. En effet, le site est situé prés du centre de la circulation cyclonique qui caractérise la mer Ligure. La partie nord de cette circulation est le courant Ligure, qui s'écoule le long de la côte du Nord-Est au Sud-Ouest, établissant ainsi un front dont la position varie en fonction de la saison (plus près de la côte en hiver qu'en été). Les vents dominants soufflent depuis les secteurs Ouest Sud-Ouest et Nord-Est. Ces directions sont imposées d'une part, par la circulation atmosphérique de la région et d'autre part, par la topographie formée par les Alpes et la Corse. Les coups de vent, qui se produisent généralement sur une période comprise entre la fin de l'automne et le début du printemps, c'est-à-dire entre novembre et mars, sont accompagnés de houles supérieures à 2 m. La température minimale de l'eau de surface est de 12.7 °C qui est une valeur quasi constante en hiver lorsque la colonne d'eau est mélangée.

Une efflorescence printanière du phytoplancton a généralement lieu vers la mi-février-début mars. C'est ce qu'on appelle communément un « *bloom phytoplanctonique* ». A l'issue de ce *bloom*, du fait de l'augmentation des températures et de la diminution de la vitesse du

vent, la colonne d'eau est stratifiée. La stratification de la colonne d'eau s'intensifie et dure durant la période de l'été avec pour conséquence une diminution de la quantité de nutriments disponibles en surface. Ces conditions oligotrophes durent jusqu'en automne où une érosion progressive de la thermocline est causée par le mélange hivernal. Les concentrations en [Chl a] couvrent une gamme relativement importante, d'environ 0.05 $mg.m^{-3}$ en hiver durant le mélange et en été, jusqu'à 5 $mg.m^{-3}$ au printemps durant le *bloom* (Fig. 3-2).

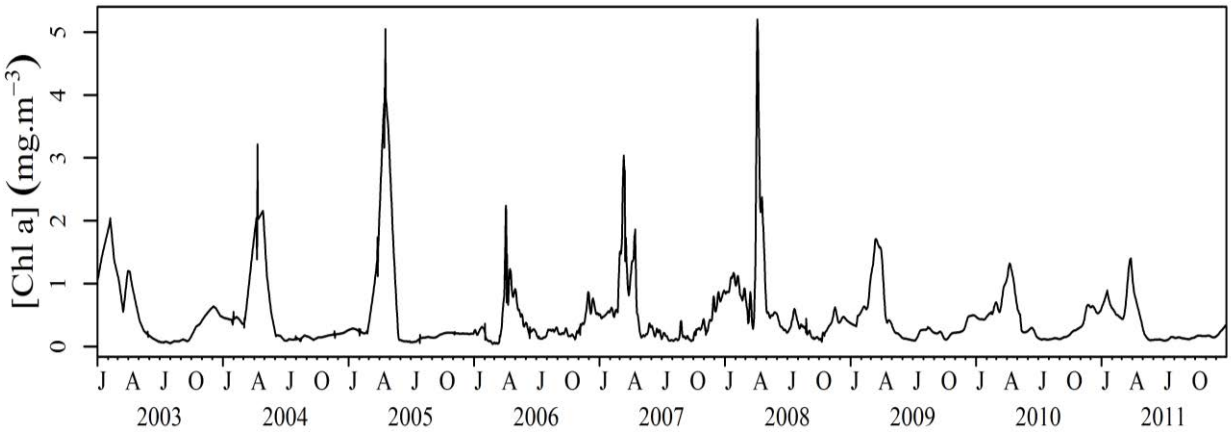


Figure 3-2 : Variations temporelles des valeurs journalières de [Chl a] depuis le 01 Janvier 2003 jusqu'au 31 Décembre 2011.

3. 3 La bouée BOUSSOLE

3.3.1 Description

La bouée BOUSSOLE a été conçue pour acquérir des données optiques et radiométriques à la surface de l'océan (à moins de 10 m de profondeur). L'acquisition des données est réalisée à haute fréquence, ce qui permet d'étudier la variabilité optique à petite échelle de temps. La durée de la série temporelle (10 ans) permet également d'étudier les variations saisonnières et interannuelles des propriétés optiques.

Les plateformes développées pour la recherche en océanographie sont rarement adaptées pour le déploiement de radiomètres. En effet, il est difficile de mesurer le champ lumineux sous-marin en raison de l'ombre portée de ce genre de plateforme. Il est également délicat de maintenir les instruments stables et horizontaux, ce qui est fondamental lorsque le récepteur est une surface plane ou bien lorsque les instruments sont orientés au nadir.

La bouée BOUSSOLE a été spécifiquement conçue pour résoudre ces difficultés. Cette plateforme minimise l'ombrage sur les instruments et garantit leur profondeur et leur stabilité durant l'acquisition des données. Ancrée à 2440 m, la bouée BOUSSOLE est maintenue en surface par une large sphère à 17 m, là où l'effet de la houle est très largement atténué. Une structure tubulaire rigide, sur laquelle sont installés les instruments, est fixée au dessus de la sphère. Le mouillage garantit la stabilité des instruments, même en cas de forte houle. Les radiomètres sont fixés à l'extrémité de bras horizontaux, placés à 4 et 9 m. La partie supérieure de la structure est amovible (Figs. 3-3 et 3-4).

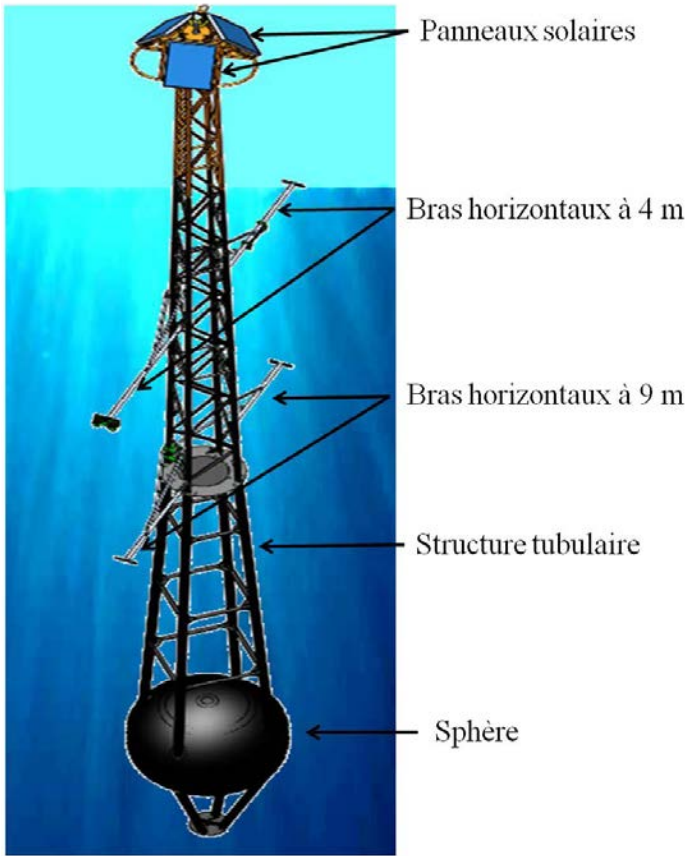


Figure 3-3 : Vue de la bouée BOUSSOLE, indiquant la dimension et la position des instruments.

Tous les six mois, une rotation est effectuée entre deux versions jumelles de cette structure, permettant ainsi de vérifier son usure et le roulement entre deux jeux d'instruments.

3.3.2 Instrumentation de la bouée, système d'acquisition et transmission des données

Les instruments fixés sur la bouée mesurent en continu et simultanément les quantités énumérées dans le tableau 3-1. Ces données sont collectées toutes les 15 minutes, jour et nuit. Chaque série d'acquisition dure 1 minute.

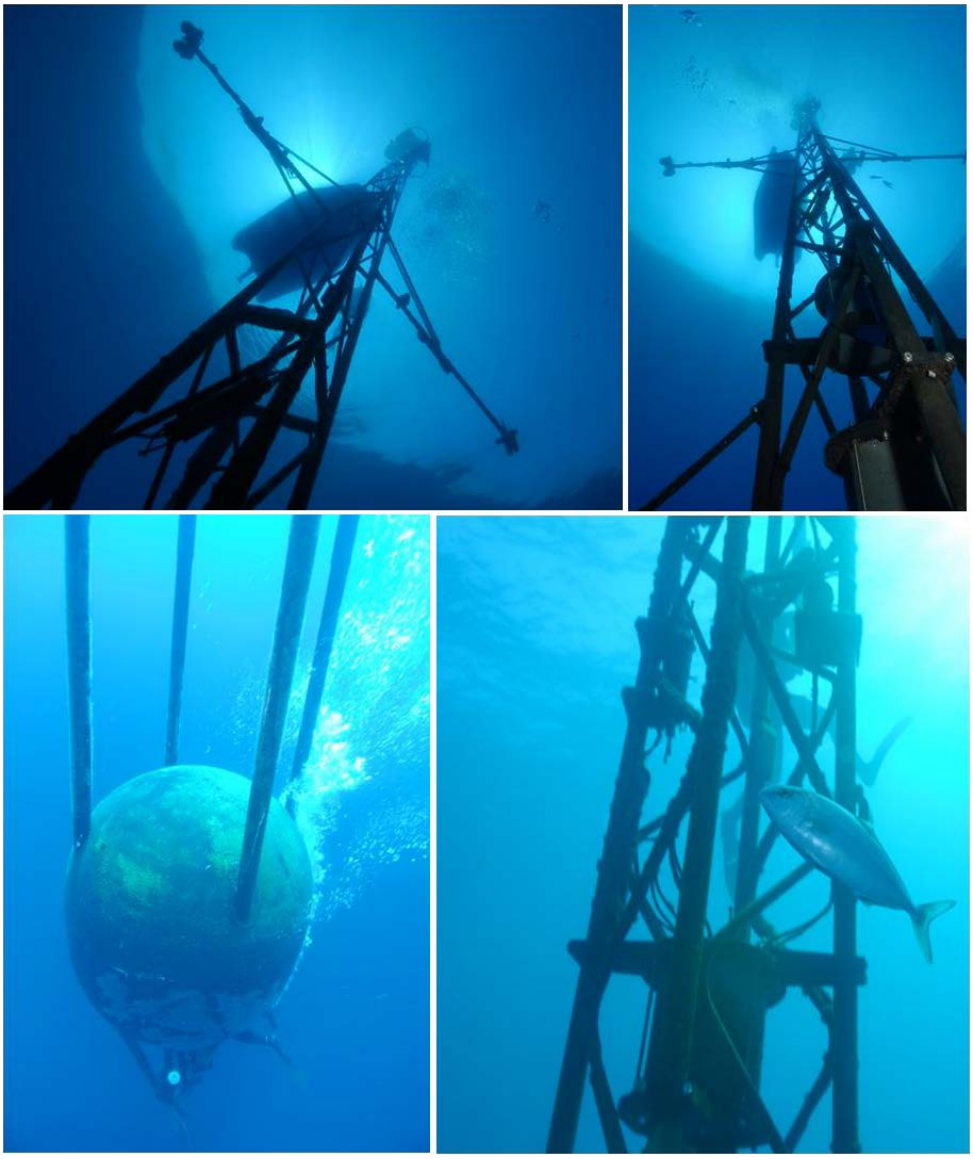


Figure 3-4 : Photographies prise lors de campagnes mensuelles montrant la partie immergée de la bouée. Les capteurs d'éclairement sont fixés à l'extrémité des bras horizontaux pour minimiser l'ombrage.

Le système d'enregistrement central de la bouée est le DACNet (Data Acquisition and Control Network). Il est constitué d'un ordinateur de bord et d'un disque de stockage de 3GB. Ce dispositif contrôle l'acquisition, le stockage et la transmission des données collectées par les instruments sur la bouée. Les données peuvent être téléchargées par un lien Ethernet qui s'établit entre le DACNet et un ordinateur embarqué à bord du navire. Ce lien fonctionne quand le navire est positionné à moins de 500 mètres de la bouée. Afin de limiter la consommation d'énergie pendant la communication, la connexion est mise en route depuis la bouée, avec une remise à jour toutes les heures.

Une partie des données est transmise directement au laboratoire de Villefranche via un système de communication ARGOS, afin de surveiller le fonctionnement de la bouée. Ces données sont sous échantillonnées et incluent : l'inclinaison et la profondeur de la bouée, la tension du câble de mouillage, le voltage de la batterie, l'espace mémoire et les mesures des principaux instruments (radiomètres, transmissiomètres et fluorimètre).

3.3.3 Traitement des données acquises sur la bouée

3.3.3.1 Mesures d'éclairement

Toutes les 15 minutes, les éclairements E_d, E_u, E_s et la luminance au nadir L_u sont échantillonnés à une fréquence de 6 Hz pendant une durée d'acquisition d'une minute. En raison des fluctuations du champ radiatif créées par la réfraction des rayons du soleil à travers les vagues de surface, des variations importantes sont enregistrées. L'effet des fluctuations est donc filtré en calculant la médiane des valeurs collectées à chaque acquisition. Sept longueurs d'onde sont toujours mesurées: 443, 490, 510, 560, 665 et 683 nm; et 412 ou 555 nm selon les déploiements.
L'éclairement disponible pour la photosynthèse (PAR) est également mesuré (flux intégré de 400 à 700 nm) par le capteur Satlantic PAR.

3.3.2.2 La réflectance

La réflectance est déterminée selon l'équation suivante :

$$R\,(\lambda, 0^-) = \frac{E_u(\lambda,0^-)}{E_d(\lambda,0^-)} \qquad (3.1)$$

Où $E_u\,(0^-)$ et $E_d\,(0^-)$ sont respectivement les éclairements remontant et descendant juste au dessous de la surface. $E_u\,(0^-)$ est déterminé comme E_s après transmission à travers l'interface (Austin, 1974).

$$E_d\,(0^-) = 0.97E_s \qquad (3.2)$$

Notons que l'équation3.2 n'est pas valable pour un angle zénithal supérieur à 60°.

Tableau 3-1 : Quantités mesurées au niveau de la bouée BOUSSOLE.

Type	Instruments	Mesures	Longueur d'onde	Fréquence d'échantillonnage
Mesures au dessus de la surface	Un radiomètre Satlantic MVDS (**M**ultichannel **V**isible **D**etector **S**ystem) série-200	$E_s(\lambda)$	412,443, 490, 510, 560, 665, et 683 nm	15 min (une minute à 6 Hz toutes les 15 minutes)
	Satlantic PAR	PAR	Flux intégré de 400 à 700 nm	
Mesures en dessous de la surface	Des radiomètres Satlantic série-200	$E_u(\lambda)$, $E_d(\lambda)$ et $L_u(\lambda)$ à 4 et 9 m	412, 443, 490, 510, 560, 665, et 683 nm	15 min (une minute à 6 Hz toutes les 15 minutes
	Fluorimètre Wetlabs EcoFLNTU	Proxy de la Chl à 4 et 9 m	– – –	
	Transmissiomètre Wetlabs' C-star	c (λ) à 4 et 9 m	660 nm	
	Seabird' SBE 37 SI	CTD	– – –	
	Hobilabs' Hydroscat-IV	$b_b(\lambda)$ à 9 m	442, 488, 555, 620 nm	
	Compas EZ- III	Inclinaison et orientation de la bouée	– – –	

E_u (0^-) est déterminé de la manière suivante :

$$E_u(\lambda, 0^-) = E_u(\lambda, z_4)\, e^{Ku(\lambda, z_4)} \qquad (3.3)$$

Où z_4 désigne la profondeur du radiomètre à 4 m et K_u, le coefficient d'atténuation de l'éclairement remontant (Eq 3.5).

3.3.2.3 Le coefficient d'atténuation diffuse

Le coefficient d'atténuation diffuse de l'éclairement descendant est calculé par différence logarithmique à partir de la mesure à 9 m et celle au dessus de la surface, selon :

$$K_d(\lambda) = -\frac{1}{z_9} \ln\left[\frac{E_d(\lambda, z_9)}{E_d(\lambda, 0^-)}\right] \quad (3.4)$$

où z_9 est la profondeur du radiomètre à 9 m.

Le coefficient d'atténuation diffuse de l'éclairement remontant est également calculé :

$$K_u(\lambda) = -\frac{1}{\Delta z} \ln\left[\frac{E_u(\lambda, z_9)}{E_u(\lambda, z_4)}\right] \quad (3.5)$$

Où Δz est la différence de profondeur entre z_9 et z_4.

3.3.2.4 Le coefficient d'atténuation particulaire

Le coefficient d'atténuation particulaire à 660 nm, c_p (660), est échantillonné à 6 Hz par un transmissiomètre WETlabs C-star de longueur d'atténuation 25 cm et d'angle d'ouverture 1.2 degrés. Sur les 60 mesures collectées à chaque acquisition, la médiane des 50 dernières valeurs est calculée; les 10 premières valeurs sont écartées car elles correspondent à la période de stabilisation de la mesure. Les coefficients c_p sont déterminés de façon similaire à 4 et 9 m.

Dans le cas où une dérive instrumentale se produirait entre deux déploiements, les profils de c_p réalisés lors des campagnes océanographiques sont utilisés pour recaler les mesures de c_p effectuées sur la bouée. Un exemple est illustré sur la figure 3-5. Cette inter-calibration n'est pas affectée par des problèmes liés à la différence d'angle d'ouverture (Boss et al 2009), car le même type de transmissiomètre est installé sur la bouée et la rosette.

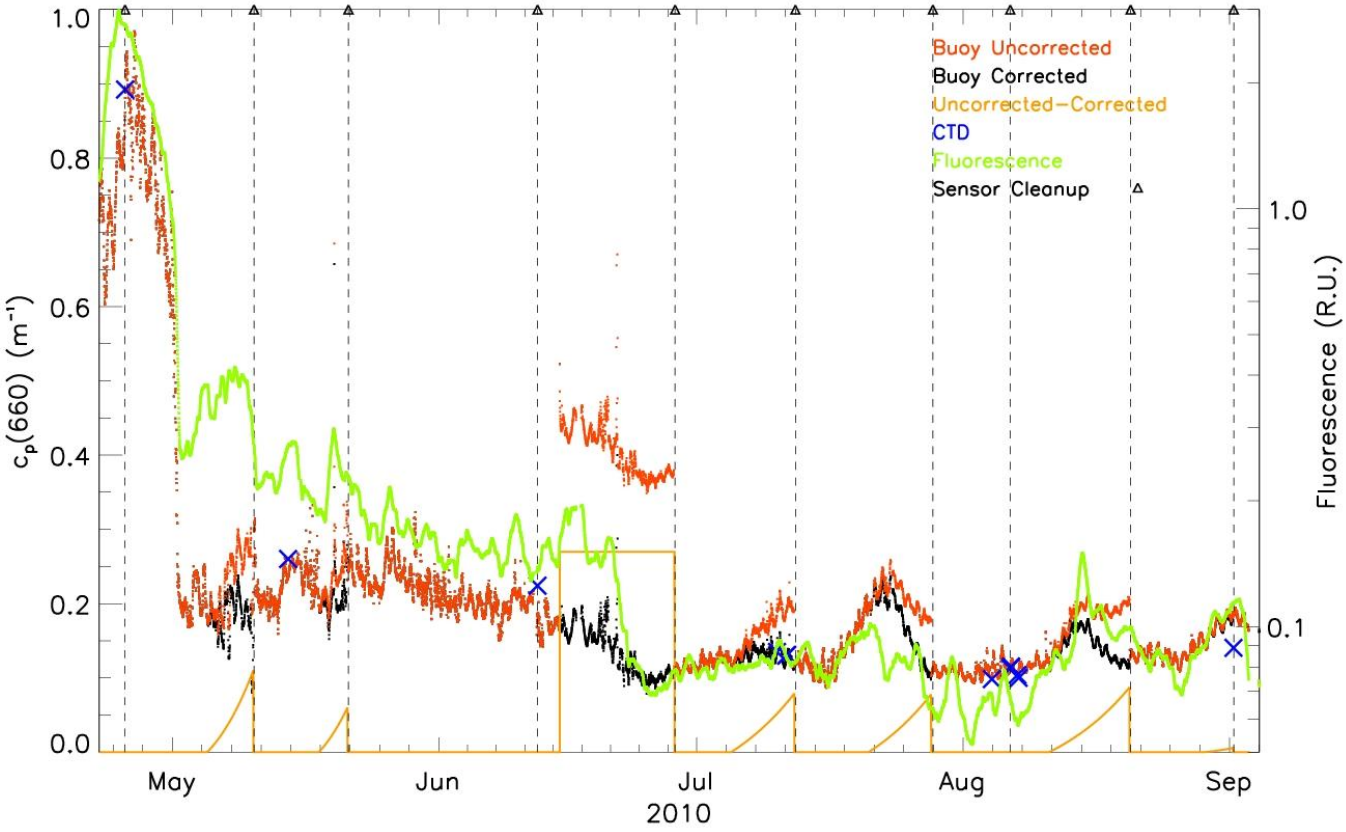


Figure 3-5 : Série temporelle des mesures de c_p non-corrigées (en rouge) et corrigées (en noir) et de la fluorescence (en vert) à 9 m pour la période de mai à septembre 2010. Les mesures de c_p issues des campagnes mensuelles sont représentées par des croix bleues. Les traits verticaux indiquent les périodes de nettoyage des capteurs de la bouée et la courbe orange, la différence entre les mesures de c_p non-corigées et corrigées.

3.3.2.5 Le coefficient de rétrodiffusion particulaire

L'indicatrice de diffusion à 140°, β(140) était initialement mesurée à 442 et 555 nm en utilisant un capteur de rétrodiffusion HOBIlabs Hydroscat-2 installé à 9 m. Depuis octobre 2007, un capteur de rétrodiffusion HOBIlabs Hydroscat-4 est utilisé, avec les longueurs d'onde suivantes : 442, 488, 550 et 620 nm. Les instruments fonctionnent à 1 Hz durant 1 mn d'acquisition. La médiane de ces mesures est utilisée pour dériver une valeur représentative de β(140). Des mesures de courant d'obscurité sont effectuées grâce à un bouchon en néoprène qui recouvre la fenêtre instrumentale. Ces mesures sont soustraites aux mesures de β(140). Les valeurs de β(140) sont également corrigées pour l'atténuation le long du chemin optique (« σ(λ) correction » ; Maffione et Dana, 1997) en utilisant le coefficient d'atténuation, c mesuré en parallèle (voir ci-dessus) et le coefficient d'absorption total provenant de l'inversion de K_d et de R (Eqs 12 et 13, Morel et al 2006). Le coefficient b_{bp} est finalement dérivé de β(140) corrigé (Maffione et Dana 1997; Boss et Pegau 2001):

$$b_{bp} = 2\pi\chi_p (\beta(140) - \beta_w(140)) \quad (3.6)$$

où χ_p = 1.13 (D. R. Dana et R. A. Maffione, non publié) et où l'indicatrice de diffusion de l'eau de mer pure, $\beta_w(140)$ est calculée suivant Zhang et al (2009) et Zhang et Hu (2009) en utilisant la température et la salinité mesurées par le capteur CTD.

3.3.2.6 Méthodes d'inversion

Un algorithme développé par Morel et al (2006) a été utilisé pour calculer les propriétés optiques inhérentes (IOPs), en particulier b_b à partir des AOPs (R et K_d). Cette approche combine deux équations (Gordon et al. 1975; Gordon, 1989; Morel et Gentili, 2004) :

$$K_d(\lambda) = 1.0395 \quad \frac{a(\lambda)+ b_b(\lambda)}{\mu_d\ (\lambda)} \quad (3.7)$$

et

$$R(\lambda) = f'(\lambda) \frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda)+ b_b(\lambda)} \quad (3.8)$$

Où μd est le cosinus moyen de l'éclairement descendant et f' est un facteur incluant la dépendance de R sur l'angle zénithal et les IOPs elles mêmes (Morel et Gentili, 1991). En combinant les équations 3.7 et 3.8 et en introduisant la dépendance de f' et de μ_d sur l'angle zénithal et de la [Chl a], on obtient :

$$b_b\ (\lambda) = 0.962\ \mu_d\ (\lambda, \theta_{s,}\ [\text{Chl a}])\ K_d\ (\lambda)\ (R\ (\lambda)\ /f'(\lambda, \theta_{s,}\ [\text{Chl a}])) \quad (3.9)$$

et

$$a\ (\lambda)\ = 0.962\ \mu_d\ (\lambda, \theta_{s,}\ [\text{Chl a}])\ \ K_d\ (\lambda)\ \ (1\text{-}R\ (\lambda)\ /f'(\lambda, \theta_{s,}\ [\text{Chl a}])) \quad (3.10)$$

Les valeurs de μ_d et f' ont été déterminées par simulations de transfert radiatif en prenant en compte la diffusion Raman, pour diverses conditions environnementales (hauteur du soleil (angle zénithal et azimutal), présence ou non de nuages) et pour différentes valeurs de chlorophylle (Gordon, 1989; Morel et Gentili, 2004).

3. 4 Les campagnes

3.4.1 Description

Les campagnes mensuelles sont consacrées à l'entretien de la bouée et à l'acquisition des données complémentaires qui sont nécessaires pour une interprétation complète des mesures acquises sur la bouée (par exemple, les pigments et l'absorption du phytoplancton, les profils verticaux de quantités radiométriques, etc.). Les campagnes mensuelles ont débuté en juillet 2001. Elles ont lieu chaque mois au départ du port de Nice, sur le navire de recherche *Téthys* II. La durée d'une campagne est de 3 à 4 jours selon les conditions météorologiques.

Afin de déterminer la structure verticale des propriétés physiques de la colonne d'eau, un profil CTD (Conductivité, Température, Densité) de la surface à 400 m est effectué au début et à la fin de la journée optique (définie comme la période où le soleil est à 20° au dessus de l'horizon). Le capteur CTD est installé sous une « rosette », équipement portant 12 bouteilles de prélèvement de type « Niskin », un fluorimètre pour la [Chl a], et un transmissiomètre pour mesurer l'atténuation des particules. Les mesures de fluorescence et d'atténuation donnent une indication sur l'abondance du phytoplancton et des particules le long de la colonne d'eau. Les échantillons sont prélevés lors de la remontée à 12 profondeurs entre la surface et 200 m. Les particules contenues dans 2.8 litres d'eau de mer sont récoltées sur des filtres GF/F *Whatman* (0 .7 µm). Les filtres sont disposés dans des boîtes Petri, entourées d'aluminium et stockés dans de l'azote liquide à bord puis dans un congélateur à -80°C de retour au laboratoire. Les pigments en seront extraits par HPLC (High Performance Liquid Chromatography) et l'absorption sera mesurée par spectrophotométrie.

3.4.2 Instruments déployés depuis le navire

Les différents paramètres mesurés lors des campagnes mensuelles sont énumérés dans le tableau 3-2.

L'ensemble CTD/rosette est basé sur une CTD Sea-Bird Electronics (SBE) 911+ équipé (1) d'un capteur de pression, (2) d'un capteur de température (SBE 3), (3) d'un capteur de conductivité (SBE 4), (4) d'une sonde à oxygène (SBE 43) et (5) d'un altimètre (Datasonics PSA 900). Les instruments de la CTD sont calibrés tous les ans par SBE. Seul, le capteur de

pression n'est pas régulièrement calibré. Cependant la dérive du capteur est contrôlable: quand le capteur est en surface, la mesure doit être égale à zéro.

Un fluorimètre Chelsea MK III Acquatracka est installé sur la rosette et branché à un port analogique de la CTD. Il mesure la fluorescence stimulée de la chlorophylle *a* (excitation à 430 nm et émission à 680 nm). Les données, en volt, sont converties en $mg.m^{-3}$ en utilisant les coefficients de calibration indiquées par le fabricant. Ces valeurs de concentrations ne sont déterminées qu'à titre indicatif. Une calibration plus précise peut être effectuée en utilisant les mesures discrètes issues de l' HPLC.

Tableau 3-2 : Paramètres mesurées durant les campagnes mensuelles

Type	Instruments	Mesures	Longueur d'onde
Profils verticaux	Satlantic SPMR /SMSR Biospherical C-OPS (depuis Janvier 2010)	$E_u(\lambda)$, $E_d(\lambda)$	380, 412, 443, 455, 490, 510, 530, 560, 620, 665, 683, 705, 780 nm (SPMR) ou 320, 395, 490, 683 et 780 nm (C-OPS)
Au dessus de la surface		$E_s(\lambda)$	
0-400 m, en continu	SeaBird 911 + SBE3 (temp), 4 (cond) & 43 (oxygen)	Conductivité, température, pression, fluorescence, oxygène	– – –
	Wetlabs AC-9 sur la rosette	$a(\lambda)$, $c(\lambda)$ et $b(\lambda)$ (c-a)	412, 443, 488, 510, 532, 555, 630, 676, 715 nm
	C-star sur la rosette	$c(\lambda)$	660 nm
	Wetlabs ECO-VSF	$b_b(140°)$ (λ)	470, 532, 660 nm
	Wetlabs CDOM fluorometer	Fluorescence du CDOM	– – –
0-400 m, échantillonnage discret	12 bouteilles Niskin	analyses HPLC	– – –
		Spectrophotométrie (Perkin Elmer), a_p (a_{ph} et a_{nap})	350-700, 2nm résolution
		Spectrophotométrie (WPI ultrapath), a_g	300-700, 2nm résolution
		Pesée, TSM	– – –

Le coefficient d'atténuation c(660) est mesuré lors des profils à l'aide d'un transmissiomètre C-star WETlabs, de longueur de transmission 25 cm et d'angle d'ouverture 1.2 degrés. Les mesures de campagne de c(660) sont notamment utilisées pour évaluer la dérive des transmissiomètres installés sur la bouée.

Le SPMR (SeaWIFS Profiling Multichannel Radiometer) est équipé de deux capteurs d'éclairement mesurant $E_u(\lambda)$ et $E_d(\lambda)$ à 13 longueurs d'onde (380, 412, 443, 455, 490, 510, 530, 560, 620, 665, 683, 705 et 780 nm). L'inclinaison et la profondeur sont mesurées à 6Hz, à la même fréquence que les radiomètres présents sur la bouée. De façon synchrone, Es (λ) est mesuré depuis le pont du navire par le SMSR (SeaWIFS Multichannel Surface Reference).

Le SPMR descend en chute libre à environ 0.5-1 m s^{-1}. La descente est stoppée quand le capteur de pression indique environ 150 m. La calibration des instruments est effectuée tous les 6 mois par Satlantic. Depuis janvier 2010, les mesures d'éclairements sont effectuées par le capteur C-OPS (Compact-Optical Profiling System).

3.4.3 Traitement des données acquises sur la rosette

3.4.3.1 Pigments HPLC

Les analyses par HPLC permettent d'identifier les pigments phytoplanctoniques et d'en quantifier les concentrations. Les pigments sont extraits dans du méthanol 100% puis injectés sur une colonne phase inverse c8 (Zorbax Eclipse XDB, 3x150 mm, 3.5 µm) et séparés sur une période de 28 minutes selon la méthode décrite par Ras *et al.* (2008). Les pigments séparés sont ensuite détectés optiquement : en spectrophotométrie à 440 nm pour les chlorophylles et caroténoïdes ; en fluorimétrie avec des longueurs d'onde d'excitation de 407 nm et d'émission comprises entre 420-700 nm pour les produits de dégradation chlorophylliens.

Les pics sont identifiés grâce à leur temps de rétention et à leur spectre d'absorption puis quantifiés à partir de leur surfaces intégrées. L'étalonnage de l'instrument s'effectue avec des étalons externes fournis par DHI Water and Environment (Danemark). Pour 2L d'eau de mer

filtrée, la limite de détection pour la [Chl a] est de 0.0002 $mg.m^{-3}$. La résolution entre la [Chl a] et la Divinyl chlorophylle *a* (indicateur des prochlorophycées) est de l'ordre de 1.4. La précision d'injection a un coefficient de variation de 0.4 %.

Le pigment couramment utilisé comme estimateur de la biomasse phytoplanctonique est la [Chl a]. Si la [Chl a] est présente dans toutes les espèces de phytoplancton, ce n'est pas le cas de certains pigments accessoires qui ont une signification taxonomique. Ces pigments permettent de discriminer la proportion de pico-, nano- et microphytoplancton au sein d'une population naturelle, au moins pour les eaux du cas 1 (Claustre, 1994; Vidussi *et al*. 2000; Uitz *et al.* 2006).
Les proportions associées sont déterminées selon :

$$\%\ \text{microphytoplancton} = 100\ (1.41\ [\text{fucoxanthine}] + 1.41\ [\text{peridinine}])\ /\ DP \quad (3.11)$$

$$\%\ \text{nanophytoplancton} = 100\ (0.6\ [\text{alloxanthine}] + 0.35\ [19'BF] + 1.27\ [19'HF])\ /\ DP \quad (3.12)$$

$$\%\ \text{picophytoplancton} = 100\ (0.86\ [\text{zéaxanthine}] + 1.01\ [\text{chl b} + \text{divinyl-chl b}])\ /\ DP \quad (3.13)$$

Où DP est la somme pondérée des concentrations des pigments suivants :

$$\%\ DP = 1.41\ [\text{fucoxanthine}] + 1.41\ [\text{peridinine}] + 0.6\ [\text{alloxanthine}] + 0.35\ [19'BF] + 1.27\ [19'HF] + 0.86\ [\text{zéaxanthine}] + 1.01\ [\text{chl b} + \text{divinyl-chl b}] \quad (3.14)$$

3.4.3.2 Traitement des profils verticaux pour calculer z_m

A partir des profils de densité réalisés lors des campagnes, la profondeur de la couche de mélange, z_m, est calculée comme la profondeur où la différence de densité par rapport à la surface dépasse 0.125 $kg.m^{-3}$. Ce critère a été choisi car il nous permet d'érudier les variations saisonnière de la couche de mélange. Dans le cas où l'on veut étdudier l'effet du mélange hivernal sur de plus petites échelle de temps, il est néessaire d'utiliser un autre crière que celui-ci.

3. 5 Les paramètres environnementaux

Les données météorologiques sont fournies par Météo France. Elles proviennent d'une bouée située à deux milles de BOUSSOLE. La force du vent est mesurée chaque heure, sur une durée de 10 minutes avec une période de 3 secondes.
Les angles solaires (azimutal et zénithal) sont calculés en fonction de l'heure de la journée et des coordonnées du site (Kirk, 1994).

3. 6 Série de la concentration en chlorophylle

La [Chl a] utilisée dans le cadre de cette thèse est générée en combinant la [Chl a] déterminée à partir de l'HPLC et les estimations de la chlorophylle obtenues depuis les capteurs « couleur de l'océan » (Antoine *et al.* 2008a). Les images satellitaires de couleur de l'océan donnent une indication des variations spatiales du champ de chlorophylle autour du site BOUSSOLE. Les données « Globcolour » sont téléchargées à partir du site Hermès (http://hermes.acri.fr/GlobColour/index.php), qui fournit les données fusionnées des capteurs SeaWiFs, MODIS et MERIS. Les données utilisées sont des données journalières, avec une résolution spatiale de 4 km par pixel.

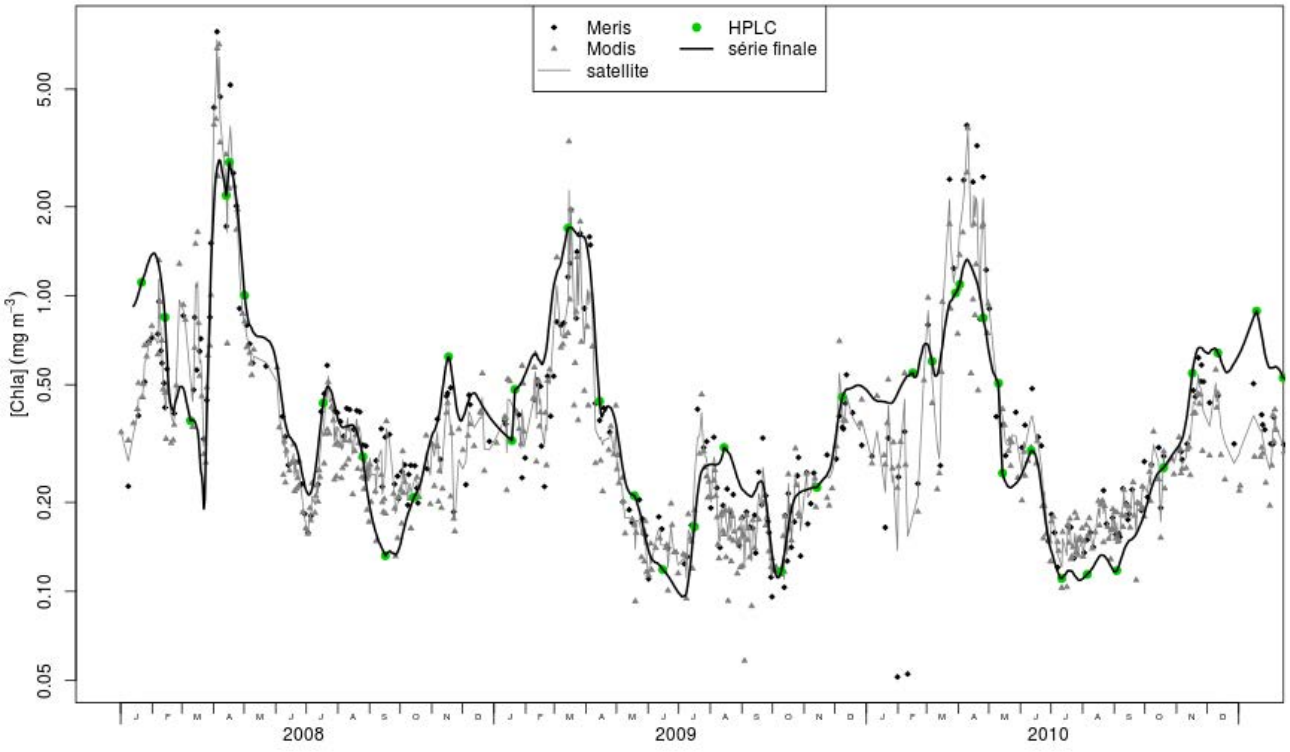


Figure 3-6 : Variation temporelle de la [Chl a] au site BOUSSOLE. La ligne grise représente la moyenne des données satellites (Meris et Modis), les points verts indiquent les mesures HPLC et la ligne noire est la [Chl a] utilisée dans le cadre de cette étude, obtenue en contraignant la valeur moyenne des données satellites par les mesures HPLC.

La valeur moyenne de la [Chl a] autour du site BOUSSOLE (+/- 8 km) est calculée chaque jour à partir de toutes les valeurs satellites disponibles (capteurs SeaWiFs, MODIS et MERIS). Ensuite, la série est contrainte de passer par les mesures HPLC de surface (Fig. 3-6), obtenue en moyennant les valeurs à 5 et 10 m selon:

$$[\text{Chl a}]_{\text{surf}} = \frac{2[\text{Chl a}]_{5\text{m}} + [\text{Chl a}]_{10\text{m}}}{3} \qquad (3.15)$$

Quand plusieurs mesures HPLC sont disponibles pour une même journée, une valeur moyenne journalière a été calculée. Lorsque les échantillons étaient en triplicat, les valeurs aberrantes ont été identifiées, et le cas échéant, éliminées.

Quoiqu'imparfaite, cette méthode est meilleure qu'une simple interpolation linéaire entre les campagnes. Cette série présente également l'avantage d'avoir été calculée de façon indépendante des mesures optiques acquises sur la bouée, ce qui est indispensable pour

l'examen des relations bio-optiques. En outre, elle fournit des valeurs de [Chl a] suffisamment précises pour être utilisées comme paramètre d'entrée dans la méthode d'inversion de a et b_b à partir de R et K_d (voir section 3.3.2.6).

3. 7 Sélection des données utilisables pour l'étude de la variabilité diurne

Les données sont collectées par la bouée de façon automatique. Il est donc nécessaire d'effectuer un contrôle qualité. La quantité de données est assez importante. Pour mon travail de thèse, environ 1400 jours de mesures ont été analysés, ce qui représente plus de 134000 mesures pour chaque paramètre, pour chaque longueur d'onde. Il est impossible de vérifier systématiquement et individuellement chaque paramètre mesuré à chaque longueur d'onde. Il est donc nécessaire d'effectuer un contrôle qualité.

Un certain nombre de critères de sélection sont appliqués. Il en résulte une diminution parfois importante du jeu de données. Cette réduction est nécessaire. En effet, les objectifs étant d'étudier la variabilité naturelle des propriétés optiques, les mesures correspondant à des fluctuations artificielles liées à la réponse du mouillage instrumenté aux conditions météorologiques sont à écarter.

Un premier critère de sélection consiste donc à éliminer les données acquises lorsque la plateforme n'est pas à la profondeur habituelle. Ces variations sont mises en évidence par la mesure de profondeur que la CTD installée à 9 m fournit. Cette profondeur doit être toujours inférieure à 11 m. Ce critère est appliqué aux mesures de c_p et b_{bp}. Une fois ce 1^{er} test appliqué, 93% des données sont conservées.

Le deuxième critère, plus restrictif, est utilisé pour les propriétés optiques apparentes. En effet, les mesures étant dépendantes de la position du soleil par rapport à l'orientation du radiomètre, les variations d'inclinaison de la bouée sont prises en compte. Les mesures d'AOPs pour lesquelles l'inclinaison est supérieure à 10° sont éliminées. Une fois ce second test appliqué, 70% des données sont conservées.

Le troisième critère concerne les mesures de R et K_d utilisées pour les inversions des coefficients a et b_b. Ce critère vérifie que le ciel est clair, condition nécessaire à l'utilisation

des tables de f' et μ_d. Le rapport de la valeur mesurée de l'éclairement de surface, E_s, sur sa valeur théorique par ciel clair, r_{Es}, est utilisé pour identifier les cas où le ciel est couvert. Seuls les cas où le ciel est clair, correspondant à r_{Es} supérieur à 0.6, sont conservés.

Pour l'étude des variations naturelles (chapitre 4), les mesures sont moyennées sur une journée. Les critères de sélection des données sont bien sûr appliqués avant le calcul de la moyenne. Pour l'étude des variations journalières (chapitre 5 et 6), les mesures utilisées sont celles effectuées toutes les 15 minutes.

Chapitre 4 : Caractéristiques des propriétés physiques, biologiques et optiques dans le bassin Nord ouest de la mer Méditerranée : variabilité naturelle et relations bio-optiques au site BOUSSOLE

Ce chapitre est une analyse descriptive des différents paramètres mesurés en surface dans le cadre du projet BOUSSOLE. Il a pour but de fournir le contexte général du site d'étude et de documenter les anomalies que l'on observe autour des relations bio-optiques moyennes établies précédemment à partir de données collectées dans la plupart des bassins océaniques.

4. 1 Introduction

A l'interface entre l'optique marine et la biogéochimie, des études bio-optiques (Smith et Baker, 1978) visent à caractériser l'état biologique et biogéochimique des eaux naturelles par leurs propriétés optiques et de quantifier le rôle de l'océan dans le cycle du carbone. Ces études reposent sur la dépendance des propriétés optiques avec les différents constituants optiquement significatifs.

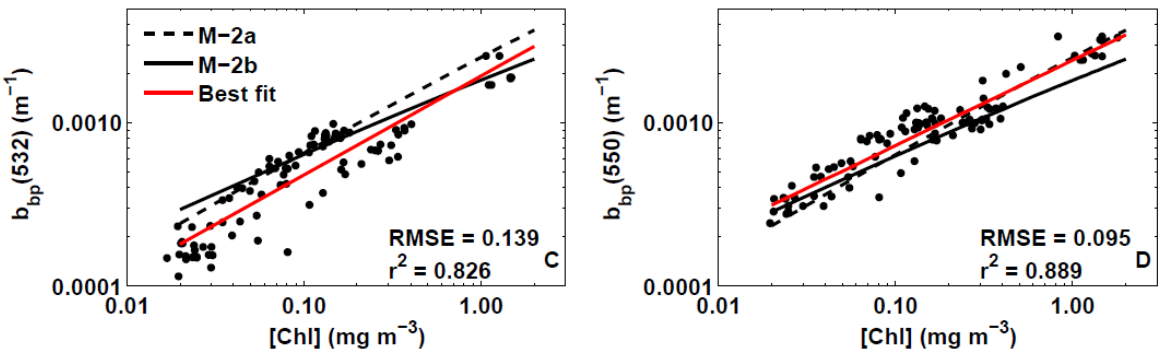


Figure 4-1: Extraite de Huot *et al.* (2008). Coefficients de rétrodiffusion particulaire, b_{bp} à 532 nm (C) et 550 nm (D) en fonction de la chlorophylle [Chl] ; les échelles sont logarithmiques. La ligne rouge représente la droite de régression, la ligne noire continue représente le modèle de Morel et Maritorena (2001).

Les eaux du bassin Nord Ouest de la mer Méditerranée sont du Cas 1. Pour ce type d'eaux, de nombreuses relations bio-optiques globales ont été établies entre les propriétés

optiques (absorption, diffusion, atténuation, réflectance, …) et la [Chl a] (Bricaud *et al.* 1995, 1998. Loisel et Morel, 1998 ; Morel et Maritorena, 2001 ; Behrenfeld *et al.* 2005 ; Huot *et al.* 2008) ou encore le POC (Loisel et Morel, 1998 ; Cetinic *et al.* 2012) (Figs. 4-1 et 4-2).

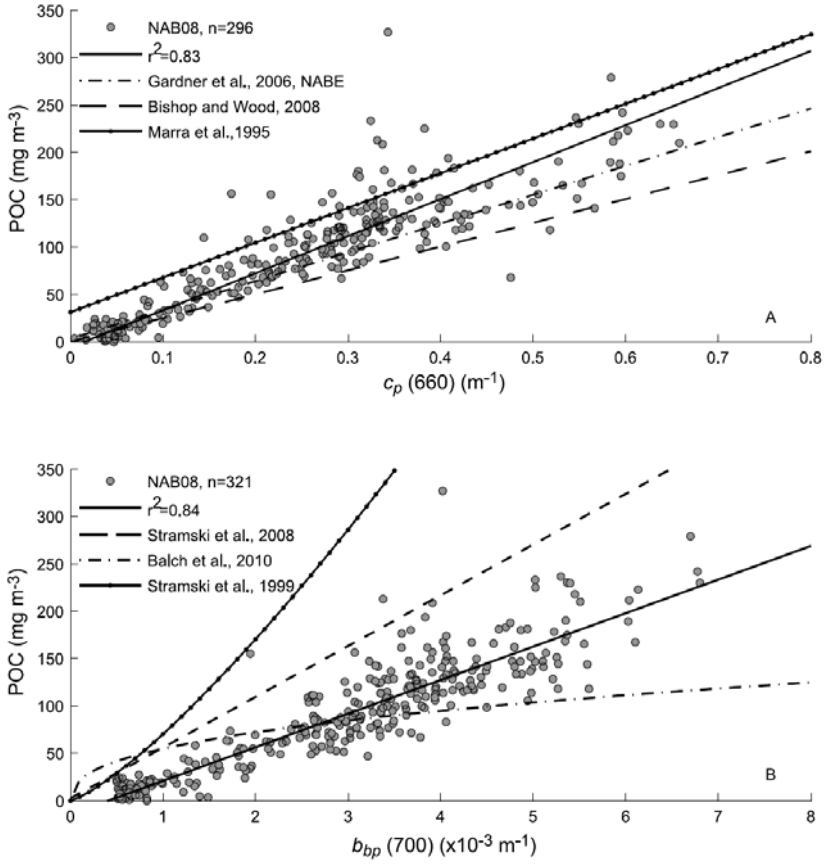


Figure 4-2 : Extraite de Cetinic *et al.* (2012). POC en fonction de c_p à 660 nm (A) et POC en fonction de b_{bp} à 700 nm (B).

Cependant quelques particularités biogéochimiques peuvent être observées à l'échelle régionale, comme cela a pu être observé en Méditerranée (Bricaud *et al.* 2002 ; Claustre *et al.* 2002 ; D'Ortenzio *et al.* 2002). La mer Méditerranée est caractérisée par une anomalie bio-optique qui pourrait être due à la présence de poussières sahariennes (Claustre *et al.* 2002) ou de coccolithes (D'Ortenzio *et al.* 2002), à un assemblage phytoplanctonique atypique (Gitelson *et al.* 1996), une concentration en matière organique dissoute colorée (CDOM) élevée par rapport aux [Chl a] observées (Morel et Gentili, 2009), ou une combinaison de plusieurs facteurs (Loisel *et al.* 2011). Cette anomalie conduit à une surestimation de 40% en moyenne de la [Chl a] estimée par satellite par les algorithmes globaux (e.g. O'Reilly et al.

2000). Cette surestimation est plus importante pour les [Chl a] inférieures à 0.4 $mg.m^{-3}$ et a justifié le développement d'algorithmes régionaux (Bricaud *et al*. 2002 ; D'Ortenzio *et al*. 2002 ; Bosc *et al*. 2004. Volpe *et al*. 2007).

Ce type de relations présente généralement une dispersion assez importante. Ceci s'explique d'une part par les différences de méthodes de mesures et d'instrumentation, et d'autre part par la grande diversité du matériel particulaire (le phytoplancton, les bactéries, les détritus, etc.).

Néanmoins, ces relations permettent une intercomparaison, sur les mêmes bases, de différents systèmes ou régions océaniques. Elles fournissent aussi une description des caractéristiques des composants biogéochimiques de la colonne d'eau à des échelles spatiales et temporelles jusqu'ici inaccessibles par les méthodes conventionnelles. Ces relations sont également la base des algorithmes de traitement des observations satellites « couleur de l'eau ».

Objectifs et plan de l'étude

Dans un premier temps, les séries temporelles des propriétés physiques, biologiques et optiques (IOPs et AOPs) de 2006 à 2010 ont été analysées individuellement afin d'étudier leur variabilité saisonnière. Cette même variabilité a ensuite été évaluée pour les relations entre la [Chl a] et les propriétés optiques (AOPs et IOPs). La conformité de ces relations avec les relations bio-optiques générales, notamment celle de Morel et Maritorena (2001), a été évaluée.

4.2 Méthodes

L'ensemble de ces analyses est mené à partir de la base de données BOUSSOLE comprenant des mesures optiques en continu (bouée) et des mesures biogéochimiques discrètes réalisées pendant les campagnes mensuelles. Les informations essentielles concernant les caractéristiques du site BOUSSOLE, l'instrumentation, les méthodes de mesures et le traitement des données ont été fournies dans le chapitre 3.

Les données optiques utilisées ici sont le coefficient d'atténuation particulaire à 660 nm, $c_p(660)$, le coefficient de rétrodiffusion particulaire à 443 et 555 nm $b_{bp}(443, 555)$, le

coefficient d'atténuation diffuse pour l'éclairement descendant et la réflectance à 443 et 560 nm, K_d(443,560) et R(443,560).
Les valeurs journalières moyennes de [Chl a] utilisées ont été estimées par la combinaison de mesures satellites, qui fournissent la variation temporelle relative d'un jour à l'autre, avec les mesures HPLC, qui fournissent les valeurs absolues des concentrations. Les informations essentielles concernant la construction de cette série de données sont disponibles dans Antoine *et al.* 2008.

Dans ce qui suit, j'utilise des valeurs journalières moyennes déterminées pour les IOPs et AOPs. Pour les AOPs, il faut tenir compte de la hauteur du soleil (Gordon 1989; Morel et Gentili 2004). Seules les valeurs acquises entre 1000 et 1400 UTC sont utilisées pour calculer la moyenne. Par souci de cohérence, les valeurs de c_p et b_{bp} utilisées dans les moyennes journalières sont également choisies entre 1000 et 1400 UTC. En outre, cela permet de s'affranchir de la variabilité diurne (voir chapitres 5 et 6).

Les relations obtenues à partir du jeu de données BOUSSOLE sont comparées au modèle semi-analytique de Morel et Maritorena, 2001 (AOPs *vs.* la [Chl a]), à la relation empirique de Huot *et al*. (2008) (b_{bp} *vs.* [Chl a]) et à celle de Loisel et Morel (1998) (c_p *vs.* [Chl a]).

4.3 Caractéristiques générales du site BOUSSOLE

4.3.1 Conditions physiques et trophiques

De nombreuses études ont mis en évidence un cycle annuel de la [Chl a] au site BOUSSOLE en raison d'un changement des propriétés physiques de la colonne d'eau (Marty *et al*. 2002 ; Bosc *et al.* 2004 ; Barale *et al*. 2008 ; Antoine *et al.* 2006 ; Gernez *et al*. 2011).
Ce cycle annuel est caractérisé par un bloom printanier qui commence généralement à la mi-février et qui se termine fin mai, avec des valeurs maximales de [Chl a] observées aux alentours de mars-avril. La variabilité interannuelle des caractéristiques du *bloom* est cependant assez considérable. Le cycle saisonnier de la [Chl a] est lié au cycle saisonnier de la profondeur de la couche de mélange, des conditions d'éclairement et de la disponibilité en nutriments au sein de la colonne d'eau. En hiver, la couche de mélange s'approfondit,

entraînant les nutriments profonds vers la surface. Ceci permet au phytoplancton de se développer durant le printemps.

Les variations temporelles de 2006 à 2010 de la [Chl a] associées à la profondeur de couche de mélange, Zm au site BOUSSOLE sont représentées sur la figure 4-3.

4.3.1.1 Conditions physiques

Les variations de la profondeur de la couche de mélange montrent deux régimes distincts, avec une période de mélange vertical (Zm~400 m) de décembre à février, une période de rapide diminution de la profondeur de la couche de mélange en début de printemps (stratification ; autour de mars-avril), et une période stratifiée le reste de l'année (l'été et la première partie de l'automne) (Fig. 4-3A). Notons que l'année 2006 est marquée par un mélange hivernal exceptionnel de janvier à mars, la profondeur de mélange étant supérieure à 2000 m.

4.3.1.2 Conditions trophiques

Les conditions oligotrophes dominent au site BOUSSOLE durant l'été avec des valeurs de [Chl a] infèrieures à 0.1 $mg.m^{-3}$, et des minima autour de 0.05 $mg.m^{-3}$. De fortes concentrations, pouvant aller jusqu'à 5 $mg.m^{-3}$, sont observées durant le début du bloom printanier (Février à Mars ou Avril; Marty *et al*. 2002; Bosc *et al.* 2004; Barale *et al*. 2008). L'augmentation de la [Chl a] est rapide et commence avant la complète stratification de la colonne d'eau (Fig. 4-3A) puis diminue progressivement en raison d'un appauvrissement en sels nutritifs et se stabilise entre 0.1-0.2 $mg.m^{-3}$, pour la plupart des autres périodes de l'année (Fig. 4-3A). En automne, les conditions météorologiques (vents plus intenses, diminution de l'éclairement) engendrent une perte de chaleur de la colonne d'eau suffisante pour entraîner sa déstratification, permettant une réinjection de nutriments au niveau de la couche de surface éclairée. Ce phénomène se traduit donc par une augmentation de la [Chl a], de la même manière que durant le bloom printanier mais avec une plus faible intensité. Les valeurs de [Chl a] peuvent atteindre 1 $mg.m^{-3}$ (Fig. 4-3).

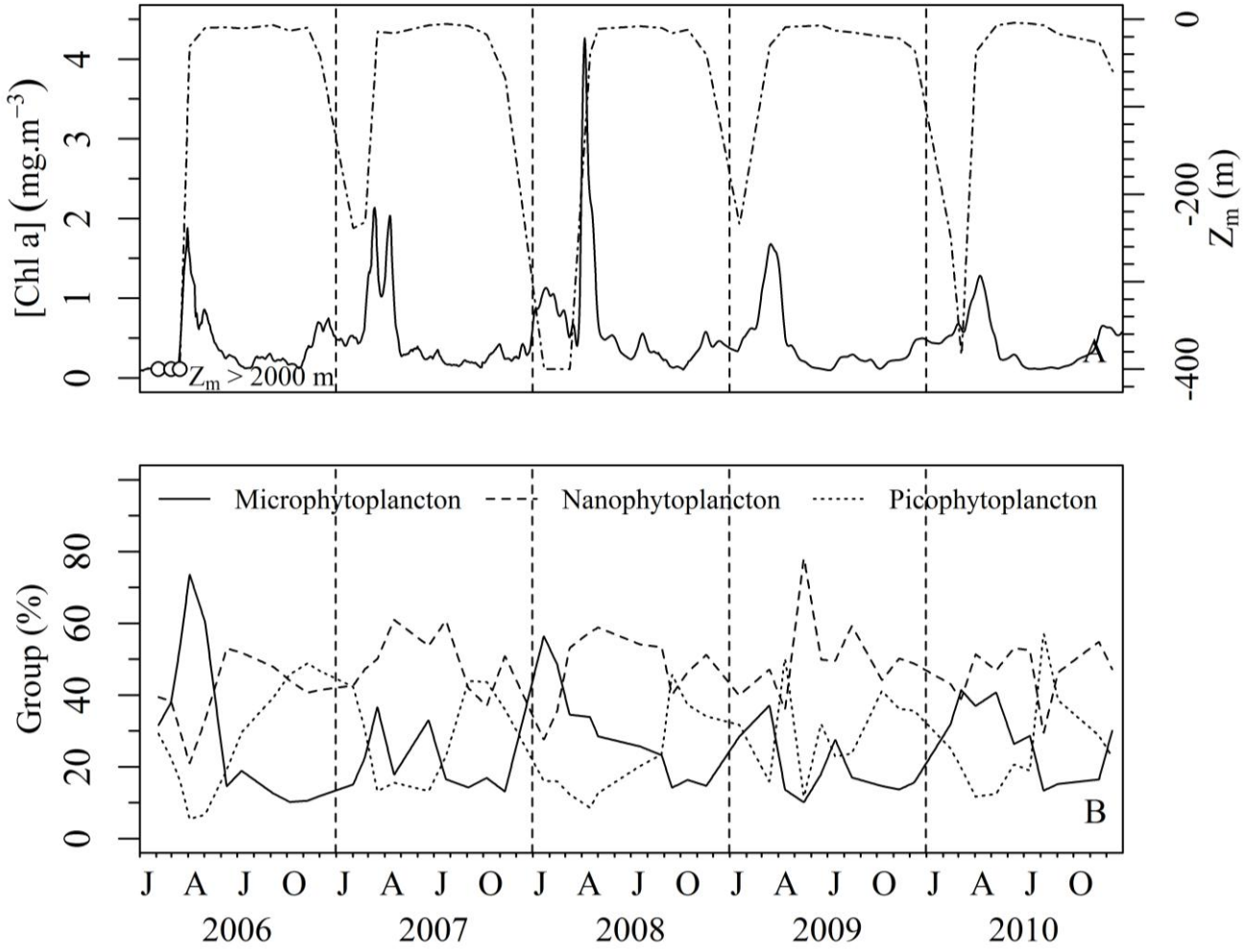


Figure 4-3 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de la concentration en chlorophylle [Chl a] (ligne noire) et de la profondeur de la couche de mélange, Zm (ligne noire en tiret) (A) et du micro-, nano- et pico-phytoplancton (B).

La composition de la communauté phytoplanctonique est examinée à partir des proportions en pico-, nano- et micro-phytoplancton (Fig. 4-3B) déterminées à partir des mesures HPLC (voir Chapitre 3). La proportion de ces différents groupes change en accord avec la [Chl a]. Cependant, quelques divergences saisonnières entre les différentes classes de taille de phytoplancton peuvent être observées. Par exemple, le micro-phytoplancton est fortement présent au site BOUSSOLE depuis la fin de l'hiver jusqu'à la fin du bloom (20-40%), ensuite la proportion diminue et se stabilise (10-20%) durant le reste de l'année. Le nano-phytoplancton domine la plupart du temps durant les cinq années, même pendant les périodes de bloom (excepté en 2006, le micro-phytoplancton domine (80%)).

Avec un minimum durant le bloom, la proportion en pico-phytoplancton augmente progressivement depuis l'effondrement du *bloom* jusqu'à la fin de l'oligotrophie. Un maximum d'environ 40 % est, généralement, atteint en octobre-novembre, où le pico- et le nano-phytoplancton co-dominent (Fig. 4-3B et 4-4). Cette évolution a été observée dans le même site (Marty *et al.* 2002).

Les communautés dominées par le micro-phytoplancton sont principalement associées aux zones où le mélange vertical apporte des nutriments dans la couche océanique superficielle, ainsi qu'aux périodes de *bloom* printanier (Malone, 1980; Chisholm, 1992). Les communautés dominées par le pico-phytoplancton (principalement *Synechococcus*, *Prochlorococcus* et de petits flagellés) sont majoritaires durant la période estivale. En effet, généralement le phytoplancton de petite taille (< 2µm) domine la biomasse et la production phytoplanctonique en surface durant des conditions oligotrophes (Chisholm, 1992 ; Partensky *et al.* 1999a ; Marie *et al*. 2006).

En résumé, au site BOUSSOLE, on observe une succession des 3 classes de taille de cellules phytoplanctoniques avec des grosses particules (microphytoplancton) durant l'hiver en raison de la faible quantité de lumière nécessaire pour la photosynthèse, puis des particules de taille moyennes (nanophytoplancton) au printemps lorsque les conditions d'éclairements sont optimales et de petite taille (picophytoplancton) durant l'été lorsque les conditions d'éclairements sont intenses. En effet, les conditions physiques et trophiques on une influence sur l'état physiologique des cellules phyplancton, par exemple la teneur en [Chl a], et donc sur la taille de celles-ci.

4.3.1.3 Des années différentes

Chaque année est marquée par des conditions de mélange particulières. Les mois de janvier et février 2006 ont été caractérisés par un mélange exceptionnel, avec des profondeurs de couches de mélange pouvant atteindre 2000 m. Pendant l'hiver de 2007 et 2009, Zm n'atteint pas 300 m et durant l'hiver de 2008 et 2010, Zm est autour de 400 m (Fig. 4-4B, Tableau 4-1).

Les *blooms* ont été également très différents, avec un décalage du déclenchement du *bloom* (i.e. augmentation de la [Chl a]) pouvant aller jusqu'à un mois et des différences d'intensité (Tableau 4-1). Par exemple, le *bloom* de 2006 a eu lieu de mi mars à fin avril

tandis qu'en 2007, le bloom a débuté mi février et duré jusque début avril (Fig. 4-4A). En outre, les *blooms* de 2006, 2007, 2009 et 2010 ont atteint un maximum de [Chl a] d'~2 $mg.m^{-3}$ alors qu'en 2008, le maximum de [Chl a] atteint était d'~4 $mg.m^{-3}$(Fig. 4-4A, Tableau 4-1).

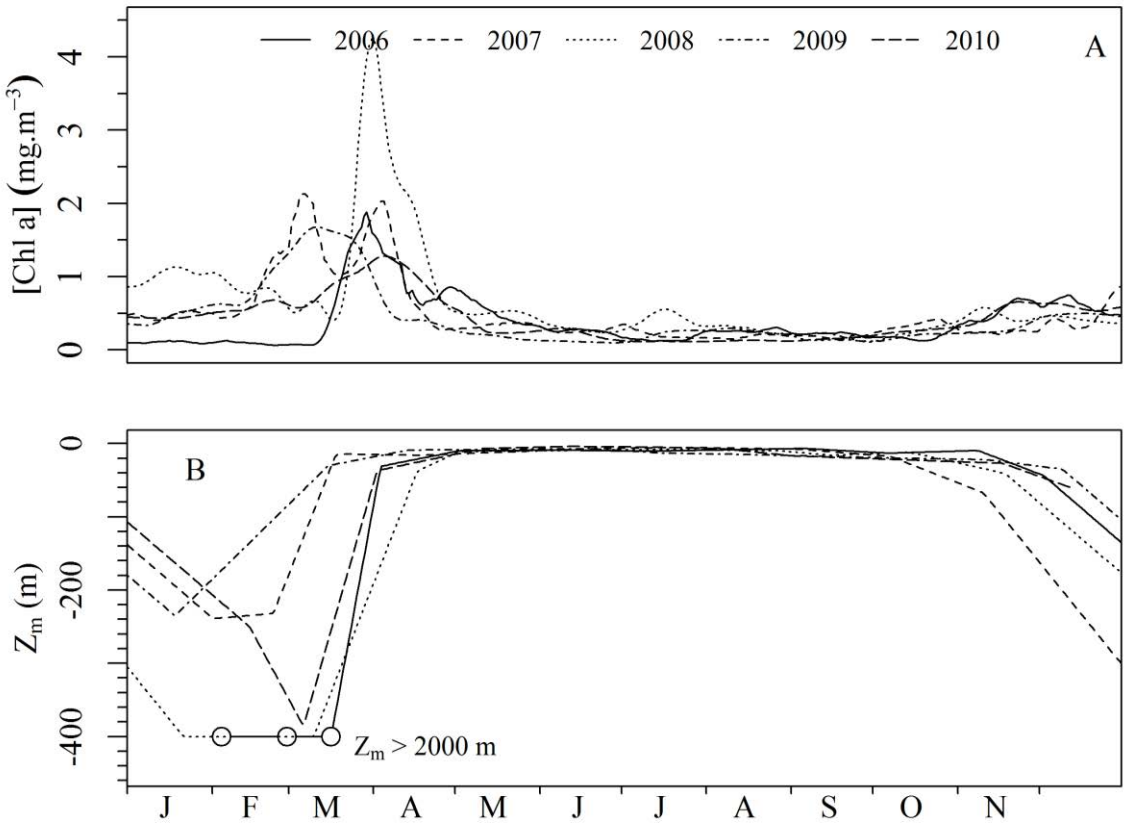


Figure 4-4 : Cycle annuel de la [Chl a] de surface (A) et de la couche de mélange, Zm (B), durant la période de janvier 2006 à décembre 2010.

Tableau 4-1: Indices pour l'étude de la variabilité interannuelle du mélange hivernal et du *bloom*.

Année/indices	Zm_{max} (m)	Mélange hivernal	$[Chl\ a]_{max}$ ($mg.m^{-3}$)	*bloom*
2006	2000	janvier-mi mars novembre-décembre	1.88	mi mars- fin avril
2007	292	janvier-mi-février Octobre-Décembre	2.13	mi février-avril
2008	400	janvier-fin mars novembre-décembre	4.26	mi mars- fin avril
2009	234	janvier- début mars Novembre-Décembre	1.68	février-mars
2010	383	janvier- mars novembre-décembre	1.38	mars-avril

Des différences sont observées concernant la composition de la communauté phytoplanctonique : alors que le *bloom* de 2006 fut dominé par le microphytoplancton, les *blooms* de 2007, 2008, 2009 et 2010 furent composés en majorité de nanophytoplancton (Fig. 4-5). En revanche, les mois de mai à décembre furent comparables, avec la même évolution vers une situation stratifiée et oligotrophe après le *bloom*. La période oligotrophe est dominée par le picophytoplancton quelque soit l'année.

En résumé, une très profonde couche de mélange (i.e. Zm>2000 m) peut être observée épisodiquement au site BOUSSOLE. Les différences observées au niveau des conditions physiques se reflètent sur la [Chl a] et la composition de la communauté phytoplanctonique. Notons que les changements décrits ici concernent uniquement une partie de la colonne d'eau, notamment la surface. En effet lorsque la colonne d'eau est stratifiée durant la période de *bloom*, de déclin du *bloom* et oligotrophe, la population en surface peut être très différente de celle en profondeur.

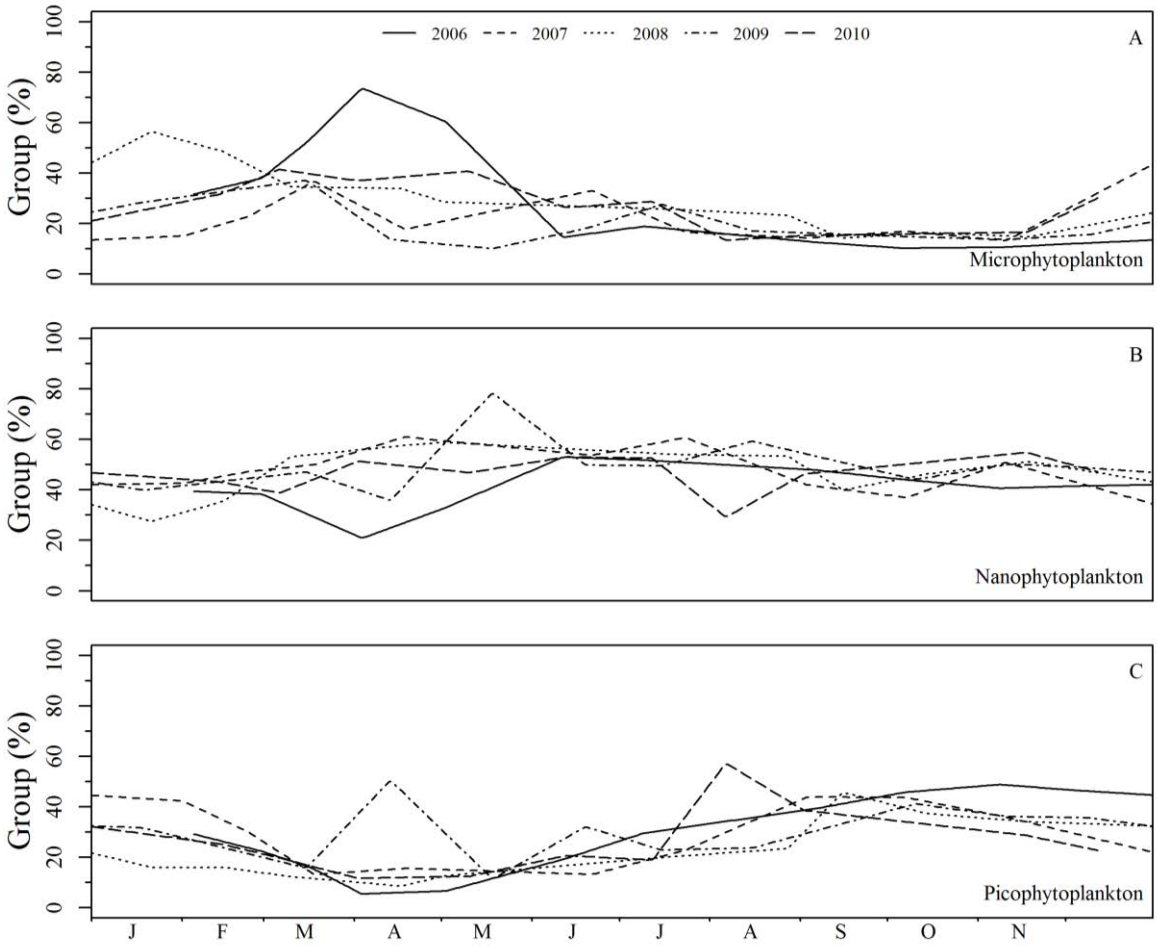


Figure 4-5 : Cycle annuel du microphytoplancton (A), nanophytoplancton (B) et picophytoplancton (C) durant la période de janvier 2006 à décembre 2010.

Le fait que l'année 2006, caractérisée par un bloom de microphytoplancton, ait aussi été marquée par un intense mélange de la colonne d'eau, suggère un lien éventuel entre la composition de la communauté phytoplanctonique et la profondeur de couche de mélange.

La variabilité saisonnière des conditions physiques et biologiques observée au site BOUSSOLE est représentative des conditions trophiques des latitudes moyennes tempérées et est cohérente avec la variabilité observée dans la bio-région « *bloom* de la Méditerranée » identifiée par D'Ortenzio et Ribera d'Alcalà (2009).

4.3.1.4 Segmentation des données

La segmentation des données me permettra de pouvoir étudier la variabilité des propriétés optiques sur des périodes relativement homogènes en termes de conditions physiques (i.e. Zm), trophiques (i.e. [Chl a]) et biogéochimiques (i.e. petites ou grosses particules).

En analysant conjointement les variations de [Chl a] et Zm, 4 situations ont été identifiées : le mélange hivernal correspondant à l'approfondissement de Zm ; le *bloom*, correspondant à une augmentation rapide de la [Chl a] et à la stratification de la colonne d'eau ; le déclin du bloom caractérisé par une diminution progressive de la [Chl a] et une colonne d'eau stratifiée, puis l'oligotrophie estivale, caractérisée par des valeurs stables et faibles de [Chl a] et une colonne d'eau stratifiée.

Les cinq années ont donc été segmentées en quatre « saisons[1] », le mélange hivernal, le *bloom*, le déclin du *bloom* et l'oligotrophie en fonction de critères physiques (couche mélangée ou stratifiée), trophiques (faible ou forte [Chl a]), et biogéochimiques (composition de la communauté phytoplanctonique). Les différents critères sont reportés dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2: Critère de sélection et caractéristiques biogéochimiques moyennes des 4 saisons différenciées à partir de la série temporelle BOUSSOLE.

Saison	Conditions physiques	[Chl a] $mg.m^{-3}$	Taille moyenne des particules (HPLC values)
Mélange hivernal	Mélangée, Zm > 80m	---	grosses (8-50µm)
Bloom	en stratification	>0.6 (↑)	moyennes et grosses (4-50µm)
Déclin du bloom	stratifiée	>0.45 (↓)	moyennes et petites (2-20µm)
Oligotrophie	stratifiée	< 0.45 (stable)	très petites (0.2-2µm)

La segmentation est illustrée sur la figure 4-6, où les saisons sont identifiées par un code de couleur spécifique.

[1] Le terme saison est utilisé par commodité, même si les « saisons » dont il est question ici ne correspondent pas aux quatre saisons de l'année, telles qu'usuellement définies.

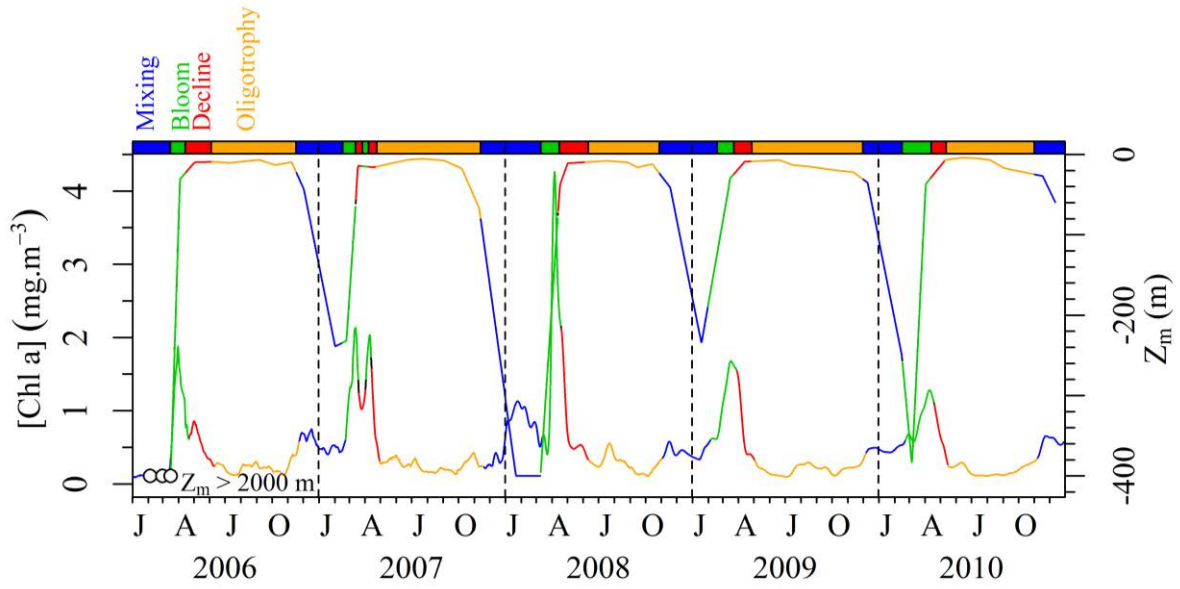


Figure 4-6 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de la [Chl a] et de Zm. Les barres colorées en haut de chaque panneau représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie.

Dans la suite de ce chapitre, ce même code de couleur est donc conservé : le bleu pour le mélange hivernal, le vert pour le *bloom*, le rouge pour le déclin du *bloom* et l'orange pour l'oligotrophie.

4.4 Cycle saisonnier et variabilité bio-optique

Les séries temporelles de 2006 à 2010 de $c_p(660)$, de $b_{bp}(555,443)$, de R (443,560), de $K_d(443,560)$ et de la [Chl a] sont représentées sur la figure 4-7.

4.4.1 Cycle saisonnier des propriétés optiques (IOPs et AOPs)

4.4.1.1 Cycle saisonnier des IOPs

La variabilité des IOPs est au premier ordre influencée par le cycle saisonnier de la [Chl a] avec de fortes valeurs durant le *bloom* printanier et de faibles valeurs durant l'été et l'automne. Les valeurs de $c_p(660)$ et $b_{bp}(555,443)$ durant l'hiver 2006 sont plus faibles à cause du mélange exceptionnel ayant eu lieu cette année là (Fig. 4-7 A,B). Ce mélange a dilué la population de particules sur une profondeur supérieure à 2000 m.

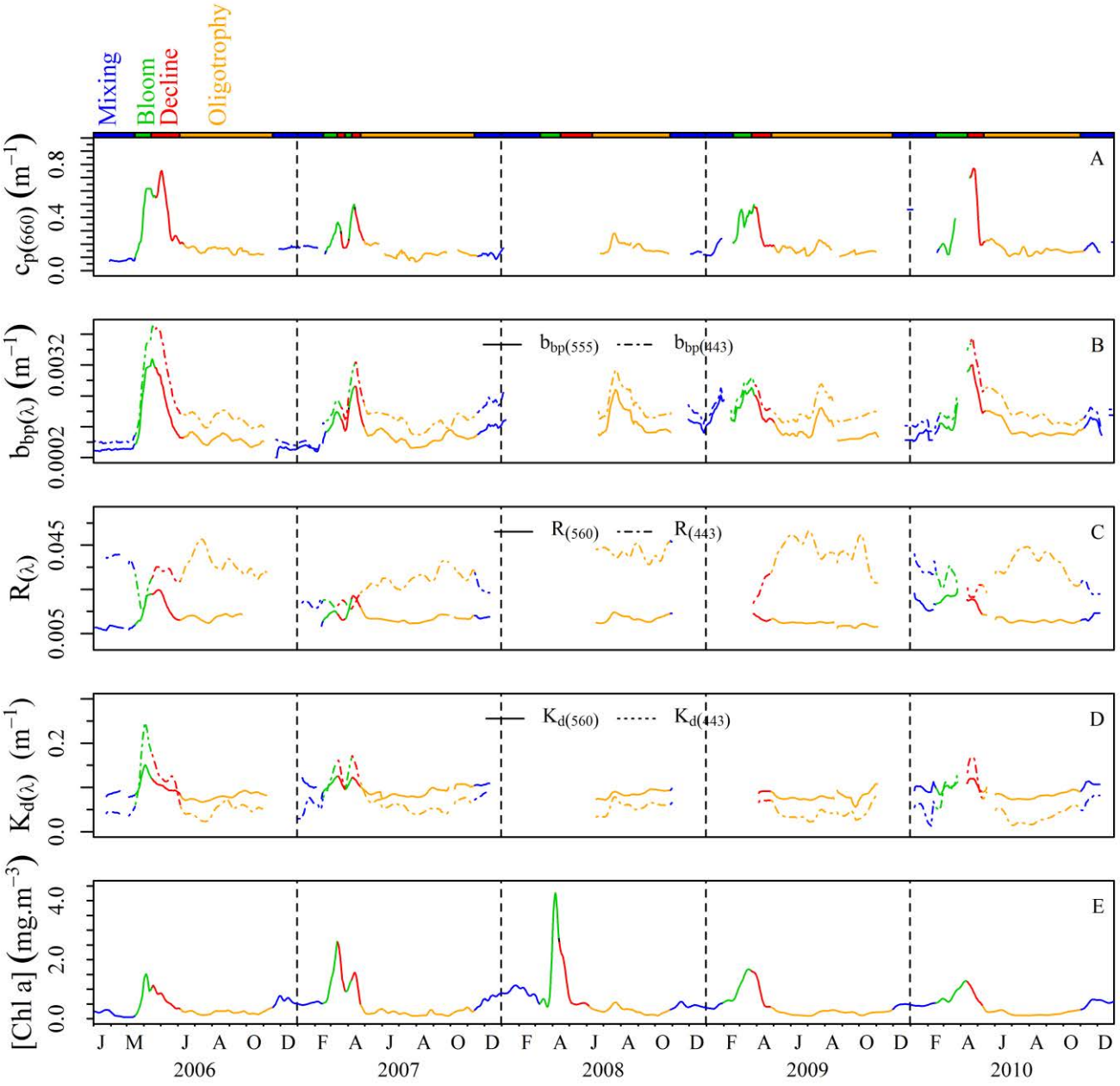


Figure 4-7 : Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de $c_p(660)$, $b_{bp}(443,555)$, R(443,560), K_d (443,560) et de [Chl a]. Les barres colorées en haut de chaque panneau représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie.

4.4.1.2 Cycle saisonnier des AOPs

R(560) évolue parallèlement à la [Chl a], avec des valeurs autour de 0.01 durant la période oligotrophe, et des minima autour de 0.005. De fortes valeurs, pouvant aller jusqu'à 0.03, sont observées durant la période de *bloom*. Des augmentations de R(560) peuvent être

observées durant la période hivernale (Fig. 4-7C). Comme attendu, R(443) varie inversement à R(560), avec des valeurs allant de 0.005 (*bloom*) à 0.055 (période oligotrophe) (Fig. 4-7C).

De même que pour R(560), K_d(443, 560) évolue parallèlement avec la [Chl a] : des valeurs de ~0.05 m^{-1} sont observées durant le mélange hivernal, avec des minima autour de 0.005 m^{-1}. De fortes valeurs, pouvant aller jusqu'à 0.3 m^{-1}, caractérisent la période de *bloom*. Lors du déclin du *bloom*, le K_d diminue progressivement avec des valeurs minimales de l'ordre de 0.03 m^{-1}(Fig. 4-7D).

4.4.2 Relations bio-optiques

4.4.2.1 AOPs en fonction de la chlorophylle

Les variations de R à 560 et 443 nm en fonction de la chlorophylle sont montrées sur la Figure 4-8 (A, B). R(560) augmente de 0.005 à 0.03 quand la [Chl a] augmente de 0.03 à 3 $mg.m^{-3}$. Durant la période oligotrophe, les valeurs de réflectance restent faibles entre 0.08 et 0.015 (Fig. 4-8A). Les valeurs de R(560) sont généralement situées au dessus de la loi moyenne de Morel et Maritorena (2001).

Comme prédit par les relations existantes, R(443) diminue en fonction de la [Chl a]. Cette variation est organisé selon un ordre saisonnier (Fig. 4-8B), avec une évolution croissante pour les mesures effectuées durant les périodes de mélange hivernal et du *bloom* puis d'une évolution décroissante pour celles effectuées durant les périodes de déclin et oligotrophe. Les variations de R(443) sont uniformément distribuées autour de la loi de Morel et Maritorena (2001) sauf durant la période oligotrophe ou une partie des points est située au dessous.

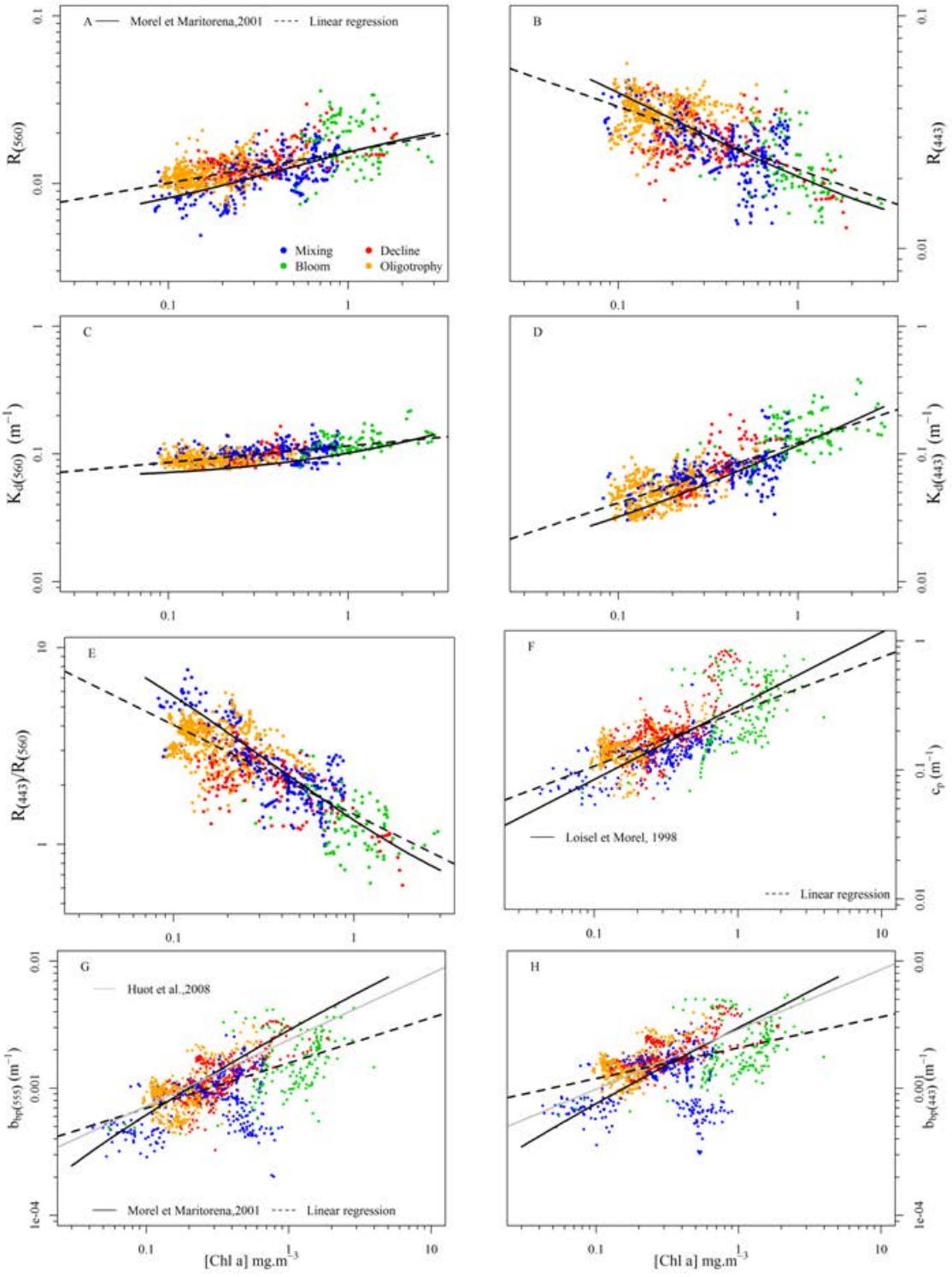


Figure 4-8 : Variations saisonnières des relations bio-optiques de R(560) (A), R(443) (B), K_d (560) (C), K_d (443) (D), R(443)/R(560) (E), c_p(660) (F), b_{bp}(555) (G) et b_{bp}(443) (H) en fonction de la [Chl a]. Les quatre saisons sont représentées en bleu pour le mélange hivernal, en vert pour le bloom printanier, en rouge pour le déclin du bloom et en orange pour la période oligotrophe. La droite de régression linéaire est représentée par la ligne noire en tiret pour l'ensemble des panneaux. Les relations moyennes utilisées pour comparer l'ensemble des relations sont indiquées sur chacun des panneaux.

De la même manière que pour R(443,560), la relation entre R(443)/R(560) et la [Chl a] a été analysée (Fig.4-8, E). La dispersion observée n'est pas aléatoire mais dépend de l'enchainement des saisons. Les différentes mesures sont en général réparties de part et d'autre de la relation de Morel et Maritorena (2001). Cependant, pour les eaux pauvres en [Chl a], le rapport de réflectance se situe au dessous de cette relation. Ce constat est propre à la Méditerranée, c'est ce qu'on appelle l'anomalie de réflectance ou encore anomalie bio-optique en Méditerranée.

La variabilité bio-optique de $K_d(443,560)$ s'organise, comme cela a été observé pour R(443,560), en fonction de l'enchainement des saisons. Les mesures de $K_d(443,560)$ sont généralement situées au dessus de la loi globale de Morel et Maritorena (2001) (Fig.4-8, C et D).

4.4.2.2 IOPs en fonction de la chlorophylle

Comme pour les AOPs, c_p suit l'enchainement continu des quatre saisons (Fig.4-8, F) et les mesures se situent de part et d'autre de la loi globale de surface de Loisel et Morel (1998).

La relation bio-optique $b_{bp}(\lambda)$ en fonction de la [Chl a] est caractérisée par une forte dispersion. Des relations différentes sont observées d'une saison à l'autre, créant ainsi des écarts par rapport à la moyenne globale (Fig.4-8, G et H). Comme pour les autres relations, la dispersion est organisée en fonction des saisons. En général, les points sont situés au dessous de la relation moyenne de Morel et Maritorena (2001) et celle de Huot *et al.* (2008).

Le nuage de points en dehors de la dispersion moyenne correspond au mélange de l'automne 2006-hiver 2007 (points bleus). Cette différence d'orientation par rapport aux autres périodes de mélange souligne la variabilité interannuelle de celle-ci. Durant cette période, la [Chl a] se situe autour de 0.5 $mg.m^{-3}$ et $b_{bp}(\lambda)$ autour de 0.0005 m^{-1}. La [Chl a] reste stable alors que $b_{bp}(\lambda)$ varie jusqu'à un facteur 5.

4.5 Discussion

Les mesures effectuées au site BOUSSOLE confirment que le bassin nord ouest de la mer Méditerranée présenteun caractère bio-optique inhabituel comme cela a pu être observé (Gitelson *et al.* 1996; Claustre *et al.* 2002; Antoine *et al.* 2006; Loisel *et al.* 2011).

Le fait que R(443) soit situé sous la loi moyenne pourrait être provoqué par un excès de l'absorption (a) à 443 nm et par un déficit de b_{bp} (443) (Fig.4-8, H).

De nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer le fait que la mer Méditerranée soit caractérisée par des valeurs anormalement élevées de R(560) (Fig.4-8 B), comme par exemple :

- La présence de cellules phytoplanctoniques ayant un coefficient d'atténuation spécifique plus élevé comme les Coccolithophoridés (Gitelson *et al.* 1996).
- La présence de particules submicroniques, notamment les poussières sahariennes. Cette hypothèse a été avancée pour expliquer les faibles valeurs observées sur le rapport bleu/vert de la réflectance (Claustre *et al.* 2002) (Fig.4-8, E). Selon Claustre *et al.* (2002), la présence de ce type de particules engendrerait une augmentation de l'absorption dans le bleu et une augmentation de la rétrodiffusion dans le vert et donc un déficit dans le rapport de réflectance. Une autre hypothèse a été avancée par Morel et Gentili (2009a), la présence élevée de CDOM dans la mer Méditerranée pourrait induire une modification du rapport de réflectance.

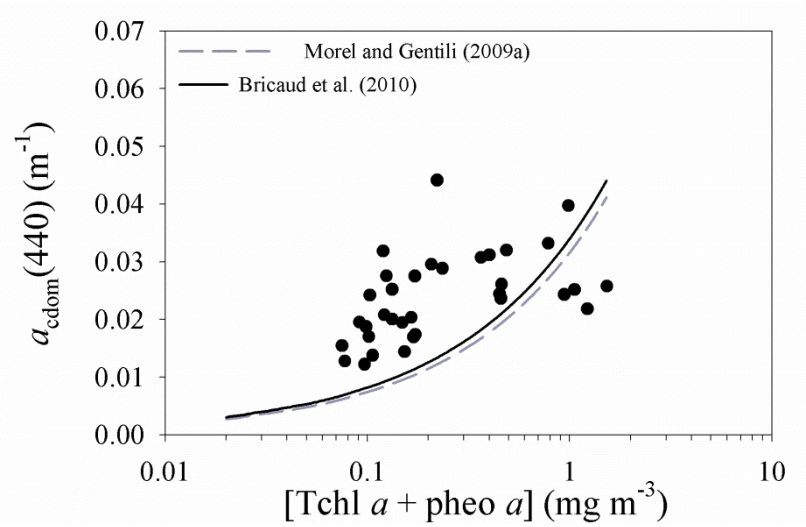


Figure 4-9 : Extraite d'Organelli et al. Soumis. Variations du coefficient d'absorption du CDOM à 440 nm en fonction de la [Chl a] en surface au site BOUSSOLE. Les relations moyennes Morel et Gentili, 2009 a et Bricaud et al. 2010 sont présentées en gris et en noir respectivement.

Récemment, les mesures *in situ* effectuées durant les campagnes mensuelles de 2011 à 2013 ont montré que les valeurs observées de l'absorption du CDOM pour une [Chl a] donnée étaient largement supérieures aux valeurs prédites par les modèles (Morel et Gentili, 2009a ; Bricaud *et al.* 2010) pour cette même [Chl a] (Fig. 4-9). Cela implique que le site BOUSSOLE est caractérisé par une présence anormalement élevée de CDOM.

En outre, Organelli *et al.* (soumis) ont montré que l'absorption du CDOM est caractérisée par un cycle saisonnier, avec deux caractéristiques principales: (1) des maxima durant le printemps et (2) un appauvrissement tout au long de l'été (Organelli *et al*., soumis).

Le fait que $K_d(443)$ soit situé au dessus de la loi moyenne est provoqué par un excès de l'absorption du CDOM à 443 nm (Fig.4-8, D). Par contre, à 560 nm, les points au dessus de la loi ne peuvent s'expliquer par l'absorption du CDOM.

4.6 Conclusion

Les relations bio-optiques présentées, ici, sont en général, empreintes d'une importante dispersion (Fig. 4-8). Celle-ci est due à la variabilité naturelle qui provient de la variabilité saisonnière et interannuelle, des différences de régimes physique et trophique rencontrés au site BOUSSOLE.

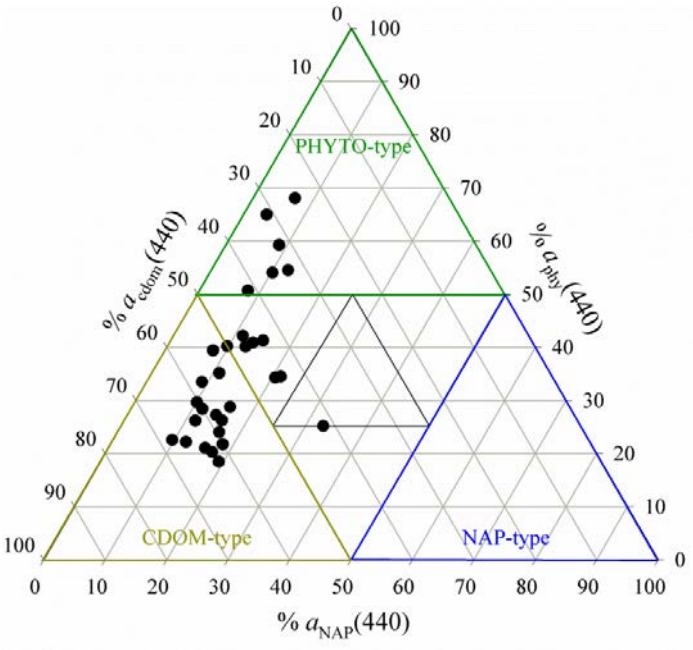


Figure 4-10 : Extraite d'Organelli et al. Soumis. Contribution relative de l'absorption du CDOM, du phytoplancton et des particules non algales à 440 nm pour les eaux de surface au site BOUSSOLE de 2011 à 2012 (n=30). Les limites de classification optique pour les différents types d'eau (Prieur et Sathyendranath, 1981) sont représentées.

En réalité, il ne s'agit pas d'une dispersion aléatoire. Les données s'organisent de façon continue suivant l'enchainement des saisons. En conséquence, des relations bio-optiques

différentes sont observées d'une saison à l'autre, créant ainsi des écarts par rapport à la moyenne globale.

D'après l'analyse effectuée ici, les différences bio-optiques observées sont liées à des changements de composition de la communauté phytoplanctonique (pico-, nano- ou micro-phytoplancton) et à la variation de la concentration en CDOM (i.e. faible durant l'hiver et forte durant l'été). Cependant, elles pourraient être, également, causées par des changements de distribution de taille des particules (i.e. petites ou grosses particules) et d'indice de réfraction de particules (i.e. particules désertiques, phytoplancton ou bactéries).

Selon la classification optique proposée par Prieur et Sathyendranath (1981), le site BOUSSOLE peut être attribué à la classe « eaux type-CDOM » (Fig. 4-10). Bien qu'une telle classification pourrait suggérer que le site BOUSSOLE est typique des eaux du cas 2, il est important de garder à l'esprit que la présence élevée de CDOM observée au site BOUSSOLE a essentiellement une origine biologique et que sa concentration varie en fonction de la [Chl] (Fig. 4-9). Cela signifie donc que le site BOUSSOLE est caractéristique des eaux du cas 1 selon la définition de Morel et Prieur (1977), comme cela a déjà été mis en évidence par Antoine *et al.* (2008).

Il est intuitif de souligner que la présence importante de CDOM engendrerait une augmentation de l'absorption totale dans le bleu (i.e. ~440 nm) et donc affecterait R et K_d. C'est la raison pour laquelle il est encore difficile d'obtenir une estimation précise des paramètres biogéochimiques, par exemple la [Chl a], lorsque des algorithmes bio-optiques validés à partir des relations globales existantes sont appliqués aux eaux telles que celles qui caractérisent le site BOUSSOLE ou la mer Méditerranée en général. En effet, cette anomalie conduit à une surestimation de 40% en moyenne de la [Chl a] par les algorithmes globaux (e.g. O'Reilly et al. 2000). Ce biais est plus important pour les [Chl a] inférieures à 0.4 mg.m-3 (Bricaud *et al*. 2002 ; Volpe *et al.* 2007) et a justifié le développement d'algorithmes régionaux (Bricaud *et al*. 2002 ; Bosc *et al.* 2004 ; Volpe *et al.* 2007).

Chapitre 5 : Variabilité diurne du coefficient d'atténuation particulaire, c_p, et du coefficient de rétrodiffusion particulaire, b_{bp}, dans le bassin Nord-Ouest de la mer Méditerranée (site BOUSSOLE)

Une version détaillée de ce chapitre a été soumise pour publication à Journal of Geophysical Research, Oceans (Kheireddine et Antoine, soumis).

5.1 Introduction

Le cycle diurne des propriétés optiques est un phénomène bien établi que l'on observe *in situ* (Siegel *et al.* 1989; Claustre *et al.* 1999; Dall'Olmo *et al.* 2011 ; Loisel *et al.* 2011), et peut être reproduit en laboratoire (Claustre *et al.* 2002). Récemment, Gernez et al. (2011) ont montré que les cycles diurnes de c_p montrent une variabilité saisonnière, en réponse à un changement saisonnier dans les concentrations en nutriments, l'abondance du phytoplancton et la distribution de taille des particules. Ces cycles sont invariablement caractérisés par une augmentation pendant la journée et une diminution durant la nuit.

Ces variations diurnes sont principalement liées au cycle journalier de l'éclairement solaire, et sont responsables d'une partie du «bruit naturel» observé dans les bases de données bio-optiques. C'est à partir de ces bases qu'un certain nombre d'algorithmes bio-optiques ont été développés (Stramski et Reynolds, 1993). Cependant, peu d'études ont été consacrées à la variabilité journalière (i.e. variations de l'ordre d'une heure ou moins) bien que ce soit un forçage majeur de la physique des océans ainsi que des écosystèmes océaniques. En effet, la plupart des processus biogéochimiques tels que la photosynthèse par le phytoplancton, le taux de croissance et de division des particules sont associés au cycle jour-nuit.

Les causes de la variabilité diurne des propriétés optiques sont encore mal comprises. Ces variations peuvent résulter (1) de l'équilibre entre la production journalière des particules biogènes (phytoplancton, bactéries, petits hétérotrophes) et leur dégradation durant la nuit, (2)

d'un changement de la taille des particules, ou (3) d'un changement de l'indice de réfraction résultant de la concentration interne des composés organiques (Cullen *et al.* 1992; Stramski et Reynolds, 1993) (voir chapitre 2).

Pourquoi étudier la variabilité diurne des propriétés optiques de c_p et b_{bp}?

L'étude des cycles diurnes est motivée par l'analyse des processus biogéochimiques ayant lieu au sein de la colonne d'eau, par exemple, la production primaire. Certains auteurs ont étudié les flux biogéochimiques (le taux de croissance du phytoplancton et la production communautaire nette) à partir des cycles diurnes de c_p (Claustre *et al.* 2008 ; Gernez *et al.* 2011) qui est un proxy de la concentration en carbone organique particulaire (POC) (Gordon et Morel, 1983 ; Gardner *et al.* 1993; Loisel et Morel 1998; Claustre *et al.* 1999). Puisque c_p présente un cycle diurne, il est logique de supposer que le POC ou une partie de celui-ci varie à l'échelle diurne. Par conversion de l'augmentation diurne de c_p, il est possible d'estimer la production de POC (Siegel et al. 1989). Ainsi, à partir des variations diurnes de c_p de nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour estimer des quantités biogéochimiques telle que la production communautaire nette (NCP, voir encadré n°3) (Siegel *et al.* 1989 ; Claustre *et al.* 2008 ; Gernez *et al.* 2011). Les auteurs ont souligné l'avantage de cette méthode, en rappelant que ce sont des mesures non-intrusives et qu'elles sont beaucoup plus faciles à obtenir en comparaison avec des approches biogéochimiques classiques. Notons que le POC prend en compte les particucles organiques, à savoir le phytoplancton, les bactéries, les virus et les hétérotrophes et qu'il est possible qu'une partie de ces particules ne varie pas à l'échelle diurne. Récemment, il a été démontré que le carbone phytoplanctonique correspond à 25-40% du POC selon la période de l'année.

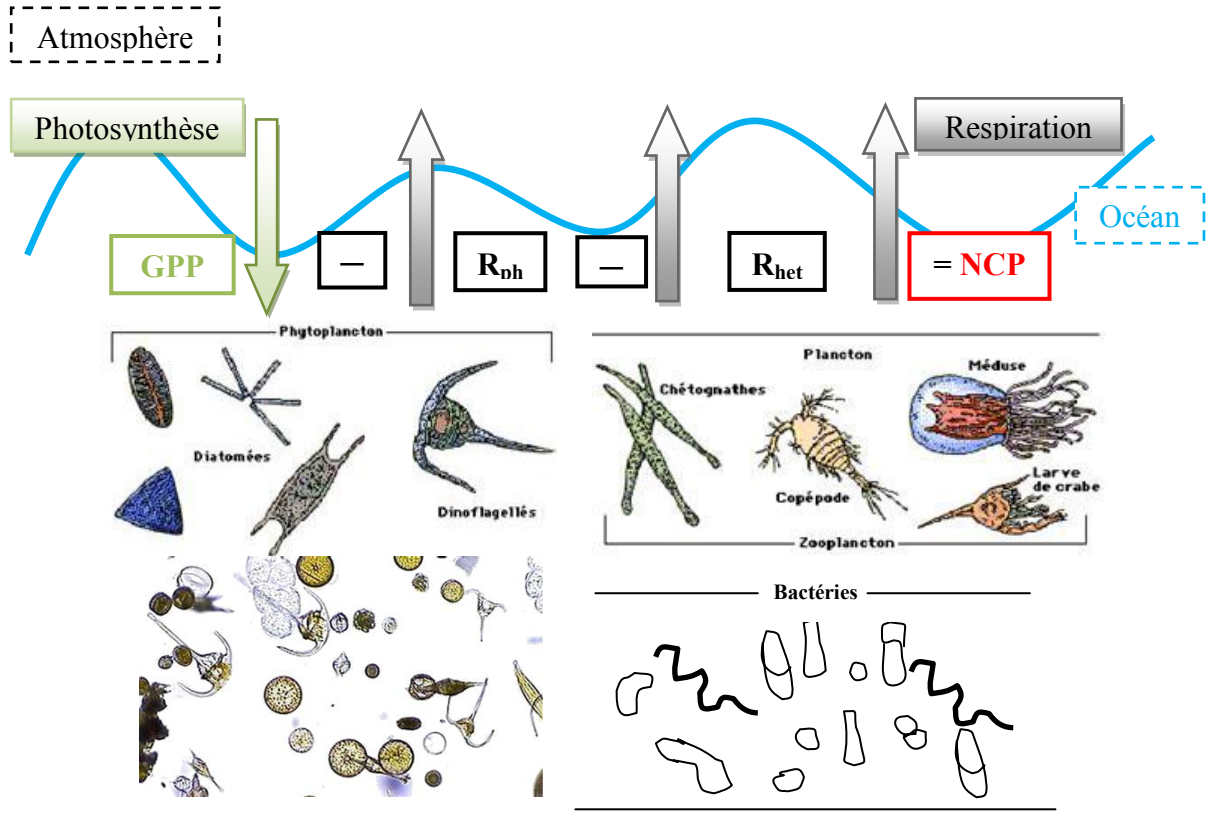
Dans le prolongement des études effectuées sur la variabilité diurne de c_p (Claustre *et al.* 2008, Gernez *et al.* 2011), il est envisagé de pouvoir estimer des quantités biogéochimiques à partir de la variabilité diurne de b_{bp}. Pour cela, les cycles diurnes des deux paramètres devraient avoir les mêmes caractéristiques. Rien ne le démontre, en fait, et c'est précisément ce qui a été étudié ici. Une co-variabilité existe entre c_p et b_{bp} quand les valeurs des deux coefficients sont mises en relation établies à partir d'assemblages d'observations ponctuelles provenant de différents bassins océaniques et réalisées à différents moments de la journée

(e.g. Dall'Olmo *et al.* 2009; Westberry *et al.* 2010; Antoine *et al.* 2011). J'ai ici tenté d'évaluer l'existence et les caractéristiques de la variabilité diurne de b_{bp}, en comparaison de celle observée pour c_p.

Encadré n° 3 *La production communautaire nette*

Le taux absolu de carbone inorganique fixé dans les molécules organiques par le phytoplancton *via* la photosynthèse est ce qu'on appelle la production primaire brute (**GPP**). La production primaire nette (NPP) correspond à la production primaire brute moins la respiration effectuée par le phytoplancton ($\mathbf{R_{ph}}$). Lorsque l'on prend en compte la respiration effectuée par la communauté hétérotrophe ($\mathbf{R_{het}}$) (e.g. le zooplancton et les bactéries), on obtient **la production communautaire nette (NCP)**.

$$NPP = GPP - R_{ph} \quad (i)$$
$$NCP = GPP - R_{ph} - R_{het} \quad (ii)$$



De plus, la réflectance spectrale de la surface des océans (couleur de l'océan) est proportionnelle à b_{bp}. Seul le rayonnement rétrodiffusé sortant de l'eau peut être mesuré par les capteurs satellites dédiés à la couleur de l'océan. C'est pourquoi b_{bp} est important pour la télédétection de l'océan. L'actuel (GOCI) et les futurs (OCAPI : Ocean Colour Advanced Permanent Imager) satellites en orbite géostationnaire fourniront de nouvelles opportunités

pour étudier les processus biogéochimiques depuis l'espace avec une échelle temporelle accrue (de l'ordre d'une heure). Par contre, une exploitation pertinente de ce type d'observation ne sera possible qu'avec une meilleure compréhension de la variabilité diurne de b_{bp}. Récemment, Neukermans *et al*. (2009) a mis en évidence le potentiel des mesures de bbp à haute fréquence pour en déduire la dynamique à haute résolution temporelle de la matière en suspension dans les eaux côtières en manche orientale à partir des mesures collectées par le capteur SEVIRI embarqué sur le satellite météorologique géostationnaire METEOSAT.

Ce chapitre a donc pour objectif d'examiner le potentiel des données BOUSSOLE pour étudier la variabilité diurne de c_p et b_{bp} à différentes périodes de l'année. Le premier objectif sera donc de caractériser les cycles diurnes de c_p et b_{bp} associés à différentes conditions environnementales (température, nutriments et lumière). Le second objectif sera de comparer les cycles diurnes de c_p et b_{bp}. En effet, cela permettra de mettre en évidence si l'on peut tirer des informations biogéochimiques, notamment la NCP, en supposant que l'on peut dériver des changements journaliers de c_p à partir de ceux de b_{bp}. Le troisième objectif sera de tenter de modéliser les cycles diurnes de c_p et b_{bp} à partir des calculs de Mie, pour évaluer les rôles respectifs des changements de la distribution de taille des particules et de l'indice de réfraction des particules dans la formation des cycles diurnes.

5.2 Méthodes

Les informations essentielles concernant les caractéristiques du site BOUSSOLE, l'instrumentation, les méthodes de mesures et le traitement des données sont décrites dans les chapitres 3 et 4. Donc, seulement quelques informations pertinentes pour le travail qui va être présenté ici seront rappelées.

5.2.1 Mesures optiques

5.2.1.1 Rapport b_{bp}/b_p ($\widetilde{b_{bp}}$)

$\widetilde{b_{bp}}$ est dérivé de b_{bp} et c_p selon l'équation suivante:

$$\widetilde{b_{bp}}(\lambda) = \frac{b_{bp}(\lambda)}{c_p(660)} \qquad (5.1)$$

On suppose ici que c_p (660) est égal au coefficient de diffusion particulaire à 660 nm étant donné que à 660 nm, la contribution des substances dissoutes est négligeable (Bricaud *et al.* 1981), b_p (660), et que b_p est spectralement plat entre 550 et 660 nm [b_p (550) = b_p (660 nm)] (Antoine *et al.* 2011). La contribution de l'absorption particulaire, a_p, est supposé négligeable étant donné que a_p est 60 ± 43 fois plus petit que c_p (vérifié avec les mesures issues des campagnes mensuelles).
Dans le cadre de cette étude $\widetilde{b_{bp}}$ est calculé à 550 nm.

5.2.2 Caractérisation de la variabilité diurne de c_p et de b_{bp}

L'amplitude de la variation diurne de c_p (m^{-1}) et b_{bp} (m^{-1}) sont respectivement:

$$\Delta c_p = c_p 2 - c_p 1 \tag{5.2}$$

$$\Delta b_{bp} = b_{bp} 2 - b_{bp} 1 \tag{5.2'}$$

où *1* et *2* représentent le lever du jour et le coucher du soleil.

La variation relative (%) depuis le lever du jour est définie selon:

$$\tilde{\Delta} c_p(k) = 100\ [c_p(k) / c_p 1 - 1] \tag{5.3}$$

$$\tilde{\Delta} b_{bp}(k) = 100\ [b_{bp}(k) / b_{bp} 1 - 1] \tag{5.3'}$$

où *k* représente une fraction du jour (i.e. 1/24). Les fractions de jours sont utilisées, plutôt que les heures, afin de permettre la comparaison entre les jours ayant différentes photopériodes. Par conséquent, k = 0 au lever du jour, 0.25 à midi, 0.5 au coucher du soleil, et 1, au lever du jour suivant.

Le taux de variation diurne (d^{-1}) est calculé selon:

$$r_{cp}(t) = (1/c_p)\ \delta c_p / \delta t, \tag{5.4}$$

$$r_{bbp}(t) = (1/b_{bp})\ \delta b_{bp} / \delta t \tag{5.5}$$

Où δc_p ou δb_{bp} est la variation dans le temps entre deux mesures consécutives (δt = 15 min).

5.2.3 Sélection des données

Afin d'étudier les variations optiques qui résultent principalement du fonctionnement de l'écosystème, les changements dûs à d'autres causes possibles (e.g. advection, mélange de masses d'eaux ayant des propriétés optiques différentes) doivent être identifiés et éliminés de l'analyse. L'identification de l'advection des masses d'eau ou de mélange des eaux de surface avec les couches plus profondes a été réalisée grâce à l'examen parallèle de la série temporelle de c_p avec la température à 9 m (T), la température de surface (SST), la salinité (S), profondeur de la bouée (Z_{buoy}) et la vitesse du vent (U). L'objectif est d'éliminer les périodes pendant lesquelles une grande variabilité de T, S, et SST indique des conditions physiques instables au cours desquelles le cycle diurne pourrait être modifié ou masqué et, par conséquent, perturbé en amplitude et forme (Fig. 5-1).

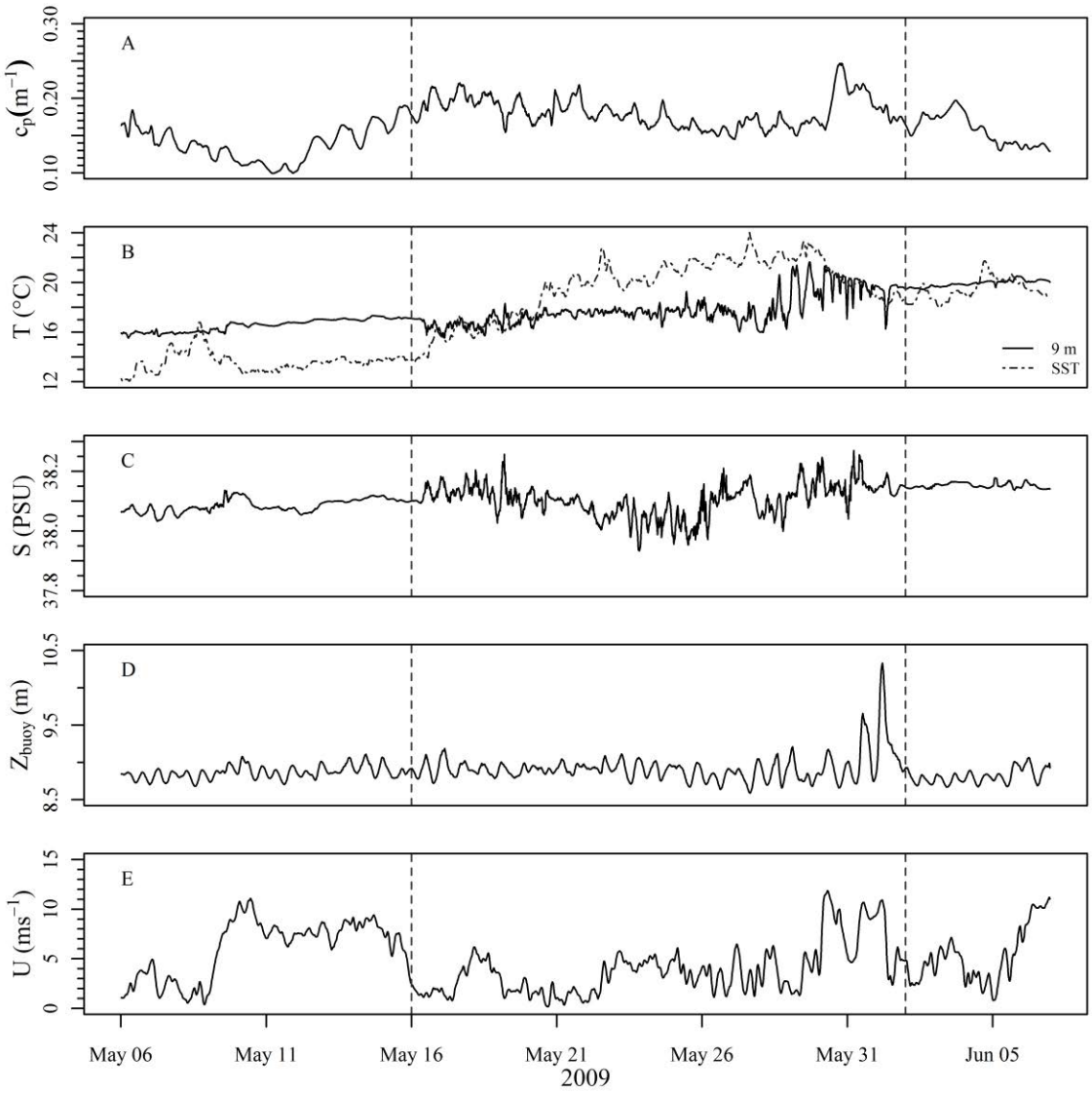


Figure 5-1 : Séries temporelles de cp, la température (T), la salinité (S), la profondeur de la bouée (Z_{buoy}) et la vitesse du vent (U) entre le 06 Mai et 06 Juin 2009 montrant la période pour laquelle les données de c_p ont été éliminées.

5.3 Résultats

Les mesures utilisées dans le cadre de cette étude sont c_p, b_{bp}, [Chl a] et Zm sur la période de 2006 à 2010 (Fig. 5-2). Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, les variations saisonnières de Zm montrent deux régimes distincts, avec une période de mélange autour de novembre jusqu'en février (Zm ~400 m), une période avec une remonté rapide de Zm au début du Printemps (autour de Mars-Avril), et une période de stratification le reste de l'année, i.e. durant l'été et la première moitié de l'Automne. Cette dynamique aboutit à un cycle saisonnier marqué pour la [Chl a], c_p et b_{bp} avec de fortes valeurs durant l'efflorescence

printanière suivi par une diminution jusqu'à atteindre de faibles valeurs durant la période estivale.

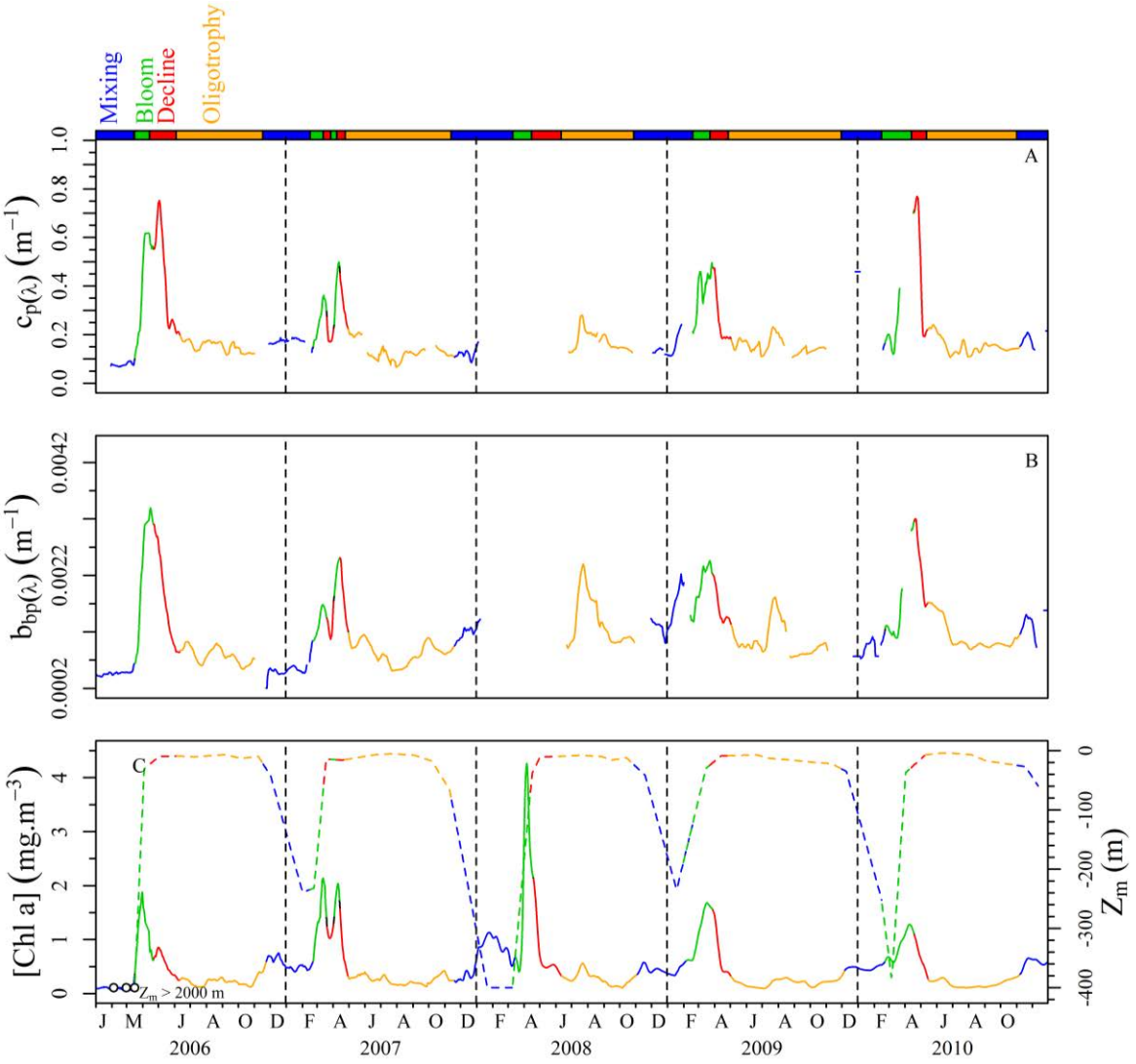


Figure 5-2 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Evolution temporelle (janvier 2006 à décembre 2010) de c_p (A), de b_{bp} (B), de la [Chl a] et de Zm (C). Les barres colorés en haut du panneau A représentent la segmentation en 4 saisons ; en bleu, le mélange hivernal ; en vert, le bloom printanier ; en rouge, le déclin du bloom et en orange, l'oligotrophie.

Dans le but d'étudier la variabilité diurne de c_p et b_{bp} durant des intervalles de temps où les conditions environnementales sont relativement stables, le jeu de données a été segmenté en quatre situations distinctes : le mélange hivernal, le *bloom* printanier, l'effondrement du *bloom* et l'oligotrophie. Ce regroupement est basé sur les variations temporelles de Zm et [Chl a] (voir chapitre 4).

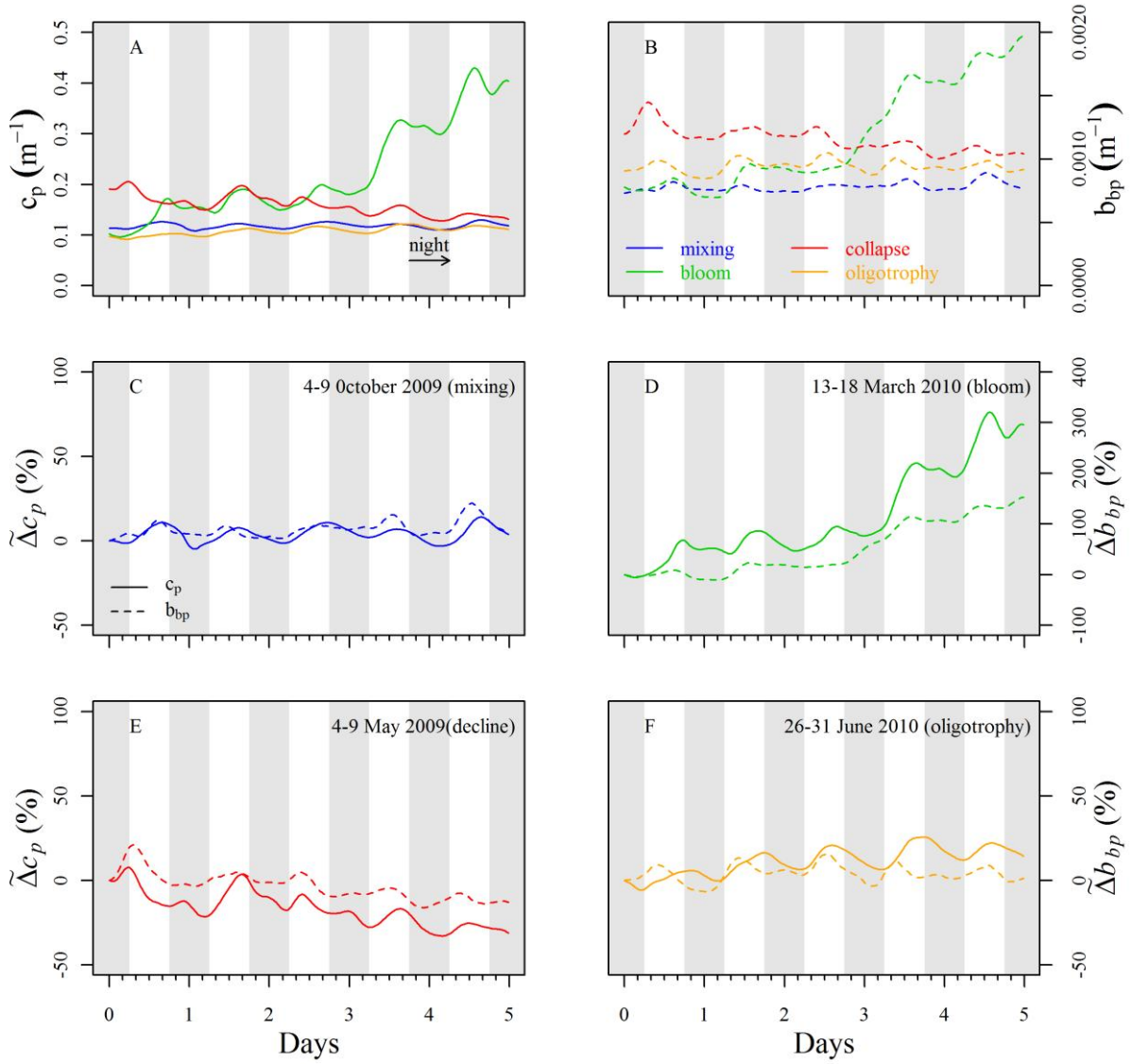


Figure 5-3 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemples d'une série temporelle de 5 jours de c_p (A) et b_{bp} (B) choisies pour chacune des quatre saisons (indiqué dans le panneau B). La variation relative en pourcentage ($\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$) est affichée dans les panneaux C-F. Les zones grisées indiquent la nuit.

Des exemples de cycles diurnes de c_p et b_{bp} sont représentés dans la Figure 5-3 A, B pour les quatre saisons. Les mêmes données sont montrées dans la figure 5-3 C-F en termes de changement relatif ($\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$). La présence de cycles diurnes semble être une caractéristique récurrente dans le signal de c_p et b_{bp} au site BOUSSOLE. Des différences au niveau de la forme ainsi que de l'amplitude des cycles apparaissent durant ces différentes périodes de l'année, indiquant que les conditions physiques et trophiques ont un effet sur la variabilité diurne de c_p et b_{bp}. Durant le mélange hivernal, l'effondrement du *bloom* et l'oligotrophie, les minima de c_p et b_{bp} sont observés généralement autour du lever du jour et

sont synchronisés alors que les maxima de b_{bp} sont souvent observés 3 à 6 heures avant ceux de c_p, qui sont observés autour du coucher du soleil (Fig. 5.3).

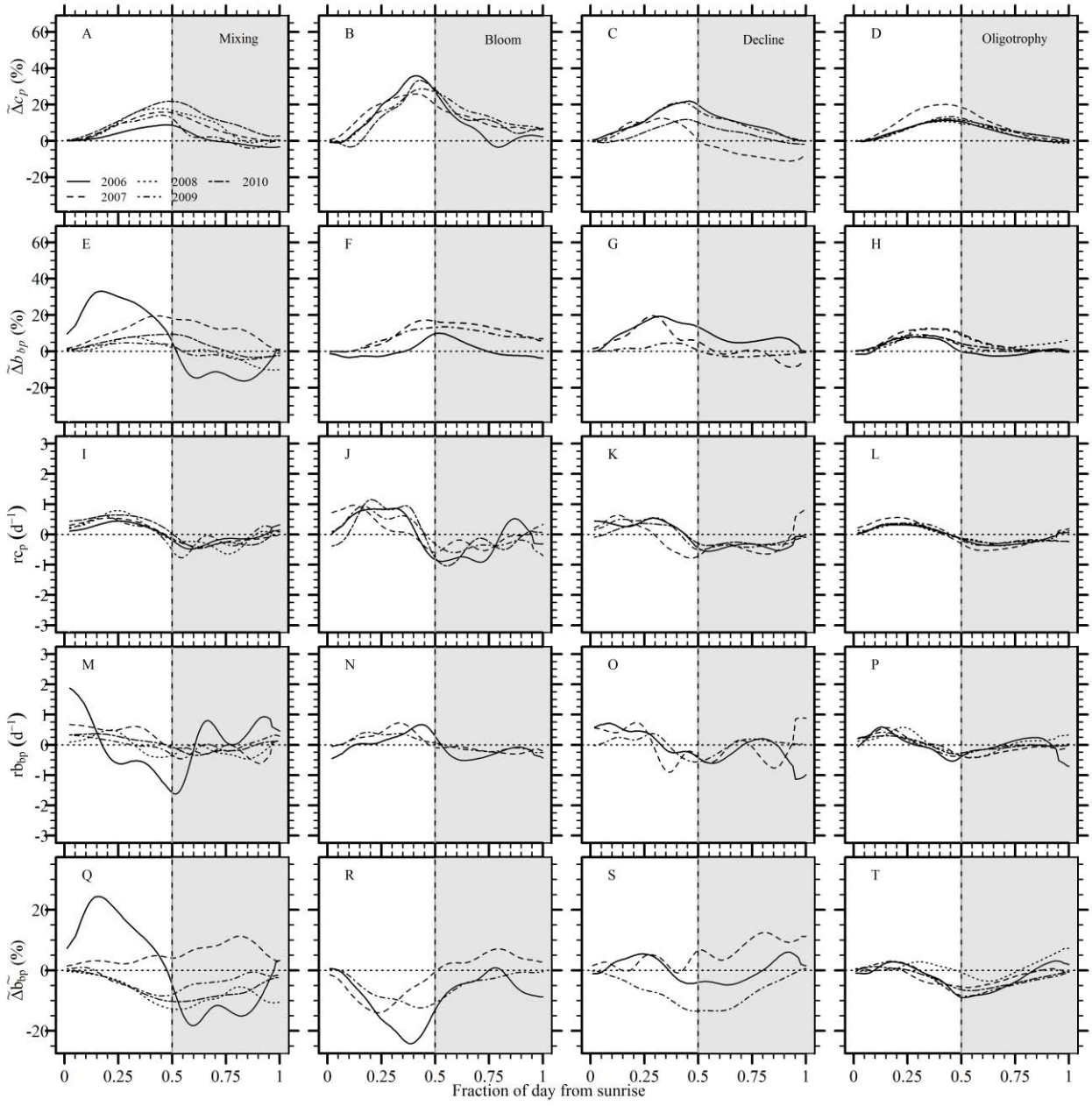


Figure 5-4 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Cycles moyens de $\widetilde{\Delta}c_p$, $\widetilde{\Delta}b_{bp}$, rc_p, rb_{bp}, et $\widetilde{\Delta b_{bp}}$ (du haut vers le bas) durant les quatre saisons (depuis la gauche vers la droite: le mélange, le *bloom*, le déclin et l'oligotrophie). Les cycles moyens pour chacune des 5 années (2006 à 2010) sont superposés dans chaque panneau (voir type de ligne dans le panneau A). Les zones grisées indiquent la nuit. Pour des raisons de lisibilité les cycles diurnes de c_p et b_{bp} ayant été utilisé pour calculer $\widetilde{\Delta}c_p$ et $\widetilde{\Delta}b_{bp}$ durant les années 2006-2010 au cours des quatre saisons ainsi que l'écart-type ne sont pas représentés. Néanmoins, des figures supplémentaires sont disponibles en annexe B.

Les plus faibles changements quotidiens ($\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$) sont observés durant la période de mélange (Fig. 5-3C), avec des valeurs autour ou au-dessous de 15%. Ils sont légèrement plus élevées durant l'été oligotrophe, avec des valeurs entre 15 et 20%. Les plus fort changements sont observés durant les deux phases de l'efflorescence (i.e. l'augmentation et le déclin), avec des valeurs allant jusqu'à 350% pour $\tilde{\Delta}c_p$ et 180% pour $\tilde{\Delta}b_{bp}$.

L'amplitude moyenne relative, $\tilde{\Delta}c_p$, est montrée pour chaque saison (Figure 5-4, A-D). Le *timing* des cycles est presque le même quelque soit la saison. Généralement, $\tilde{\Delta}c_p$ est minimal autour du lever du jour et maximal peu avant le coucher du soleil (i.e. entre 0.4 et 0.5 d), en accord avec les précédentes observations de la littérature effectuées dans divers écosystèmes oligotrophiques et mésotrophiques (Siegel *et al.* 1989, Claustre *et al.* 1999, 2008, Gernez *et al.* 2011, Loisel *et al.* 2011). L'amplitude est de l'ordre de 10-25% à toutes les saisons, sauf pendant le *bloom* où l'amplitude varie entre 25 et 40%.

Concernant, $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (Figure 5-4, E-H), un cycle diurne apparait aussi quelque soit la saison et l'année. Le maximum de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ est, généralement, observé avant ceux de $\tilde{\Delta}c_p$, i.e. environ 3 à 6 heures avant le coucher du soleil (Le *timing* est presque le même durant le mélange hivernal, le déclin du *bloom* et l'oligotrophie. $\tilde{\Delta}b_{bp}$ commence son augmentation au lever du jour et diminue 3 à 6 h avant le coucher du soleil (i.e. entre 0.25 et 0.4 d) excepté durant le *bloom* où les maxima de $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ coïncident. L'amplitude de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ est de l'ordre de 5-38% selon la saison. L'amplitude de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ durant le *bloom* n'est pas significativement plus grande en comparaison avec les autres saisons.

Les variations interannuelles sont faibles pour $\tilde{\Delta}c_p$, excepté durant le *bloom* et le déclin du *bloom* (Fig. 5-4A-D). Elles semblent plus importantes pour $\tilde{\Delta}b_{bp}$, qui au contraire ne montre pas de grandes variations saisonnières. En revanche, les cycles diurnes de c_p et b_{bp} sont les plus réguliers durant la période oligotrophe.

Les taux de variations pour c_p et b_{bp}, r_{cp} et r_{bbp}, permettent de souligner les différences observées dans leurs cycles diurnes. Ils sont illustrés sur la figure 5-4I-L pour c_p et sur la figure 5-4M-P pour b_{bp}.

Le taux de variation diurne, r_{cp} (Figure (5-4, I-L) varie comme $\tilde{\Delta}c_p$, avec une valeur moyenne de ~1.4 d^{-1} durant le *bloom* et de ~0.6 d^{-1} le reste de l'année. La variabilité du cycle diurne de r_{cp} est marquée par une nette augmentation durant la première moitié de la matinée avec un maximum atteint avant le midi. Ensuite r_{cp} diminue et devient négatif avant le coucher du soleil. De faibles variations sont observées pendant la nuit durant le mélange hivernal, le déclin du *bloom* (excepté pour 2007) et la période oligotrophe, avec des valeurs négatives constantes jusqu'à minuit et un rétablissement lent durant la seconde partie de la nuit.

Le taux de variation pour le coefficient de rétrodiffusion, rb_{bp} varie entre 0.3 et 2 d^{-1} (Fig. 5-4M-P) et montre une augmentation durant la première partie de la matinée, un maximum autour du midi solaire (entre 0.15 et 0.45 d), puis une diminution atteignant des valeurs négatives 3 à 6 heures avant le coucher du soleil, ce qui est cohérent avec maxima de b_{bp} observés avant le coucher du soleil. Excepté durant la période du *bloom*, r_{bbp} diminue et devient négatif avant le coucher du soleil comme pour r_{cp}. Des variations durant la nuit sont observées quelque soit la saison.

Afin de mettre en évidence des différences au niveau des cycles diurnes de c_p et b_{bp}, leur rapport, $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$, est montré dans la figure 5-4.Q-T. Ce rapport est sensible à l'indice de réfraction des particules et à leur distribution de taille, et est un indicateur de la nature de la matière particulaire (Twardowski *et al.* 2001; Boss *et al.* 2004). Un cycle diurne apparait quelque soit la saison et l'année. $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ diminue au lever du jour et augmente, généralement, au coucher du soleil. Le *timing* des cycles est presque le même quelque soit la saison. Les différences observées dans les maxima de c_p et b_{bp} engendrent des petites différences dans le *timing* des maxima de $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$. Les maxima de $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$sont observés autour du coucher du soleil (± 3-6 heures). L'amplitude est autour de 10% durant le mélange hivernal (excepté en 2006), le déclin et la période oligotrophe, et autour de 20% durant le *bloom* printanier.

Afin de mettre en évidence le décalage des maxima observé entre les cycles diurnes de c_p et b_{bp} (Fig. 5-3 et 5-4), j'ai calculé un coefficient de corrélation croisée, r, entre les cycles diurnes de c_p et b_{bp} où le cycle diurne de c_p est décalé de 0 à 16 observations (i.e. 4 heures).

Cela signifie qu'un coefficient de corrélation est calculé selon que le cycle diurne de c_p est décalé vers le matin ou le soir (i.e. ± 4 heures) pour chaque saison (Fig. 5-5).

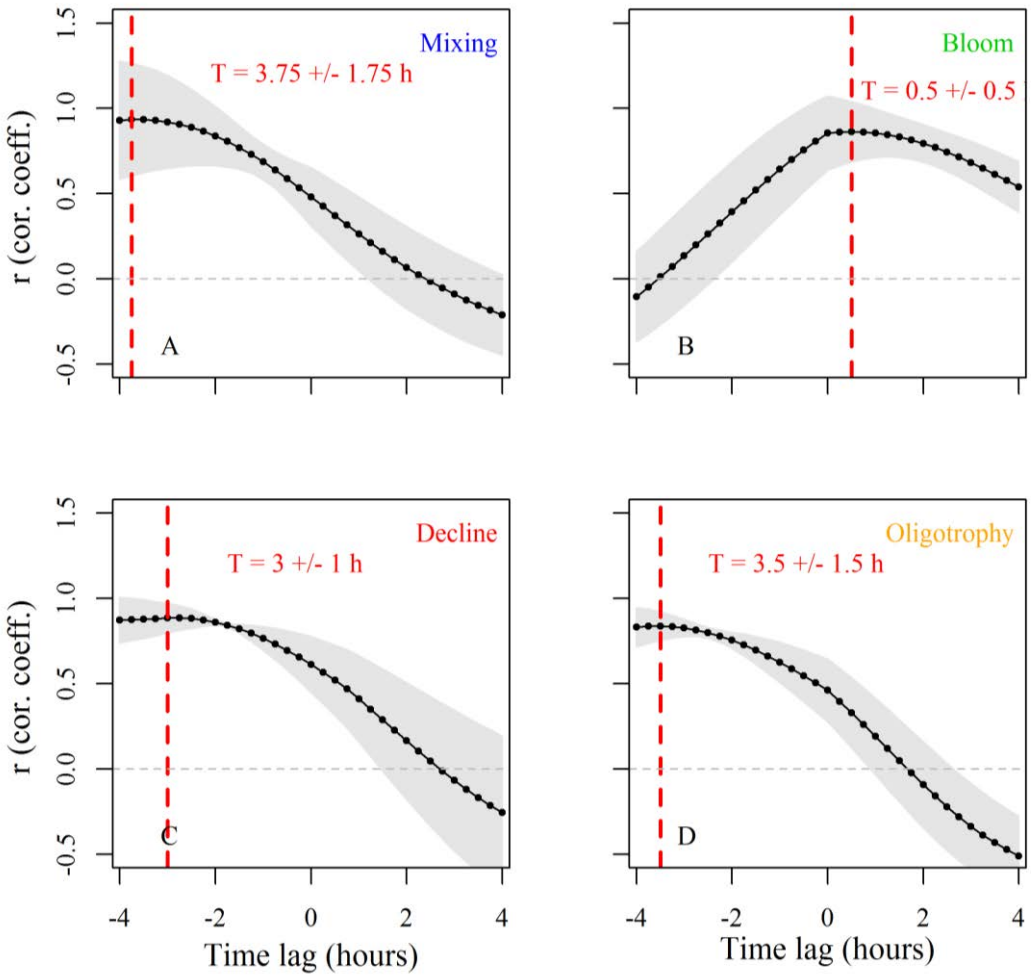


Figure 5-5 : Coefficient de corrélation croisée, r, entre les cycles diurnes de c_p et b_{bp} durant le mélange hivernal, le bloom, le décil du bloom et l'oligotrophie selon que le cycle diurne de c_p soit décalé vars le matin ou le soir. La partie grisée correspond à l'écart-type de r et le trait vertival rouge coorespond à la période où le r est maximal.

Les résultats confirment que les maxima de b_{bp} sont observés avant ceux de c_p durant le mélange hivernal, l'effondrement du bloom et l'oligotrophie (Fig. 5-5 A, B et C) alors qu'aucune différence significative n'a été mise en évidence pour la période de bloom. En effet, durant la période de bloom les maxima de c_p et b_{bp} coïncident (Fig. 5-5 B).

5.4 Discussion

5.4.1 Origines plausibles de la variabilité diurne de c_p et b_{bp}

Notre jeu de données n'inclut pas les observations qui permettraient une compréhension complète de l'origine de la variabilité diurne de c_p et b_{bp} pour leur différence en amplitude et *timing*. Ceci exigerait une connaissance détaillée de la composition et des propriétés optiques de la matière particulaire en suspension, i.e. la concentration en particules, leurs distributions de taille (voir apparté n°1) et l'indice de réfraction, à la même fréquence que les IOPs. Ceci n'est pas le cas en utilisant les données BOUSSOLE, et en réalité, jamais disponible à partir des mesures de terrain.

Apparté n°1 : *Dans le cadre de ma thèse, un instrument mesurant la distribution de taille des particules a été installé sur la bouée BOUSSOLE pendant uen pèriode de 3 mois. Cet instrument effectué des mesures toutes les 15 minutes journ et nuit. Les résultats ne nous ont pas permis de déceler une variation diurne de la taille des particules. Néanmoins, j'ai supposé que l'instrument n'était pas sensibles aux petites variations de taille des particules dans la journée puisqu'un espèrience lors de la campagne BIOSOPE, des mesures effectuées au « Coulter counter » ont permis de mettre en évidence une variation diurne de la taille des particules.*

Je peux néanmoins examiner si nos observations sont en accord avec la connaissance actuelle concernant les processus qui ont lieu dans les couches supérieures de la colonne d'eau et qui mènent à une augmentation ou à une diminution de la charge en particules, ou à des changements des caractéristiques des particules (taille et indice de réfraction). L'augmentation diurne de c_p est, en général, expliquée par l'accumulation de carbone organique intracellulaire associée aux processus photosynthétiques, qui impliquent des changements au niveau des propriétés des cellules phytoplanctoniques, particulièrement une augmentation de l'indice de réfraction et de la taille (Siegel *et al.* 1989; Walsh *et al.* 1995; Stramski et Reynolds, 1993; Durand et Olson, 1998; Claustre *et al.* 2002; Durand *et al.* 2002). A tout moment du jour et de la nuit, des pertes de matériels particulaires peuvent avoir lieu en réponse aux processus de respiration, d'excrétion phytoplanctonique, de division cellulaire et

de mortalité cellulaire (broutage et lyse virale) (Stramski et Reynolds, 1993; Cullen *et al.* 1992).

L'amplitude journalière des cycles de c_p (Fig. 5-4A-D) est plus grande durant le *bloom*, c'est-à-dire quand les cellules phytoplanctoniques ne sont limitées ni en lumière ni en nutriments en comparaison avec le mélange hivernal, le déclin du *bloom* et l'été oligotrophe, pendant lesquelles les cellules phytoplanctoniques sont limitées soit en lumière, soit limitées en substances nutritives ou éventuellement par les deux. Ceci est compatible avec les études en laboratoire qui ont montré que les cellules phytoplanctoniques limitées en lumière ou en nutriments, ont un faible taux de production de carbone phytoplanctonique via la photosynthèse (Falkowski *et al.* 1989; Falkowski et Kolber, 1995, Stramski *et al* 2002; Nelson et Prézelin, 1990). Il y a un ajustement de l'activité physiologique selon les conditions environnementales (quantité et qualité de la lumière ou des nutriments), qui a tendance à diminuer la contribution du phytoplancton dans l'amplitude journalière des cycles de c_p. Les bactéries, le zooplancton et les détritus contribuent aussi à la variabilité de c_p. Parce qu'ils ne varient probablement pas à l'échelle diurne (Durand et Olson, 1996), une augmentation de leur proportion par rapport à celle du phytoplancton ferait diminuer l'amplitude des cycles de c_p.

Contrairement aux cycles diurnes de c_p, les cycles diurnes de b_{bp} ne sont pas marqués par une variabilité saisonnière significative. Cela confirmerait que le phytoplancton contribue faiblement dans la variabilité de b_{bp} par rapport à c_p. Ce qui induit que les changements saisonniers du phytoplancton ne se reflètent pas dans la variabilité diurne de b_{bp}. Au contraire, b_{bp} serait plus sensible à la présence de particules submicroniques comme les particules détritiques et, les bactéries hétérotrophes, qui ont peu de raisons de montrer une variabilité diurne récurrente. Donc, leur présence stable amortirait l'amplitude des cycles de b_{bp}. En outre, bien que la contribution des cellules phytoplanctoniques est considérée mineure dans le signal de b_{bp} (selon la théorie de Mie, Stramski and Kiefer, 1991 ; Stramski et al. 2004), la paramétrisation de b_{bp} dérive souvent des observations effectuées sur des cultures de cellules phytoplanctoniques qui ne reflètent pas l'environnement réel en terme de composition du pool particulaire (Ahn, 1992). De nouveaux éléments indiqueraient que la distribution de taille du phytoplancton contriburait plus à b_{bp} contrairement à qu'on pensait auparavent (Dall'Olmo *et al*. 2009). Une autre difficulté réside dans dans la détermination des caractéristiques des

particules en terme de composition, de forme, de structure (homogène ou multi-couche) et de distribution de taille. Les mesures de ces caractéristiques sont très difficiles, et la plupart des techniques existantes pour mesurer la distribution de taille des particules ne nous permettent pas d'obtenir des informations sur la contribution des particules sub-microniques, qui sont suspectés de dominer b_{bp} (Morel and Ahn ,1991; Stramski and Kiefer, 1991).

Les différences observées dans le *timing* des maxima des cycles de c_p et b_{bp} pourraient être dues à une augmentation de la proportion des petites particules phytoplanctoniques induites par des divisions cellulaires pouvant avoir lieu durant différentes périodes de la journée. Vaulot et Marie (1999) ont montré une synchronisation (i.e. proportion de cellules effectuant simultanément leur division) des populations de picoplancton dans l'océan Pacifique équatorial avec un décalage temporel de quelques heures entre *Prochlorococcus*, *Synechococcus* et les picoeukaryotes. D'autres ont montré que les *Chlorophyceae* et *Euglenophyceae* se divisent généralement au crépuscule ou de nuit tandis que les diatomées montrent des pics de division de jour comme de nuit (Paasche, 1968; Enright, 1969; Sournia, 1974; Smayda, 1975; Williamson, 1980).

Cela montre que dans le milieu naturel, les cycles cellulaires ne sont pas en phase à cause de l'hétérogénéité des conditions dans la colonne d'eau (atténuation lumineuse, nutriments). En effet, chaque cellule est exposée à un signal lumineux différent qui peut être à l'origine d'une désynchronisation de la population (Kroon *et al.* 1992). Cependant, d'autres phénomènes peuvent affecter la synchronisation d'une population, par exemple le broutage préférentiel du zooplancton sur les grosses particules. Ce phénomène interfère avec le cycle cellulaire en faisant disparaître les organismes les plus gros, et donc les plus avancés dans leur cycle (Williamson, 1980).

La diminution de $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ (Fig.5-4 Q-T) pendant la journée suggère une diminution de l'indice de réfraction ou une diminution de la proportion des petites particules par rapport aux grosses particules ou les deux. Ici, on suppose que l'indice de réfraction de la population est un nombre réel (i.e. l'absorption est négligée à 550 nm). La première cause est peu probable, puisque l'augmentation journalière de c_p et b_{bp} indique plutôt une augmentation de la concentration intracellulaire en carbone, qui devrait mener à une augmentation de l'indice de réfraction.

Encadré n° 4 *La théorie de Mie*

Les connaissances sur les IOPs se basent encore jusqu'à maintenant, principalement sur des modèles utilisant la théorie de Mie (Mie, 1908). Cette théorie considère de façon simplifiée, les particules comme des sphères parfaites, de structure homogène et isotropes. La théorie de Mie se base sur la résolution des équations classiques d'électromagnétisme avec des conditions de continuité aux limites entre les particules et leur environnement (équations de Maxwell).

La théorie de Mie permet de décrire la diffusion des particules qui dépendent : (1) de la taille de celles-ci, plus exactement de la taille relative, par l'intermédiaire du paramètre $\alpha = 2\pi r / \lambda$, où r est le rayon de la particule sphérique et λ la longueur d'onde dans le milieu entourant la particule et (2) de l'indice de réfraction complexe, m, par rapport à l'indice du milieu extérieur à la particule mais aussi de l'angle de diffusion, θ (angle entre les directions de l'onde incidente et de l'onde diffusée). Les paramètres α, m et θ ont des rôles différents.

La distribution de taille des particules marines est multimodale. Afin de la modéliser une structure multimodale peut alors être utilisée, chaque mode étant alors défini par une loi log-normale. Cette fonction permet de décrire simplement ces modes par leur rayon modal, leur écart type et le nombre total de particules correspondant. Les distributions sont alors définies de la façon suivante :

$$\frac{dN_{(r)}}{d_r} = \sum_i \frac{N_i}{\ln(10).r.\sigma_i\sqrt{2\pi}} . \exp\left(\frac{\log(r/r_{mod,i})}{2\sigma_i^2}\right) \quad \text{(i)}$$

où r représente le rayon de la particule, $dN_{(r)}$ la concentration des particules de rayon compris entre r et $r + d_r$, et i l'indice du mode modélisé auquel on associe un rayon modal $r_{mod,i}$, un écart-type σ_i, et une concentration de particules N_i.

Il faut noter que d'autres modélisations sont effectuées. La loi de puissance de Jünge est l'une d'elles. Elle est définie par :

$$N(r) = C.r^{-\upsilon} \quad \text{(ii)}$$

Où C et υ sont des constantes, υ et étant appelé le paramètre de Jünge. Cette loi a l'avantage d'avoir une expression simple utilisant moins de paramètres d'entrée que les lois log-normales. Elle est ainsi souvent utilisée.

L'indice de réfraction, m, d'une particule dépend directement de ses constituants. Ainsi, il peut être très différent d'une particule à l'autre. De manière générale, cet indice est complexe, la partie réelle modélisant la capacité de la particule à diffuser, et la partie imaginaire sa capacité à absorber. Il est fortement dépendant de la longueur d'onde.

La diminution de $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$, résulte donc plutôt des changements de la distribution de taille des particules en suspension. Ceci est en accord avec les observations effectuées par Loisel *et al.* 2007, qui ont montré que la pente de la distribution de taille des particules était le facteur principal contrôlant $\widetilde{b_{bp}}$ pour les eaux du cas 1 tandis que l'indice de réfraction avait plus d'importance dans les eaux du cas 2.

5.4.2 Calcul de Mie

Dans le but d'évaluer l'importance relative d'un changement diurne de la taille et de l'indice de réfraction des particules sur les changements diurnes de c_p et b_{bp}, des calculs théoriques utilisant la théorie de Mie (voir encadré n° 4) ont été réalisés en se basant sur de nombreuses hypothèses concernant les changements quotidiens pouvant avoir lieu au niveau des particules. Je vise plutôt à explorer si des suppositions réalistes sur des changements quotidiens de la distribution de taille des particules (PSD) et d'indice de réfraction (*n*) peuvent mener à des changements quotidiens de c_p et b_{bp} avec une amplitude moyenne et un « timing » réaliste. Les résultats de tels calculs sont discutés en gardant à l'esprit les limitations connues de la théorie de Mie, qui est seulement valable pour des particules sphériques et homogènes. Elle est donc utilisée comme un outil certes imparfait, mais malgré tout très utile pour l'interprétation de nos observations.

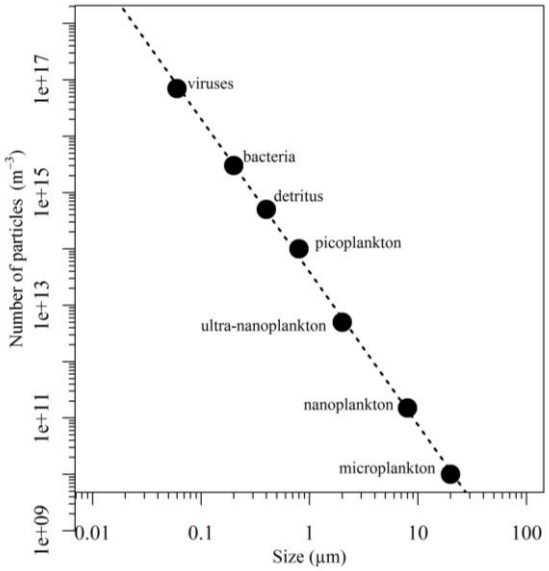


Figure 5-6 : Figure en échelle logarithmique de l'abondance des principaux groupes de micro-organismes utilisés ici pour les calculs de Mie. Les points noirs correspondent à des points médians des classes de taille de chaque micro-organisme (la largeur de la classe varie entre les composants, qui n'est pas représentée ici).

La stratégie a donc été d'établir comme point de départ une population de particules représentative des eaux oligotrophes. Des modèles typiques de changements journaliers de *n*, PSD et d'abondance de cellules sont par la suite appliqués à partir de résultats d'études précédentes (Stramski et Reynolds, 1993, André *et al.* 1999; Durand *et al.* 2002, Durand et

Olson, 1998; Claustre *et al.* 2002 (a), Stramski *et al.* 1995; Vaulot *et al.* 1995; Liu *et al.* 1997).

Tableau 5-1 : Concentration, gamme de taille, indice de réfraction et taux de croissance et mortalité de chaque groupe de micro-organismes utilisés dans les calculs de Mie, qui ont tous été effectués à 660 nm.

Composants	Concentration (m^{-3}) *	Classe de taille* (µm)	n **	μ_d & g d^{-1} ***
Virus	7.0×10^{16}	[0.01-0.3]	1.08	-
Bactéries	3.0×10^{15}	[0.1-1.2]	1.075	-
Détritus	5.0×10^{14}	[0.02-4]	1.08	-
Picophytoplancton	1.0×10^{14}	[0.2-2]	1.05	µd=0.8 g=0.77
Ultra-nanoplancton	5.0×10^{12}	[2-8]	1.05	µd=0.55 g=0.49
Nanophytoplancton	1.5×10^{11}	[8-20]	1.05	µd=0.5 g=0.43
Microphytoplancton	1.0×10^{10}	[20-100]	1.05	µd=0.35 g=0.29

*Stramski and Kiefer, 1991; **Stramski and Reynolds; 1993, Stramski et al 1995; Aas, 1996; Green et al 2003; ***André et al 1999; Calbet and Landry, 2004 and references therein, Chen and Liu, 2010, Chen et al 2013 and references therein.

Les paramètres d'entrée pour les simulations sont la concentration numérique, la distribution de taille (diamètre minimum, moyen et maximum, et écart-type), et l'indice de réfraction pour chaque catégorie de particules. Les calculs ont été effectués à une seule longueur d'onde, 660 nm, qui est celle qui correspond aux mesures de c_p et où l'absorption particulaire et du CDOM sont négligeables et par conséquent non modélisées ici. J'ai inclu les virus, les détritus, les bactéries le pico-phytoplancton (0.2–2 µm), l'ultra-nano-phytoplancton (2-8µm), le nano-phytoplancton (8-20 µm), et le micro-phytoplancton (>20 µm). Les concentrations réalistes de ces composantes ont été choisies pour que leur distribution de taille cumulative obéisse à une fonction puissance dont l'exposant est –4 de 0.03 à 100 µm (Fig. 5-6). La partie réelle de l'indice de réfraction varie entre 1.02 et 1.08 selon la catégorie de particules (Aas, 1996 ; Green *et al.* 2003, tableau 5-1).

Les coefficients c_p et b_{bp} modélisés correspondent à la somme d'une composante de fond constante au cours de la journée, c_p0 et $b_{bp}0$ (t=0), et une composante variable, c_p1 et $b_{bp}1$.
La partie variable, c_p1 ou $b_{bp}1$, dépend uniquement de la dynamique des quatre populations phytoplanctoniques (picophytoplancton, ultra-nanophytoplancton, nanophytoplancton et

microphytoplancton) alors que les autres composants (virus, bactéries et détritus) sont gardés constants au cours de la journée. On suppose que l'abondance cellulaire varie seulement à cause des processus de division cellulaire et de mortalité (broutage et mortalité cellulaire) (Stramski and Reynolds 1993, André *et al.* 1999; Durand *et al.* 2002, Durand et Olson 1998; Claustre *et al.* 2002(a), Stramski *et al.* 1995).

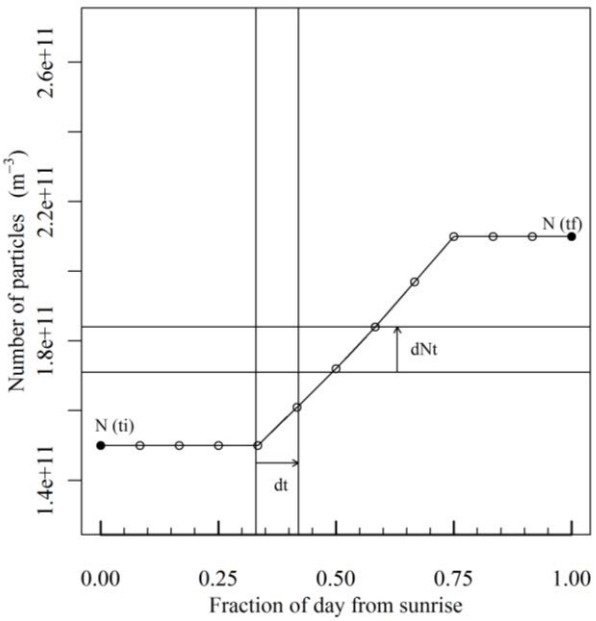


Figure 5-7 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemple montrant comment l'abondance des cellules (ici pour le nano-phytoplancton) varie durant un cycle diurne (Eq. 6). Les points noirs sont les nombres de cellules initiales et finales ($N_{(ti)}$) et $N_{(tf)}$). L'axe horizontal représente les fractions du jour depuis le lever du jour (0.5 représente le coucher du soleil).

Un modèle simple a été utilisé pour les changements d'abondance des cellules phytoplanctoniques pendant un cycle diurne. Dans le modèle la quantité de cellules N (t), varie au cours du temps selon :

$$dN(t) = [\mu d - g]\, N(t)\, dt \qquad (5.6)$$

où µd et g sont respectivement le taux de division et le taux de mortalité durant la période de division, respectivement (Fig. 5-7).

J'ai choisi, arbitrairement, de ne pas faire varier temporellement µd et g durant la période de division. Les taux de division et de mortalité utilisés correspondent à des moyennes de résultats pour différents groupes phytoplanctoniques (pico-, nano-ou le micro-phytoplancton;

André *et al.* 1999; charpentier et Chang, 1988; Cullen *et al.* 1992; Liu *et al.* 1995, 1997; McDuff *et al.* 1982; Peters, 1994 ; tableau 5-2). Un exemple typique est présenté dans la figure 5-8.

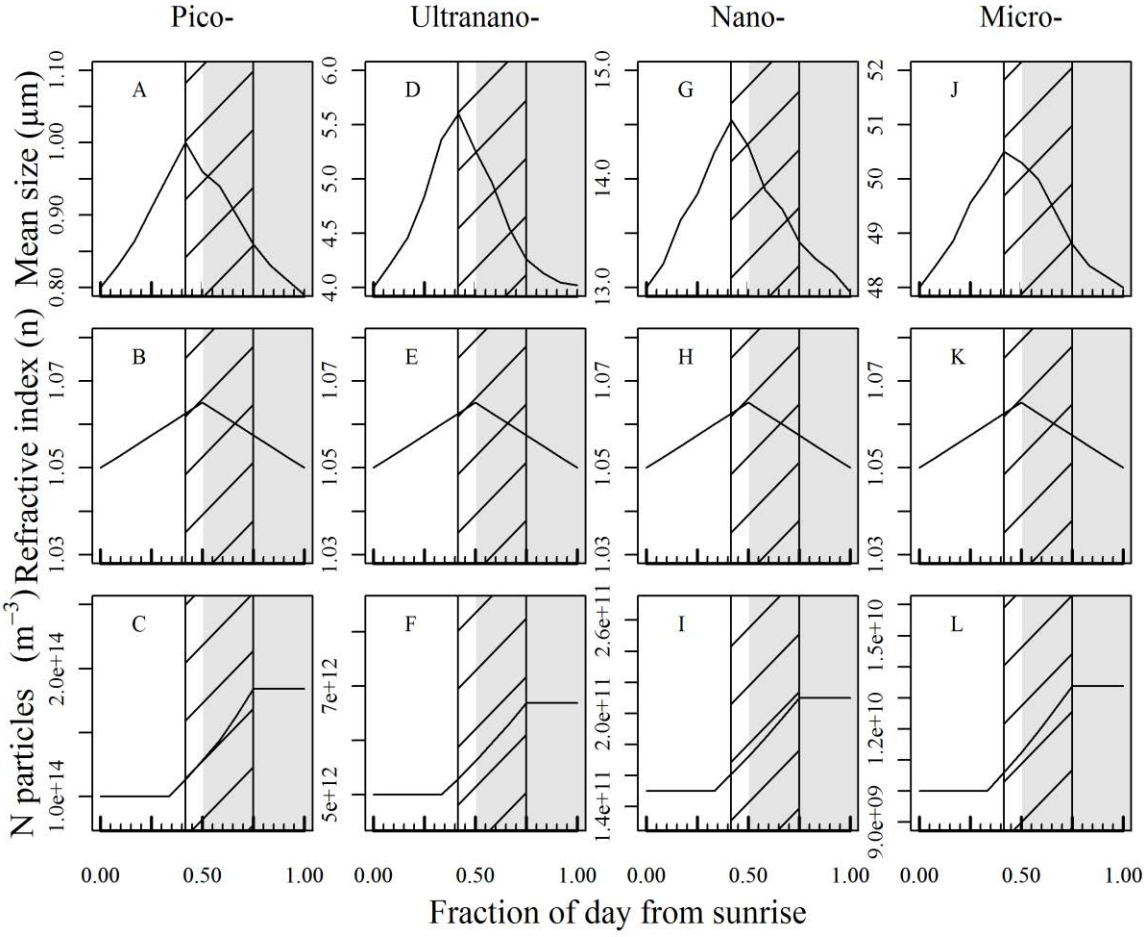


Figure 5-8: Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. Exemple des variations circadiennes des propriétés de la cellule et de l'abondance impose en entrée dans les calculs de Mie (voir texte). A, B, C sont pour le pico-phytoplancton, D, E, F pour l'ultra-nano-phytoplancton, G, H, I pour le nano-phytoplancton, et J, K, L pour le micro-phytoplancton. La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit.

Dans une première étape, $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ modélisés sont présentés dans la figure 5-9 pour 3 cas distincts : 1) quand la PSD du phytoplancton est le seul paramètre qui varie à l'échelle diurne (Fig. 5-9A), 2) quand l'indice de réfraction du phytoplancton, *n*, est le seul paramètre qui varie à l'échelle diurne (Fig. 5-9B), et 3) quand les deux, PSD et *n*, varient à l'échelle diurne (Fig. 5-9C). Les simulations 1 et 2 sont peu réalistes mais permettent de comprendre l'influence des deux paramètres séparément. Ils montrent que le facteur principal influençant les changements journaliers de c_p est un changement journalier de la PSD, tandis que les

changements d'indice de réfraction influencent les changements journaliers de b_{bp}. Cependant, avec ces cas simplistes, ni l'amplitude ni le *timing* des cycles diurnes ne sont compatibles avec nos observations. L'obtention de changements diurnes réalistes pour les deux coefficients, tant en terme d'amplitude qu'en *timing*, exige des changements de PSD et de *n* (Fig. 5-9C).

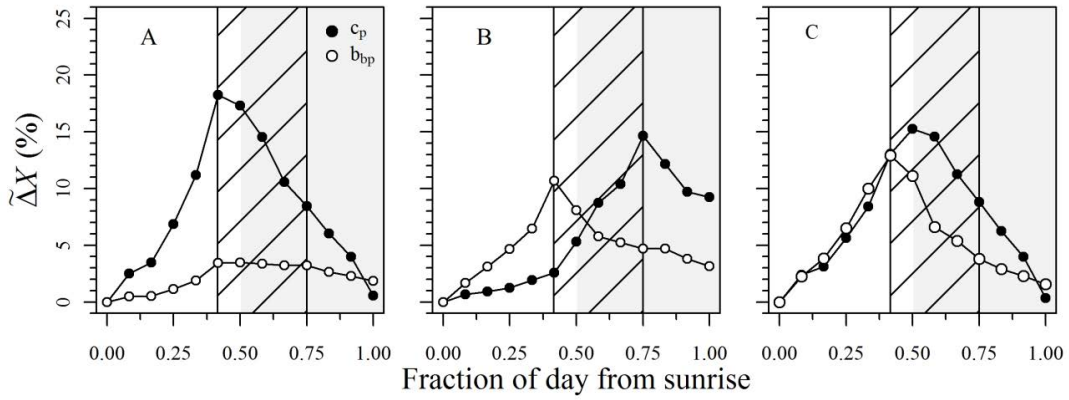


Figure 5-9 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) pour une variation de taille uniquement (A), d'indice de réfraction seulement (B) ou les deux (C). La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit.

Tableau 5-2 : Taux de croissance et de mortalité μ_d et g d^{-1}) des groupes phytoplanctoniques pour différentes conditions environnementales: oligotrophie, *bloom* et déclin utilisés dans les calculs de Mie (Calbet et Landry, 2004 et références à l'intérieur, Chen et Liu, 2010, Chen *et al.* 2013 références à l'intérieur).

Conditions environnementales	Oligotrophie	bloom	Déclin
Picophytoplancton	$\mu_d = 0.8$	$\mu_d = 0.8$	$\mu_d = 0.8$
	g = 0.77	g = 0.65	g = 0.89
Ultra-nanophytoplancton	$\mu_d = 0.55$	$\mu_d = 1$	$\mu_d = 0.55$
	g = 0.49	g = 0.49	g = 0.63
Nanophytoplancton	$\mu_d = 0.50$	$\mu_d = 0.9$	$\mu_d = 0.50$
	g = 0.43	g = 0.43	g = 0.57
Microphytoplancton	$\mu_d = 0.35$	$\mu_d = 0.42$	$\mu_d = 0.35$
	g = 0.29	g = 0.29	g = 0.42

De façon similaire, $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ ont été modélisés pour différentes périodes de division cellulaire : 1) la période de division cellulaire de chaque groupe phytoplanctonique a lieu juste quelques heures avant le coucher du soleil et 2) la période de division cellulaire pour le groupe de picophytoplancton a lieu à un moment différent, plus précisément en milieu d'après-midi, contrairement aux autres groupes phytoplanctoniques (Fig. 5-10). Les résultats reproduisent bien les différences observées dans le *timing* des maxima de c_p et b_{bp} (Fig. 5-4).

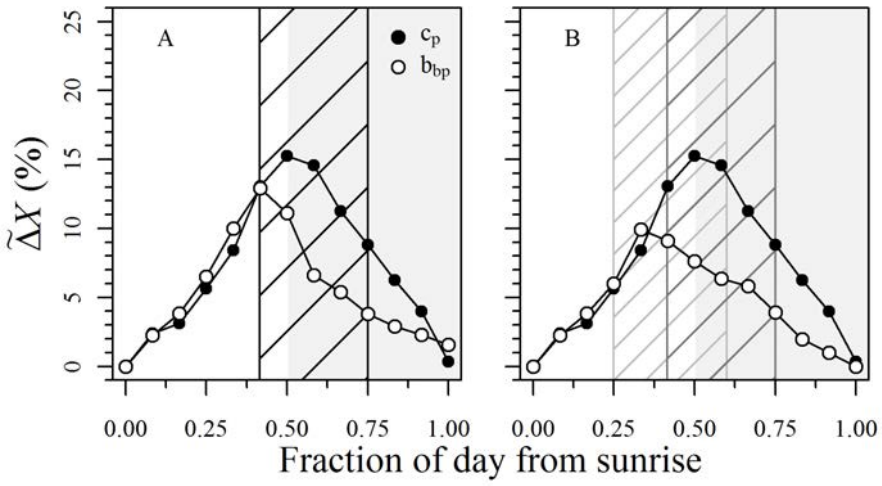


Figure 5-10 : $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) pour une période de division commune pour les quatres groupes phytoplanctoniques (A) et pour une période de division différente pour le picophytoplancton seule (B). La zone hachurée en noir correspond à la période de division cellulaire des quatre groupes de phytoplancton, la zone hachurée en gris foncé pour le micro-, ultra-nano- et nanophytoplancton, la zone hachurée en gris clair pour le picophytoplancton et la zone grisée indique la nuit.

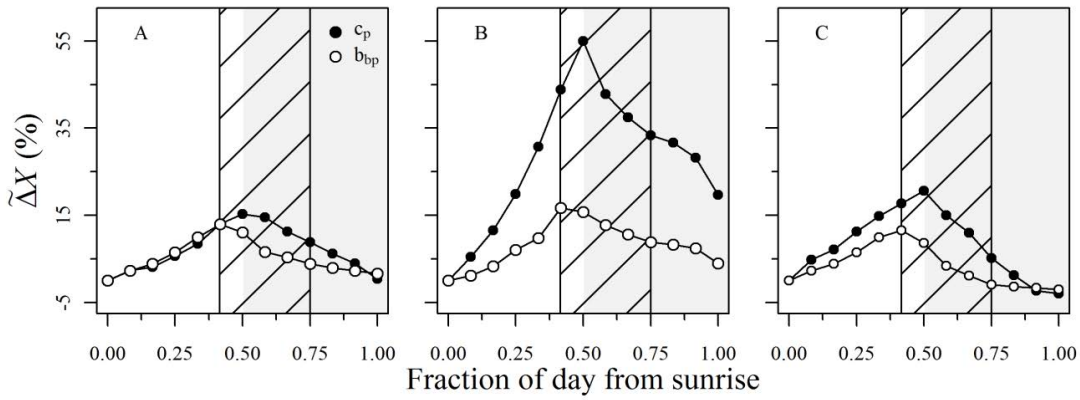


Figure 5-11 : Extraite de Kheireddine et Antoine, soumis. $\tilde{\Delta}c_p$ (points noirs) et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (cercles vides) durant une situation oligotrophe (A), de bloom (B) et de déclin du bloom (C). La zone hachurée correspond à la période de division cellulaire et la zone grisée indique la nuit.

Le modèle a été, par la suite, utilisé pour représenter trois des saisons identifiées ici, i.e. le développement du *bloom*, son déclin, et la période oligotrophe. Les résultats concernant $\tilde{\Delta}c_p$ et $\tilde{\Delta}b_{bp}$ sont présentés dans la figure 5-11 A-C (Tableau 5-2). Ils reproduisent bien les cycles diurnes de c_p et b_{bp} et leurs différences saisonnières comme cela a été observé dans notre jeu de données (Fig. 5-5).

5.5 Peut-on utiliser les changements journaliers de b_{bp} pour en déduire les changements journaliers de c_p ?

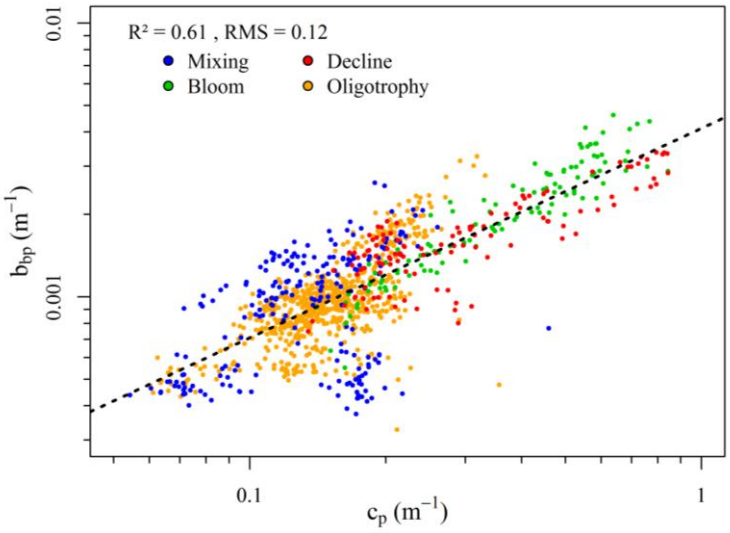


Figure 5-12 : b_{bp} en fonction de c_p. La ligne en tiret représente la droite de régression. Les 4 saisons sont indiquées, en bleu : le mélange, en vert : le bloom, en rouge : le déclin et en orange : l'oligotrophie.

Le but de comparer les cycles diurnes de c_p et b_{bp} était d'examiner la faisabilité de dériver des informations biogéochimiques comme le taux de production communautaire nette à partir de b_{bp} (Siegel *et al.* 1989; Claustre *et al.* 2008; Gernez *et al.* 2011). Ce coefficient, et non c_p, est celui qui peut être dérivé des observations satellites de la couleur de l'océan. Cette possibilité semble envisageable au regard de la bonne corrélation entre c_p et b_{bp} (Dall'Olmo *et al.* 2009; Westberry *et al.* 2010; Antoine *et al.* 2011) à l'échelle globale, que ce soit à partir de mesures *in situ* ou d'observations satellitales dont b_{bp} est dérivable. La corrélation entre c_p et b_{bp} mesurées à BOUSSOLE (Fig. 5-12) indique que dériver c_p à partir des données de b_{bp} est faisable.

De telles comparaisons globales sont, en général, effectuées à partir de données collectées à différents moments de la journée. Le bruit observé autour de ces relations peut résulter des différences observées entre c_p et b_{bp} à l'échelle diurne (Figs. 5-4 et 5-5), avec les maxima de b_{bp} observés avant ceux de c_p, par exemple, et avec une amplitude des cycles de b_{bp} insensible aux changements trophiques, alors que les cycles de c_p sont manifestement différents durant la période de *bloom*. Ce type d'observations montre que l'utilisation de b_{bp} pour estimer indirectement c_p est faisable avec une exactitude modérée. Par contre, dériver Δc_p à partir de Δb_{bp} pour en tirer des informations biogéochimiques (NCP) n'est pas recommandé.

La série temporelle BOUSSOLE comprend en majorité des données en conditions oligotrophes. Je ne peux pas, par conséquent, exclure totalement la possibilité de déduire des quantités biogéochimiques à partir des changements diurnes de b_{bp} sur la base de ce seul jeu de données, en dépit de sa taille importante. Les principales zones d'upwelling, ainsi que les proliférations du phytoplancton a l'échelle du bassin (e.g. la floraison printanière de l'Atlantique Nord) sont des régions où les changements diurnes de b_{bp} pourraient être assez importants pour permettre la détermination de la NCP à partir du signal de b_{bp}. Des études spécifiques concernant la variabilité diurne des IOPs sont donc nécessaires dans ces régions. Chaque fois que possible, ils devraient comprendre des mesures des quantités qui sont nécessaires pour une meilleure compréhension des origines de la variabilité de b_{bp}, tels que la distribution de taille et de l'indice de réfraction des particules, ou la composition du pool particulaire (parties vivante et détritique).

5.6 Diel variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site): article soumis.

Le texte de l'article est annexé à ce chapitre.

Diel variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site)

Malika Kheireddine[1,2] and David Antoine[1,2,3]

[1]Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), UMR 7093, *Laboratoire d'Océanographie de Villefranche (LOV)*, Observatoire océanologique, F-06230, *Villefranche-sur-Mer, France*

[2]Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F-06230, *Villefranche-sur-Mer, France*

[3]*Now at : Department of Imaging and Applied Physics, Remote Sensing and Satellite Research Group, Curtin University, Perth, WA 6845, Australia*

In revision, Journal of Geophysical Research, March 2014

Acknowledgments

We thank Annick Bricaud and Hervé Claustre for their suggestions on early versions on this paper. The authors are grateful to the BOUSSOLE technical staff for their work in performing laboratory analyses, buoy deployments and monthly cruises, and to the captains and crews of R/V Téthys-II, Antea and Europe. This study is a contribution to the Bio-optics and Carbon Experiment (BIOCAREX) project, which is funded by the Agence Nationale de la Recherche (ANR, Paris), and to the BOUSSOLE project. Multiple organizations support BOUSSOLE and provide technical and logistic support: the European Space Agency (ESA), CNES, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the National Aeronautics and Space Administration of the USA (NASA), the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU), the Université Pierre et Marie Curie (UPMC), and the Observatoire Océanologique de Villefranche sur Mer (OOV). M. K. benefited from a grant provided by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and the region Provence Alpes Côte d'Azur (PACA).

ABSTRACT

The diel variability of the particulate beam attenuation coefficient, c_p, and of the particulate backscattering coefficient, b_{bp}, were investigated from a 5-year time series at an oceanic site BOUSSOLE in the northwestern Mediterranean Sea, covering contrasting physical and trophic situations. We observed a diel cycle in c_p and b_{bp} whatever the season, i.e. during the winter mixing of the water column, the development of the spring phytoplankton bloom, its decline, and during the oligotrophic period in summer. The relative amplitude of the c_p diel variability was much larger during the spring bloom (20-50 %) than during any other time of the year (10-20 %), whereas that of b_{bp} does not show significant seasonal variability. The minimal c_p and b_{bp} occurred generally around sunrise and are synchronized, whereas maximum b_{bp} values are often reached 3 to 6 hours before those for c_p (i.e. near sunset). These different amplitudes and timing are tentatively explained using Mie computations, which allow discerning the respective roles of changes in the particle size distribution and refractive index. The differences observed here in the diel cycles of c_p and b_{bp} show that they cannot be used interchangeably to determine the daily increase of the particle pool. This result has implications on whether and how it is possible to determine net community production from the b_{bp} diel changes, when b_{bp} is measured in situ instead of c_p, or when only b_{bp} is available from ocean color satellite remote sensing observations

Introduction

Bio-optical relationships have long been established between inherent optical properties (IOPs, sensu Preisendorfer, 1961) and biogeochemical parameters, such as the chlorophyll *a* concentration [Chl *a*] (Bricaud et al 1995) and the particulate organic carbon (POC) (Gordon and Morel, 1983 ; Gardner et al 1993; Loisel and Morel 1998). These relationships are used to derive information on biological and biogeochemical processes in the water column, from either in situ or satellite ocean color remote sensing observations (e.g. Claustre et al 1999; Stramski et al 1999). They are established by pooling together data from different environments, and are therefore global representations of the bio-optical variability. Most underlying processes, such as phytoplankton photosynthesis and particle growth and division, are associated to the daily light cycle. They accordingly exhibit a diel variability which is, however, not considered when building algorithms. This is partly responsible for the scatter in the relationships between IOPs and biogeochemical parameters.

Numerous studies were performed since the 1990s on the diel variability of IOPs in various oceanic regimes (Siegel et al 1989, Claustre et al 1999, Gernez et al 2011). They all used the particulate beam attenuation coefficient, c_p, as a proxy for the load of particles whose size is between about 0.5 and 20 µm (Stramski and Kiefer 1991; Pak et al 1988). They suggested that the c_p diel variability is essentially associated with planktonic responses to the daily light cycle coupled to the dynamics of the upper mixed-layer (Siegel et al 1989; Walsh et al 1995; Stramski and Reynolds 1993; Durand and Olson 1998; Durand et al 2002). This diel variability is often observed in situ and can be replicated in the laboratory (Claustre et al 2002) (although usually for monocultures only). Interpreting this variability is difficult, however, because it depends on numerous parameters, such as phytoplankton concentration, composition and physiological status, but also concentrations of detritus and small

heterotrophs. Full knowledge of the diel variability of each component is usually inaccessible. Therefore, the causes of these diurnal variations remain poorly understood. They may include (1) the balance between daytime production and night-time degradation of biogenic particles (phytoplankton, bacteria, small heterotrophs), including phytoplankton excretion, cell division and cell mortality (grazing activity and viral lyses) (Stramski and Reynolds 1993; Cullen et al 1992). These biological responses depend on, e.g. temperature, nutrients availability and light intensity (Falkowski et al 1989; Falkowski et Kolber 1995, Stramski et al 2002; Nelson et Prézelin 1990).

(2) changes in the particle size distribution,

(3) changes of refractive index driven by varying internal concentration of organic compounds (accumulation of intracellular carbon through photosynthesis).

Laboratory measurements have shown that (2) and (3) would be more important than changes in particle concentration in driving c_p diel variability (Stramski and Reynolds 1993). The impact of detrital particles on c_p diel variability is limited because they do not exhibit significant diel changes (Durand and Olson 1996).

Recently, Gernez et al (2011) have shown that c_p diel cycles display significant seasonal variability, which may result from seasonal changes in nutrient concentrations, phytoplankton abundance, size distribution and composition. They also used the diurnal variations of c_p to estimate the diurnal change in the particulate organic carbon (POC), from which the net community production (NCP) can be derived (see also Siegel et al 1989; Claustre et al 2008).

Studying c_p diel variability is often motivated by the prospect of deriving NCP from satellite ocean color remote sensing observations, in particular those from a geostationary orbit (Fishman et al 2012; IOCCG 2012). The particulate beam attenuation coefficient is not directly derivable from these observations, however. The IOP that is directly related to the

ocean reflectance and can accordingly be derived from it is the particulate backscattering coefficient, b_{bp} (Lee et al 2002; Maritorena et al 2002; Morel et al 2006). Common belief would use existing relationships between both coefficients (e.g. Dall'Olmo et al 2009; Westberry et al 2010; Antoine et al 2011) to derive Δc_p from Δb_{bp}. For this to be valid, a tight relationship between both coefficients should be observed, as well as parallel diel changes of the two coefficients (at least the same amplitude for the diel change). How existing relationships match the first requirement is unclear. The second requirement is, to our knowledge, totally undocumented. Therefore we analyzed here a 5-year (2006-2010) high-frequency (every 15 min) time series of c_p and b_{bp} at the BOUée pour l'acquiSition d'une Série Optique à Long termE site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE; Antoine et al 2006, 2008) with the main objective of comparing c_p and b_{bp} diel cycles under different environmental conditions (temperature, nutrients availability and quantity and quality of light), in order to examine whether they could be interchangeably used to derive information on the daily increase of the particle pool. A second objective is to tentatively model the c_p and b_{bp} diel changes through theoretical Mie computations, in view of inferring which of the particle size distribution or the particle refractive index is the most important parameter in driving them.

Materials and methods

Description of the BOUSSOLE site and related field operations --- Essential information about the site characteristics, the measurement platforms and the instrumentation is provided in Antoine et al (2006, 2008a, b). Therefore, only information relevant to the present work are reminded here. The BOUSSOLE site is located in deep waters (2440m) of the Ligurian Sea, one of the sub-basins of the Western Mediterranean Sea (Fig.1). An important seasonality exists in physical conditions, with a deep mixed layer in winter (~400m, sometimes down to

the bottom), and a marked stratification during summer. This seasonal dynamics drives the seasonal changes in phytoplankton concentration and composition. Oligotrophic conditions prevail during summer with chlorophyll concentrations below 0.1 $mg.m^{-3}$ (with minima ~0.05 $mg.m^{-3}$). Higher concentrations, up to about 3 - 5 $mg.m^{-3}$, occur during the spring bloom (February to March or April), and moderate concentrations (0.1 - 0.3 $mg.m^{-3}$) the rest of the year. There is, accordingly, a large range of optical properties observed at this site (Antoine et al 2006). A buoy has been permanently deployed at the BOUSSOLE site since September 2003 and operates in a quasi-continuous mode, with data acquisition every 15 minutes night and day. IOPs are collected at two depths in the water column (nominally 4 and 9 m). Two sister buoys equipped with the same sets of instruments are used, with rotation performed about every 6 months. The site is visited monthly for buoy servicing, during which 0–400 m casts are performed for acquisition of hydrological data (conductivity, temperature and density, CTD), complementary IOPs and AOPs, and water sampling for subsequent phytoplankton pigment analyses and particulate absorption measurements. The buoy data used in this study are the particulate beam attenuation coefficient, c_p, the particulate backscattering coefficient, b_{bp}, the water temperature, salinity, and density. We use the phytoplankton pigment concentrations and mixed-layer depth from the monthly cruise observations.

Backscattering coefficient --- The volume scattering function at 140°, β(140), was initially measured at BOUSSOLE using HOBIlabs Hydroscat-2 backscattering meters installed at the lower measurement depth of the buoy (~9 m) and equipped with filters at 442 and 550 nm. Starting in October 2007, HOBIlabs Hydroscat-4 backscattering meters were used, with bands at 442, 488, 550, and 620 nm. The instruments operate at 1 Hz, so that about 60 measurements are collected during each of the 1-min data collection sequence. The median of

these 60 measurements is used to derive a representative value for β (140). Dark current measurements are performed on site with a neoprene cap covering the instrument windows. Their average for a given 6-month deployment are subtracted from the raw β(140) measurements. The β(140) values are also corrected for attenuation along the measurement path (the σ (λ) correction of Maffione and Dana 1997) using the beam attenuation coefficient measured in parallel (see below) and the total absorption coefficient derived from inversion of the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance (K_d) and the irradiance reflectance (R) (equations 12 and 13 in Morel et al 2006). The b_{bp} coefficient is derived from the corrected β (140) as follows (Maffione and Dana 1997; Boss and Pegau 2001):

$$b_{bp} = 2\pi\chi_p (\beta(140) - \beta_w(140)) \quad (1)$$

Where χ_p = 1.13 (D. R. Dana and R. A. Maffione unpublished) and where β_w (140), the contribution of pure seawater scattering at 140°, is computed following Zhang et al (2009) and Zhang and Hu (2009) using the temperature and salinity measured at the same depth with a Seabird SBE-37SI CTD sensor. All results shown in this paper use the b_{bp} value at 550 nm.

Beam attenuation coefficient --- The beam attenuation coefficient at 660 nm, c(660), is measured at BOUSSOLE at 4 and 9 m with 25-cm-pathlength Wetlabs C-star transmissiometers (acceptance angle is 1.2°). The same instruments are deployed on the monthly casts, and their measurements are used to correct the buoy transmissometer data for possible calibration drifts or biofouling. The particulate beam attenuation coefficient (c_p) is computed as c - c_w, with c_w(660) = 0.364 m^{-1} (Bishop 1986). This assumes that absorption, by colored dissolved organic matter (CDOM) in particular, is negligible at 660 nm (Bricaud et al 1981).

176 *Backscattering ratio* --- The particulate backscattering ratio, $\widetilde{b_{bp}}$, is derived from b_{bp} and c_p
177 as follows

178 $$\widetilde{b_{bp}}(\lambda) = \frac{b_{bp}(\lambda)}{c_p(660)}, \quad (2)$$

179 which assumes that $c_p(660)$ is equal to the particle scattering coefficient at 660 nm, $b_p(660)$
180 (negligible absorption), and that b_p is spectrally flat [$b_p(\lambda) = b_p$ (660 nm) whatever λ]. Here,
181 $\widetilde{b_{bp}}$ is computed at 550 nm.

182 *Phytoplankton pigments* --- Sampling is performed during the BOUSSOLE cruises between
183 the surface and a depth of 200 m. Seawater samples are collected from Niskin bottles and
184 filtered through 25 mm Whatman GF/F (0.7 µm) and then stored in liquid nitrogen until algae
185 pigment contents are measured in the laboratory using High Performance Liquid
186 Chromatography (HPLC), following Ras et al (2008). The total chlorophyll *a* concentration
187 ([TChl*a*]) is computed as the sum of the concentrations of Chl *a*, chlorophyllide *a* and divinyl
188 Chl *a*. The data obtained from samples at 5 m and 10 m are used here. The relative proportion
189 of picophytoplankton (< 2 µm), nanophytoplankton (2-20 µm), and microphytoplankton (20-
190 200 µm) are determined from the concentration of phytoplankton pigments that have a
191 taxonomic significance and can be associated with a size class, as described in Uitz et al
192 (2006). The continuous record of average daily chlorophyll concentration used here is
193 generated by combining the chlorophyll concentration determined from HPLC and the
194 chlorophyll product of ocean colors sensors as described in Antoine et al, 2008.

195 *Physical parameters* --- The water salinity (S, psu), water temperature (T, °C), and the
196 buoy depth (*z*buoy, m) are measured with a Seabird SBE 37 SI CTD nominally installed at 9
197 m. The Sea Surface Temperature (SST, °C) and the wind speed (U, m s^{-1}) are measured
198 hourly by a weather buoy moored two nautical miles away from BOUSSOLE, operated by the
199 French weather forecast service, Meteo France. During the monthly cruises, vertical T and S

profiles are performed using a Seabird SBE 911 plus CTD equipped with sensors for pressure (Digiquartz Paroscientific), temperature (SBE 3), and conductivity (SBE 4). After determination of the density, the mixed-layer depth, (*Zm*), is computed using a density gradient criterion of 0.125 kg m^{-3}.

Data selection --- Our goal is to characterize optical variations that result primarily from the ecosystem functioning. Unstable physical conditions may obscure the biologically-driven diurnal cycle. Therefore, changes due to advection from, or mixing with, water masses of different optical properties have to be identified and eliminated from the analysis. Essential information about how the data selection is performed using T, S, and SST is provided in Gernez et al (2011). The initial dataset includes 1322 measurement days from which a subset of 737 days has been selected (≈43% of data measurements have been eliminated). Therefore, the assumption is made that the diel cycles in c_p and b_{bp} obtained here are not significantly affected by diurnal changes in the mixed layer depth, and essentially result from biological activity. This hypothesis is supported by (Gernez et al 2011) who observed only ~2% differences in mean c_p between estimates of fixed and variable mixed layer depth.

Characterization of the diel variability in c_p *and* b_{bp} --- The amplitude of the diurnal variation in c_p (m^{-1}) and b_{bp} (m^{-1}) are respectively, and are thus not necessarily the maximum diurnal change:

$$\Delta c_p = c_{p2} - c_{p1} \quad (3)$$

$$\Delta b_{bp} = b_{bp2} - b_{bp1} \quad (3')$$

where subscripts 1 and 2 indicate sunrise and sunset respectively. An illustration is provided in Fig. 2.

The relative variation from sunrise (in %) is defined by:

$$\tilde{\Delta}c_p(k) = 100\,[c_{p(k)} / c_{p1} - 1] \quad (4)$$

$$\tilde{\Delta}b_{bp}(k) = 100\,[b_{bp(k)} / b_{bp1} - 1] \quad (4')$$

where k is a fraction of a day (i.e. 1/24). Fraction of the day are used, rather than hours, in order to allow comparison between days of varying photoperiod whereby k at sunrise, noon, sunset and the next sunrise correspond to k = 0, 0.25, 0.5 and 1.

The instantaneous specific rates of variation in optical properties which are related to particles (in d^{-1}) is computed as:

$$r\,c_p(t) = (1/c_p)\,\delta c_p/\delta t \quad (5)$$

$$r\,b_{bp}(t) = (1/b_{bp})\,\delta b_{bp}/\delta t, \quad (6)$$

where δc_p or δb_{bp} is the variation within the time between two consecutive measurements (δt = 15 min).

Results

The 5-year time series of daily averages of c_p, b_{bp} (550 nm), [TChl] and Z_m is displayed in Fig. 3. The seasonal variations of *Zm* show two distinct regimes, with a period of mixing from about December to February (Z_m ~400 m), a period of rapid shallowing of the mixed layer at the beginning of Spring (around March-April), and a period of stratification the rest of the year, i.e. during summer and of the first half of fall. The year 2006 was marked by an exceptional deep mixing in January-March (*Zm* > 2000m). This seasonal dynamics drives the seasonal changes in phytoplankton composition and concentration, resulting in a marked seasonal cycle for [TChl], c_p, and b_{bp}, with high values during spring followed by a decrease about two months later and low values the rest of the year. Generally, c_p and b_{bp} vary in parallel to [TChl] from February to June.

Some seasonal changes in phytoplankton size structure are observed at the BOUSSOLE site with larger cells dominating during the end of the winter and the spring bloom,

247 nanophytoplankton dominating from April-June, nanophytoplancton and picophytoplankton
248 dominating from July-December and with mixed communities during January-February (Fig.
249 4). Note that microphytoplankton dominate the biomass only during the spring bloom in 2006
250 while nanophytoplankton dominate during the spring bloom from 2007 to 2010. The
251 dominance by picophytoplankton is not exceptional and has also been observed at the end of
252 summer in the 1990's and in 2000 and 2001 at or near this site ('Dynamique des flux
253 atmosphériques en Méditerranée' DYFAMED and BOUSSOLE data, Gernez at al 2011). The
254 switch between nano- and microphytoplankton dominated blooms is also a feature of this
255 area: microphytoplancton dominated during the bloom of years 2000 and 2005 (BOUSSOLE
256 data, Organelli et al, 2013) while the bloom was dominated by nanophytoplankton during the
257 other years.In order to study the c_p and b_{bp} diel variability over time intervals where
258 environmental conditions are reasonably stable, the dataset has been segmented into four
259 distinct situations: winter mixing, spring phytoplankton bloom, decline of the bloom, and
260 summer and fall oligotrophy. This grouping is based on *Zm* and [TChl] characteristics
261 following (Gernez et al 2011). Selection criteria and mean characteristics of these seasons are
262 indicated in Table 1.The term 'season' is used for the sake of simplicity, although the defined
263 periods do not necessarily match the winter-spring-summer-fall calendar. The diurnal
264 variability is now examined for each season, first as a few typical examples, and then as
265 average cycles for each season.

266 Typical examples of diel cycles of c_p and b_{bp} are displayed in Fig.4A,B for the four
267 seasons. The same data are shown in Fig. 5C-F in terms of relative daily changes ($\tilde{\Delta}c_p$ and
268 $\tilde{\Delta}b_{bp}$). A diel cycle appears to be a recurrent feature in the c_p and b_{bp} data at the BOUSSOLE
269 site. Differences in the shape and amplitude of the daily changes are observed at different
270 periods of the year, which indicates that the physical and trophic states have an effect on the

diurnal variability of c_p and b_{bp}. Whatever the season, the minimal c_p and b_{bp} occur around sunrise and are synchronized whereas maximum b_{bp} are often reached 3 to 6 hours before those for c_p, which occur just before sunset. The weakest daily changes ($\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$) are observed during the mixing period (Fig. 5C), with values around or below 15%. They are slightly larger during the summer oligotrophy, with values between 15 and 20%. The largest changes are logically observed during the two phases of the bloom (i.e. increase and decline), with values up to 350% for $\tilde{\Delta}c_p$ and 180% for $\tilde{\Delta}b_{bp}$

The daily averaged percent variation from sunrise, $\tilde{\Delta}c_p$, is shown for each season and each year separately (Fig. 6A-D). A diel cycle clearly appears whatever the season and year. The timing is nearly the same at all seasons: $\tilde{\Delta}c_p$ starts increasing at dawn and reaches a maximum at or just before sunset (i.e. between 0.4 and 0.5 d), in agreement with previous observations performed in various oligotrophic and mesotrophic ecosystems (Siegel et al 1989; Claustre et al 1999, 2008; Gernez et al 2011; Loisel et al 2011). The average amplitude is of 10 - 25% during the mixing, bloom decline and oligotrophic periods, and of 25% - 40% during the bloom. The standard deviation is generally of the same order of magnitude than the mean, and is maximal during the bloom (Table 2 and 3).

A diel cycle also appears for $\tilde{\Delta}b_{bp}$ whatever the season and year (Fig. 6E-H). The maximum of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ is, generally, reached earlier than the one for $\tilde{\Delta}c_p$, i.e. about 3 to 6 h before sunset (i.e. between 0.25 and 0.4 d), except during the bloom where maxima for the two coefficients nearly coincide. The amplitude of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ is between 5 and 38 % according to the season. The spring bloom does not show significantly larger $\tilde{\Delta}b_{bp}$ than for other seasons. Interannual variations are small for $\tilde{\Delta}c_p$, except for the bloom and bloom decline conditions

(Fig. 6A-D). They seem larger for $\tilde{\Delta}b_{bp}$, which on the contrary does not show large seasonal changes. In contrast, the diel cycles of c_p and b_{bp} are the most regular during oligotrophy.

The rates of variation for c_p and b_{bp}, rc_p and rb_{bp}, allow emphasizing differences in their diel cycles. They are displayed on Fig. 6I-L for c_p and Fig. 6M-P for b_{bp}. The seasonal variation in the amplitude of the c_p diel cycles is confirmed, with rc_p within ~±0.6 d^{-1} during the mixing, bloom decline and the oligotrophic periods and up to ~1.4 d^{-1} during the bloom. The maximum rc_p is slightly before noon. Then rc_p decreases and becomes negative before sunset. Variations observed during the night are usually small during the mixing, bloom decline (except for 2007) and oligotrophic periods, with constant negative values until midnight and a slow recovery in the second half of the night.

The rate of variation for backscattering, rb_{bp}, varies between 0.3 and 2 d^{-1} (Fig. 6M-P), and shows an increase during the first half of the morning, a maximum around noon (between 0.15-0.45 d^{-1}), and decreasing values during the afternoon. rb_{bp} becomes negative 3-6 hours before sunset, which is consistent with the maximum of b_{bp} being reached before sunset. Except during the phytoplankton bloom period, rb_{bp} decreases and becomes negative before sunset as for rc_p. Nighttime variations are observed whatever the season.

To further highlight differences in daily cycles of c_p and b_{bp}, their ratio, i.e. the particulate backscattering ratio, $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$, is displayed in Fig. 6Q-T. This ratio is sensitive to the refractive index of particles and their size distribution, and is therefore an indicator of the bulk nature of the particulate matter (Twardowski et al 2001; Boss et al. 2004). A diel cycle clearly appears whatever the season and year. $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ starts decreasing at dawn and starts increasing, generally, at sunset. The timing is nearly the same at all seasons. The differences observed in maxima of c_p and b_{bp}, described previously, engender small differences in timing of maxima of $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$.

Minima of $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ are observed around sunset (± 3-6 hours). The amplitude is around 10% during the mixing (except for 2006), decline and oligotrophy periods, and around 20% during the phytoplankton bloom.

Discussion

Plausible origins of the c_p and b_{bp} *diel variability* --- Our data set does not include the observations that would allow a full understanding of the causes for the diel cycles of c_p and b_{bp} and for their differences in amplitude and timing. This would require a detailed knowledge of the composition and optical properties of suspended particulate matter, i.e. particles concentration, sizes and refractive index, at the same frequency than the IOPs. This is not the situation when using the BOUSSOLE data set, and is actually nearly never available from field measurements. We can nevertheless examine whether our observations are consistent with current knowledge about which processes occur in the upper ocean that lead either to a decrease or an increase in the particle load, or to changes in particle characteristics (size and refractive index). The diurnal increase of c_p is usually explained by the accumulation of intracellular carbon concentration associated with photosynthetic processes, which implies changes in phytoplankton properties, particularly an increase in refractive index and size (Siegel et al 1989; Walsh et al 1995; Stramski and Reynolds 1993; Durand and Olson 1998; Claustre et al 2002; Durand et al 2002). At any time of day and night, losses of particulate matter occur in relation to respiration and phytoplankton excretion, cell division and cell mortality (grazing activity and viral lyses) (Stramski and Reynolds 1993; Cullen et al 1992).

The daily amplitude of the c_p cycles (Fig. 6A-D) is larger during the bloom, i.e. when phytoplankton cells are neither light-limited nor nutrient-limited, as compared to winter mixing, bloom decline and oligotrophy, during which phytoplankton cells are either light limited or nutrient limited or both. This is consistent with laboratory studies that have shown

that light-limited or nutrient-limited phytoplankton have a low production rate of phytoplanktonic carbon *via* photosynthesis (Falkowski et al 1989; Falkowski et Kolber 1995; Stramski et al 2002; Nelson et Prézelin 1990). There is an adjustment of the physiological activity according to the environmental conditions (quantity and quality of nutrients and light field), which tends to decrease the contribution of phytoplankton to the c_p daily changes. Bacteria, zooplankton (grazers) and detritus also contribute to the c_p variability. Because they likely do not vary at the diel scale (Durand and Olson 1996), an increase in their proportion relative to phytoplankton will lower the daily amplitude of c_p.

The shape of the cycle is particular during the bloom of 2006 in comparison with the other years. This might be related to differences in phytoplanktonic composition: in 2006, the bloom has been dominated by microphytoplankton, whereas from 2007 to 2010 it was nanophytoplankton which dominated (Fig. 4).In contrast to c_p diel cycles, b_{bp} diel cycles are not marked by a significant seasonal variability. This would confirm that phytoplankton make a smaller contribution to b_{bp} than to c_p, so their seasonal changes poorly reflect in seasonal changes of Δb_{bp}. Backscattering is more sensitive to the presence of submicrometer particles such as detrital particles or heterotrophic bacteria, which all have little reason to show recurrent diel variability. Therefore, their steady presence damps the b_{bp} diel variability.

The differences observed in the timing of c_p and b_{bp} diel maxima might be related to an increase in the small sized phytoplankton cells induced by cell divisions at different times of the day. Vaulot and Marie (1999) have shown a synchronization of picoplancton population with a temporal gap of a few hours between Prochlorococcus, Synechococcus and pico-eukaryotes. Others have shown that Chlorophyceae and Euglenophyceae divide generally during the night whereas diatoms show peaks of division during daytime and at night (Sournia, 1974; Smayda, 1975; Williamson, 1980).

The decrease of the backscattering ratio during the day (Fig. 6Q-T) suggests either a decrease of the refractive index or a decreasing proportion of small particles relatively to large particles or both. We assumed that the refractive index of the cell population is a real number (i.e. absorption is neglected at 550 nm). The first cause is unlikely, because the diurnal increase in c_p and b_{bp} rather indicates an increase in intracellular carbon concentration, which should lead to an increase in refractive index. The negative $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ rather results from changes in particles shape and size distribution, which suggests that the PSD is the main factor controlling the $\widetilde{b_{bp}}$ diel cycles. This is consistent with Loisel et al (2007), who showed that the slope of the PSD was the main factor controlling the $\widetilde{b_{bp}}$ variability in case 1 waters whereas the refractive index had more importance in case 2 waters.

Interpreting observed daily changes through Mie computations --- In order to further evaluate plausible causes of the c_p and b_{bp} diel changes, theoretical computations have been performed using Mie theory, as driven by assumptions about how the various optically-significant compartments evolve over a day. The goal is not to reproduce specific observations of any single day in our data set. We rather aim at exploring whether realistic assumptions on the daily changes in the particle size distribution (PSD) and refractive index (n) can lead to realistic average amplitudes and timing of the c_p and b_{bp} daily changes. The results of such computations are discussed by keeping in mind the known limitations of Mie theory, which is, strictly speaking, only valid for spherical and homogeneous particles. Therefore, it is used here as an imperfect yet useful tool for interpretation of our observations.

The strategy has been to establish as a starting point a population of particles representative of clear oligotrophic waters. Patterns of diel variability of n, PSD and abundance of phytoplankton cells are subsequently applied, from typical results of previous studies

(Stramski and Reynolds 1993, André et al 1999; Durand et al 2002, Durand and Olson 1998; Claustre et al 2002a, Stramski et al 1995; Vaulot et al 1995; Liu et al 1997).

The input parameters for each category of particle are the numerical concentration, the size distributions (minimum, mean, and maximum diameters, and standard deviation), and the refractive index. Computations were performed for a single wavelength, 660 nm, which is that of field c_p measurements, and where particle and CDOM absorption are negligible and consequently not modeled here. We included viruses, detritus, heterotrophic bacteria, picophytoplancton (0.2-2 µm), ultra-nanophytoplankton (2-8 µm), larger nanophytoplancton (8-20µm) and microphytoplancton (> 20 µm). Realistic concentrations of these components were chosen so that their cumulative size distribution roughly obeys an inverse fourth power law in cell diameter, from 0.03 to 100 µm. The real part of the refractive index varied between 1.05 and 1.08 according to the category of particles (Aas 1996, Green et al 2003, Table 4). We assume that the imaginary part of the refractive index is neglected (i.e. absorption is neglected at 660 nm).

The c_p and b_{bp} coefficients were modeled as the sum of constant background components, c_p0 and $b_{bp}0$ (t=0), and time-varying components, c_p1 and $b_{bp}1$. It was chosen to make cp1 and $b_{bp}1$ depending only on the four phytoplankton populations (pico-, ultra-nano, nano- and micro-phytoplankton), whereas all other components (virus, bacteria and detritus) are kept constant over time. It is assumed that the cell abundance varied only because of the processes of cell division and mortality (grazing and cell mortality) (Stramski and Reynolds 1993, Stramski et al 1995; André et al 1999; Durand and Olson 1998; Claustre et al 2002; Durand et al 2002).

A simple model was used to reproduce the abundance of phytoplankton cells during a diel cycle, where the cell number, N(t), varies over a time step dt by dN(t), according to:

411 $$dN(t) = [\mu_d - g]\, N(t)\, dt \quad (7)$$

412 where μ_d and g are the instantaneous division and mortality rates during the period of
413 division, respectively (see Fig.7). We choose, arbitrarily, to make μ_d and g not vary
414 temporally during this period. The daily division and mortality rates corresponded to an
415 average of results for different phytoplankton groups (pico-, nano- or micro-phytoplankton;
416 André et al. 1999; Carpenter and Chang 1988; Cullen et al. 1992; Liu et al. 1995, 1997;
417 McDuff and Chisholm, 1982; Peters 1994; Calbet and Landry, 2004 and references therein;
418 see Table 5). A typical example of imposed daily changes in n, mean size, and the particle
419 abundance is shown on Fig. 8.

420 As a first step, modeled $\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ are presented in Fig. 9 for three distinct simplified
421 cases: 1) when the phytoplankton PSD is the only parameter that varies at diurnal scale (Fig.
422 9A), 2) when the refractive index of phytoplankton, n, is the only parameter that varies at
423 diurnal scale (Fig. 9B) and 3) when both PSD and n vary at diurnal scale (Fig. 9C). The two
424 first cases are unrealistic and only used to quantify the influence of the two parameters
425 separately. They confirm that the main driving factor for c_p diel changes is the PSD, whereas
426 changes in the refractive index have more influence on b_{bp} diel changes. With these simplistic
427 cases, neither the amplitude nor the timing of the diel cycles is consistent with our
428 observations, however. Getting realistic diel changes for the two coefficients, both in terms of
429 amplitude and timing, requires daily changes in both PSD and n (Fig. 9C). These results are
430 obviously dependent on the choices we made on input parameters (e.g. Fig. 8).

431 Similarly, $\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ have been modeled for different periods of cell division: 1) the cell
432 division period of all phytoplankton groups occurs just a few hours before sunset and 2) the
433 cell division period of picophytoplankton cells occurs at a different time, more precisely in

mid-afternoon, in contrast to other phytoplankton groups. Results (not shown) reproduce well the differences observed in the timing of c_p and b_{bp} diel maxima as observed (Fig. 5).

The model has been subsequently used to represent three of the seasons identified here, i.e., the bloom development and decline, and the summer oligotrophy (Table 5). The resulting $\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ are presented in Fig.10 A-C. They reproduce well the c_p and b_{bp} diel cycles and their seasonal differences as observed in our data set (Fig. 5).

We caution against an exact interpretation of these results because of inevitable uncertainties associated with the assumptions of particle sphericity and homogeneity required in the Mie theory. These assumptions can influence the prediction of scattering, especially backscattering, compared with real arbitrarily shaped, non unifore particles (e.g. Clavano et al 2007). Zanaveld and Kitchen (1995), for example, reported a more than threefold increase in backscattering for a three-layered sphere model compared with a homogeneous sphere. Despite these limitations, Mie theory offers a useful tool for the analysis of relative variations in scattering and backscattering coefficients. It is expected that the Mie assumptions do not introduce gross errors in the estimation of the relative role of the abundance, PSD and n in the backscattering properties. One reason is that changes in abundance, PSD and n, rather than variations in particulate shape or heterogeneity, are likely the first order determinant of the backscattering coefficient. Furthermore, studies have shown that optical properties, including the backscattering coefficient are primarily dependent on the size and weakly dependant on the shape, and therefore are very close to those properties for spherical particles (Asano and Sato, 1980; Ulloa et al, 1994).

Using b_{bp} diel changes to infer c_p diel changes? --- Comparable c_p and b_{bp} diel changes would allow using them interchangeably to derive information on the daily increase of the particle pool, which is related to the net community production of the ecosystem (Siegel et al

458 1989; Claustre et al 2008; Gernez et al 2011). This possibility arises from the reasonably good
459 correlation observed between c_p and b_{bp} (e.g. Dall'Olmo et al 2009; Westberry et al 2010;
460 Antoine et al 2011), suggesting that deriving c_p from b_{bp} might be indirectly feasible, either
461 from field measurements or from satellite observations. Such global comparisons made from
462 an assemblage of punctual observations taken at various times of the day ignore the fact that
463 c_p and b_{bp} do not vary in parallel over a day (Figs. 5-6), with the maximum in b_{bp} occurring
464 earlier than the one in c_p, for instance. The amplitude of the b_{bp} diel changes is nearly
465 insensitive to the trophic level, whereas that of c_p is markedly different during bloom
466 conditions. These observations show that using either field observations or satellite-derived
467 values of b_{bp} to indirectly infer c_p through their relationship might be feasible with moderate
468 accuracy. Deriving Δc_p from Δb_{bp}, however, is apparently not an avenue to determining NCP
469 from either field measurements or satellite-derived b_{bp}. The correlation shown in previous
470 works (Dall'Olmo et al 2009; Westberry et al 2010; Antoine et al 2011) indicates that changes
471 in b_{bp} are roughly in proportion with changes of c_p (related to the particle load), and that the
472 particle nature (composition and size) and the different diel cycles are responsible for the
473 scatter in the relationship between c_p and b_{bp} at global scale.

474 The BOUSSOLE time series includes majority of oligotrophic conditions. We cannot,
475 therefore, completely rule out the possibility to infer biogeochemical quantities from diurnal
476 changes in b_{bp} on the basis of this sole data set, in spite of its significant and unprecedented
477 length. Major upwelling areas, as well as basin-scale phytoplankton blooms, e.g. the northern
478 Atlantic spring bloom, are areas where the diel changes in b_{bp} might be significant enough to
479 allow determining NCP from the backscattering signal. Specific studies of the diel variability
480 of IOPs are therefore needed in such areas. Whenever feasible, they should include
481 measurements of the quantities that are necessary for a better understanding of the origins of

the b_{bp} variability, such as the particle size distribution and refractive index, or the composition of the living and detrital particle pools.

References

Aas, E. 1996. Refractive index of phytoplankton derived from its metabolite composition. J. Plankton Res. **18:** 2223-2249.doi: 10.1093/plankt/18.12.2223

Andre, J. M., C. Navarette, J. Blanchot, and M. H. Radenac. 1999. Picophytoplankton dynamics in the equatorial Pacific: Growth and grazing rates from cytometric counts. J. Geophys. Res. Oceans **104:** 3369-3380.doi: 10.1029/1998jc900005

Antoine, D., F. d'Ortenzio, S. B. Hooker, G. Becu, B. Gentili, D. Tailliez, and A. J. Scott. 2008a. Assessment of uncertainty in the ocean reflectance determined by three satellite ocean color sensors (MERIS, SeaWiFS and MODIS-A) at an offshore site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE project). J. Geophys. Res.-Oceans **113:** 22.doi: 10.1029/2007jc004472

Antoine, D., P. Guevel, J. F. Deste, G. Becu, F. Louis, A. J. Scott, and P. Bardey. 2008b. The "BOUSSOLE" buoy - A new transparent-to-swell taut mooring dedicated to marine optics: Design, tests, and performance at sea. J. Atmos. Ocean. Tech. **25:** 968-989.doi: 10.1175/2007jtecho563.1

Antoine, D., and A. Morel. 1996. Oceanic primary production .1. Adaptation of a spectral light-photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. **10:** 43-55.doi: 10.1029/95gb02831

Antoine, D., D. A. Siegel, T. Kostadinov, S. Maritorena, N. B. Nelson, B. Gentili, V. Vellucci, and N. Guillocheau. 2011. Variability in optical particle backscattering in contrasting bio-optical oceanic regimes. 5**6:** 955-973.doi: 10.4319/lo.2011.56.3.0955

Bishop, J. K. B. 1986. The coreection and suspended particulate matter calibration of sea tech transmissiometer data. Deep-Sea Res. I. **33:** 121-134.doi: 10.1016/0198-0149(86)90111-1

Boss, E., and W. S. Pegau. 2001. Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. Appl. Optics. **40:** 5503-5507.doi: 10.1364/ao.40.005503

Bricaud, A., M. Babin, A. Morel, and H. Claustre. 1995. Variability in the chlorophyll specific absorption coefficients of natural phytoplankton: analysis and parametrization. J. Geophys. Res.-Oceans **100:** 13321-13332.doi: 10.1029/95jc00463

Bricaud, A., A. Morel, and L. Prieur. 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains Limnol. Oceanogr. 26: 43-53.doi.

Calbet, A., and M. R. Landry. 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. Limnol. Oceanogr. **49:** 51-57.doi.

Carpenter, E. J., and J. Chang. 1988. Species-specific phytoplankton growth rates via diel DNA synthesis cycles. 1. Concept of the method. Mar. Ecol.-Prog. Ser. **43:** 105-111.doi: 10.3354/meps043105

529

530 Chen, B., L. Zheng, B. Huang, S. Song, and H. Liu. 2013. Seasonal and spatial comparisons
531 of phytoplankton growth and mortality rates due to microzooplankton grazing in the
532 northern South China Sea. Biogeosciences **10:** 2775-2785.doi: 10.5194/bg-10-2775-2013

533

534 Chen, B. Z., and H. B. Liu. 2010. Relationships between phytoplankton growth and cell size
535 in surface oceans: Interactive effects of temperature, nutrients, and grazing. Limnol.
536 Oceanogr. **55:** 965-972.doi: 10.4319/lo.2010.55.3.0965

537

538 Claustre, H., A. Bricaud, M. Babin, F. Bruyant, L. Guillou, F. Le Gall, D. Marie, and F.
539 Partensky. 2002. Diel variations in Prochlorococcus optical properties. **47:** 1637-1647.doi.

540

541 Claustre, H., Y. Huot, I. Obernosterer, B. Gentili, D. Tailliez, and M. Lewis. 2008. Gross
542 community production and metabolic balance in the South Pacific Gyre, using a non
543 intrusive bio-optical method. **5:** 463-474.doi.

544

545 Claustre, H., A. Morel, M. Babin, C. Cailliau, D. Marie, J. C. Marty, D. Tailliez, and D.
546 Vaulot. 1999. Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the
547 tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications. **104:** 3401-3422.doi:
548 10.1029/98jc01334

549

550 Cullen, J. J., M. R. Lewis, C. O. Davis, and R. T. Barber. 1992. Photosynthetic characteristics
551 and estimated growth rates indicating grazing is the proximate control of primary
552 production in the Equatorial Pacific. **97:** 639-654.doi: 10.1029/91jc01320

553

554 Dall'Olmo, G., T. K. Westberry, M. J. Behrenfeld, E. Boss, and W. H. Slade. 2009.
555 Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean. **6:**
556 947-967.doi.

557

558 Durand, M. D., R. E. Green, H. M. Sosik, and R. J. Olson. 2002. Diel variations in optical
559 properties of Micromonas pusilla (Prasinophyceae). J. Phycol. **38:** 1132-1142.doi:
560 10.1046/j.1529-8817.2002.02008.x

561

562 Durand, M. D., and R. J. Olson. 1996. Contributions of phytoplankton light scattering and cell
563 concentration changes to diel variations in beam attenuation in the equatorial Pacific from
564 flow cytometric measurements of pico-, ultra- and nanoplankton. Deep-Sea Res.II. **43:**
565 891-906.doi: 10.1016/0967-0645(96)00020-3

566

567 Durand, M. D., and R. J. Olson. 1998. Diel patterns in optical properties of the chlorophyte
568 Nannochloris sp.: Relating individual-cell to bulk measurements. Limnol. Oceanogr. **43:**
569 1107-1118.doi.

570

571 Falkowski, P. G., and Z. Kolber. 1995. Variations in chlorophyll fluorescence yields in
572 phytoplankton in the world's oceans Aust. J. Plant Physiol. **22:** 341-355.doi.

573

574 Falkowski, P. G., A. Sukenik, and R. Herzig. 1989. Nitrogen limitation in Isochrysis galbana
575 (Haptophyceae). 2. Relative abundance of chloroplast proteins. J. Phycol. **25:** 471-478.doi:
576 10.1111/j.1529-8817.1989.tb00252.x

Fishman, J., L. T. Iraci, J. Al-Saadi, K. Chance, F. Chavez, M. Chin, P. Coble, C. Davis, P. M. DiGiacomo, D. Edwards, A. Eldering, J. Goes, J. Herman, C. Hu, D. J. Jacob, C. Jordan, S. R. Kawa, R. Key, X. Liu, S. Lohrenz, A. Mannino, V. Natraj, D. Neil, J. Neu, M. Newchurch, K. Pickering, J. Salisbury, H. Sosik, A. Subramaniam, M. Tzortziou, J. Wang, and M. Wang. 2012. The United States next generation of atmospheric composition and coastal ecosystem measurements NASA's Geostationary Coastal and Air Pollution Events (GEO-CAPE) Mission. **93:** 1547.doi: 10.1175/bams-d-11-00201.1

Gernez, P., D. Antoine, and Y. Huot. 2011. Diel cycles of the particulate beam attenuation coefficient under varying trophic conditions in the northwestern Mediterranean Sea: Observations and modeling. Limnol. Oceanogr. **56:** 17-36.doi: 10.4319/lo.2011.56.1.0017

Green, R. E., H. M. Sosik, and R. J. Olson. 2003. Contributions of phytoplankton and other particles to inherent optical properties in New England continental shelf waters. Limnol. Oceanogr. **48:** 2377-2391.doi.

Huot, Y., A. Morel, M. S. Twardowski, D. Stramski, and R. A. Reynolds. 2008. Particle optical backscattering along a chlorophyll gradient in the upper layer of the eastern South Pacific Ocean. **5:** 495-507.doi.

IOCCG. 2012. Ocean-Colour Observations from a Geostationary Orbit. Antoine, D. (ed.), Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 12, IOCCG, Dartmouth, Canada.

601 Lee, Z. P., K. L. Carder, and R. A. Arnone. 2002. Deriving inherent optical properties from
602 water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. Appl. Optics
603 **41:** 5755-5772.doi: 10.1364/ao.41.005755

604

605 Liu, H. B., L. Campbell, and M. R. Landry. 1995. Growth and mortality rates of
606 Prochorococcus and Synechococcus measured with a selective inhibitor technique Mar.
607 Ecol. Prog. Ser. **116:** 277-287.doi: 10.3354/meps116277

608

609 Liu, H. B., H. A. Nolla, and L. Campbell. 1997. Prochlorococcus growth rate and contribution
610 to primary production in the equatorial and subtropical North Pacific Ocean. Aquat.
611 Microb. Ecol. **12:** 39-47.doi: 10.3354/ame012039

612

613 Loisel, H., X. Meriaux, J.-F. Berthon, and A. Poteau. 2007. Investigation of the optical
614 backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical
615 composition in the eastern English Channel and southern North Sea. **52:** 739-752.doi.

616

617 Loisel, H., V. Vantrepotte, K. Norkvist, X. Meriaux, M. Kheireddine, J. Ras, M. Pujo-Pay, Y.
618 Combet, K. Leblanc, G. Dall'Olmo, R. Mauriac, D. Dessailly, and T. Moutin. 2011.
619 Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as
620 seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the
621 Mediterranean Sea. **8:** 3295-3317.doi: 10.5194/bg-8-3295-2011

622

623 Maffione, R. A., and D. R. Dana. 1997. Instruments and methods for measuring the
624 backward-scattering coefficient of ocean waters. **36:** 6057-6067.doi: 10.1364/ao.36.006057

Maritorena, S., D. A. Siegel, and A. R. Peterson. 2002. Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. Appl. Optics **41:** 2705-2714.doi: 10.1364/ao.41.002705

McDuff, R. E., and S. W. Chisholm. 1982. The calculation of in situ growth rates of phytoplankton populations from fraction of cells undergoing mitosis: a clarification Limnol. Oceanogr. **27:** 783-788.doi.

Morel, A., B. Gentili, M. Chami, and J. Ras. 2006. Bio-optical properties of high chlorophyll Case 1 waters and of yellow-substance-dominated Case 2 waters. **53:** 1439-1459.doi: 10.1016/j.dsr.2006.07.007

Nelson, N. B., and B. B. Prezelin. 1990. Chromatic light effects and physiological modeling of absorption properties of Heteroscapsa pygmaea (=Glenodymium sp.). Mar. Ecol. Prog. Ser. **63:** 37-46.doi: 10.3354/meps063037

Oubelkheir, K., and A. Sciandra. 2008. Diel variations in particle stocks in the oligotrophic waters of the Ionian Sea (Mediterranean). **74:** 364-371.doi: 10.1016/j.jmarsys.2008.02.008

Pak, H., D. A. Kiefer, and J. C. Kitchen. 1988. Meridional variations in the concentration of chlorophyll and microparticles in the North Pacific Ocean. Deep-Sea Res. I **35:** 1151-1171.doi: 10.1016/0198-0149(88)90007-6

649 Peters, F. 1994. Prediction of planktonic protistan grazing rates. Limnol. Oceanogr. **39:** 195-
650 206.doi.
651
652 Preisendorfer, R. W. 1961. Application of radiative transfer theory to light measurements in
653 the sea. Monogr. Int. Union Geod. Geophys. Paris. **10:**11–30. doi.
654
655 Ras, J., H. Claustre, and J. Uitz. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment
656 distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and
657 predicted data. **5:** 353-369.doi.
658
659 Siegel, D. A., T. D. Dickey, L. Washburn, M. K. Hamilton, and B. G. Mitchell. 1989. Optical
660 determination of particulate abundance and production variations in the oligotrophic ocean.
661 Deep-Sea Res. I **36:** 211-222.doi: 10.1016/0198-0149(89)90134-9
662
663 Smayda, T. J. 1975. Phased cell division in natural populations of marine diatom Ditylum
664 brightwelli and potential significance of diel phytoplankton behavior in sea Deep-Sea Res.
665 **22:** 151-&.doi: 10.1016/0011-7471(75)90055-8
666
667 Sournia, A. 1974. Circadian periodicities in natural populations of marine phytoplankton
668 Adv. Mar. Biol. **12**: 325-389.doi.
669 Stramski, D., and D. A. Kiefer. 1991. Light scattering by microorganisms in the open ocean.
670 **28:** 343-383.doi: 10.1016/0079-6611(91)90032-h
671

672 Stramski, D., and R. A. Reynolds. 1993. Diel variations in the optical properties of a marine
673 diatom. **38:** 1347-1364.doi.
674
675 Stramski, D., R. A. Reynolds, M. Kahru, and B. G. Mitchell. 1999. Estimation of particulate
676 organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. **285:** 239-242.doi:
677 10.1126/science.285.5425.239
678
679 Stramski, D., A. Sciandra, and H. Claustre. 2002. Effects of temperature, nitrogen, and light
680 limitation on the optical properties of the marine diatom Thalassiosira pseudonana.
681 Limnol. Oceanogr. **47:** 392-403.doi.
682
683 Stramski, D., A. Shalapyonok, and R. A. Reynolds. 1995. Optical characterisation of the
684 oceanic unicellular cyanobacterium Synechococcus grown under a day-night cycle in
685 natural irradiance. J. Geophys. Res.-Oceans **100:** 13295-13307.doi: 10.1029/95jc00452
686
687 Twardowski, M. S., E. Boss, J. B. Macdonald, W. S. Pegau, A. H. Barnard, and J. R. V.
688 Zaneveld. 2001. A model for estimating bulk refractive index from the optical
689 backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I
690 and case II waters. J. Geophys. Res.-Oceans **106:** 14129-14142.doi:
691 10.1029/2000jc000404
692
693 Vaulot, D., and D. Marie. 1999. Diel variability of photosynthetic picoplankton in the
694 equatorial Pacific. J. Geophys. Res.-Oceans **104**: 3297-3310.doi: 10.1029/98jc01333
695

696 Vaulot, D., D. Marie, R. J. Olson, and S. W. Chisholm. 1995. Growth of Prochlorococcus, a
697 photoshyntetic prokaryote, in the equatorial pacific ocean Science **268:** 1480-1482.doi:
698 10.1126/science.268.5216.1480
699
700 Walsh, I. D., S. P. Chung, M. J. Richardson, and W. D. Gardner. 1995. The diel cycle in the
701 integrated particle load in the equatorial pacific: a comparison with primary production
702 Deep-Sea Res. II **42:** 465-477.doi: 10.1016/0967-0645(95)00030-t
703
704 Westberry, T. K., G. Dall'Olmo, E. Boss, M. J. Behrenfeld, and T. Moutin. 2010. Coherence
705 of particulate beam attenuation and backscattering coefficients in diverse open ocean
706 environments. **18:** 15419-15425.doi.
707
708 Williamson, C. E. 1980. Phased cell division in natural and laboratory populations of marine
709 planktonic diatoms. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. **43:** 271-279.doi: 10.1016/0022-
710 0981(80)90052-0
711
712 Zhang, X. D., and L. B. Hu. 2009. Estimating scattering of pure water from density
713 fluctuation of the refractive index. Opt. Express **17:** 1671-1678.doi.
714
715 Zhang, X. D., L. B. Hu, and M. X. He. 2009. Scattering by pure seawater: Effect of salinity.
716 **17:** 5698-5710.doi.

Table 1: Selection criteria and characteristics of the 4 seasons differentiated from the BOUSSOLE time series within which average parameters of the c_p and b_{bp} diel cycles are determined.

Season	***Physical conditions***	***[Chl a] $mg.m^{-3}$***	***Average size particles's***
Mixing	Mixing, Zm > 80m	---	Largest (8-50µm)
Bloom	stratification	>0.6 (↑)	Largest and large (4-50µm)
Decline	stratified	>0.45 (↓)	Large and small (2-20µm)
Oligotrophy	stratified	< 0.45 (stable)	Smallest (0.2-2µm)

Table 2: Mean and standard deviation of the daily averaged $\tilde{\Delta}c_p$ shown in Fig. 6.

Mean $\tilde{\Delta}c_p \pm$ sd (%)	*2006*	*2007*	*2008*	*2009*	*2010*	*N^{er} of days analized*
Mixing	*18* $\pm$ ***16***	*19* $\pm$ ***10***	*18* $\pm$ ***9***	*14* $\pm$ ***8***	*22* $\pm$ ***15***	65
Bloom	*38* $\pm$ ***52***	*27* $\pm$ ***24***	*NA*	*29* $\pm$ ***26***	*34* $\pm$ ***36***	59
Collapse	*24* $\pm$***16***	*15*$\pm$ ***12***	*NA*	*21* $\pm$ ***14***	*12* $\pm$ ***11***	54
Decline	*15* $\pm$***11***	*20*$\pm$ ***16***	*11*$\pm$ ***7***	*14* $\pm$ ***7***	*12* $\pm$ ***8***	397

Table 3: Mean and standard deviation of the daily averaged $\widetilde{\Delta}b_{bp}$ shown in Fig. 6.

Mean $\widetilde{\Delta}b_{bp} \pm$ sd (%)	*2006*	*2007*	*2008*	*2009*	*2010*	*N^{er} of days analized*
Mixing	*35* $\pm$ ***57***	*21* $\pm$ ***35***	*9* $\pm$ ***21***	*5* $\pm$ ***5***	*9.5* $\pm$ ***18***	69
Bloom	*10* $\pm$ ***17***	*18* $\pm$ ***18***	*NA*	*13* $\pm$ ***18***	*NA*	39
Collapse	*20* $\pm$ ***31***	*21* $\pm$ ***37***	*NA*	*5* $\pm$ ***8***	*NA*	32
Decline	*8* $\pm$ ***28***	*12* $\pm$ ***34***	*13* $\pm$ ***18***	*9.5* $\pm$ ***9***	*9* $\pm$ ***8***	322

Table 4: Concentration, particle size range, refractive index and growth and mortality rates of each group of microorganisms used in Mie computations, which were all performed for a wavelength of 660 nm.

Component	*Concentration (m^{-3}) **	*Size range* (µm)*	*n ***
Viruses	7.0×10^{16}	[0.01-0.3]	1.08
Bacteria	3.0×10^{15}	[0.1-1.2]	1.075
Detritus	5.0×10^{14}	[0.02-4]	1.08
Picophytoplankton	1.0×10^{14}	[0.2-2]	1.05
Ultra-nanoplankton	5.0×10^{12}	[2-8]	1.05
Nanophytoplankton	1.5×10^{11}	[8-20]	1.05
Microphytoplankton	1.0×10^{10}	[20-100]	1.05

*Stramski and Kiefer, 1991; **Stramski and Reynolds; 1993, Stramski et al 1995; Aas, 1996; Green et al 2003

Table 5: Growth and mortality rates of phytoplankton groups for different environmental conditions: oligotrophy, bloom and decline period used in Mie computations (Calbet and Landry, 2004 and references therein, Chen and Liu, 2010, Chen et al 2013 and references therein).

Environmental conditions	*Oligotrophy*	*bloom*	*Decline*
Picophytoplankton	$\mu_d = 0.8$	$\mu_d = 0.8$	$\mu_d = 0.8$
	$g = 0.77$	$g = 0.65$	$g = 0.89$
Ultra-nanophytoplankton	$\mu_d = 0.55$	$\mu_d = 1$	$\mu_d = 0.55$
	$g = 0.49$	$g = 0.49$	$g = 0.63$
Nanophytoplankton	$\mu_d = 0.50$	$\mu_d = 0.9$	$\mu_d = 0.50$
	$g = 0.43$	$g = 0.43$	$g = 0.57$
Microphytoplankton	$\mu_d = 0.35$	$\mu_d = 0.42$	$\mu_d = 0.35$
	$g = 0.29$	$g = 0.29$	$g = 0.42$

Figures legends

Figure 1: Map of the Northwestern Mediterranean sea showing the location of the BOUSSOLE site in the Ligurian sea (black star). Grey arrows show the main current flows.

Figure 2: Example of diel cycles of c_p and r_{cp} (A) and b_{bp} and rb_{bp} (B), as observed on 13 March 2006. The quantities c_{p1}, c_{p2}, b_{bp1} and b_{bp2} (Eqs. 3 and 4) are indicated. Vertical lines indicate sunrise and sunset. The top axis represents fractions of the normalized day (sunset is 0.5).

Figure 3: Time series of daily mean values of c_p, b_{bp}, [TChl] and Z_m. The color bars on top of each panel indicate the segmentation in the four seasons defined in Table 1.

Figure 4: Temporal evolution of the pico-, nano- and microphytoplancton from pigments signature obtained by HPLC. The color bars on top of each panel indicate the segmentation in the four seasons defined in Table 1.

Figure 5: Examples of 5-day time-series of c_p (A) and b_{bp} (B) chosen within each of the four seasons (as indicated in panel B). The corresponding daily percent variation ($\tilde{\Delta}c_p$ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$) are displayed in panels C-F. Grey areas indicate nighttime.

Figure 6: Average $\tilde{\Delta}c_p$, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, rc_p, rb_{bp}, and $\tilde{\Delta}\widetilde{b_{bp}}$ (from top to bottom) during the four seasons defined in Table 1 (from left to right: mixing, bloom, decline and oligotrophy). Average

cycles for each of the five years from 2006 to 2010 are superimposed in each panel (see line coding in panel A).

Figure 7: An example of how cell abundance (here for nanophytoplankton) is made varying during a diel cycle (Eq. 7). Black dots are the initial and final cell numbers (N(ti) and N(tf). The horizontal axis represents fractions of a normalized day (sunset is 0.5).

Figure 8: An example of the diel variations of cell properties and abundance imposed as input to Mie computations (see text). A, B, C are for picophytoplankton, D, E, F for ultra-nanophytoplankton, G, H, I for nanophytoplankton, and J, K, L for microphytoplankton. The hashed area is the cell division period and the shaded area is nighttime.

Figure 9: Average $\tilde{\Delta}c_p$ (black dots) and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (open circles) for a variation of either size only (A) or refractive index only (B) or both (C). The hashed area is the cell division period and the shaded area is nighttime.

Figure 10: Average $\tilde{\Delta}c_p$ (black dots) and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (open circles) during situations of oligotrophy (A), bloom development (B) and bloom decline (C). The hashed area is the cell division period and the shaded area is nighttime.

Fig.1

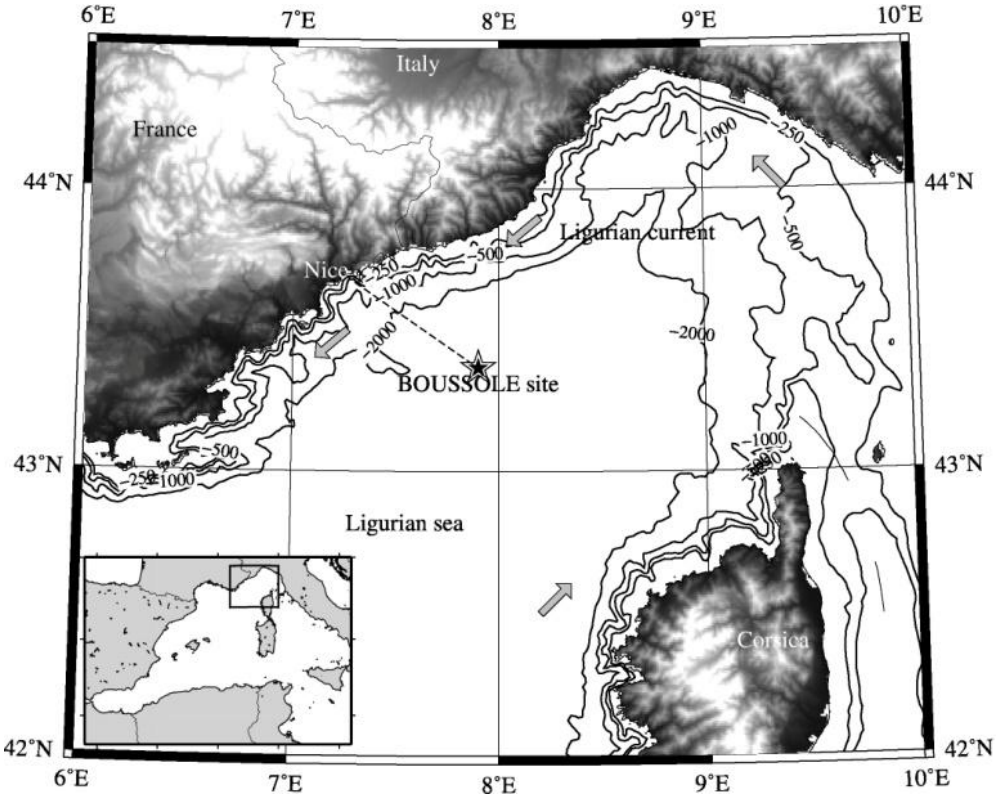

6°E
7°E
8°E
9°E
10°E
44°N
43°N
42°N
Italy
France
Nice
Ligurian current
BOUSSOLE site
Ligurian sea
Corsica
250
500
1000
2000

Fig.2

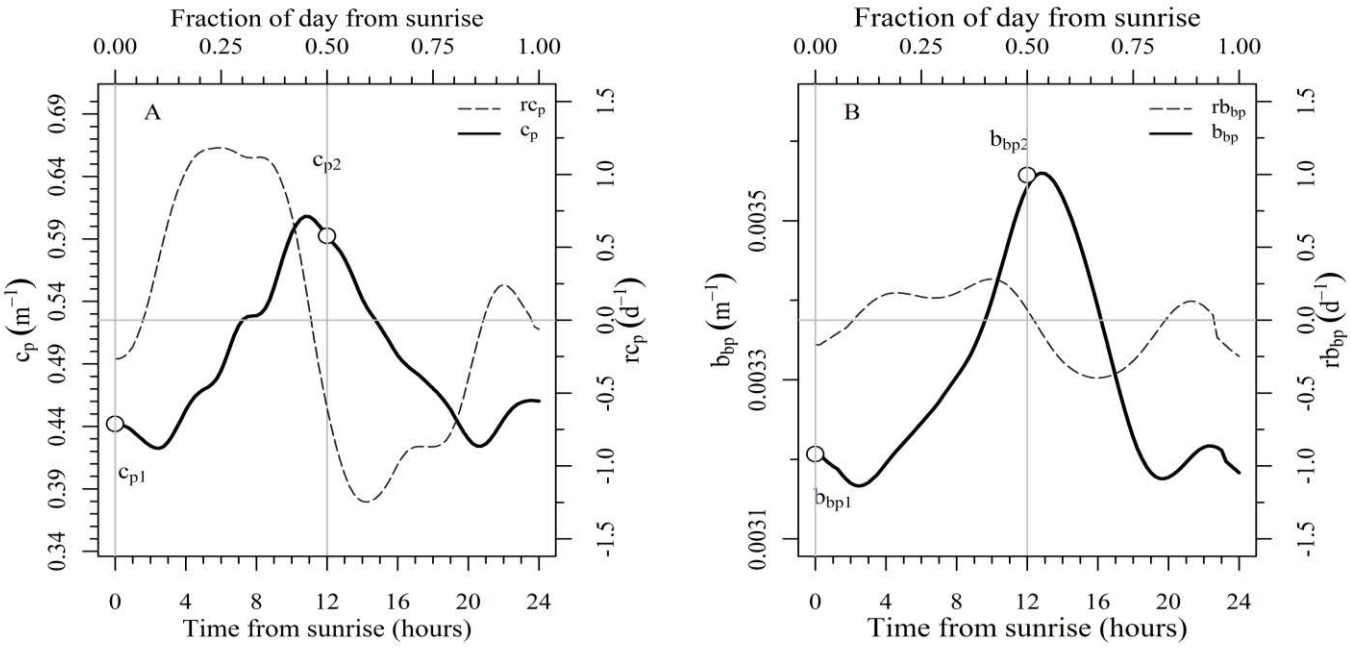

Fraction of day from sunrise
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
A
rcp
cp
cp2
cp1
cp (m−1)
rcp (d−1)
0.34
0.39
0.44
0.49
0.54
0.59
0.64
0.69
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
0
4
8
12
16
20
24
Time from sunrise (hours)
Fraction of day from sunrise
B
rbbp
bbp
bbp2
bbp1
bbp (m−1)
rbbp (d−1)
0.0031
0.0033
0.0035
Time from sunrise (hours)

Fig.3

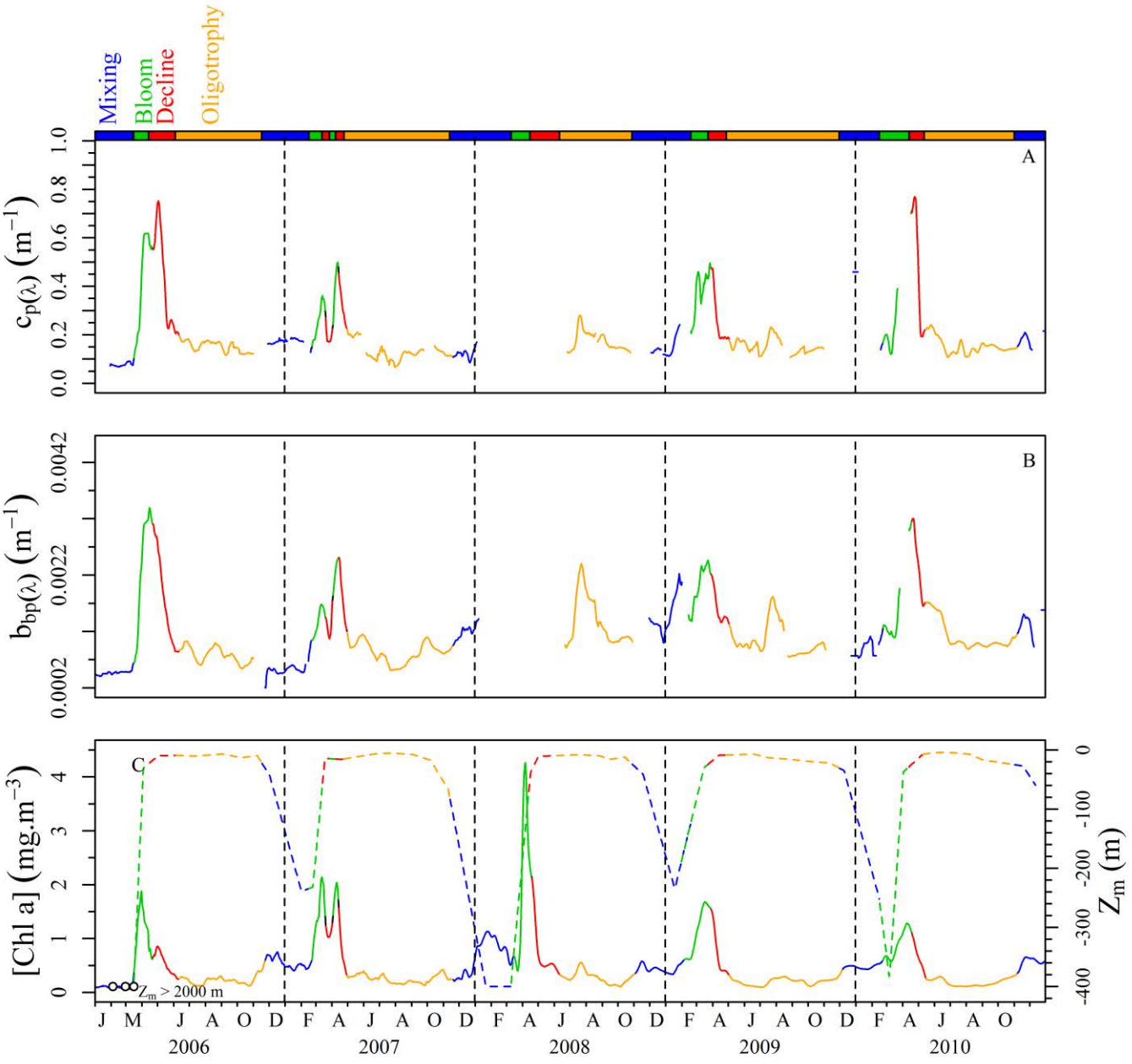

Mixing
Bloom
Decline
Oligotrophy
A
B
C
$c_{p(\lambda)}$ (m^{-1})
$b_{bp(\lambda)}$ (m^{-1})
[Chl a] (mg.m^{-3})
Z_m (m)
Z_m > 2000 m
J M J A O D F A J A O D F A J A O D F A J A O D F A J A O
2006
2007
2008
2009
2010

Fig. 4

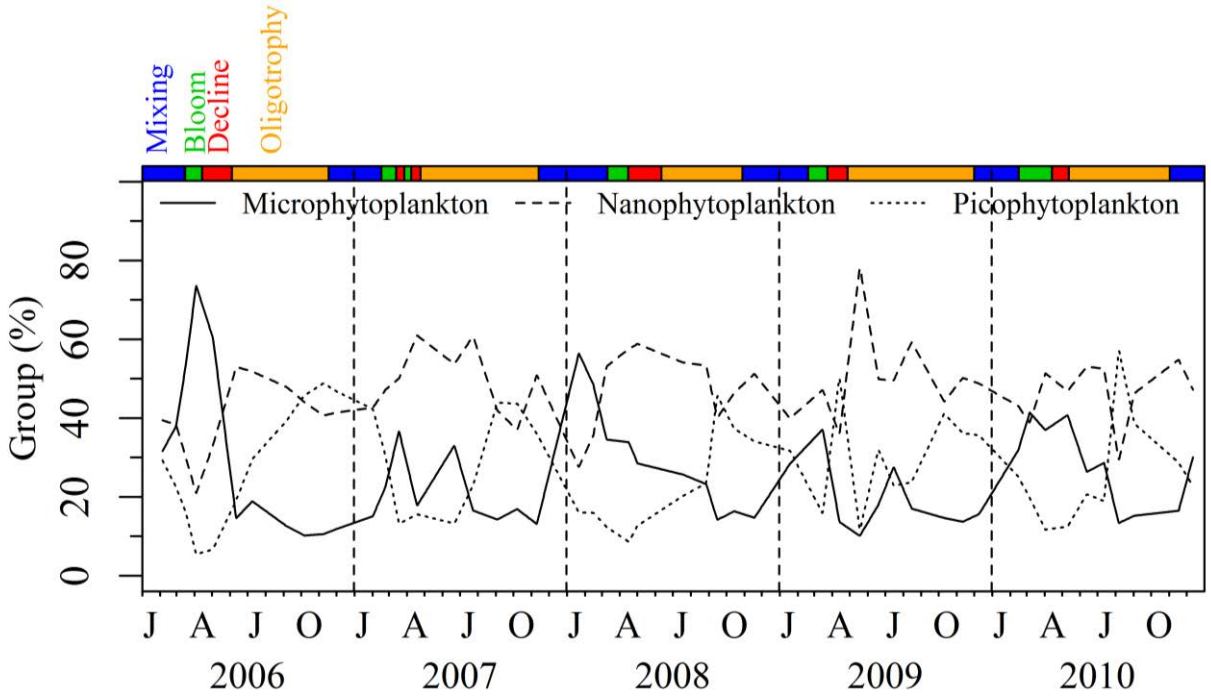

Mixing
Bloom
Decline
Oligotrophy
Microphytoplankton
Nanophytoplankton
Picophytoplankton
Group (%)
0
20
40
60
80
J A J O J A J O J A J O J A J O J A J O
2006
2007
2008
2009
2010

Fig.5

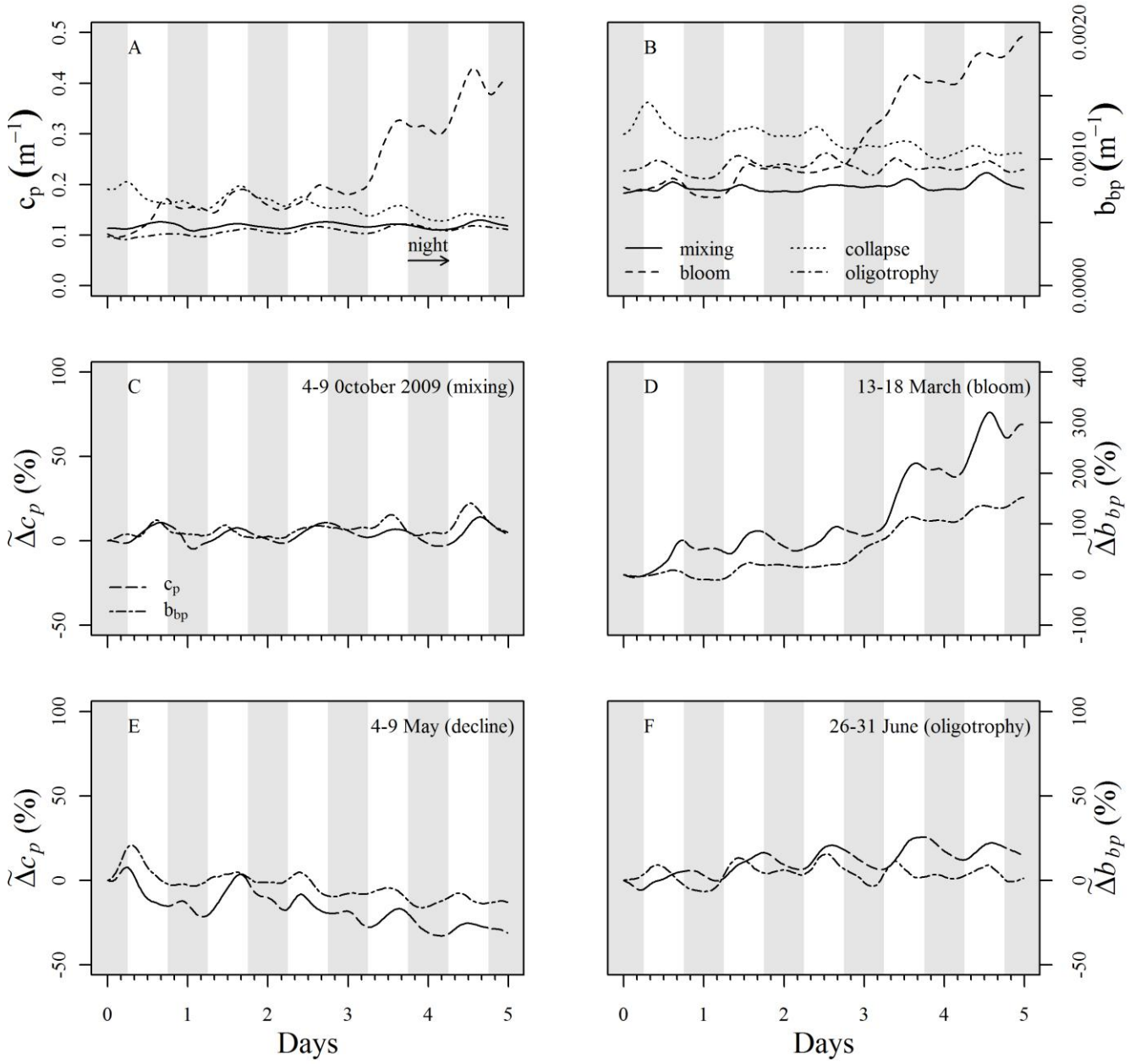

A
B
C
4-9 0ctober 2009 (mixing)
D
13-18 March (bloom)
E
4-9 May (decline)
F
26-31 June (oligotrophy)
night
mixing
bloom
collapse
oligotrophy
c_p
b_{bp}
c_p (m^{-1})
b_{bp} (m^{-1})
$\tilde{\Delta}c_p$ (%)
$\tilde{\Delta}b_{bp}$ (%)
Days

Fig.6

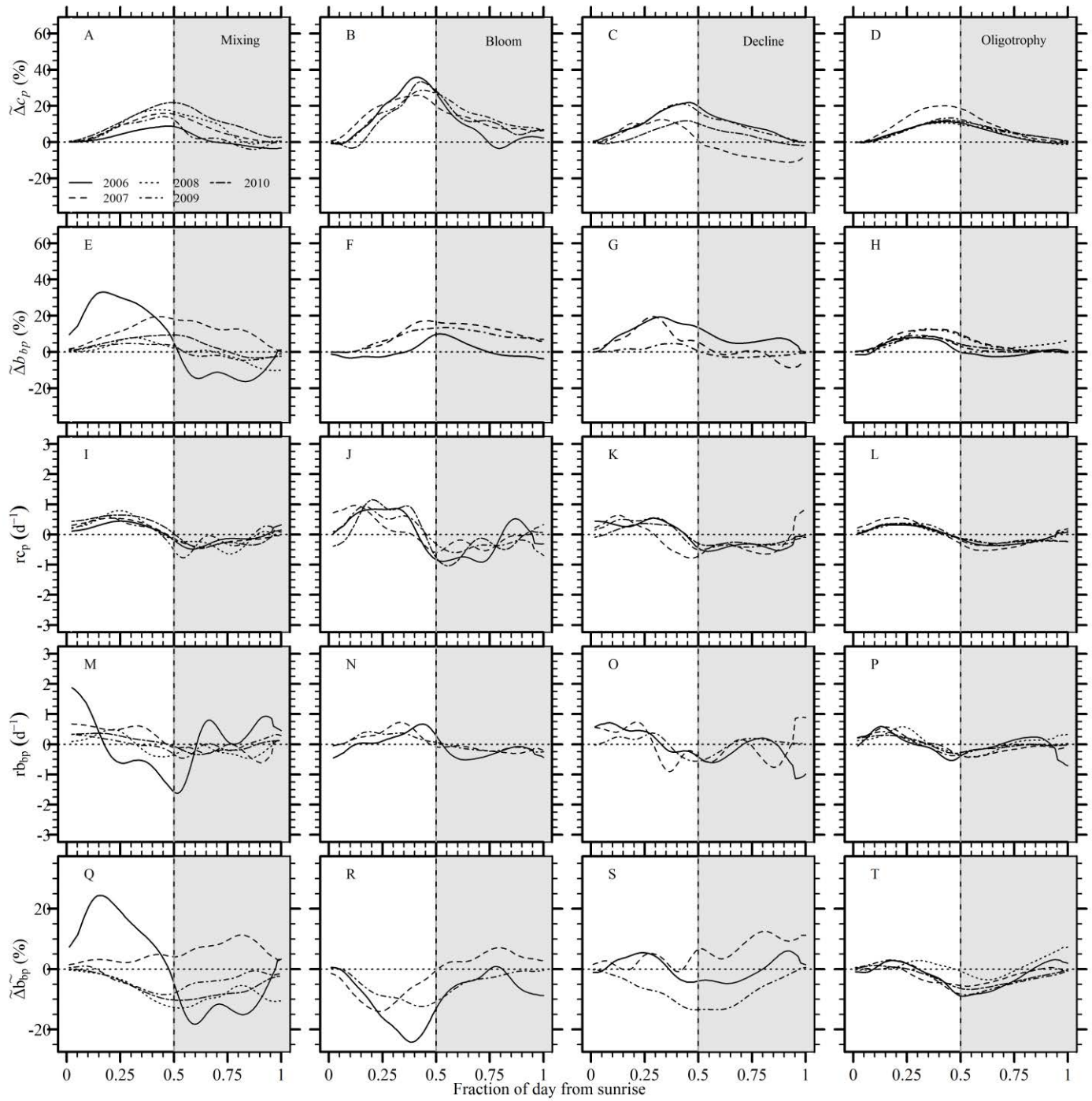

A
Mixing
B
Bloom
C
Decline
D
Oligotrophy
2006
2007
2008
2009
2010
$\tilde{\Delta}c_p$ (%)
E
F
G
H
$\tilde{\Delta}b_{bp}$ (%)
I
J
K
L
rc_p (d^{-1})
M
N
O
P
rb_{bp} (d^{-1})
Q
R
S
T
$\tilde{\Delta}b_{bp}$ (%)
Fraction of day from sunrise

Fig.7

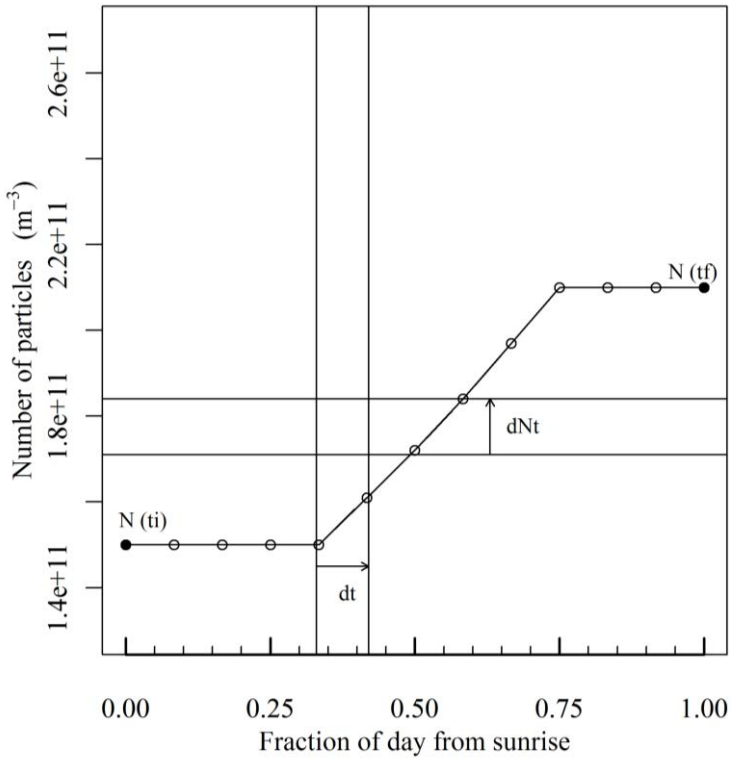

Number of particles (m^{-3})
2.6e+11
2.2e+11
1.8e+11
1.4e+11
N (tf)
dNt
N (ti)
dt
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
Fraction of day from sunrise

Fig.8

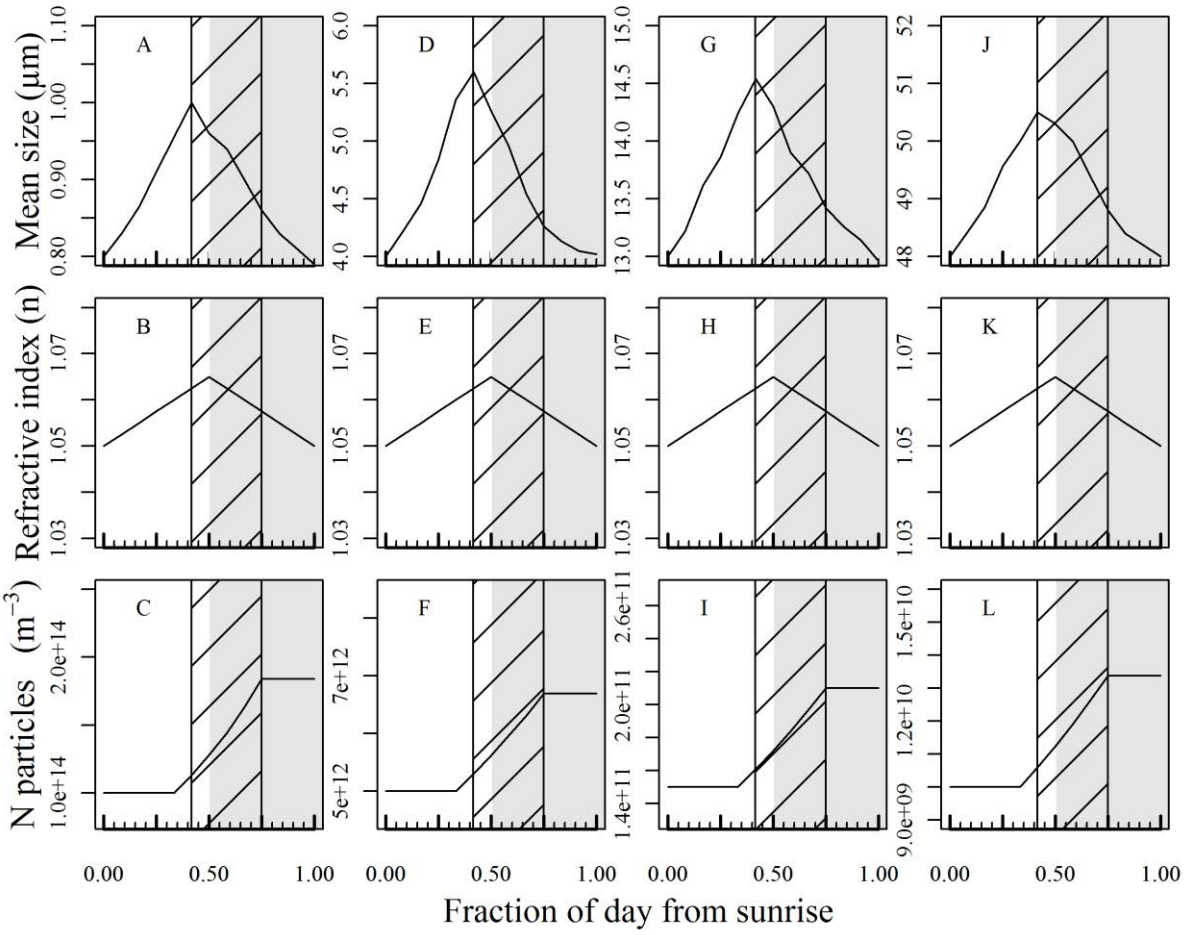

A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
Mean size (µm)
Refractive index (n)
N particles (m^{-3})
0.00
0.50
1.00
Fraction of day from sunrise

Fig.9

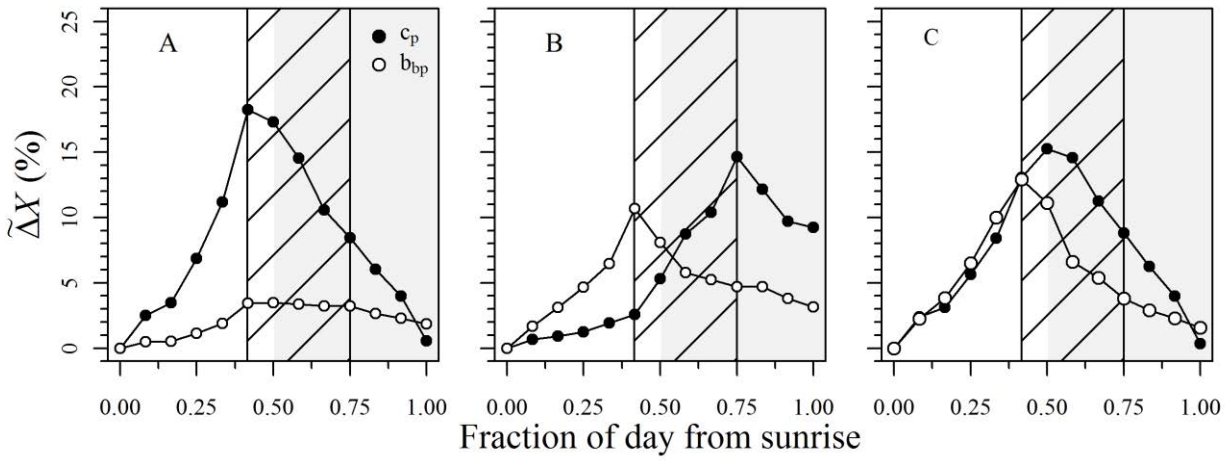
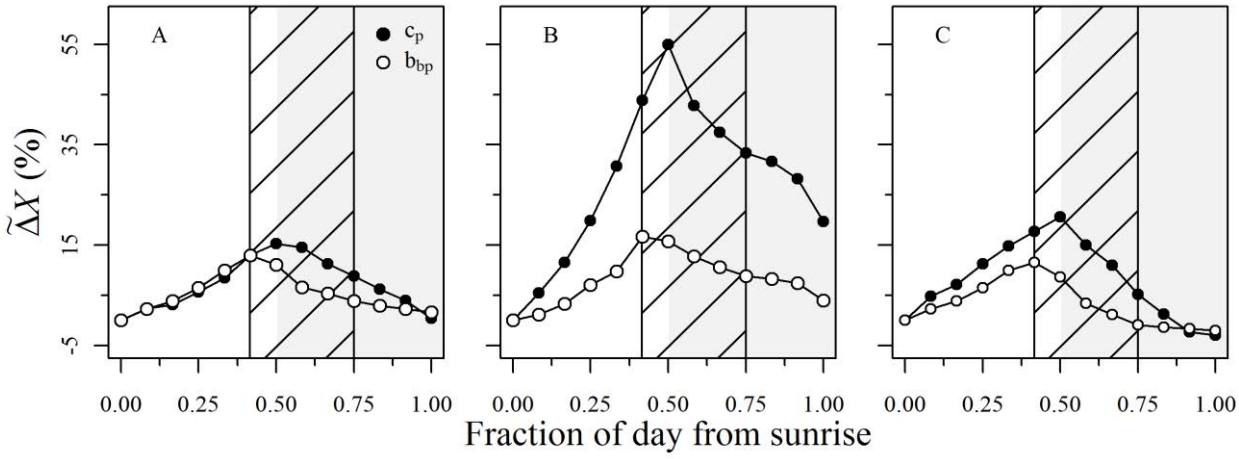

A
B
C
c_p
b_{bp}
$\tilde{\Delta}X$ (%)
0
5
10
15
20
25
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
Fraction of day from sunrise

Fig.10


A
B
C
c_p
b_{bp}
$\widetilde{\Delta X}$ (%)
-5
15
35
55
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
Fraction of day from sunrise

Chapitre 6 : Transfert de la variabilité diurne de b_{bp}, vers les AOPs à partir des mesures *in situ* et d'un modèle de transfert radiatif.

Ce chapitre fait l'objet d'un article en préparation pour une publication future (Kheireddine et al. in prep.). Le manuscrit est annexé à ce chapitre.

6.1 Introduction

Jusqu'alors, la télédétection de la couleur de l'océan a fourni des observations globales de la distribution spatiale et temporelle de nombreux constituants de l'océan, incluant la chlorophylle a ([Chl a]), le carbone organique particulaire (Stramski et al 1999 ; Loisel et al 2002), la matière particulaire en suspension, la distribution de taille des particules (Loisel *et al.* 2006), la turbidité (Nechad *et al.* 2009 ; Stumpf *et al.* 1999 ; Woodruff *et al.* 1999), ou encore la dominance de certains groupes phytoplanctoniques (Alvain *et al.* 2008).

Toutefois, la fréquence d'échantillonnage typique des satellites défilants en orbite basse (voir encadré n°5) et dédiés à la couleur de l'océan ne permet d'obtenir qu'une seule observation à un endroit donné tous les deux ou trois jours, aux environs du midi solaire. Cette fréquence est encore réduite pour les régions où la couverture nuageuse est fréquente. Cette configuration est typique pour des capteurs comme SeaWiFs (Sea-viewing Wide Field-of-view, Hooker *et al.* 1993), MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, Salomonson *et al.* 1987) ou MERIS (Medium Resolution Imaging Spectrometer, Rast *et al.* 1999).

Cette fréquence d'échantillonnage est une limitation sérieuse pour l'étude des processus à évolution rapide, telle que la variabilité diurne de nombreux processus biologiques (voir chapitre 2). Il est maintenant démontré que seuls les satellites en orbite géostationnaire (voir encadré n°5) peuvent fournir des observations de cette variabilité diurne.

Avec l'intérêt croissant pour des observations des constituants de l'eau à haute fréquence, des études préliminaires sur la variabilité diurne des propriétés optiques sont nécessaires. Dans le chapitre 5, j'ai montré que des cycles diurnes sont observés au site BOUSSOLE quelque soient les conditions physiques et trophiques. Cependant, on ne sait pas si le cycle

diurne de b_{bp} observé *in situ* se propage suffisamment vers les AOPs comme la réflectance (R). Il reste donc à montrer si cette variabilité diurne peut effectivement être dérivée d'observations de la couleur de l'eau réalisées à différentes moments de la journée.

Encadré n°5 Satellite en orbite géostationnaire vs. satellite en orbite polaire

Un satellite peut être placé sur différentes orbites. Chacune d'entre elles présente des caractéristiques particulières.

L'orbite géostationnaire est une orbite telle que le satellite a toujours la même position par rapport à un point situé sur Terre. Les orbites géostationnaires sont dans le plan équatorial. Cette orbite est située à une altitude de 35784 km, distance à laquelle la période de l'orbite (temps écoulé lors d'une orbite) est égale à la période de rotation de la Terre (24 heures). Ainsi, en tournant à la même vitesse et dans le même sens que la Terre, et toujours au niveau de l'équateur, le satellite est toujours au dessus d'un même site. Il est stationnaire, par rapport à la Terre.

L'orbite polaire se caractérise par sa spécificité à survoler les pôles terrestres à chaque révolution avec une inclinaison caractéristique de 90° (l'angle entre le plan équatorial et le plan d'orbite du satellite). Son altitude est d'environ 700 km. La plupart des satellites couleur de l'océan (e.g. MODIS, MERIS) sont placés sur cette orbite. Contrairement aux satellites en orbite géostationnaire, les satellites en orbite polaire permettent d'obtenir une vue globale de la Terre. Les passages de ces satellites se font au-dessus de l'équateur à chacune des latitudes à la même heure solaire chaque jour. Ils ne fournissent pas d'images continues d'un endroit déterminé.

Objectifs de l'étude

Ce chapitre a pour objectif d'utiliser les données BOUSSOLE pour étudier la propagation de la variabilité diurne de b_{bp} vers les AOPs. Le premier objectif sera donc de caractériser les variations diurnes de R et du coefficient d'atténuation diffuse K_d (K_d étant un des paramètres d'entrée nécessaires pour les inversions). Le deuxième objectif sera d'étudier le transfert de la variabilité de b_{bp} vers R et K_d à l'aide de calculs de transfert radiatif. Le troisième objectif sera de tenter de reproduire le cycle diurne de b_{bp} à partir de R et K_d par des techniques d'inversion.

6.2 Méthodes

Les informations essentielles concernant les caractéristiques du site BOUSSOLE, l'instrumentation, les méthodes de mesures et le traitement des données sont décrites dans les chapitres 3, 4 et 5.

6.3 Résultats

6.3.1 Changements journaliers de R et K_d

Les variations journalières de R et K_d à 560 nm et 443 nm sont montrés pour 4 journées sélectionnées selon les conditions d'éclairement (ciel clair), ayant des valeurs de [Chl a] représentatives de différentes conditions trophiques (0.1, 0.2, 0.8 et 2.5 $mg.m^{-3}$), et pour des angles solaires zénithaux, θ_s, de 25° à 70° (Fig. 6-1 et 6-2).

Des variations de R et K_d sont observées quelque soit le jour considéré. R (560 nm et 443 nm) diminue depuis le lever de jour jusqu'à atteindre une valeur minimale autour du midi solaire puis augmente jusqu'au coucher du soleil. Les changements journaliers de R évoluent en parallèle avec les variations journalières de θ_s (Fig. 6-1). Comme pour les variations de R (Fig. 6-1), les variations de K_d (560 nm et 443 nm) évoluent en parallèle avec les changements journaliers de θ_s (Fig. 6-2).

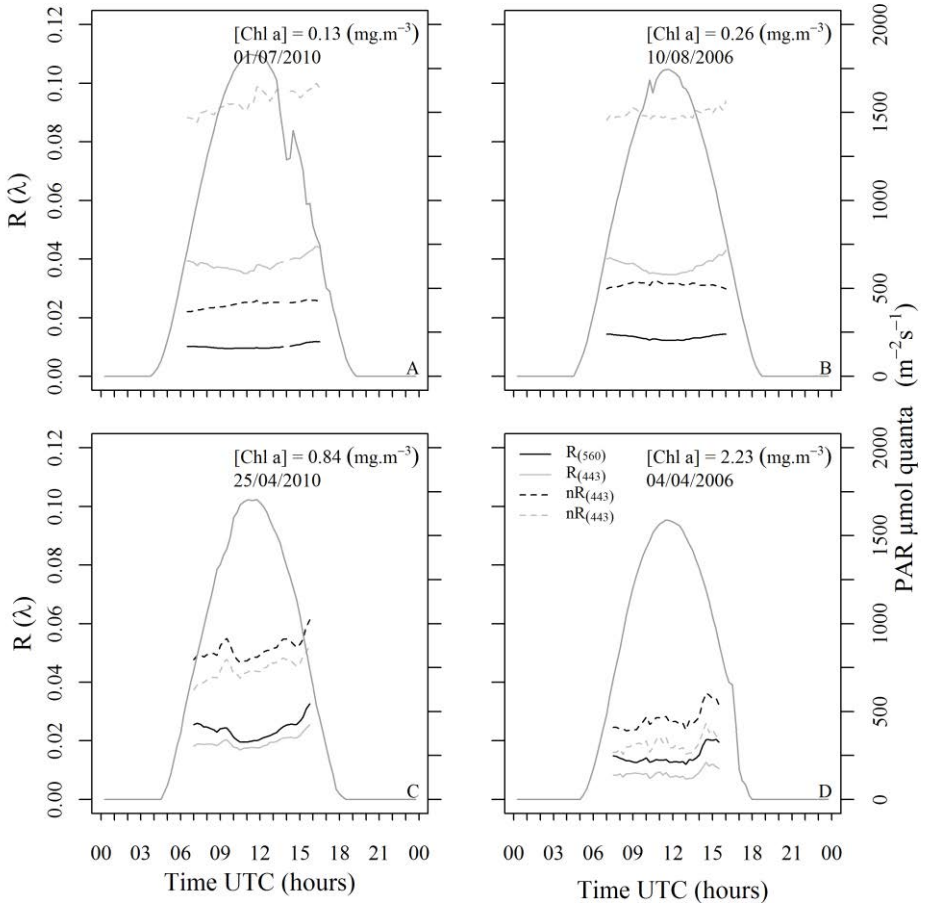


Figure 6-1 : Variations journalières de R (ligne continue) et nR (ligne tiretée) à 443 nm (en gris) et 560 nm (en noir) pour 4 cas distincts comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.

Ensuite, afin de s'affranchir des conditions d'éclairement (position du soleil au cours de la journée), R et K_d ont été normalisés par les facteurs *f'* et μ_d qui dépendent principalement de θs, la longueur d'onde et de la [Chl a] (Morel et Gentili, 2004) (Eqs 6.1 et 6.2).

$$nR = R / f' \quad (6.1)$$

$$nK_d = K_d * \mu_d \quad (6.2)$$

Ils sont notés $nR(\lambda)$ et $nK_d(\lambda)$. Cette normalisation est approximative mais me permet de pouvoir étudier la contribution des IOPs (coefficient de rétrodiffusion et d'absorption, b_b et a respectivement) dans le signal mesuré.

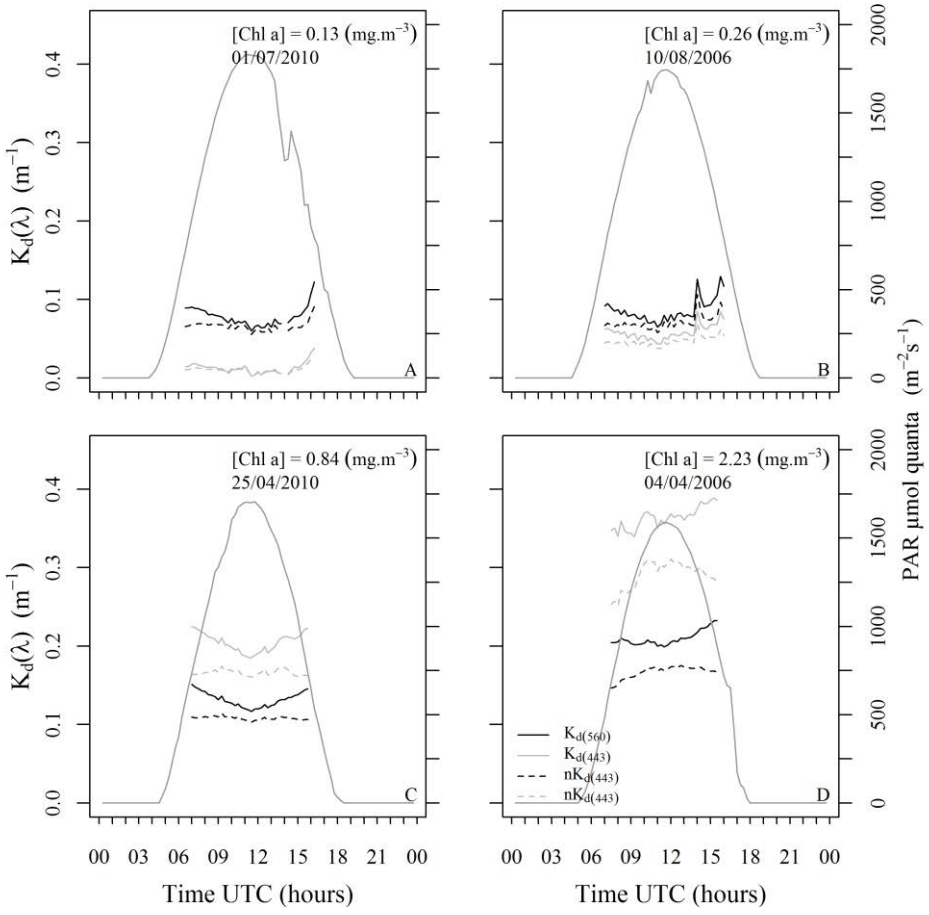


Figure 6-2 : Variations journalières de K_d (ligne continue) et nK_d (ligne tiretée) à 443 nm (en gris) et 560 nm (en noir) pour 4 cas distincts comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.

Les variations de nR (560 nm et 443 nm), représentées dans la figure 6.1, sont caractérisées par une augmentation depuis le lever du jour jusqu'au coucher du soleil. Le phénomène se produit à chacune des journées avec une amplitude relative qui varie entre 10% et 25% (cf. Tableau 6-1).

Par contre les variations de nK_d (560 nm et 443 nm), représentées dans la figure 6-2, sont caractérisées par une légère variation depuis le lever du jour jusqu'au coucher du soleil lorsque la [Chl a] est inférieure à 1 $mg.m^{-3}$ avec une amplitude relative qui varie entre 0.5 et 10% (cf. Tableau 6-1) alors que lorsque la [Chl a] est élevée (i.e. [Chl a] ~ 2.5 $mg.m^{-3}$), les variations de nK_d (560 nm et 443 nm) sont caractérisées par une augmentation du lever du jour au midi solaire (i.e. 13% à 560 nm et 19% à 443 nm, cf. Tableau 6-1) puis d'une légère diminution du midi solaire au coucher du soleil (i.e. 4% à 560 nm et 9% à 443 nm). Les variations de nK_d sont, en général, plus marquées dans le bleu que dans le vert (cf. Tableau 6-1).

Tableau 6-1: $\widetilde{\Delta}nR$ et $\widetilde{\Delta}nK_d$ pour les 4 journées considérées comme cela est représenté dans les figures 6-1 et 6-2 à 560 nm et 443 nm.

	$\widetilde{\Delta}nR_{(560)}$	$\widetilde{\Delta}nR_{(443)}$	$\widetilde{\Delta}nK_{d(560)}$	$\widetilde{\Delta}nK_{d(443)}$
01/07/2010	~ 13%	~ 10%	~ 3%	~ 9%
10/08/2006	~ 7%	~ 5%	~ 4%	~ 6%
25/04/2010	~ 22%	~ 29%	~ -2%	~ -0.4%
04/04/2006	~ 24%	~ 22%	~ 13%	~ 19%

6.3.2 Simulations *hydrolight*

Ensuite des calculs de transfert radiatif alimentés par la variabilité diurne des IOPs observée *in situ* ont été effectués afin de comparer les AOPs *in situ* avec les AOPs modélisées. Dans cette étude, nous avons fait des calculs de transfert radiatifs à l'aide d'un modèle numérique de transfert radiatif *hydrolight* (Mobley, 1994) (voir encadré n° 6).

Pour résoudre l'équation du transfert radiatif, *hydrolight* nécessite des données en entrée (cf. Tableau 6-2). Les paramètres d'entrées ainsi que certaines hypothèses inévitables sont résumées ci-dessous.

(1) Les IOPs spectrales de l'eau de mer pure, à savoir les coefficients d'absorption, $a_w(\lambda)$, et de diffusion, $b_w(\lambda)$ ainsi que la fonction de phase moléculaire sont connus (Pope and Fry, 1997 ; Morel, 1974) et utilisés en tant que tels. (2) Le coefficient d'atténuation particulaire, $c_p(660)$ mesuré *in situ* est utilisé. Il est considéré que $c_p(660)$ est égal au coefficient de diffusion particulaire, $b_p(660)$. La dépendance spectrale de ce coefficient (Eq. 14, Morel et Maritorena, 2001) est exprimée en fonction d'une loi puissance, λ^{γ}, o^l'exposant varie entre -1 et 0 (lorsque la [Chl a] augmente de ~0.02 à ~2 $mg.m^{-3}$). La fonction de phase de la matière particulaire, $\tilde{\beta}_p$, varie en fonction des valeurs de $\widetilde{b_{bp}}$ (Morel et al. 2002). Une paramétrisation de $\tilde{\beta}_p$ en fonction de $\widetilde{b_{bp}}$ a été développé ici, v est capable de changer progressivement avec les valeurs de $\widetilde{b_{bp}}$. (3) Le coefficient d'absorption qui résulte de la présence de la matière particulaire et dissoute n'est pas connu. Une valeur constante de [Chl a] a été utilisé pour paramétriser le coefficient particulaire, a_p, et de la matière organique dissoute colorée, a_{CDOM} (Gordon et Morel, 1983 ; Morel et Maritorena, 2001). (4) les conditions d'éclairements sont essentiellement déterminées par θ_s, l'épaisseur optique des aérosols, τa, l'état du ciel et de la mer. La détermination des conditions limites ont été basés sur l'hypothèse d'une profondeur de la colonne d'eau infinie, une vitesse de vent constante de $5 m.s^{-1}$, et le modèle semi-empirique de Gregg et Carder (1990) pour des conditions de ciel clair.

Les changement journaliers de R et K_d ont été modélisés selon une variation temporelle de $b_p(\lambda)_{(t)}$, $\tilde{\beta}_p)_{(t)}$ et $\theta_{s(t)}$ comme cela a été observé à partir des mesures *in situ*. Pour les autres paramètres, notamment $a(\lambda)$, une valeur constante a été utilisée. J'ai choisis de maintenir une valeur constante de $a(\lambda)$ car je ne disposais que d'une seule valeur de [Chl a] par jour.

Tableau 6-2: Paramètres d'entrée pour les simulations *hydrolight*.

Paramètres d'entrée *hydrolight*	
IOPs	$a_w(\lambda)$, $b_w(\lambda)$, $\tilde{\beta}_w(\lambda)$
	$b_p(\lambda)$, $a_p(\lambda)$, $\tilde{\beta}_p(\lambda)$
Conditions d'éclairement	θ_s ($30 < \theta_s < 70$) and τ_a
Ciel	Nuages = 0
État de la mer	Vitesse du vent = $5 m.s^{-1}$
Fond	infini

Encadré n°6 *Le modèle de transfert radiatif hydrolight*

Hydrolight est un modèle numérique de transfert radiatif qui calcule la distribution de la luminance à chaque niveau dans la colonne d'eau, que ce soit pour les eaux du Cas 1 ou du Cas 2. Le modèle résout l'équation de transfert radiatif en utilisant la méthode « invariant imbedding » (Mobley, 1994).

Les entrées du modèle consistent en une information sur les propriétés optiques inhérentes (i.e. l'absorption et la diffusion) de l'eau et du fond, les conditions d'éclairements, la géométrie d'observation (angles d'observation et d'éclairement) et les conditions environnementales (i.e. la vitesse du vent, ciel). Les propriétés optiques inhérentes peuvent varier en fonction de la longueur d'onde et de la profondeur.

Hydrolight propose plusieurs mode d'utilisation. Les propriétés optiques inhérentes peuvent être données directement comme entrée, mais il est aussi possible de saisir la concentration des différents constituants optiquement significatifs (e.g. la [Chl a]) et choisir un des modèle bio-optique proposés (e.g. Morel et Maritorena, 2001) pour en déduire les propriétés optiques inhérentes.

Concernant la fonction de phase, plusieurs modèles sont proposés, par exemple (1) le modèle pour les eaux du Cas 1 proposé par Morel et al. 2002 qui combinent les fonctions de phase des particules de petite taille et celles des particules de grande taille ; (2) le modèle de Petzold (Petzold, 1972) dans lequel le rapport b_{bp}/b_p est fixé à une valeur de 0.0183 ; (3) le modèle analytique qui permet d'obtenir une fonction de phase Fournier-Forand à partir du rapport b_{bp}/b_p (Fournier et Forand, 1994 ; Mobley *et al.* 2002).

Les sorties du modèle sont la luminance et les produits dérivés de celle-ci telles que la réflectance et le coefficient d'atténuation diffuse.

Hydrolight est aussi capable de simuler la bioluminescence et les effets de la diffusion inélastique, i.e. la diffusion Raman et la fluorescence de la chlorophylle a et de la matière organique dissoute colorée.

Les simulations ont été effectuées pour étudier les variations de R et K_d en raison des variations des IOPs *in situ* et de θ_s pouvant varier de 25° à 70° à 560 nm et 443 nm. J'ai donc combiné les mesures *in situ* des IOPs et la modélisation pour réaliser une expérience de « optical closure ». J'ai effectué cette expérience afin d'étudier la cohérence des mesures IOPs et AOPs, à savoir si la variabilité diurne observée à partir des mesures *in situ* des AOPs est cohérente avec la variabilité diurne des IOPs observée *in situ*.

Les résultats sont représentés dans la figure 6-3. Les résultats de tels calculs sont discutés en gardant à l'esprit les limitations de la stratégie utilisée ici. Les variations journalières des AOPs obtenues par le modèle sont semblables à celles qui apparaissent dans les mesures *in situ*, en particulier la décroissance observée entre le lever du jour et le midi solaire, et la croissance du midi solaire au coucher du soleil.

Toutefois les variations journalières peuvent être légèrement plus fortes dans les données issues du modèle. Dans certains cas, on peut observer des écarts entre les mesures *in situ* et les résultats du modèle dans le vert et dans le bleu. Les écarts observés peuvent être liés aux limites de la stratégie utilisée ici. Par exemple, les écarts observés entre les mesures *in situ* et celles issus du modèles à 443 nm pourrait être lié à une différence d'absorption du CDOM. En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre 4, le site BOUSSOLE est caractérisé par une présence anormalement élevée de CDOM. Cette dominance affecte donc R et K_d dans le bleu, c'est la raison pour laquelle le modèle bio-optique utilisée ici (Morel et Maritorena, 2001) pourrait être à l'origine des écarts observés.

Néanmoins, les AOPs modélisées en fonction des IOPs mesurées *in situ* sont comparables aux mesures AOPs *in situ* (à 560 nm, $R^2 \sim 0.82$; à 443 nm, $R^2 \sim 0.69$). Ainsi, l'ensemble de ces observations montrent que les mesures des IOPs et AOPs effectuées au site BOUSSOLE sont cohérentes.

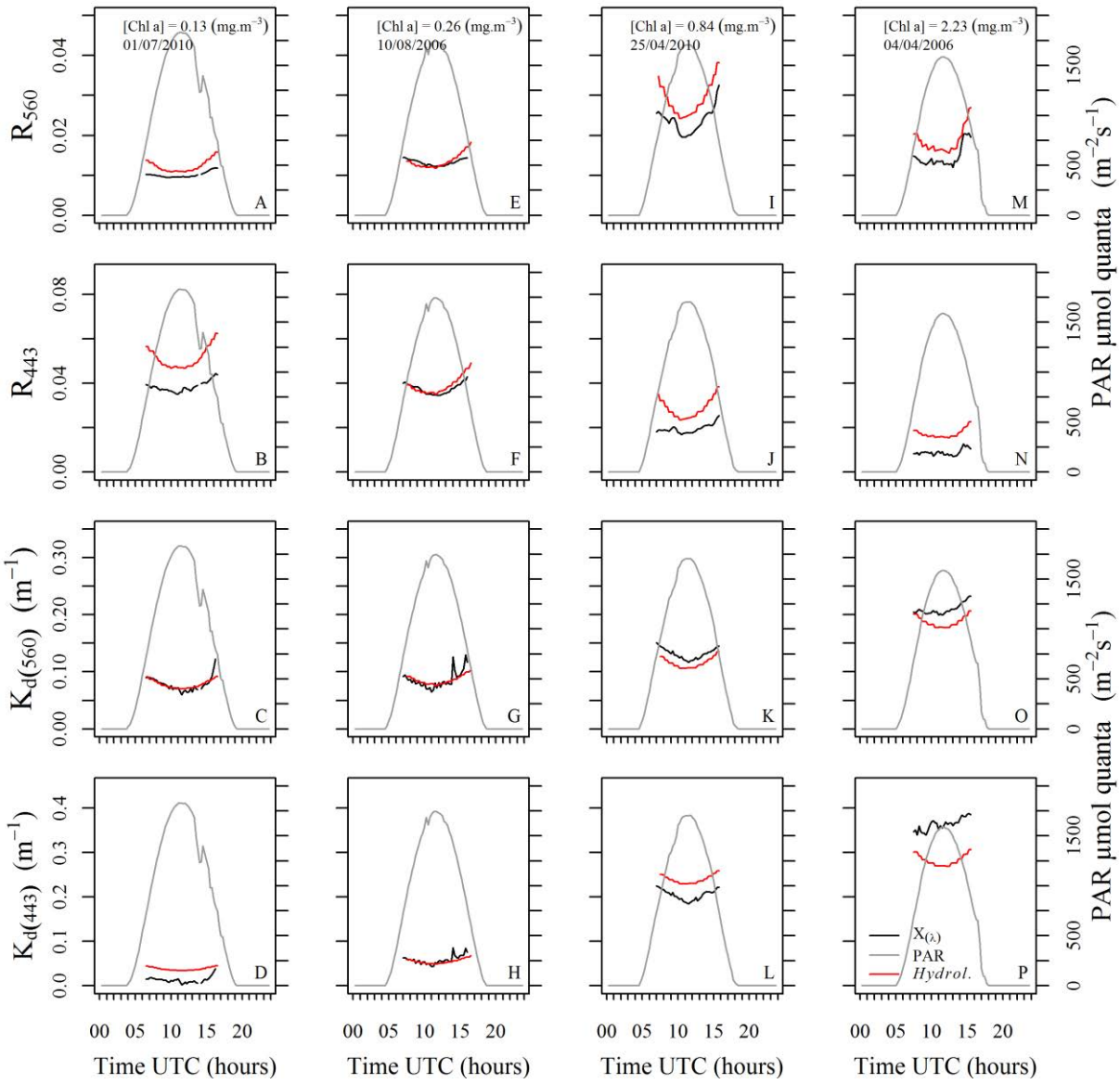


Figure 6-3 : Variations journalières de K_d et R à 560 nm et 443 nm mesurés *in situ* et modélisés via *hydrolight* durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau. La courbe grise représente le PAR.

6.3.3 Inversion de R et K_d

Afin d'étudier la possibilité de pouvoir dériver le cycle diurne de b_{bp} depuis l'espace, un simple algorithme d'inversion (Gordon *et al.* 1975; Gordon, 1989; Morel et Gentili, 2004 ; Morel *et al*. 2006) (voir encadré n° 7) a été utilisé. Les inversions ont été effectuées dans le vert (Fig. 6-4) et dans le bleu (Fig. 6-5).

Encadré n°7 La méthode d'inversion (Morel et Gentili, 2004, Morel et al. 2006)

La méthode d'inversion (Morel et Gentili, 2004, Morel *et al*. 2006) est une simple inversion basée sur les propriétés optiques apparentes : la réflectance, R et le coefficient d'atténuation diffuse K_d. Ces propriétés peuvent être reliées aux coefficients d'absorption et de rétrodiffusion, a et b_b, respectivement selon :

$$K_d(\lambda) = 1.0395[\mu_d(\lambda)]^{-1}.[a(\lambda) + b_b(\lambda)], \quad \text{(i)}$$

$$R(\lambda) = f'[b_b(\lambda)] / [a(\lambda) + b_b(\lambda)] \quad \text{(ii)}$$

où μ_d est le cosinus moyen de l'éclairement descendant et f' est un facteur sans dimension qui dépend des conditions d'éclairements et des propriétés de l'eau. Ces équations (Eqs. i et ii) ont été obtenues à partir des simulations numériques de transfert radiatif dans l'eau (Gordon *et al*. 1975 ; Gordon, 1989 ; Morel et Gentili, 2004).
En combinant les équations i et ii et en introduisant la dépendance de f' et de μ_d sur l'angle zénithal, θ_s et de la chlorophylle, [Chl a], on obtient :

$$b_b(\lambda) = 0.962\ \mu_d(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])\ K_d(\lambda)\ (R(\lambda) / f'(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])) \quad \text{(iii)}$$

et

$$a(\lambda) = 0.962\ \mu_d(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])\ K_d(\lambda)\ (1-R(\lambda) / f'(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])) \quad \text{(iiii)}$$

Les paramètres μ_d et f' dépendent de la position du soleil (θ_s) et des propriétés optiques qui varient en fonction de la [Chl a] et de la longueur d'onde. Les quantités μ_d et f' ont été étudiés théoriquement pour des conditions de ciel clair (Morel *et al.* 2002), et des « lookup tables » ont été produites à l'aide d'un modèle numérique de transfert radiatif prenant en compte la diffusion Raman avec en entrée la [Chl a], la longueur d'onde et θ_s.
Ainsi, cette méthode d'inversion intègre implicitement les relations bio-optiques qui relient la [Chl a] aux propriétés optiques inhérentes puisqu'elles sont utilisées pour les calculs de transfert radiatif ayant servis à générer les « lookup tables » de μ_d et f'.

La comparaison entre les changements journaliers de b_{bp} à 560 nm et 443 nm observés *in situ* et ceux déduits de l'inversion de R et K_d montrent qu'il est possible de reproduire, en général, la forme et l'augmentation journalière de b_{bp} (Fig. 6-4 et 6-5).

Néanmoins, les valeurs de b_{bp} à 560 nm et 443 nm déterminées à partir de R et K_d sont différentes des valeurs observées *in situ* (Fig. 6-4 et 6-5). Une comparaison entre les valeurs de b_{bp} *in situ* et de b_{bp} estimé à partir de l'inversion de R et K_d est montrée sur la figure 6-6. Les résultats montrent qu'il est encore difficile d'obtenir des estimations précises de b_{bp}.
En général, les meilleurs résultats sont obtenus à 560 nm ($R^2 = 0.62$). Il semble que ce soit très difficile d'obtenir une estimation précise de b_{bp} à 443 nm ($R^2 = 0.36$).

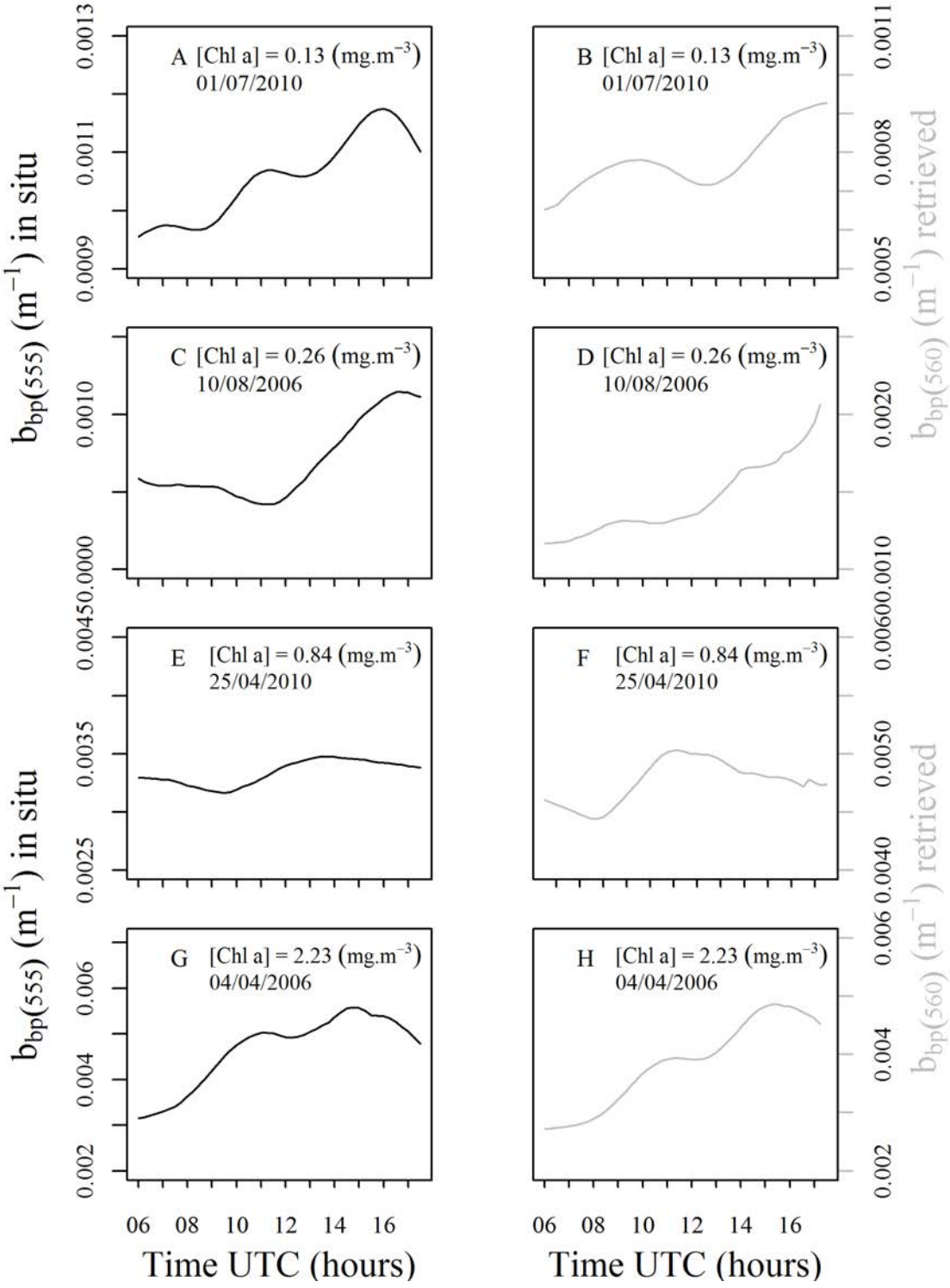


Figure 6-4 : Variations journalières de $b_{bp}(560)$ *in situ* (courbe noire) et déduites par inversion (courbe grise) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.

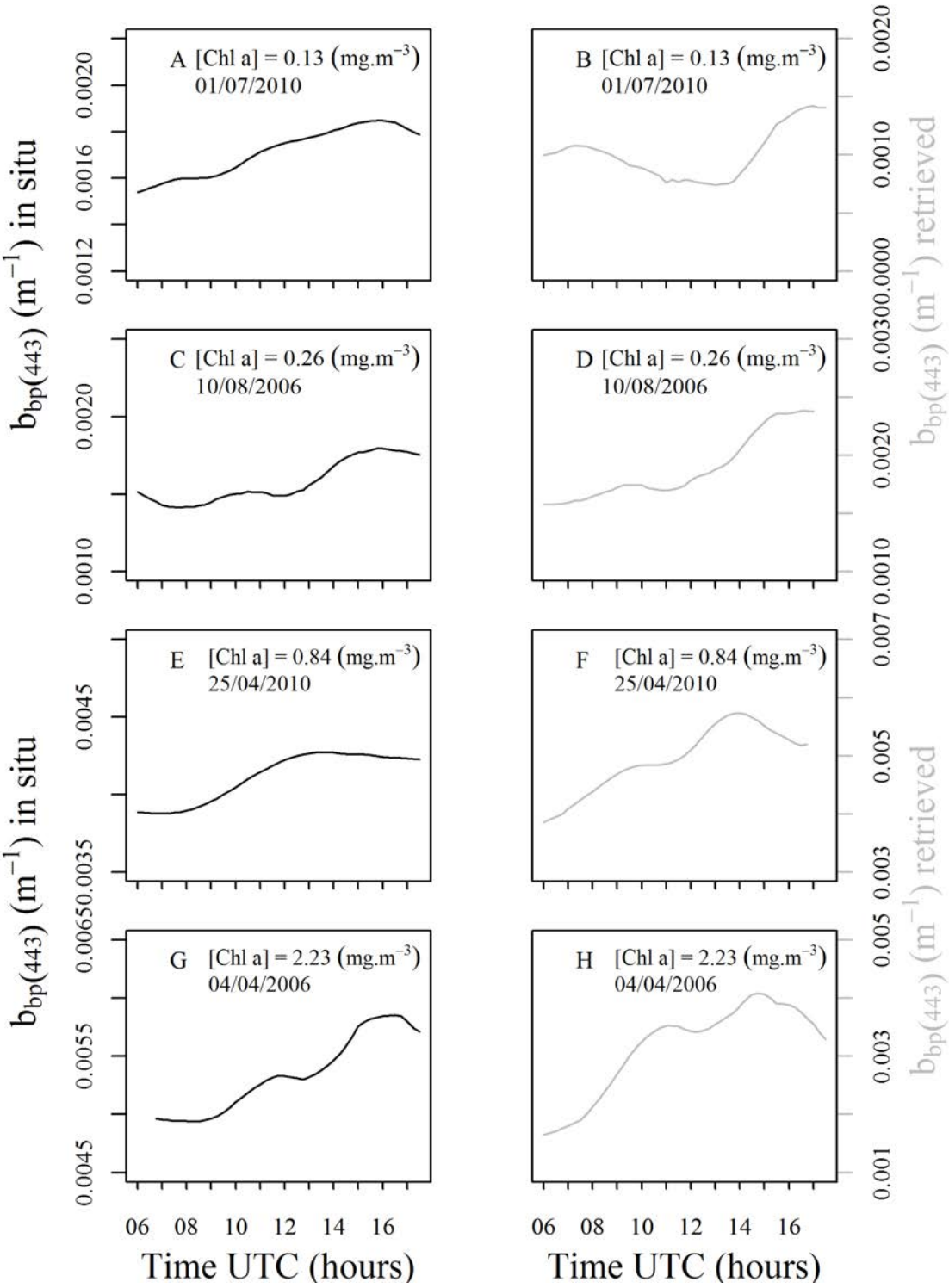


Figure 6-5 : Variations journalières de $b_{bp}(443)$ *in situ* (courbe noire) et déduites par inversion (courbe grise) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.

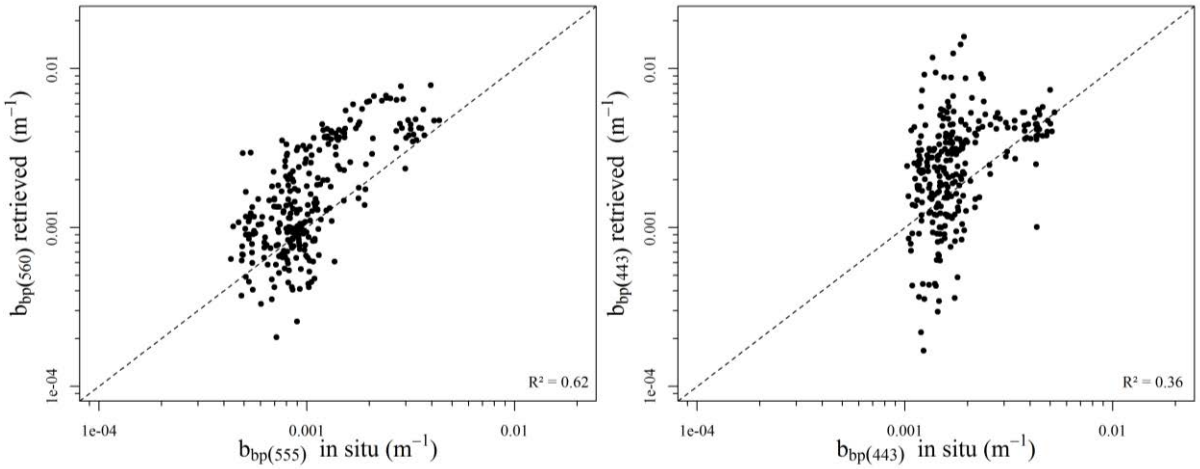


Figure 6-6 : b_{bp} *in situ* en fonction de b_{bp} déduit de l'inversion à 560 nm (A) et 443 nm (B).

Dans le cadre de cette étude, ce qui nous intéresse c'est l'amplitude relative de b_{bp} afin d'en déduire une information sur la production communautaire nette. J'ai donc calculé l'amplitude relative de b_{bp}, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, à 560 nm et 443 nm à partir des mesures *in situ* et des valeurs de b_{bp} déduites de R et K_d par inversion. Les résultats représentés dans la figure 6-7 montrent que l'on arrive à reproduire l'amplitude relative de b_{bp} de façon satisfaisante à 560 nm (Fig. 6-7 A, C, E et G) alors qu'à 443 nm la situation est moins favorable (Fig. 6-7 B, D, F et H).
En effet, l'amplitude de relative de b_{bp} est plus élevée d'un facteur 2 ± 0.9 à 560 nm et d'un facteur de 2.9 ± 0.8 à 443 nm.

Une comparaison entre $\tilde{\Delta}b_{bp}$ calculé à partir des mesures *in situ* et déduites (inversion) à 560 nm et 443 nm est montrée su la figure 6.8. Les résultats confirment qu'il est beaucoup plus difficile d'obtenir une estimation précise de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ à 443 nm ($R^2 = 0.31$) plutôt qu'à 560 nm ($R^2 = 0.76$). Néanmoins, il est montré que de meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'on veut dériver $\tilde{\Delta}b_{bp}$ plutôt que b_{bp} (Fig. 6-7 et 6-8).

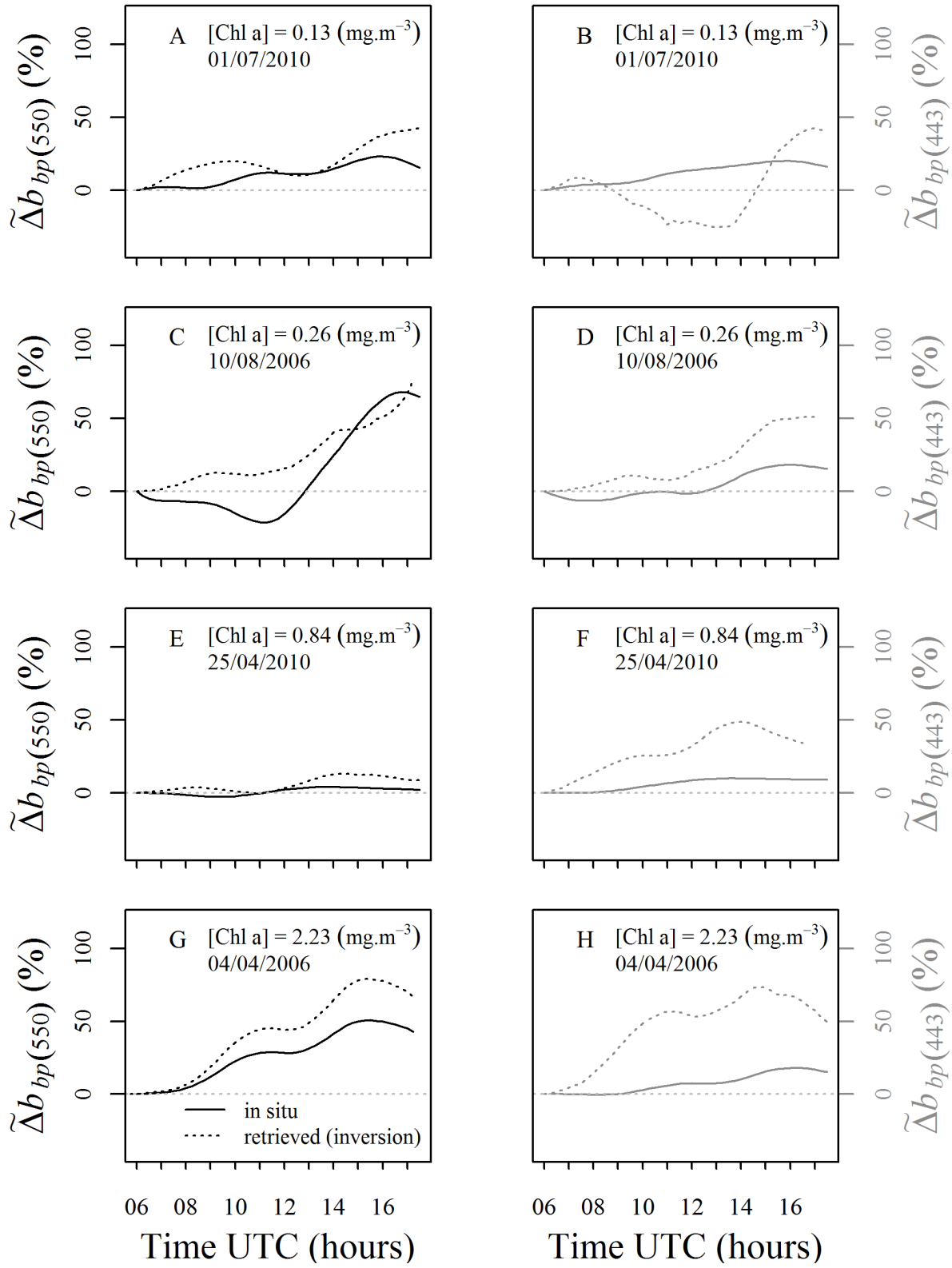


Figure 6-7 : Variations journalières de $\tilde{\Delta}b_{bp}(560)$ (en noir) et de $\tilde{\Delta}b_{bp}(443)$ (en gris) *in situ* (ligne continue) et déduites par inversion (ligne tiretée) durant les 4 journées comme cela est indiqué en haut de chaque panneau.

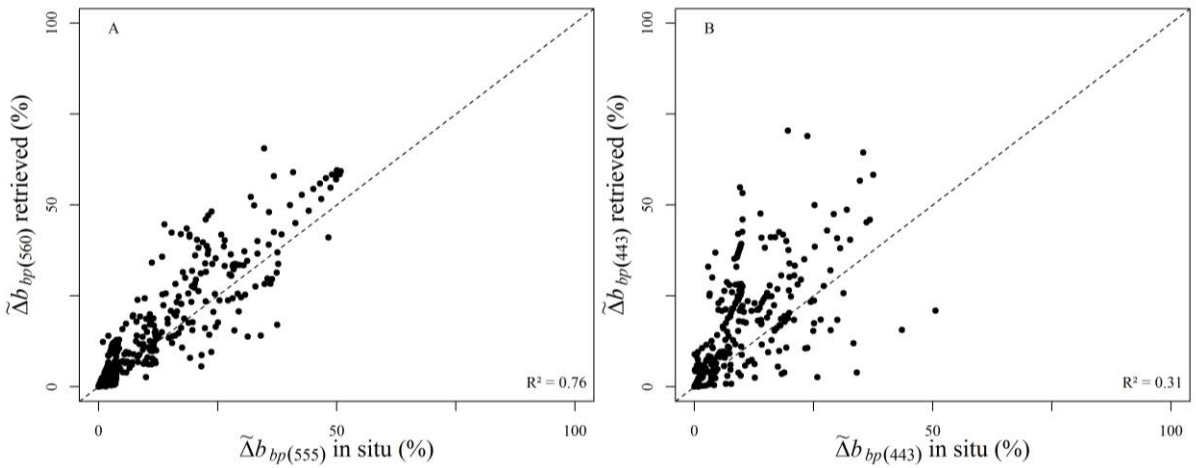


Figure 6-8 : $\widetilde{\Delta}b_{bp}$ estimé à partir de l'inversion de R et K_d en fonction de $\widetilde{\Delta}b_{bp}$ *in situ* à 560 nm (A) et 443 (nm) (B).

6.4 Discussion

Dans les eaux océaniques, b_b est environ 100 fois plus petit que a de sorte que l'impact de b_b sur nK_d peut être négligé. Les variations journalières de nK_d observées résultent principalement d'une variation de a. Par contre les variations de nR sont proportionnelles à b_b et inversement proportionnelles à a. Même si b_b est beaucoup plus petit que a, b_b a une forte influence sur nR car il est directement proportionnel à celui-ci. L'augmentation journalière observée de nR a donc été attribuée à une augmentation de b_b.

L'algorithme d'inversion n'a pas pu être utilisé avec toutes les entrées désirées, à savoir R, K_d, θ_s et la [Chl a]. La réflectance, R, et le coefficient d'atténuation diffuse, K_d, sont mesurés à haute fréquence et θ_s peut être calculé pour toute heure de la journée. Par contre, une valeur journalière unique de [Chl a] a été utilisée. Des mesures à haute fréquence de la [Chl a] sont rarement effectuées en mer, et les variations diurnes de la [Chl a] sont donc très peu documentées. On ne peut totalement les exclure, cependant, et les avoir ignorées a pu entrainer des erreurs dans les estimations de b_{bp}.

En outre, la méthode d'inversion utilisée intègre implicitement les relations bio-optiques moyennes entre la [Chl a] et les IOPs, puisque ces relations sont utilisées pour déterminer les IOPs qui sont fournies aux calculs de transfert radiatif ayant servi à générer les « lookup

tables » de μ_d et f'. Ces « lookup tables » sont en effet indexées sur la [Chl a]. La variabilité diurne des IOPs documentée au chapitre 5 combinée à une variabilité diurne (inconnue ici) de la [Chl a] fait que les relations bio-optiques moyennes ne peuvent être valides dans toutes les conditions explorées ici. Il ne s'agit pas d'une limitation spécifique à la méthode utilisée, mais plutôt inhérente à la plupart des méthodes d'inversion actuellement utilisées. Ceci pose un réel défi pour l'inversion des mesures de radiométrie dans un contexte d'étude des variabilités diurnes.

6.5 Conclusion

Est-il possible de reproduire la variation journalière de $b_{bp}(\lambda)$ à partir des AOPs ?
Il est encore difficile de pouvoir répondre à cette question. La série temporelle BOUSSOLE comprend en majorité des données en conditions oligotrophes. Je ne peux pas, par conséquent, exclure totalement la possibilité de déduire la variation journalière de b_{bp} à partir des changements journaliers de R et K_d sur la base de cette seule étude. Des études spécifiques dans des zones où les valeurs de b_{bp} sont plus élevées sont nécessaires. Chaque fois que possible, ces études devront inclure des mesures de quantités qui sont nécessaires pour appliquer l'algorithme avec les entrées désirées, telle que la [Chl a].

6.6 Deriving diel changes of the backscattering coefficient from in situ apparent optical properties: a case study in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). En préparation pour soumission à "Apllied Optics".

Le texte de l'article se trouve à la suite de ce chapitre.

Deriving diel changes of the backscattering coefficient from *in situ* apparent optical properties: a case study in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE site).

Malika Kheireddine[1,2], David Antoine[1,2,3], Vincenzo Vellucci[1,2] and Bernard Gentili[1,2]

[1]Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), UMR 7093, *Laboratoire d'Océanographie de Villefranche (LOV)*, Observatoire océanologique, F-06230, *Villefranche-sur-Mer, France*

[2]Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), UMR 7093, LOV, Observatoire océanologique, F-06230, *Villefranche-sur-Mer, France*

[3]*Now at : Department of Imaging and Applied Physics, Remote Sensing and Satellite Research Group, Curtin University, Perth, WA 6845, Australia*

En préparation pour soumission à « Applied Optics ».

Acknowledgments

The authors are grateful to the BOUSSOLE technical staff for their work in performing laboratory analyses, buoy deployments and monthly cruises, and to the captains and crews of R/V Téthys-II, Antea and Europe. This study is a contribution to the Bio-optics and Carbon Experiment (BIOCAREX) project, which is funded by the Agence Nationale de la Recherche (ANR, Paris), and to the BOUSSOLE project. Multiple organizations support BOUSSOLE and provide technical and logistic support: the European Space Agency (ESA), CNES, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the National Aeronautics and Space Administration of the USA (NASA), the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU), the Université Pierre et Marie Curie (UPMC), and the Observatoire Océanologique de Villefranche sur Mer (OOV). M. K. benefited from a grant provided by the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and the region Provence Alpes Côte d'Azur (PACA).

Abstract (to complete)

Ocean color sensors placed on low-Earth-orbits enable quasi-daily measurements of ocean water properties. However the typical "every other day" sampling of these satellites (under cloud-free conditions) is a serious limitation when aiming at rapidly changing oceanic phenomena, such as biogeochemical processes occurring at hourly scale (e.g., phytoplankton photosynthesis). One way to surmount such limitations is to leverage geo-stationary orbits to increase revisit over dynamical oceanic environments. A better knowledge of the diurnal variability of optical properties is however necessary for interpreting such observations. In this study, we derive diurnal changes of the particulate backscattering coefficient (b_{bp}) from inversion of *in situ* apparent optical properties: the irradiance reflectance (R) and the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance (K_d), as measured at high frequency in the Mediterranean Sea. We show within-day variability in R and K_d, with a minimum near noon coinciding with peak solar irradiance, and maxima in the morning and evening, essentially driven by changes in the solar zenith angle. When this first-order effect is eliminated, the daily changes obtained for R are consistent with those of b_{bp} observed *in situ*. We can reproduce the relative daily increase generally observed for b_{bp}. However, large uncertainties in the b_{bp} values obtained through inversion of AOPs often prevent an accurate derivation of absolute b_{bp} values and of the details of their diurnal cycle at the dominantly oligotrophic BOUSSOLE site. The performance of current AOP inversions is clearly insufficient for those methods being used at high frequency.

1. Introduction

A diel cycle of the particulate backscattering coefficient (b_{bp}), an inherent optical property of seawater, which may serve as a proxy of particulate organic carbon (POC) (Stramski *et al.* 1999; Balch *et al.* 2001), has been observed in the Mediterranean Sea (Loisel *et al*. 2011; Kheireddine and Antoine, submitted). The diurnal cycle of solar irradiance has been observed to impose a diel cycle on phytoplankton growth and photosynthetic parameters (Sournia, 1974; Prézelin, 1992; Bruyant *et al.* 2005). Large diel variations in phytoplankton optical properties related to changes in concentration, size, and refractive index of cells have been observed in laboratory studies of various phytoplankton cultures (Stramski and Reynolds, 1993; Stramski *et al*. 1995; Durand and Olson, 1998; Durand *et al.* 2002). Using Mie theory, Kheireddine and Antoine (submitted) have shown too that diel variations of b_{bp} are related to changes in concentration, size and refractive index of phytoplankton cells.

Interpreting this variability remains difficult, however, because it depends on numerous parameters, such as phytoplankton concentration, composition and physiological status, but also concentrations of detritus and small heterotrophs. Full knowledge of the diel variability of each component is usually inaccessible. Therefore, the causes of these diurnal variations remain poorly understood.

The temporal variability of oceanic optical and bio-optical properties is fundamental to many physical, biological, and chemical processes in the sea (Dickey and Falkowski, 2002). Observations of the backscattering coefficient of the ocean are important for studying primary productivity and biogeochemical cycling. The exchange of carbon dioxide (CO_2) between the atmosphere and ocean is a critical component of the global carbon cycle and climate system (Sabine *et al*. 2004; Gruber *et al*. 2009). One of the mechanisms involved in the transfer of carbon to the deep ocean, the biological pump, results from the production of POC in

illuminated surface waters through biological uptake of CO_2 and partial export of this material to greater depths. Observations of POC at ecologically relevant spatial and temporal scales are in important requirement to advance understanding of the structure and the functioning of the marine biosphere, and to determine possible responses to changing levels of atmospheric CO_2.

An important example of ecologically relevant processes occurring at short time scales is the diel cycle of the phytoplankton cells.

Nowadays, ocean colour remote sensing provides information about the spatial and temporal distributions of POC in the global oceans. Almost all of the ocean colour missions, nevertheless, have been placed in sun-synchronous, low earth-orbits. Their orbital configurations permit only for daily observations. With the growing interest for quantifying carbon fluxes from space, only geostationary satellites will be increasingly used to acquire hourly images at various locations (IOCCG, 2012).

Current satellites such as the Korean Geostationary Ocean Color Imager (GOCI, Choi *et al*. 2012) and planned future geostationary sensors (e.g. NASA GEO-CAPE; CNES, OCAPI) offer the opportunity to obtain hourly measurement at a single location throughout the course of the daily photoperiod and, thus encompassing within-day variability associated with biologically mediated diel cycle.

The spectral reflectance of the ocean surface is roughly proportional to b_{bp} and inversely proportional to the absorption coefficient (Gordon et al., 1975; Morel and Prieur, 1977). Only those photons that are scattered at backward directions leave the ocean are detected by optical sensors that view the ocean from satellites. This is why b_{bp} is important to remote sensing of the ocean.

To determine the POC (derived from all planktonic organisms or detritus), using b_{bp} retrieved from satellite measurements requires an accurate inversion algorithm.

However, it is still unclear, however, whether or not (1) the diel variability of IOPs that is observed *in situ* transfers as a sizeable diel variability of apparent optical properties (AOPs), such as reflectance (R(λ)), measured *in situ* and, (2) whether a diel cycle of AOPs is still detectable from space.

Therefore we analyzed here high-frequency (every 15 min) values of $b_{bp}(\lambda)$ and AOPs (R(λ) and diffuse attenuation coefficient ($K_d(\lambda)$) performed at the BOUée pour l'acquiSition d'une Série Optique à Long termE site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE; Antoine et al 2006, 2008) with the main objective of retrieving b_{bp} from R(λ) and $K_d(\lambda)$, in order to see whether it's possible to retrieve a $b_{bp}(\lambda)$ diurnal variation.

2. Data and methods

Description of the BOUSSOLE site and related field operations --- Essential information about the site characteristics, the measurement platforms and the instrumentation is provided in Antoine et al. (2006, 2008a, b). Therefore, only information relevant to the present work are reminded here. The BOUSSOLE site is located in deep waters (2440m) of the Ligurian Sea, one of the sub-basins of the Western Mediterranean Sea (Fig.1). Clear sky is often observed in the Mediterranean Sea, with minimum (maximum) cloud coverage in the boreal summer (winter). On the basis of the International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP) data (Rossow and Schiffer, 1989), the annual average is as low as 50%, which ensures a high density of cloud-free satellite observations over the work area. The prevailing ocean currents are usually weak (< 20 $cm.s^{-1}$), because the selected position is in the central area of the cyclonic circulation that characterizes the Ligurian Sea (Millot, 1999).

An important seasonality exists in physical conditions, with deep mixed layers in winter (~ 400 m, sometimes down to the bottom), and a marked stratification during summer. This

seasonal dynamics drives the seasonal changes in phytoplankton concentration and composition. Oligotrophic conditions prevail during summer with [Chl a] below 0.1 $mg.m^{-3}$ (with minima ~0.05 $mg.m^{-3}$). Higher concentrations, up to about 3-5 $mg.m^{-3}$, occur during the spring bloom (February to March or April), and moderate concentrations (0.1 - 0.3 $mg.m^{-3}$) the rest of the year. There is, accordingly, a large range of optical properties at this site (Antoine et al. 2006). A buoy has been permanently deployed at the BOUSSOLE site since September 2003 and operates in a quasi-continuous mode, with data acquisition every 15 minutes night and day. This platform was specifically designed to measure radiometric quantities in the water column (nominally 4 and 9 m), and at +4.5m above the surface (Antoine *et al.* 2008b) from which apparent optical properties (AOPs) are derived. Inherent optical properties (IOPs) are collected at two depths too in the water column (4 and 9 m). Two sister buoys equipped with the same sets of instruments are used, with rotation performed about every 6 months.

The site is visited monthly for buoy servicing, during which 0–400 m casts are performed for acquisition of hydrological data (conductivity, temperature and density, CTD), complementary IOPs and AOPs, and water sampling for subsequent phytoplankton pigment analyses and particulate absorption measurements.

Backscattering coefficient --- The volume scattering function at 140°, $\beta(\lambda)$ (140), was initially measured at BOUSSOLE using HOBIlabs Hydroscat-2 backscattering meters installed at the lower measurement depth of the buoy (~9 m) and equipped with filters at 443 and 555 nm. Starting in October of 2007, HOBIlabs Hydroscat-4 backscattering meters were used, with bands at 443, 488, 555, and 620 nm. The instruments operate at 1 Hz, so that about 60 measurements are collected during each of the 1-min data collection sequence.

The median of these 60 measurements is used to derive a representative value for $\beta(\lambda)(140)$. Dark current measurements are performed on site with a neoprene cap covering the instrument windows. Their average for a given 6-month deployment are subtracted from the raw $\beta(\lambda)(140)$ measurements. The $\beta(\lambda)(140)$ values are also corrected for attenuation along the measurement path (the $\sigma(\lambda)$ correction of Maffione and Dana 1997) using the beam attenuation coefficient measured in parallel (see below) and the total absorption coefficient derived from inversion of the diffuse attenuation coefficient for downward irradiance ($K_d(\lambda)$) and the irradiance reflectance ($R(\lambda)$) (equations 12 and 13 in Morel et al. 2006). The $b_{bp}(\lambda)$ coefficient is derived from the corrected $\beta(\lambda)(140)$ as follows (Maffione and Dana 1997; Boss and Pegau 2001):

$$b_{bp}(\lambda) = 2\pi\chi_p \, (\beta(\lambda)\,(140) - \beta_w(\lambda)\,(140)), \quad (1)$$

Where $\chi_p = 1.13$ (D. R. Dana and R. A. Maffione unpublished) and where $\beta_w(\lambda)(140)$, the contribution of pure seawater scattering at 140°, is computed following Zhang et al. (2009) and Zhang and Hu (2009) using the temperature and salinity measured at the same depth with a Seabird SBE-37SI CTD sensor. All results shown in this paper use the b_{bp} value at 555 and 443 nm.

Beam attenuation coefficient --- The beam attenuation coefficient at 660 nm, $c(660)$, is measured at BOUSSOLE at 4 and 9 m with 25-cm-pathlength Wetlabs C-star transmissiometers (acceptance angle is 1.2°). The same instruments are deployed on the monthly casts, and their measurements are used to correct the buoy transmissometer data for possible calibration drifts or biofouling. The particulate beam attenuation coefficient ($c_p(\lambda)$) is computed as $c - c_w$, with $c_w(660) = 0.364\ m^{-1}$ (Bishop 1986). This assumes that absorption, by colored dissolved organic matter (CDOM) in particular, is negligible at 660 nm (Bricaud *et al.* 1981).

157 *Backscattering ratio* --- The backscattering ratio, $\widetilde{b_{bp}}(\lambda)$, is derived from b_{bp} and c_p as
158 follows:

159 $$\widetilde{b_{bp}}\ (\lambda) = \frac{b_{bp}\ (\lambda)}{c_p\ (660)}, \quad (2)$$

160 which assumes that $c_p(660)$ is equal to the particle scattering coefficient at 660 nm, $b_p(660)$
161 (negligible absorption), and that b_p is spectrally flat [i.e., $b_p\ (\lambda) = b_p\ (660\ \text{nm})$ whatever λ,
162 which has been verified using AC-9 data (Antoine, pers. comm.)].

163 *Phytoplankton pigments* --- Sampling is performed during the BOUSSOLE cruises
164 between the surface and a depth of 200 m. Seawater samples are collected from Niskin bottles
165 and filtered through 25 mm Whatman GF/F (0.7 µm porosity) and then stored in liquid
166 nitrogen until algae pigment contents are measured in the laboratory using High Performance
167 Liquid Chromatography (HPLC), following Ras et al. (2008). The total chlorophyll *a*
168 concentration ([TChl*a*]) is computed as the sum of the concentrations of Chl *a*, chlorophyllide
169 *a* and divinyl Chl *a*. The data obtained from samples at 5 m and 10 m are used here.

170 In order to interpret IOPs and AOPs changes at the daily scale, a continuous record of
171 average daily chlorophyll concentration [Chl a] is used here. This cycle is generated by
172 combining the chlorophyll concentration determined from HPLC and the chlorophyll product
173 of ocean colors sensors as described in Antoine *et al.,* 2008.

174 *Radiometric quantities, Apparent Optical Properties (AOPs) and inversion methods* ---
175 PAR measurements at the surface were also collected every 15 min daily in the 400-700
176 nm range by a SATLANTIC PAR sensor installed on the permanent buoy sited at the
177 BOUSSOLE site (Antoine et al., 2006).

178 Satlantic 200 radiometers are placed at the extremity of the two horizontal arms on the
179 buoy for measuring the downward irradiance, E_d, and the upward irradiance, E_u at 4 et 9 m.
180 The surface irradiance, E_s, is measured with a satlantic 200 radiometers too on top of the

buoy, at ~4.5m above the sea surface. These radiometers are equipped with seven cosine collectors collecting data in seven spectral bands (412, 443, 490, 510, 560, 665 and 680). From these measurements, a diffuse attenuation for the downward irradiance in the upper layers is computed as:

$$K_d(\lambda) = -\frac{1}{Z9}\ln\left[\frac{E_d(\lambda)(Z_9)}{E_d(\lambda)(0^-)}\right], \quad (3)$$

Where $E_d(Z_9)$ is the E_d measurement at 9m and $E_d(0^-)$ is the downward irradiance just below the sea surface. It is E_s reduced by transmission across the air-water interface, i.e. E_s times 0.97 (Austin, 1974). The Reflectance irradiance is determined as:

$$R(\lambda) = \frac{E_u(\lambda)(0^-)}{E_d(\lambda)(0^-)}, \quad (4)$$

Where $E_d(0^-)$ is described before for K_d, and $E_u(0^-)$ is the upward irradiance just beneath the surface, which is obtained from:

$$E_u(\lambda)(0^-) = E_u(\lambda)(Z_9)\, e^{K_u(\lambda)Z_9}, \quad (5)$$

where K_u is the diffuse attenuation coefficient for the upward irradiance. K_u is computed from the measurements of E_u collected at two depths:

$$K_u(\lambda) = -\frac{1}{\Delta z}\ln\left[\frac{E_u(\lambda)(Z_9)}{E_u(\lambda)(Z_4)}\right], \quad (6)$$

Then a simple algorithm developed by Morel et al. (2006) has been used to derive inherent optical properties (IOPs), particularly the total backscattering coefficient from AOPs ($R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$). This approach combines two equations (Gordon et al. 1975; Gordon, 1989; Morel and Gentili, 2004):

$$K_d(\lambda) = 1.0395 \quad \frac{a(\lambda)+ b_b(\lambda)}{\mu d} \quad (7)$$

and

$$R(\lambda) = f'(\lambda)\frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda)+ b_b(\lambda)} \quad (8)$$

Where μ_d is the average cosine of the downward irradiance, an f' conceals dependencies of R on the sun viewing angle and the IOPs themselves (Morel and Gentili, 1991). Combining Eqs (9) and (10) and introducing the dependence of f' and μ_d on the sun zenith angle (θ_s) and chlorophyll ([Chl a]) leads to:

$$b_b(\lambda) = 0.962\ \mu_d(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])\ K_d(\lambda)\ (R(\lambda)/f'(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])) \quad (9)$$

and

$$a(\lambda) = 0.962\ \mu_d(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])\ K_d(\lambda)\ (1-R(\lambda)/f'(\lambda, \theta_s, [\text{Chl a}])) \quad (10)$$

The f' and μ_d parameters are taken from precomputed lookup tables generated through radiative transfer computations (invariant imbedding method: *Hydrolight* code, Mobley, 1994) including Raman emission and a [Chl a]-varying VSF for particles (Morel *et al.* 2002; Morel and Gentili 2004).

Characterization of the relative variation of b_{bp}, R and K_d --- The relative variation from sunrise of b_{bp}, R and K_d (in %) are defined by:

$$\tilde{\Delta} b_{bp}(k) = 100\ [b_{bp(k)} / b_{bp1} - 1] \quad (11)$$

$$\tilde{\Delta} nR(k) = 100\ [nR_{(k)} / nR_1 - 1] \quad (12)$$

$$\tilde{\Delta} nK_d(k) = 100\ [nK_{d(k)} / nK_{d1} - 1] \quad (13)$$

where *k* is a fraction of a day (i.e., 1/24), whereby k is 0 at sunrise, 0.5 at noon and 1 at sunset.

3. Results

This section illustrates the use of the model proposed by Morel et al. (2006) applied to reflectance and diffuse attenuation coefficient data collected *in situ* at high frequency for the calculation of the diurnal cycle of the backscattering coefficient during four different trophic conditions. First, some informations about the diel variability of b_{bp} during different physical

and trophic conditions are mentioned here. Second, for each case, daily variations of the required apparent optical properties have been characterized before presenting the results of the inversion. Third, the apparent optical properties have been modeled through radiative transfer numerical model (Hydrolight) (Mobley, 1994) using inherent optical properties measured *in situ* and validated against apparent optical properties collected *in situ*. Finally, the backscattering coefficient resulting from the application of the model is compared with the corresponding *in situ* values.

Mean diel cycles of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ during different environmental conditions --- Diel cycles of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ have been studied for four different oceanographic seasons: the winter mixing, spring bloom, decline bloom and oligotrophy seasons. Essential information about how the data segmentation in four seasons is performed using [Chl a] and mixed layer depth is provided in Kheireddine and Antoine (in revision). Therefore, only information relevant to the present work are reminded here.

Diel cycle of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ vary between 10-15% ± 20-30% according to the season at BOUSSOLE site. The timing of the daily peak in b_{bp}, during periods of mixing, decline and oligotrophy was considerably earlier than that of b_{bp} during the bloom period (Fig. 2). During the mixing, decline and oligotrophy periods, b_{bp} began decreasing 3.5 ± 1.5 hours before the daily peak of b_{bp} during the bloom period (Kheireddine and Antoine, in rev.).

Daily changes of $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ --- The daily variation of R at 560 nm and 443 nm are shown for various days during clear sky conditions with the [Chl a] which varies between 0.1 and 2.5 $mg.m^{-3}$ and the sun zenith angle, θ_s, ranging from 25° to 70° in Fig. 3 (A, E, I, M, B, F, J and N). Daily changes appear whatever the day considered. The shape is the same for each day: R decreases at sunrise and reaches a minimum around noon and increases until sunset. Changes

in R(λ) evolve in parallel with variations in the sun zenith angle, R(λ) increases with increasing of the zenith angle.

Daily variations of K_d at 560 nm and 443 nm are shown in Fig. 3 (C, G, K, O, D, H, L and P). Daily changes in $K_d(\lambda)$ evolve in parallel with variations in the sun zenith angle.

To correct for illumination conditions (summarized by θ_s and the aerosol optical thickness, τ_a), R(λ) and $K_d(\lambda)$ has been normalized by the factor f' and μd respectively according to:

$$nR = R / f' \quad (14)$$

$$nK_d = K_d * \mu_d \quad (15)$$

This normalization is approximate but allow us to study the contribution of IOPs (backscattering and absorption coefficients, b_b and a respectively) in R(λ) and $K_d(\lambda)$.

Daily variations, characterized by an increase from sunrise to sunset, are observed for nR(λ) (Fig. 3 A, E, I, M, B, F, J and N). This phenomenon occurs at each day, the relative amplitude was about 10% - 25% according to the [Chl a]. The relative amplitude appear to be low when [Chl a] is weak (i.e. $\tilde{\Delta}nR_{(560)} = 10 \pm 4\%$ and $\tilde{\Delta}nR_{(443)} = 7.5 \pm 3.5\%$), whereas $\tilde{\Delta}nR(\lambda)$ is more higher for high [Chl a] values (i.e. $\tilde{\Delta}nR_{(560)} = 23 \pm 1.5\%$ and $\tilde{\Delta}nR_{(443)} = 25.5 \pm 5\%$).

On the other hand, results show that $nK_d(\lambda)$ evolves slowly from sunrise to sunset when [Chl a] is less than 1 $mg.m^{-3}$ with a relative amplitude, $\tilde{\Delta}nK_d(\lambda)$, ranging between 0.4 and 9% whereas when [Chl a] is high (i.e. [Chl a] ~ 2.5 $mg.m^{-3}$), daily changes in $nK_d(\lambda)$ are characterized by an increase from sunrise to noon and by a slow decrease from noon to sunset. In this case, the relative variation of $\tilde{\Delta}nK_d(\lambda)$ vary between 13% and 19% at 560 nm and 443 nm respectively (Fig. 3 C, G, K, O, D, H, L and P). The relative variation from sunrise to sunset, $\tilde{\Delta}nR(\lambda)$ and $\tilde{\Delta}nK_d(\lambda)$, are provided in Table 1.

Hydrolight simulations--- To understand the changes observed in R(λ) and $K_d(\lambda)$, computations have been performed using *Hydrolight* by using how the IOPs evolve over a

day (Fig. 2) at 560 and 443 nm. The goal is to compare AOPs observations of a single day with the modeled AOPs. *Hydrolight* is a radiative transfer numerical model that computes spectral radiance distributions within and leaving natural water bodies. The model solves radiative transfer equation (RTE) by using techniques based on invariant imbedding theory (Mobley, 1994). Derived quantities such as reflectance and diffuse attenuation are computed from their definitions by using the radiance distribution obtained from the solution of RTE (Eqs. 3 and 4). To solve the RTE, Hydrolight requires input data (Table 2). The input parameters and some inevitable assumptions are summarized below.

(1) The spectral IOPs of optically pure sea water, namely the absorption, $a_w(\lambda)$, and scattering, $b_w(\lambda)$, coefficients as well as the molecular phase function are known [Pope and Fry, 1997; Morel, 1974] and used as such. (2) The *in situ* particle backscattering coefficient, $b_p(660)$ is used. The spectral dependence of this coefficient (Eq. 14, Morel and Maritorena, 2001) is expressed as a power law, λ^{γ}, where the exponent varies from -1 to 0 (when [Chl a] increases from ~0.02 to ~2 mg.m^{-3}). The phase function of the particulate matter, $\widetilde{\beta_p}$ is also made varying with $\widetilde{b_{bp}}$ values (Morel *et al*. 2002). A parameterization of the $\widetilde{\beta_p}$ according to $\widetilde{b_{bp}}$ has been developed here, $\widetilde{\beta_p}$ is able to change progressively with the $\widetilde{b_{bp}}$ values. (3) The absorption coefficient of the water body that results from the presence of all (particulate and dissolved) materials is not known. A constant [Chl a] values was used to parameterize the absorption of particulate and CDOM constituents (Gordon and Morel 1983; Morel and Maritorena, 2001). (4) The external description are essentially determined by the sun zenith angle, the aerosol optical thickness, τ_a, the sky conditions and the sea state. The determinations of boundary conditions were based upon assumptions of an infinitely deep water column, a constant wind speed of 5 m.s^{-1}, and the semi-empirical sky model of Gregg and Carder (1990) with clear skies. Simulations were performed to examine the variation of $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$

caused by variation in IOPs and the solar zenith angle within the range from 25 to 70°. All *Hydrolight* simulations were calculated at 560 and 443 nm which is that of field IOPs and AOPs measurements.

The $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ were modeled according to a time-variation of $b_p(\lambda)_{(t)}$, $\tilde{\beta}_p(\lambda)_{(t)}$ and $\theta_{s(t)}$ as it has been observed from *in situ* measurements and a constant value for other parameters as for $a(\lambda)$. We have chosen to maintain a constant value of $a(\lambda)$ because we have only one [Chl a] value per day. The results are discussed by keeping in mind the limitations of these simulations (Fig. 3). Modeled $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ are presented in Fig. 3. Results demonstrate the consistency of the AOPs data. However, better results are obtained in the green (r^2~0.82) than in the blue (r^2~0.69).

Particle backscattering coefficient determined from AOPS (R and K_d) --- The results concerning the diel variability of b_{bp} estimates obtained from measured values of K_d and R (Eqs. 9 and 10) and the *in situ* measurements for various trophic conditions are shown in Fig. 4A, C, E, G (λ=555-560 nm) and Fig. 4B, D, F, H (λ=443 nm). Results show it is possible to reproduce the daytime increase in b_{bp} at 555-560 nm and 443 nm with some differences in the shape of the diurnal cycle. The discrepancies observed in the shape between the model and observations could be caused by the errors in the model retrieval, errors in the measurements, or both. For example, the shape of the diurnal cycle of b_{bp} retrieved at 443 nm is characterized by a general increase and marked by a significant through whereas the diurnal cycle of b_{bp} *in situ* at 443 nm is only marked by a general increase (Fig. 4B). At present, it is impossible to explain the differences observed in the shape of the diurnal cycle. Nevertheless, when we have examined in details the parameters used to retrieve b_{bp}, namely R, K_d, f' and μ_d (see. Eq. 9), we didn't see any characteristics that might explain the particular shape observed in Fig. 4B (Fig. 5).

Then, we compared the estimates of b_{bp} obtained from inversion with the corresponding data from field measurements. The model estimates of Morel et al. (2006) tend to be higher (Fig. 4C, D, E, F) or lower (Fig. 4A, B, G, H) than the *in situ* data. This comparison allow us to see that it is still difficult to obtain an accurate estimation of $b_{bp}(\lambda)$ values. The inversion performs rather well in the green (i.e., 555-560 nm) ($R^2 = 0.62$, Fig. 6A) with no noticeable degradation for low b_{bp} values. It is worth noting that this validation extends much further into low values than most of the previously published similar validations (e.g., Mélin *et al*. 2005; Stramska *et al*. 2000), whose domain was limited to values larger than ~0.001 m^{-1}. A tendency to underestimate or overestimate b_{bp} at 443 nm appears for values lower than about ~ 0.0012 m^{-1} (Fig. 6B), so the overall performance is degraded as compared to the green ($R^2 = 0.36$ instead of 0.62). It seems very difficult to obtain accurate estimations of b_{bp} at 443 nm using only blue bands.

Finally, we have studied the relative amplitude of b_{bp}, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, between *in situ* measurements of b_{bp} and b_{bp} retrieved at 555-560 nm (Fig. 7A, C, E, G) and at 443 nm (Fig. 7B, D, F, H). Results show that the $\tilde{\Delta}b_{bp}$ performed from b_{bp} retrieved is higher by a factor of 2.0 ± 0.9 at 555-560 nm and by a factor of 2.9 ± 0.8 at 443 nm. In general, a good correspondence is observed between $\tilde{\Delta}b_{bp}$ in situ and $\tilde{\Delta}b_{bp}$ retrieved at 555-560 nm whereas it's more difficult to obtain satisfactory values of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ at 443 nm. As for b_{bp} values, a comparison between $\tilde{\Delta}b_{bp}$ values obtained from *in situ* measurements and from values of $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ is shown in Fig. 8A (λ=555-560 nm) and Fig. 8B (λ=443 nm). The comparison show that it is possible to obtain satisfactory values of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ at 555-560 nm ($R^2 = 0.76$, Fig. 8A) whereas at 443 nm in comparison to the green, it seems to be difficult to obtain accuracy values of $\tilde{\Delta}b_{bp}$ ($R^2 = 0.31$ instead of 0.76 Fig. 8B).

4. Discussion

Diurnal variation of R and K_d --- It is known that $K_d(\lambda)$ is directly proportional to the absorption coefficient (a) and the backscattering coefficient (b_b) for most waters and also on the incident light field (e.g. solar zenith angle, cloudiness, atmospheric transmission, etc.). It is also important to note that in most waters b_b is about 100 times smaller than a, such that influence of b_b on K_d can be neglected. Daily changes observed in nK_d arise mainly of a variation of a (not measured, here) (Fig. 3 and 5B). In the case of $R(\lambda)$, the amount of light that returns upward is directly proportional to b_b and inversely proportional to a. In this case, even if b_b is much smaller than a, it has a direct and strong influence on $R(\lambda)$ because it is directly proportional to it (and not added to a as for K_d). The diurnal increase of $nR(\lambda)$ arises mainly from a variation of b_b (Fig. 3 and 5A).

Indirect estimates of b_{bp} from inversion of R and K_d --- We compared indirect values of b_{bp} obtained from inversion with the corresponding data from field measurements collected at different times of the day under various trophic conditions which ensures variation in θ_s.

For comparison, we used data collected from the blue and green spectral region. Although the wavelengths samples by various instruments did not exactly match each other, the differences in the green region did not exceed 5 nm, so no spectral adjustments were made.

Results (Fig. 4 and 6) show that retrieving b_{bp} in the green spectral region from AOPs is feasible with a good accuracy. Studying b_{bp} variability in oceanic waters with AOP-derived values is therefore conceivable in the green (i.e., λ=555-560 nm), which is useful because AOP measurements are far more numerous than b_{bp} field determinations. The situation is less favorable in the blue, where the dispersion in measured versus inverted estimations is large for low values (Fig. 6B).

370 Concerning the shape of the diurnal cycle of b_{bp}, results (Fig. 4 and 7) show that it is possible
371 to reproduce the daily increase of b_{bp} even in the blue spectral region (i.e. λ = 443 nm) (Fig.
372 7B, D, F, H) although retrieving $b_{bp}(443)$ from AOPs at high frequency might be feasible with
373 moderate accuracy (Fig. 6B).
374 Concerning the estimation of the the relative variation of $b_{bp}(\lambda)$, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, to infer biogeochemical
375 quantities with AOP-derived values, results display in Fig. 7 and 8 show that is more
376 conceivable in the green (Fig. 8A) than in blue (Fig. 8B). The situation is less favorable at
377 443 nm, where the dispersion in measured versus inverted estimations is larger (Fig. 6B).
378 However, the use of inversion algorithms to determine $b_{bp}(\lambda)$ at high frequency has been
379 further complicated. The inversion algorithm could not be used with any desired inputs, R and
380 K_d are measured at high frequency and θ_s can be calculated for any time of the day. In
381 contrast, a single daily value of [Chl a] has been used. High frequency measurements of [Chl
382 a] are rarely carried out at sea, and diurnal variations of [Chl a] are very poorly documented.
383 We cannot completely exclude this variability, however, and have ignored could lead to errors
384 in the estimates of b_{bp} values.
385 Furthermore, inversion algorithms are based, implicitly, on empirical relationships
386 statistically established between [Chl a] and some bulk water optical properties (IOPs). These
387 relationships are believed to be the most representative on average of the natural conditions.
388 Therefore, inversion algorithms make use of several assumptions. In this case, inversion were
389 obtained through numerical simulations of the radiative transfer within oceanic waters
390 (Gordon, 1989; Gordon et al. 1975; Morel and Gentili, 2004) where μ_d and f' depend on θ_s
391 and on the water optical properties which themselves vary with [Chl a] and the wavelength.
392 This ignores any variability in the relationships between IOPs and [Chl a], and could induce
393 an error in $b_{bp}(\lambda)$ retrieval. Diurnal variability of b_{bp} documented in Kheireddine and Antoine

(submitted) combined with diurnal variability (unknown here) of the [Chl a] infer that existing global bio-optical relationship (e.g. Morel and Maritorena, 2001) cannot be used under all conditions studied here. This is not a specific limitation of the method used in this study, but rather inherent to most inversion algorithms currently used. This is a real challenge for the inversion of radiometric measurements in the context of the study of the diurnal variability. If lookup tables should be used, they could be indexed to *in situ* IOPs measurements (a, b and b_b) rather than the [Chl a], but it means that we should measure independently the IOPs.

Moreover, it is known that optical properties in the Mediterranean Sea are somewhat anomalous, i.e. the properties that average global bio-optical relationships would predict considering [Chl a] are not considering to what is measured in the field (Claustre et al. 2002, Loisel et al. 2011).

Finally, it is still unclear whether or not the diel variability of IOPs that is observed *in situ* can be retrieved from AOPs measurements. The BOUSSOLE data set includes majority of oligotrophic conditions. We cannot, therefore, completely rule out the possibility to retrieve $b_{bp}(\lambda)$ from daily variations in $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ on the basis of this sole data set. Major upwelling areas, as well as basin-scale phytoplankton blooms, e.g. the northern Atlantic spring bloom, are areas where the $b_{bp}(\lambda)$ values might be significant to allow retrieving $b_{bp}(\lambda)$ with a good accuracy from the AOPs signal. Specific studies of the diel variability of IOPs and daily changes in AOPs are therefore needed in such areas. Whenever feasible, they should include measurements of the quantities that are necessary to apply the algorithm with the desired inputs, such as measurements at high frequency of [Chl a]. It is clear that further research is necessary if inversion algorithms will be used to retrieve $b_{bp}(\lambda)$ to infer short-term temporal variations in biogeochemical quantities (organic carbon, net production community).

4. Conclusion

Recently launched (GOCI, KORDI) and planed (OCAPI) geostationary spatial ocean color instruments will provide new opportunities to infer biogeochemical processes from space with an increased temporal resolution and provide new insights on biogeochemical fluxes. In that context, we don't know whether a diel cycle of $b_{bp}(\lambda)$ is still detectable from space when uncertainties in calibration, and above all atmospheric correction errors, are considered. Indeed, inversion techniques will be applied to remote-sensing reflectance derived from satellite measurements. When applying these methods in the remote sensing context, the sole available quantity is the water-leaving radiance, from which $R(\lambda)$ and $K_d(\lambda)$ are derived. The performance of the inversion is, therefore, expected to be affected in this case. Atmospheric correction errors add another uncertainty so the overall error budget of such inversions should be further evaluated.

References

Antoine, D., M. Chami, H. Claustre, F. d'Ortenzio, A. Morel, G. Becu, B. Gentili, F. Louis, J. Ras, E. Roussier, A. J. Scott, D. Tailliez, S. B. Hooker, P. Guevel, J. F. Deste, C. Dempsey, and D. Adams. 2006. BOUSSOLE : a joint CNRS-INSU, ESA, CNES and NASA ocean color calibration and validation activity, p. 61. NASA Technical memorandum.

Antoine, D., F. d'Ortenzio, S. B. Hooker, G. Becu, B. Gentili, D. Tailliez, and A. J. Scott. 2008a. Assessment of uncertainty in the ocean reflectance determined by three satellite ocean color sensors (MERIS, SeaWiFS and MODIS-A) at an offshore site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE project). J. Geophys. Res.-Oceans **113:** 22.doi: 10.1029/2007jc004472

Antoine, D., P. Guevel, J. F. Deste, G. Becu, F. Louis, A. J. Scott, and P. Bardey. 2008b. The "BOUSSOLE" buoy - A new transparent-to-swell taut mooring dedicated to marine optics: Design, tests, and performance at sea. J. Atmos. Ocean. Tech. **25:** 968-989.doi: 10.1175/2007jtecho563.1

Austin, R. W. 1974. The remote sensing of spectral radiance from below the ocean surface, p. 317– 344. In N. G. Jerlov and E. Steemann-Nielsen [eds.], Optical Aspects of Oceanography, Elsevier, New York.

Balch, W. M., D. T. Drapeau, J. J. Fritz, B. C. Bowler, and J. Nolan. 2001. Optical backscattering in the Arabian Sea - continuous underway measurements of particulate inorganic and organic carbon. Deep-Sea Res. I **48:** 2423-2452.doi: 10.1016/s0967-0637(01)00025-5

462 Bishop, J. K. B. 1986. The correction and suspended particulate matter calibration of sea tech
463 transmissiometer data. Deep-Sea Res. I. **33:** 121-134.doi: 10.1016/0198-
464 0149(86)90111-1
465 Bruyant, F., M. Babin, B. Genty, O. Prasil, M. J. Behrenfeld, H. Claustre, A. Bricaud, L.
466 Garczarek, J. Holtzendorff, M. Koblizek, H. Dousova, and F. Partensky. 2005. Diel
467 variations in the photosynthetic parameters of Prochlorococcus strain PCC 9511:
468 Combined effects of light and cell cycle. Limnol. Oceanogr. **50:** 850-863. Choi, J.-K.,
469 Y. J. Park, J. H. Ahn, H.-S. Lim, J. Eom, and J.-H. Ryu. 2012. GOCI, the world's first
470 geostationary ocean color observation satellite, for the monitoring of temporal
471 variability in coastal water turbidity. J. Geophys. Res. I. **117**. doi:
472 10.1029/2012jc008046
473 Claustre, H., A. Morel, S. B. Hooker, M. Babin, D. Antoine, K. Oubelkheir, A. Bricaud, K.
474 Leblanc, B. Queguiner, and S. Maritorena. 2002. Is desert dust making oligotrophic
475 waters greener? J. Geophys. Letters. **29**. doi: 10.1029/2001gl014056
476 Durand, M. D., R. E. Green, H. M. Sosik, and R. J. Olson. 2002. Diel variations in optical
477 properties of Micromonas pusilla (Prasinophyceae). J. Phycol. **38:** 1132-1142.doi:
478 10.1046/j.1529-8817.2002.02008.x
479 Durand, M. D., and R. J. Olson. 1998. Diel patterns in optical properties of the chlorophyte
480 Nannochloris sp.: Relating individual-cell to bulk measurements. Limnol. Oceanogr.
481 **43:** 1107-1118.
482 Gordon, H. R. 1989. Can the lambert-beer law be applied to the diffuse attenuation coefficient
483 of ocean water. Limnol. Oceanogr. **34**: 1389-1409.

484 Gordon, H. R., O. B. Brown, and M. M. Jacobs. 1975. Computed relationships between
485 inherent and apparent optical-properties of a flat homogeneous Ocean. Appl. Opt. **14:**
486 417-427.doi: 10.1364/ao.14.000417
487 Gordon, H. R., and A. Morel. 1983. Remote assessment of ocean color for interpretation of
488 satellite visible imagery: A review, Lecture notes on coastal and estuarine studies,
489 Springer Verlag, Heidelberg, Germany, 114 pp.
490 Gregg, W. W., and K. L. Carder. 1990. A simple spectral solar irradiance model for cloudless
491 maritime athmospheres. Limnol. Oceanogr. **35:** 1657-1675.
492 Gruber, N., M. Gloor, S. E. M. Fletcher, S. C. Doney, S. Dutkiewicz, M. J. Follows, M.
493 Gerber, A. R. Jacobson, F. Joos, K. Lindsay, D. Menemenlis, A. Mouchet, S. A. Muller,
494 J. L. Sarmiento, and T. Takahashi. 2009. Oceanic sources, sinks, and transport of
495 atmospheric CO2. Glob. Biogeochem. Cycle. **23:** 21.doi: 10.1029/2008gb003349
496 IOCCG (International Ocean-Color Coordinating Group). 2012. “Ocean-Colour Observations
497 from a Geostationary Orbit.” In Reports of the International Ocean-Colour Coordinating
498 Group, No.12, edited by D. Antoine. IOCCG: Dartmouth, Canada.
499 Kheireddine, M and D, Antoine. In revision. Diel variability of the particulate beam
500 attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea
501 (BOUSSOLE site).
502 Loisel, H., V. Vantrepotte, K. Norkvist, X. Meriaux, M. Kheireddine, J. Ras, M. Pujo-Pay, Y.
503 Combet, K. Leblanc, G. Dall'Olmo, R. Mauriac, D. Dessailly, and T. Moutin. 2011.
504 Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter,
505 as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of
506 the Mediterranean Sea. Biogeosciences. **8:** 3295-3317.doi: 10.5194/bg-8-3295-2011

507 Maffione, R. A., and D. R. Dana. 1997. Instruments and methods for measuring the
508 backward-scattering coefficient of ocean waters. Appl. Opt. **36:** 6057-6067.doi:
509 10.1364/ao.36.006057
510 Mélin, F., J.-F. Berthon, and G. Zibordi. 2005. Assessment of apparent and inherent optical
511 properties derived from SeaWiFS with field data. Remote Sens. Environ. **97:** 540 – 553.
512 Millot, C. 1999. Circulation in the Western Mediterranean Sea. J. Mar. Sys. **20:** 423-442.doi:
513 10.1016/s0924-7963(98)00078-5
514 Mobley, C. D. 1994. Light and Water: Radiative Transfer in Natural Waters, Elsevier, New
515 York.
516 Morel, A. 1974. Optical properties of Pure water and Pure sea water. In optical aspects of
517 Oceanography, edited by N. G. Jerlov, and E. Steeman Nielsen. 1:24. San Diego, CA:
518 Academic.
519 Morel, A., D. Antoine, and B. Gentili. 2002. Bidirectional reflectance of oceanic waters:
520 accounting for Raman emission and varying particle scattering phase function. Appl.
521 Opt. **41:** 6289-6306.doi: 10.1364/ao.41.006289
522 Morel, A., and B. Gentili. 1991. Diffuse reflectance of oceanic waters - its dependence on sun
523 angle as influenced by the molecular scattering contribution. Appl. Opt. **30:** 4427-4438.
524 Morel, A., and B. Gentili. 2004. Radiation transport within oceanic (case 1) water. Appl. Opt.
525 **109**.doi: 10.1029/2003jc002259
526 Morel, A., B. Gentili, M. Chami, and J. Ras. 2006. Bio-optical properties of high chlorophyll
527 Case 1 waters and of yellow-substance-dominated Case 2 waters. Deep-Sea Res. **53:**
528 1439-1459.doi: 10.1016/j.dsr.2006.07.007
529 Morel, A., and S. Maritorena. 2001. Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. J.
530 Geophys. Res. **106:** 7163-7180.doi: 10.1029/2000jc000319

Pope, R. M., and E. S. Fry. 1997. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water .2. Integrating cavity measurements. Appl. Opt. **36:** 8710-8723.doi: 10.1364/ao.36.008710

Prezelin, B. B. 1992. Diel periodicity in phytoplankton productivity. Hydrobiol. **238:** 1-35.doi: 10.1007/bf00048771

Ras, J., H. Claustre, and J. Uitz. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between *in situ* and predicted data. Biogeosciences. **5:** 353-369.

Sabine, C. L., R. A. Feely, G. C. Johnson, P. G. Strutton, M. F. Lamb, and K. E. McTaggart. 2004. A mixed layer carbon budget for the GasEx-2001 experiment. J. Geophys. Res.-Oceans. **109:** 9.doi: 10.1029/2002jc001747

Siegel, D.A., M.C. O'Brien, J.C. Sorensen, D.A. Konnoff, E.A. Brody, J.L. Mueller, et al. (eds). 1995. Results of the SeaWiFS Data Analysis Round-Robin (DARR-94). NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland

Sournia, A. 1974. Circadian periodicities in natural populations of marine phytoplankton Adv. Mar. Biol. **12:** 325-389.

Stramska, M., D. Stramski, B. G. Mitchell, and C. D. Mobley. 2000. Estimation of the absorption and backscattering coefficients from in-water radiometric measurements. Limnol. Oceanogr. 907 **45:** 628-641.

Stramski, D., and R. A. Reynolds. 1993. Diel variations in the optical properties of a marine diatom. Limnol. Oceanogr. **38:** 1347-1364.

Stramski, D., R. A. Reynolds, M. Kahru, and B. G. Mitchell. 1999. Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. Science. **285:** 239-242.doi: 10.1126/science.285.5425.239

554 Stramski, D., A. Shalapyonok, and R. A. Reynolds. 1995. Optical characterisation of the
555 oceanic unicellular cyanobacterium Synechococcus grown under a day-night cycle in
556 natural irradiance. J. Geophys. Res.-Oceans **100:** 13295-13307.doi: 10.1029/95jc00452
557 Zhang, X. D., and L. B. Hu. 2009. Estimating scattering of pure water from density
558 fluctuation of the refractive index. Opt. Express **17:** 1671-1678.
559 Zhang, X. D., L. B. Hu, and M. X. He. 2009. Scattering by pure seawater: Effect of salinity.
560 Opt. Exp. **17:** 5698-5710.

Figures legends

Figure 1: Map of the Northwestern Mediterranean sea showing the location of the BOUSSOLE site in the Ligurian sea (black star). Grey arrows show the main current flows.

Figure 2: Average $\tilde{\Delta}b_{bp}$ (± standard deviation, SD, colored gray area) during situations of mixing, bloom, decline and oligotrophy. The light grey area at right of each panel indicates the night-time.

Figure 3: Examples of daily changes of K_d, R, nK_d, nR, PAR and modeled R and K_d for four distinct cases as it's indicated on top panels at 443 and 560 nm.

Figure 4: Examples of daily changes in b_{bp} *in situ* and retrieved for the same cases presented in figure 3 at 560 nm (black curves) and 443 nm (grey curves).

Figure 5: Examples of daily changes in R, K_d, f and μ_d during as observed on 01 July 2010 at 560 nm (black curves) and 443 nm (grey curves).

Figure 6: b_{bp} retrieved from R and K_d (Eq. 9) as a function of the measured b_{bp}, for λ= 555-560 nm (A) and λ= 443 nm (B). The dashed line indicates the line 1:1.

Figure 7: Examples of daily changes in $\tilde{\Delta}b_{bp}$ *in situ* and retrieved for the same cases presented in figure 4 at 560 (black curves) and 443 nm (grey curves).

Figure 8: Relative amplitude of b_{bp} retrieved from R and K_d as a function of the relative amplitude of measured b_{bp}, for λ= 555-560 nm (A) and λ= 443 nm (B). The dashed line indicates the line 1:1.

Figure 1

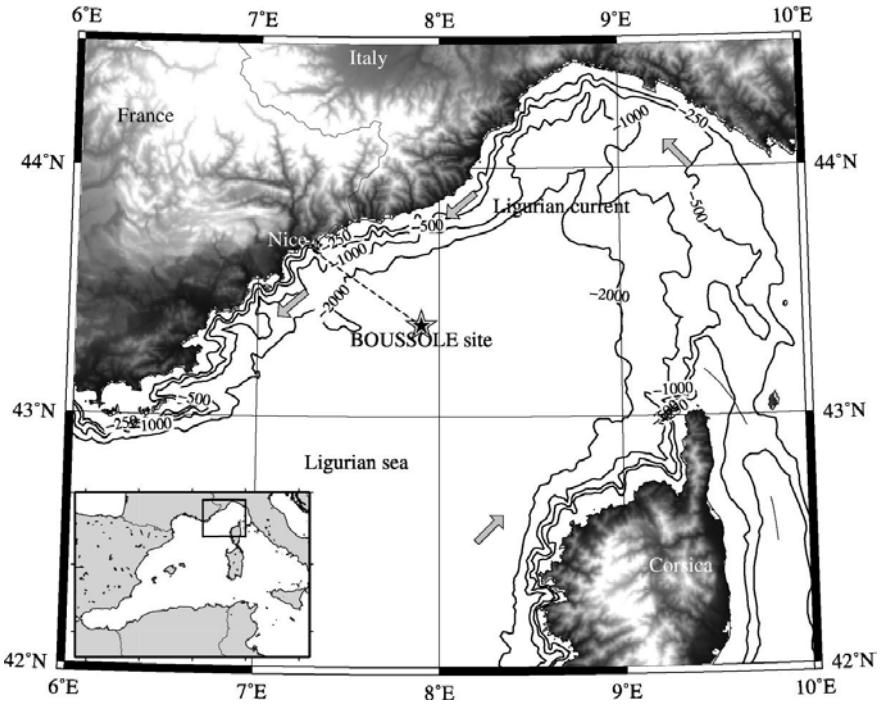

6°E
7°E
8°E
9°E
10°E
Italy
France
44°N
43°N
42°N
Nice
Ligurian current
BOUSSOLE site
Ligurian sea
Corsica
250
500
1000
2000

Figure 2

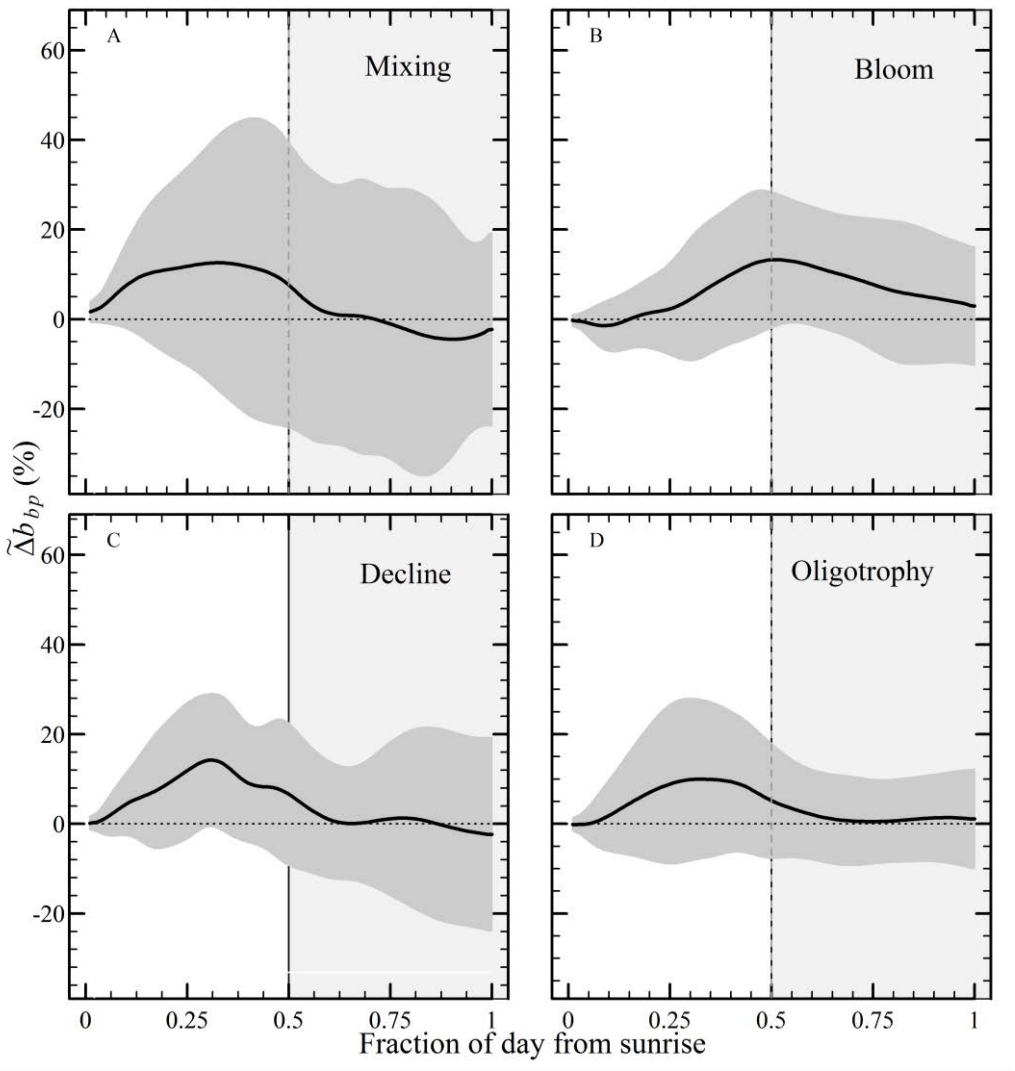

A
Mixing
B
Bloom
C
Decline
D
Oligotrophy
60
40
20
0
-20
$\widetilde{\Delta b}_{bp}$ (%)
0
0.25
0.5
0.75
1
Fraction of day from sunrise

Figure 3

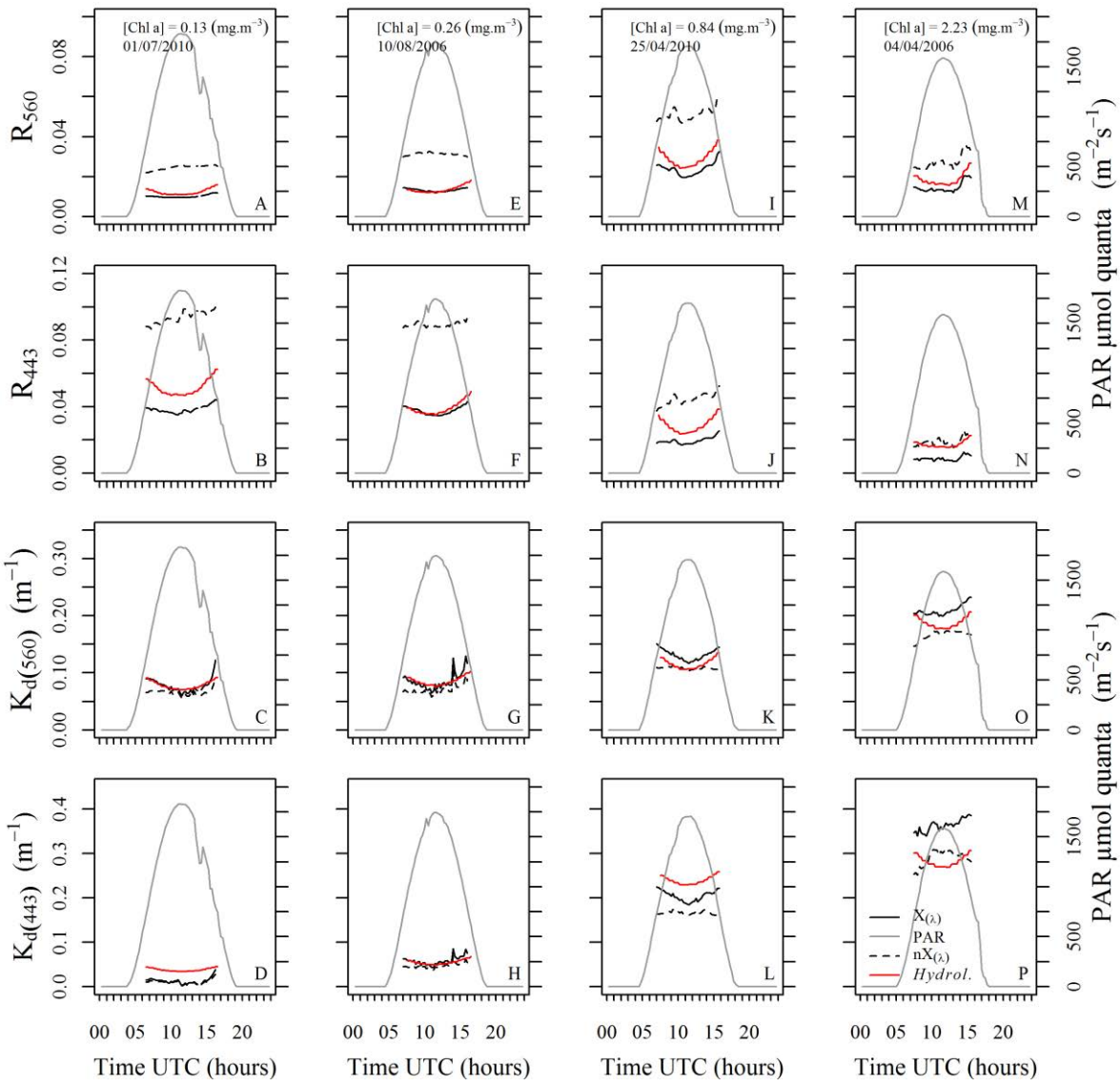

[Chl a] = 0.13 (mg.m^{-3})
01/07/2010
[Chl a] = 0.26 (mg.m^{-3})
10/08/2006
[Chl a] = 0.84 (mg.m^{-3})
25/04/2010
[Chl a] = 2.23 (mg.m^{-3})
04/04/2006
R_{560}
R_{443}
$K_{d(560)}$ (m^{-1})
$K_{d(443)}$ (m^{-1})
PAR µmol quanta (m^{-2}s^{-1})
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
$X_{(\lambda)}$
PAR
$nX_{(\lambda)}$
Hydrol.
00 05 10 15 20
Time UTC (hours)

Figure 4

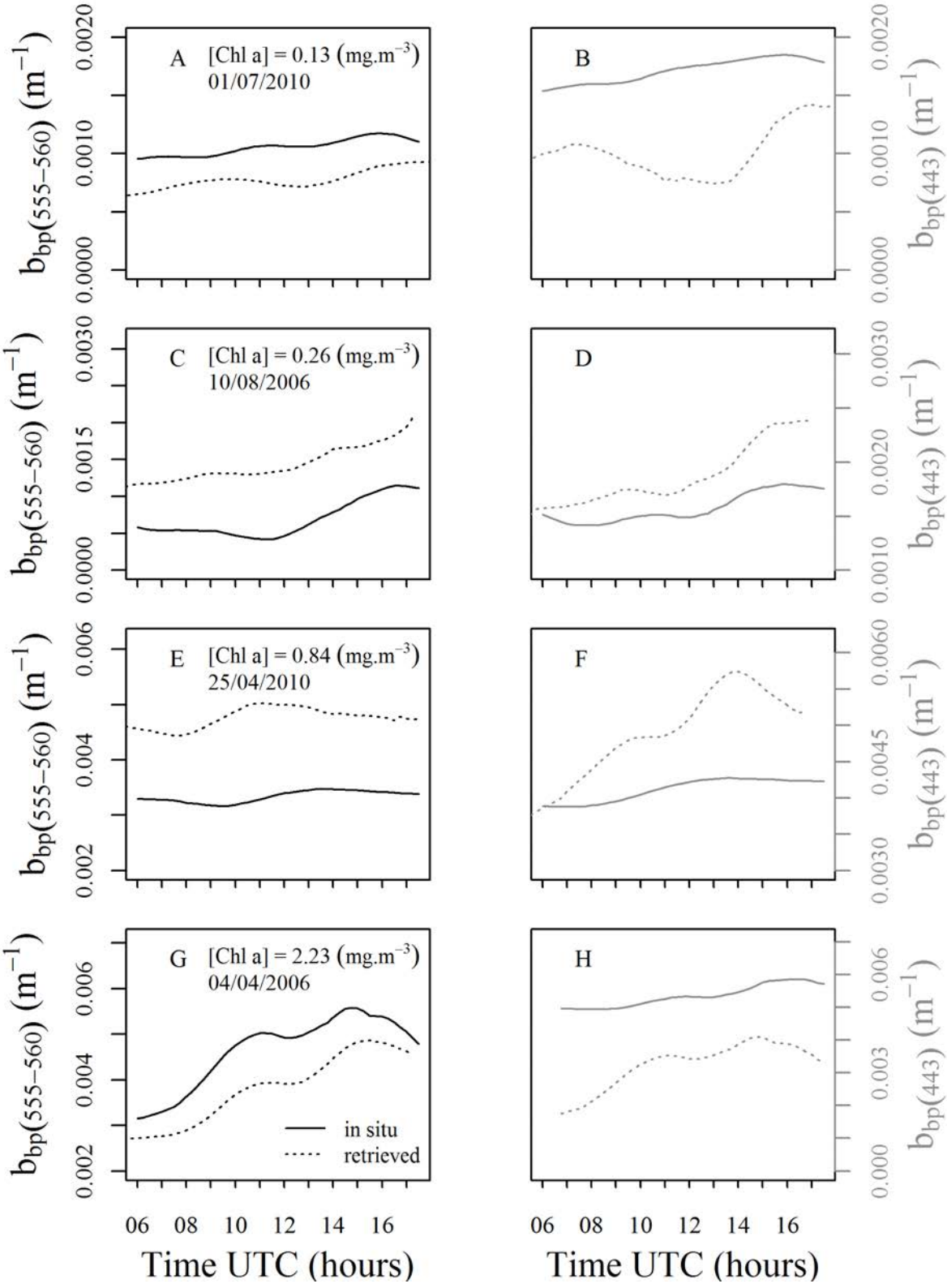

A [Chl a] = 0.13 (mg.m^{-3})
01/07/2010
B
C [Chl a] = 0.26 (mg.m^{-3})
10/08/2006
D
E [Chl a] = 0.84 (mg.m^{-3})
25/04/2010
F
G [Chl a] = 2.23 (mg.m^{-3})
04/04/2006
H
in situ
retrieved
$b_{bp(555-560)}$ (m^{-1})
$b_{bp(443)}$ (m^{-1})
06 08 10 12 14 16
Time UTC (hours)

Figure 5

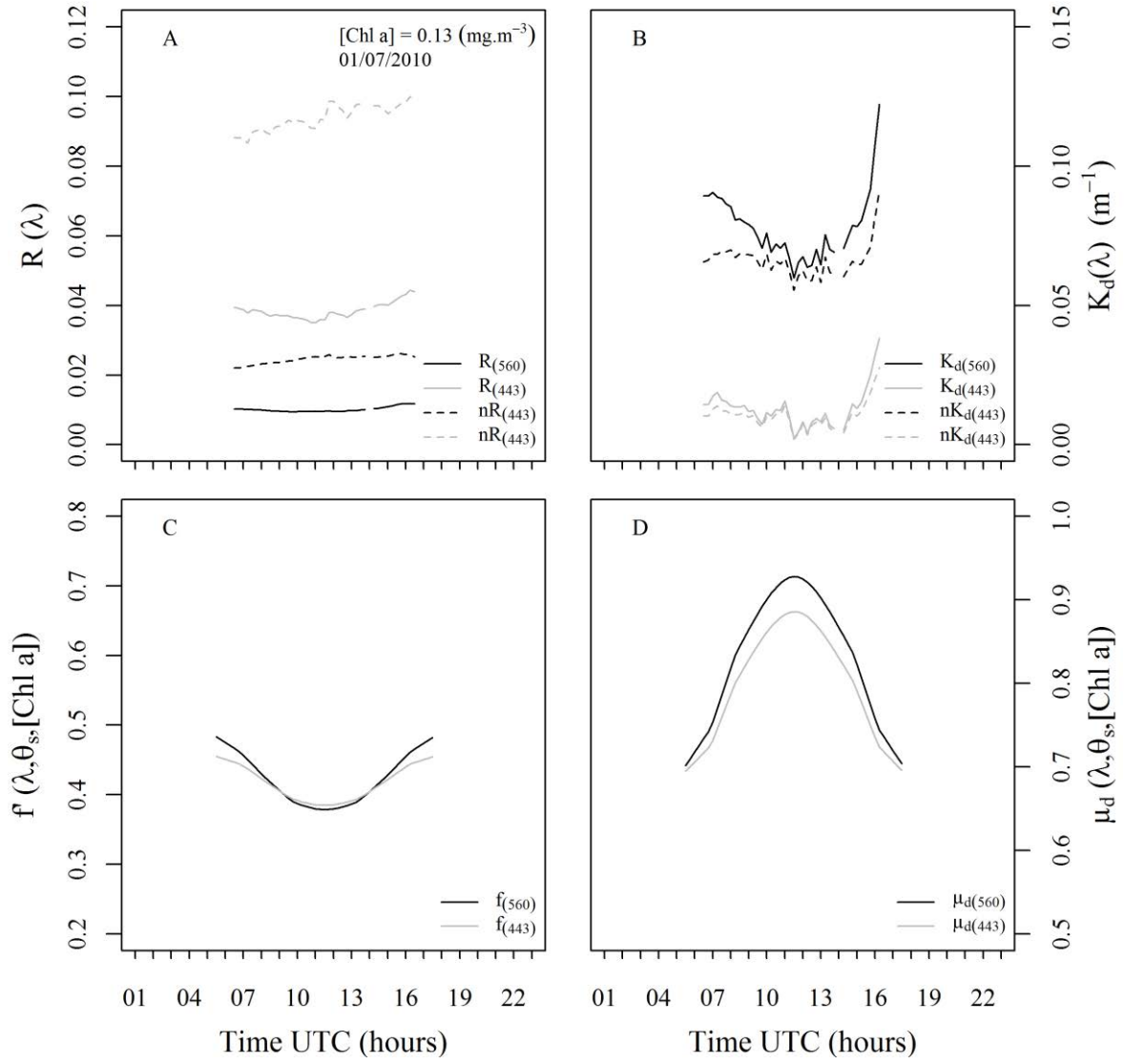

A
[Chl a] = 0.13 (mg.m^{-3})
01/07/2010
R (λ)
$R_{(560)}$
$R_{(443)}$
$nR_{(443)}$
$nR_{(443)}$
B
$K_d(\lambda)$ (m^{-1})
$K_{d(560)}$
$K_{d(443)}$
$nK_{d(443)}$
$nK_{d(443)}$
C
f' (λ,θs,[Chl a])
$f_{(560)}$
$f_{(443)}$
D
μ_d (λ,θs,[Chl a])
$\mu_{d(560)}$
$\mu_{d(443)}$
01 04 07 10 13 16 19 22
Time UTC (hours)

Figure 6

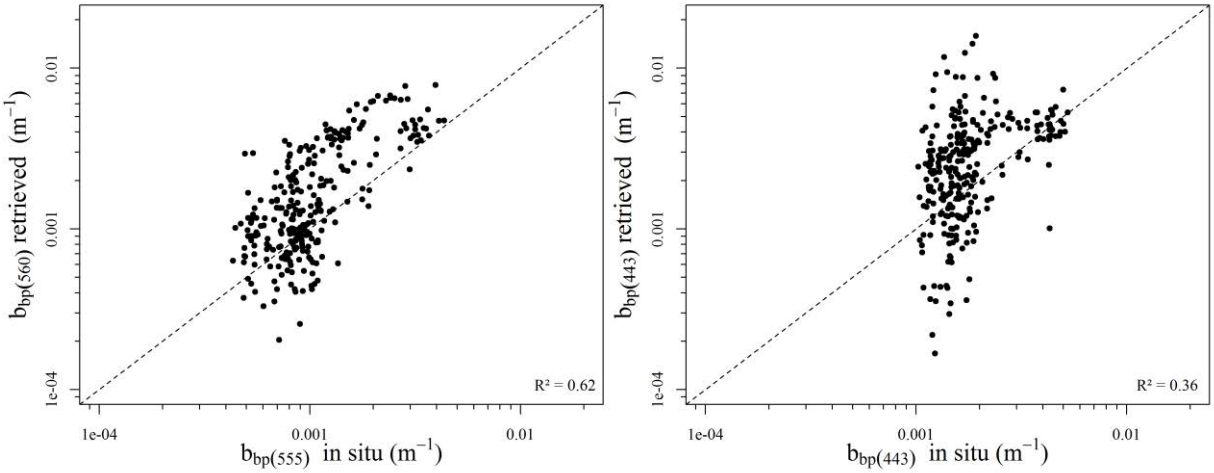

$b_{bp(560)}$ retrieved (m^{-1})
$b_{bp(555)}$ in situ (m^{-1})
$R^2 = 0.62$
1e-04
0.001
0.01
$b_{bp(443)}$ retrieved (m^{-1})
$b_{bp(443)}$ in situ (m^{-1})
$R^2 = 0.36$

Figure 7

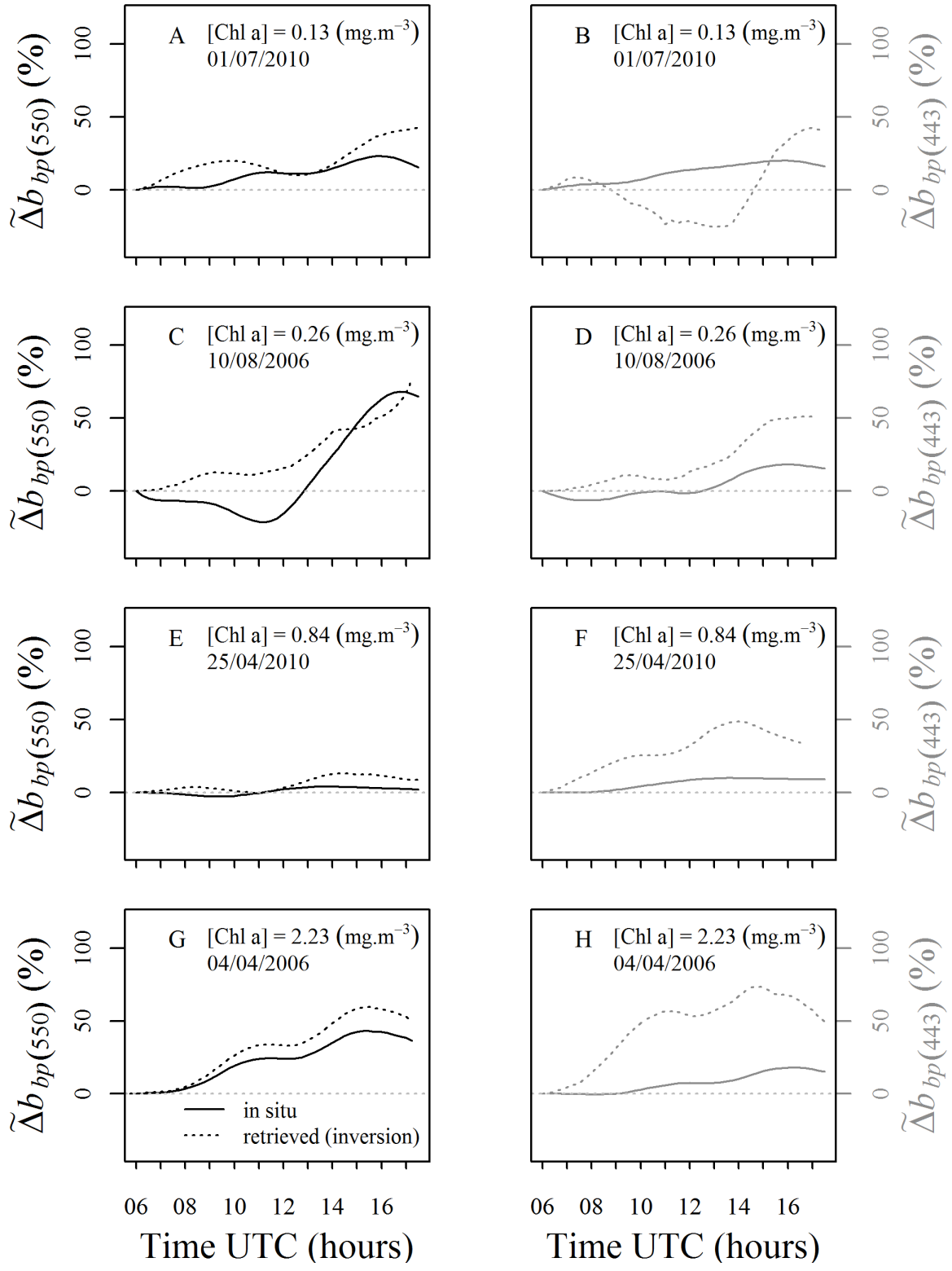

A [Chl a] = 0.13 (mg.m^{-3}) 01/07/2010
B [Chl a] = 0.13 (mg.m^{-3}) 01/07/2010
C [Chl a] = 0.26 (mg.m^{-3}) 10/08/2006
D [Chl a] = 0.26 (mg.m^{-3}) 10/08/2006
E [Chl a] = 0.84 (mg.m^{-3}) 25/04/2010
F [Chl a] = 0.84 (mg.m^{-3}) 25/04/2010
G [Chl a] = 2.23 (mg.m^{-3}) 04/04/2006
H [Chl a] = 2.23 (mg.m^{-3}) 04/04/2006
$\tilde{\Delta}b_{bp}(550)$ (%)
$\tilde{\Delta}b_{bp}(443)$ (%)
0 50 100
in situ
retrieved (inversion)
06 08 10 12 14 16
Time UTC (hours)

Figure 8

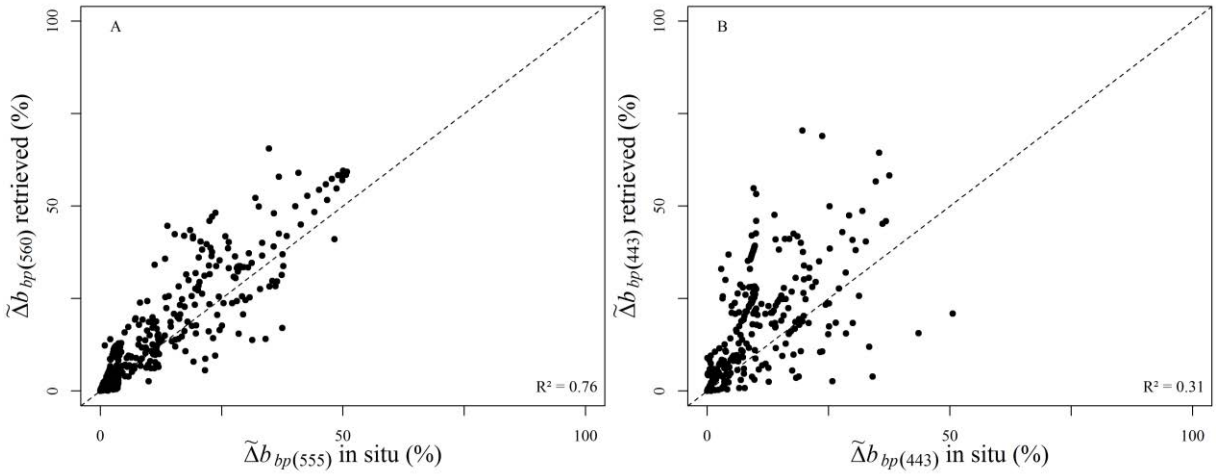

A
B
$\widetilde{\Delta}b_{bp(560)}$ retrieved (%)
$\widetilde{\Delta}b_{bp(555)}$ in situ (%)
$\widetilde{\Delta}b_{bp(443)}$ retrieved (%)
$\widetilde{\Delta}b_{bp(443)}$ in situ (%)
R² = 0.76
R² = 0.31
0
50
100

Table 1: $\tilde{\Delta}nR$ and $\tilde{\Delta}nK_d$ for four distinct days as in Figure 3 at 560 and 443 nm.

	$\tilde{\Delta}nR_{(560)}$	$\tilde{\Delta}nR_{(443)}$	$\tilde{\Delta}nK_{d(560)}$	$\tilde{\Delta}nK_{d(443)}$
01/07/2010	~ 13%	~ 10%	~ 3%	~ 9%
10/08/2006	~ 7%	~ 5%	~ 4%	~ 6%
25/04/2010	~ 22%	~ 29%	~ -2%	~ -0.4%
04/04/2006	~ 24%	~ 22%	~ 13%	~ 19%

Table 2: Input parameters for *hydrolight* simulations.

Parameters	
IOPs	$a_w(\lambda)$, $b_w(\lambda)$, $\tilde{\beta}_w(\lambda)$
	$b_p(\lambda)$, $a_p(\lambda)$, $\tilde{\beta}_p(\lambda)$
Illumination conditions	θ_s ($30 < \theta_s < 70$) and τ_a
Sky	Cloud = 0
Sea state	Wind-speed = 5 $m.s^{-1}$
Bottom	infinite

Chapitre 7 : Conclusions générales et perspectives

L'objectif général de la thèse était d'étudier la variabilité diurne des propriétés optiques inhérentes et apparentes dans l'océan en utilisant le jeu de données BOUSSOLE. Cet objectif en cache un deuxième plus appliqué, à savoir évaluer la faisabilité de déterminer cette variabilité diurne à partir des futures observations satellitaires de la couleur de l'océan (satellites en orbite géostationnaire). L'intérêt sous-jacent est de déterminer des quantités biogéochimiques comme la production communautaire nette. Les principaux résultats sont rappelés ci-dessous, et les perspectives et les limites des études réalisées sont présentées.

7.1 Variabilité diurne du coefficient d'atténuation particulaire, c_p, et du coefficient de rétrodiffusion particulaire, b_{bp}, dans le bassin Nord-Ouest de la mer Méditerranée (site BOUSSOLE)

Résumé : La variabilité diurne de c_p et b_{bp} a été étudiée à partir d'une série temporelle de 5 ans recouvrant des situations physiques et trophiques contrastées. J'ai observé des cycles diurnes de c_p et b_{bp} quelque soit la saison, c'est-à-dire, durant le mélange hivernal de la colonne d'eau, le développement du *bloom*, son déclin et au cours de la période oligotrophe en été. L'amplitude de la variabilité diurne de c_p était plus grande durant le bloom (20-50%) que durant toute autre période de l'année, tandis que les cycles diurnes de b_{bp} ne montrent pas de variabilité saisonnière importante. Les *minima* de c_p et b_{bp} surviennent, généralement, au lever du jour et sont synchronisés tandis que les *maxima* de b_{bp} sont souvent atteints 3 à 6 heures avant ceux de c_p qui sont généralement observés autour du coucher du soleil. Ces différences d'amplitude et de *timing* ont été expliquées par des calculs de Mie. Ces calculs ont permis de discerner les rôles respectifs de la distribution de taille et de l'indice de réfraction des particules. Les différences observées, dans le cadre de cette étude, entre les cycles diurnes de c_p et b_{bp} montrent qu'ils ne peuvent pas être utilisés de façon interchangeable pour déterminer l'augmentation journalière du pool particulaire. Ce résultat a des implications sur la possibilité de déterminer la production communautaire nette à partir des changements journaliers de b_{bp}, quand b_{bp} est mesuré *in situ* à la place de c_p ou lorsque seul b_{bp} est disponible à partir des observations satellitales de la couleur de l'océan.

Pertinence : Cette étude a permis d'étudier, pour la première fois, la variabilité diurne de b_{bp} pour une large gamme de conditions trophiques. Ceci ouvre des possibilités pour utiliser b_{bp} pour suivre des processus biogéochimiques à évolution rapide, que ce soit à partir des mesures *in situ* ou depuis les futures missions d'observations de la couleur de l'océan à partir de l'orbite géostationnaire sachant que le seul paramètre pouvant être estimé depuis l'espace est b_{bp} et non c_p.

Limitations : Les commentaires faits ici sur l'origine de la variabilité observée reposent sur de nombreuses hypothèses ou études antérieures. Une fraction significative de la variabilité diurne de b_{bp} observée, ici, reste inexpliquée. Les causes possibles sont la contribution des bactéries, et détritus qui pourraient avoir plus d'impact sur b_{bp} que c_p. Une autre limite est, qu'à ce jour, il nous est impossible d'avaoir une connaissance détaillée sur les caractéristiques des cellules phytoplanctoniques (taille, structure interne et externe et forme). Ces caractéristiques impactent b_{bp}.

Perspectives : La série temporelle BOUSSOLE comprend en majorité des données en conditions oligotrophes. Je ne peux pas exclure totalement la possibilité de déduire des quantités biogéochimiques à partir des changements diurnes de b_{bp} sur la base de ce seul jeu de données, en dépit de sa taille importante. Les principales zones d' « upwelling », ainsi que les zones de prolifération du phytoplancton a l'échelle du bassin telle que la floraison printanière de l'Atlantique Nord, sont des régions où les changements diurnes de b_{bp} pourraient être suffisants pour permettre la détermination de la production communautaire nette à partir du signal de b_{bp}.

Des études ultérieures concernant la variabilité diurne des IOPs sont donc nécessaires dans ces régions. Chaque fois que possible, elles devraient inclure des mesures des quantités qui sont nécessaires pour une meilleure compréhension des origines de la variabilité de b_{bp}, tels que la distribution de taille et de l'indice de réfraction des particules, ou la composition du *pool* particulaire (parties vivante et détritique).

7.2 Transfert de la variabilité diurne de b_{bp}, vers les AOPs à partir des mesures *in situ* et d'un modèle de transfert radiatif

Résumé : Les systèmes d'observation de la couleur de l'eau à bord des plateformes géostationnaires pourront nous fournir des observations à haute fréquence de la réflectance

marine. Il est connu que les IOPs peuvent être estimées depuis R et K_d par inversion. Cette étude vise à étudier si la variabilité diurne de b_{bp} observée *in situ* se propage vers les AOPs, notamment la réflectance. L'analyse est basée sur des mesures *in situ* acquises à haute fréquence au site BOUSSOLE durant quatre journées représentatives de la gamme de [Chl a] pouvant être observée à ce site. R et K_d présentent une variabilité journalière quelque soit la [Chl a] avec un *minimum* qui se produit lorsque l'on est proche du midi solaire et un *maximum* lorsque le soleil se lève ou se couche. Ces changements sont liés aux variations journalières de l'angle zénithal du soleil qui varie entre 25° et 70°. Lorsque l'on s'affranchit de la position du soleil, les variations de R sont concordantes avec les variations de b_{bp} observées *in situ* contrairement aux variations de K_d qui, elles, seraient principalement influencées par l'absorption (non mesurée, cependant). Concernant l'inversion, les résultats montrent qu'il est possible de reproduire l'augmentation journalière de b_{bp}. Néanmoins, il est encore difficile d'obtenir des estimations précises des valeurs de b_{bp} dans les eaux telles que celles qui caractérisent le site BOUSSOLE. Ces résultats ont des implications sur la possibilité de quantifier l'amplitude journalière de b_{bp} afin d'en déduire des quantités biogéochimiques depuis les observations satellitales. Les différences observées entre les mesures in situ et les estimations de bbp à partir des AOPs suggèrent que la performance de l'algorithme d'inversion soit dégradée lorsque celui-ci est utilisé à haute fréquence.

Pertinence : La faisabilité de quantifier la variabilité diurne de b_{bp} à partir des mesures AOPs *in situ* a été montrée. Cette étude fournit quelques indices sur les défis méthodologiques et les opportunités que soulèveront les futures observations satellitales à partir de l'orbite géostationnaire.

Limitations : La possibilité de dériver les changements journaliers de b_{bp} à partir des AOPs par inversion numérique n'a pas été clairement démontrée (ni totalement réfutée). Les limites de cette étude sont: (1) l'algorithme d'inversion n'a pas pu être utilisé avec toutes les entrées désirées, (2) l'algorithme fait appel à des « lookup tables » qui ont été implicitement générées à partir de relations bio-optiques moyennes reliant la [Chl a] aux IOPs. La variabilité diurne des IOPs n'est pas prise en compte dans ces relations et, comme je l'ai démontré dans le chapitre 4, ces relations ne sont pas adaptées pour la mer Méditerranée.

Perspectives : Nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'obtenir de bonnes estimations de b_{bp} à partir de cette seule étude. Des études ultérieures concernant les variations journalières

des propriétés optiques (b_{bp}, R et K_d) sont requises. Ces études devraient inclure des mesures de [Chl a] étant donné que celle-ci est un des paramètres indispensables pour les techniques d'inversion. De plus, il est possible que la performance de l'algorithme soit dégradée dans les eaux claires, il serait donc intéressant de poursuivre ces études dans des zones où les valeurs de b_{bp} seraient èlevées, notamment dans l'atlantique Nord ou encore dans les zones d' « upwelling » (Fig. 7-1).

Dans la perspective de pouvoir détecter la variation diurne de b_{bp} depuis les observations journalières de R et K_d, de nouvelles approches sont nécessaires. Il faudrait que l'algorithme d'inversion ne se base pas sur des « lookup tables » indexées sur la [Chl a] construites à partir des relations bio-optiques préexistantes. Il faudrait que les paramètres d'entrées de l'algorithme d'inversion soient ceux qui seront mesurés à haute fréquence ou ceux qui seront déduits des mesures à haute fréquence. Des nouvelles « lookup tables » indexées sur un autre paramètre que la [Chl a] devraient être générées. Par exemple, elles pourraient être indexées sur le coefficient d'absorption, mais ceci signifie qu'il faudrait estimer indépendamment l'absorption.

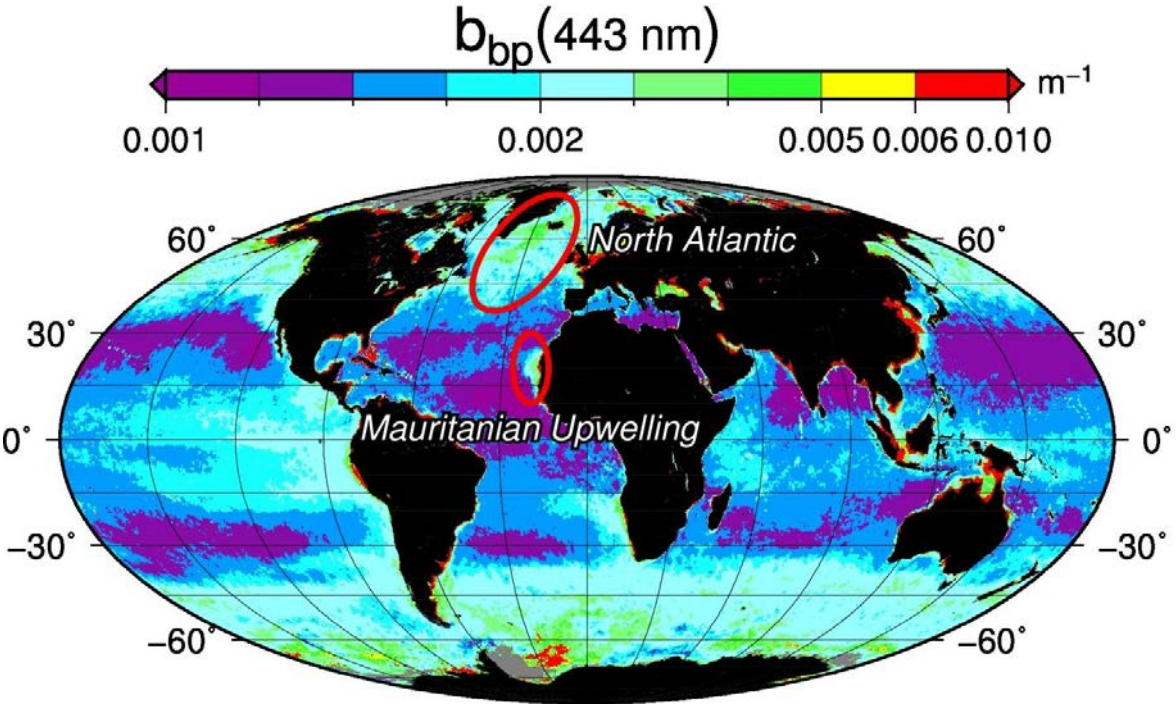


Figure 7-1 : Coefficient de rétrodiffusion particulaire à 443 nm moyen estimé à partir des observations MODIS 2013. Certaines zones où les valeurs du coefficient de rétrodiffusion particulaire sont supérieures à 2.10^{-3} sont indiquées par un cercle rouge.

Dans le cadre de la télédétection de la couleur de l'océan, la seule quantité mesurée depuis l'espace est la « remote sensing réflectance », Rrs. Les techniques d'inversion ne seront donc pas appliquées aux mesures directes de R et K_d, R et K_d seront déduits de la Rrs. Lorsque les techniques d'inversion seront appliquées sur ces quantités, la performance de l'algorithme devrait, par conséquent, être affectée. De plus, les erreurs de corrections atmosphériques pourraient ajouter une autre source d'incertitude. En perspective, le budget global d'erreur de ces inversions devrait être évalué.

Références Bibliographiques

Aas, E. 1996. Refractive index of phytoplankton derived from its metabolite composition. Journal of Plankton Research 18: 2223-2249.doi: 10.1093/plankt/18.12.2223

Adare, A., S. Afanasiev, C. Aidala, N. N. Ajitanand, Y. Akiba, H. Al-Bataineh, J. Alexander, H. Al-Ta'ani, A. Angerami, K. Aoki, N. Apadula, L. Aphecetche, Y. Aramaki, J. Asai, E. T. Atomssa, R. Averbeck, T. C. et al. 2010. Measurement of transverse single-spin asymmetries for J/psi production in polarized p plus p collisions at root s=200 GeV. hivofjkng 82.doi: 10.1103/PhysRevD.82.112008

Ahn, Y.-H., A. Bricaud, and A. Morel. 1992. Light backscattering efficiency and related properties of some phytoplankters. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 39: 1835-1855. Aldana Aranda, D., A. Lucas, T. Brulé, M. Andrade, E. Garcia, N. Maginot, and M. Le Pennec. 1991. Observations on ingestion and digestion of unicellular algae by< i> Strombus gigas</i> larvae (Mollusca, Gastropoda) using epifluorescence microscopy. Aquaculture 92: 359-366.

Alvain, S., H. Loisel, and D. Dessailly. 2012. Theoretical analysis of ocean color radiances anomalies and implications for phytoplankton groups detection in case 1 waters. Optics Express 20: 1070-1083. Anderson, M., and A. Underwood. 1997. Effects of gastropod grazers on recruitment and succession of an estuarine assemblage: a multivariate and univariate approach. Oecologia 109: 442-453.

Andre, J. M., C. Navarette, J. Blanchot, and M. H. Radenac. 1999. Picophytoplankton dynamics in the equatorial Pacific: Growth and grazing rates from cytometric counts. Journal of Geophysical Research-Oceans 104: 3369-3380.doi: 10.1029/1998jc900005

Antoine, D. 2012. Ocean-colour Observations from a Geostationary Orbit.doi. IOCCG (International Ocean Color Coordinating Group). In reports of the International Ocean Color Coordinating Group, N°12.

Antoine, D., M. Chami, H. Claustre, F. d'Ortenzio, A. Morel, G. Becu, B. Gentili, F. Louis, J. Ras, E. Roussier, A. J. Scott, D. Tailliez, S. B. Hooker, P. Guevel, J. F. Deste, C. Dempsey, and D. Adams. 2006. BOUSSOLE : a joint CNRS-INSU, ESA, CNES and NASA ocean color calibration and validation activity, p. 61. NASA Technical memorandum

Antoine, D., F. d'Ortenzio, S. B. Hooker, G. Becu, B. Gentili, D. Tailliez, and A. J. Scott. 2008a. Assessment of uncertainty in the ocean reflectance determined by three satellite ocean color sensors (MERIS, SeaWiFS and MODIS-A) at an offshore site in the Mediterranean Sea (BOUSSOLE project). Journal of Geophysical Research-Oceans 113: 22.doi: 10.1029/2007jc004472

Antoine, D., P. Guevel, J. F. Deste, G. Becu, F. Louis, A. J. Scott, and P. Bardey. 2008b. The "BOUSSOLE" buoy - A new transparent-to-swell taut mooring dedicated to marine optics:

Design, tests, and performance at sea. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology 25: 968-989.doi: 10.1175/2007jtecho563.1

Antoine, D., and A. Morel. 1996. Oceanic primary production .1. Adaptation of a spectral light-photosynthesis model in view of application to satellite chlorophyll observations. Global Biogeochemical Cycles 10: 43-55.doi: 10.1029/95gb02831

Antoine, D., D. A. Siegel, T. Kostadinov, S. Maritorena, N. B. Nelson, B. Gentili, V. Vellucci, and N. Guillocheau. 2011. Variability in optical particle backscattering in contrasting bio-optical oceanic regimes. Limnology and Oceanography 56: 955-973.doi: 10.4319/lo.2011.56.3.0955

Asano, S., and M. Sato. 1980. Light scattering by randomly oriented spheroidal particles. Applied Optics 19: 962-974.

Audigié, C., and F. Zonszain. 1993. Biochimie métabolique, Biosciences et techniques. Editions Doin.

Austin, R. W., and G. Halikas. 1976. The index of refraction of seawater.

Azam, F., T. Fenchel, J. Field, J. Gray, L. Meyer-Reil, and F. Thingstad. 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. Marine ecology progress series. Oldendorf 10: 257-263.

Azam, F., D. Smith, G. Steward, and Å. Hagström. 1994. Bacteria-organic matter coupling and its significance for oceanic carbon cycling. Microbial Ecology 28: 167-179.

Balch, W. M., D. T. Drapeau, J. J. Fritz, B. C. Bowler, and J. Nolan. 2001. Optical backscattering in the Arabian Sea - continuous underway measurements of particulate inorganic and organic carbon. Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers 48: 2423-2452.doi: 10.1016/s0967-0637(01)00025-5

Barale, V., J.-M. Jaquet, and M. Ndiaye. 2008. Algal blooming patterns and anomalies in the Mediterranean Sea as derived from the SeaWiFS data set (1998–2003). Remote Sensing of Environment 112: 3300-3313.

Barnard, A. H., W. S. Pegau, and J. R. V. Zaneveld. 1998. Global relationships of the inherent optical properties of the oceans. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 103: 24955-24968.

Behrenfeld, M. J., and E. Boss. 2006. Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. Journal of Marine Research 64: 431-451.doi: 10.1357/002224006778189563

Behrenfeld, M. J., E. Boss, D. A. Siegel, and D. M. Shea. 2005. Carbon-based ocean productivity and phytoplankton physiology from space. Global Biogeochemical Cycles 19: 14.doi: 10.1029/2004gb002299

Behrenfeld, M. J., and P. G. Falkowski. 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. Limnology and Oceanography 42: 1-20.

Belviso, S., I. Masotti, A. Tagliabue, L. Bopp, P. Brockmann, C. Fichot, G. Caniaux, L. Prieur, J. Ras, J. Uitz, H. Loisel, D. Dessailly, S. Alvain, N. Kasamatsu, and M. Fukuchi. 2012. DMS

dynamics in the most oligotrophic subtropical zones of the global ocean. Biogeochemistry 110: 215-241.doi: 10.1007/s10533-011-9648-1

Berdalet, E., M. Latasa, and M. Estrada. 1992. Variations in biochemical parameters of Heterocapsa sp. and Olisthodiscus luteus grown in 12: 12 light: dark cycles, p. 139-147. The Daily Growth Cycle of Phytoplankton. Springer.

Bergh, O., K. Y. Borsheim, G. Bratbak, and M. Heldal. 1989. High abundance of viruses founf in aquatic environments Nature 340: 467-468.doi: 10.1038/340467a0

Bhandari, A., B. Hamre, Ø. Frette, K. Stamnes, and J. Stamnes. 2011. Modeling optical properties of human skin using Mie theory for particles with different size distributions and refractive indices. Optics express 19: 14549-14567.

Billen, G., C. Joiris, L. Meyer-Reil, and H. Linderboom. 1990. Role of bacteria in the North Sea ecosystem. Netherlands Journal of Sea Research 26: 265-293.

Bishop, J. K. B. 1986. The correction and suspended particular matter calibration of Sea Tech transmissometer data. Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers 33: 121-134.doi: 10.1016/0198-0149(86)90111-1

Bishop, J. K. B. 2009. Autonomous observations of the ocean biological carbon pump. Oceanography 22: 128-193.

Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine. 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. Global Biogeochemical Cycles 18.doi: 10.1029/2003gb002034

Boss, E., and W. S. Pegau. 2001. Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. Applied Optics 40: 5503-5507.doi: 10.1364/ao.40.005503

Boss, E., W. S. Pegau, M. Lee, M. Twardowski, E. Shybanov, G. Korotaev, and F. Baratange. 2004. Particulate backscattering ratio at LEO 15 and its use to study particle composition and distribution. Journal of Geophysical Research-Oceans 109: 10.doi: 10.1029/2002jc001514

Boss, E., M. S. Twardowski, and S. Herring. 2001. Shape of the particulate beam attenuation spectrum and its inversion to obtain the shape of the particulate size distribution. Applied Optics 40: 4885-4893.

Bratbak, G., M. Heldal, T. F. Thingstad, B. Riemann, and O. H. Haslund. 1992. Incorporation of viruses into the budget of microbial c-transfer - A 1st approach Marine Ecology Progress Series 83: 273-280.doi: 10.3354/meps083273

Bricaud, A., M. Babin, H. Claustre, J. Ras, and F. Tièche. 2010. Light absorption properties and absorption budget of Southeast Pacific waters. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 115.

Bricaud, A., M. Babin, A. Morel, and H. Claustre. 1995. Variability in the chlorophyll specific absorption coefficients of natural phytoplankton: analysis and parametrization. Journal of Geophysical Research-Oceans 100: 13321-13332.doi: 10.1029/95jc00463

Bricaud, A., E. Bosc, and D. Antoine. 2002. Algal biomass and sea surface temperature in the Mediterranean Basin: Intercomparison of data from various satellite sensors, and implications for primary production estimates. Remote Sensing of Environment 81: 163-178.

Bricaud, A., H. Claustre, J. Ras, and K. Oubelkheir. 2004. Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: Influence of the size structure of algal populations. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 109.

Bricaud, A., and A. Morel. 1986. Light attenuation and scattering by phytoplanktonic cells: a theoretical modeling. Applied Optics 25: 571-580.

Bricaud, A., A. Morel, M. Babin, K. Allali, and H. Claustre. 1998. Variations of light absorption by suspended particles with chlorophyll a concentration in oceanic (case 1) waters: Analysis and implications for bio-optical models. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 103: 31033-31044.

Bricaud, A., A. Morel, and L. Prieur. 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. Limnology and Oceanography 26: 43-53.doi.

Bricaud, A., A. Morel, and L. Prieur. 1983. Optical efficiency factors of some phytoplankters. Limnol. Oceanogr 28: 816-832.

Bricaud, A., and D. Stramski. 1990. Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and non-algal biogenous matter- A comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea. Limnology and Oceanography 35: 562-582.

Brunelle, S. A., E. S. Hazard, E. E. Sotka, and F. M. V. Dolah. 2007. Characterization of dinoflagellate cryptochrome blue-light receptor with a possible role in circadian control of the cell cycle Journal of phycology 43: 509-518.

Brunet, C., R. Casotti, and V. Vantrepotte. 2008. Phytoplankton diel and vertical variability in photobiological responses at a coastal station in the Mediterranean Sea. Journal of Plankton Research 30: 645-654.doi: 10.1093/plankt/fbn028

Bruyant, F., M. Babin, B. Genty, O. Prasil, M. J. Behrenfeld, H. Claustre, A. Bricaud, L. Garczarek, J. Holtzendorff, M. Koblizek, H. Dousova, and F. Partensky. 2005. Diel variations in the photosynthetic parameters of Prochlorococcus strain PCC 9511: Combined effects of light and cell cycle. Limnology and Oceanography 50: 850-863.

Buiteveld, H., J. Hakvoort, and M. Donze. 1994. Optical properties of pure water, p. 174-183. Ocean Optics XII. International Society for Optics and Photonics.

Calbet, A., and M. R. Landry. 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. Limnology and Oceanography 49: 51-57.

Caron, D. 2000. Symbiosis and mixotrophy among pelagic microorganisms. Microbial ecology of the oceans: 495-523.

Carpenter, E. J., and J. Chang. 1988. Species-specific phytoplankton growth rates via diel DNA synthesis cycles. 1. Concept of the method. Marine Ecology Progress Series 43: 105-111.doi: 10.3354/meps043105

Casotti, R., C. Brunet, B. Aronne, and d. A. Ribera. M. 2000. Mesoscale features of phytoplankton and planktonic bacteria in a coastal area as induced by external water masses. Mar. Ecol. Prog. Ser 195: 15-27.

Cetinic, I., M. J. Perry, N. T. Briggs, E. Kallin, E. A. D'Asaro, and C. M. Lee. 2012. Particulate organic carbon and inherent optical properties during 2008 North Atlantic Bloom Experiment. Journal of Geophysical Research-Oceans 117: 18.doi: 10.1029/2011jc007771

Cetta, C. M., and D. M. Anderson. 1990. Cell cycle studies of the dinoflagellates< i> Gonyaulax polyedra</i> Stein and< i> Gyrodinium uncatenum</i> Hulburt during asexual and sexual reproduction. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 135: 69-83.

Chen, B., L. Zheng, B. Huang, S. Song, and H. Liu. 2013. Seasonal and spatial comparisons of phytoplankton growth and mortality rates due to microzooplankton grazing in the northern South China Sea. Biogeosciences 10: 2775-2785.doi: 10.5194/bg-10-2775-2013

Chen, B. Z., and H. B. Liu. 2010. Relationships between phytoplankton growth and cell size in surface oceans: Interactive effects of temperature, nutrients, and grazing. Limnology and Oceanography 55: 965-972.doi: 10.4319/lo.2010.55.3.0965

Chen, Y. B., B. Dominic, M. T. Mellon, and J. P. Zehr. 1998. Circadian rhythm of nitrogenase gene expression in the diazotrophic filamentous nonheterocystous Cyanobacterium Trichodesmium sp strain IMS101. Journal of Bacteriology 180: 3598-3605.

Chisholm, S., and L. Brand. 1981. Persistence of cell division phasing in marine phytoplankton in continuous light after entrainment to light: dark cycles. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 51: 107-118.

Choi, J.-K., Y. J. Park, J. H. Ahn, H.-S. Lim, J. Eom, and J.-H. Ryu. 2012. GOCI, the world's first geostationary ocean color observation satellite, for the monitoring of temporal variability in coastal water turbidity. Journal of Geophysical Research-Oceans 117.doi: 10.1029/2012jc008046

Christaki, U., R. Gaudy, and P. Kerambrun. 1998. A study of the effects of migratory zooplankton on microbial populations in surface waters of the NW Mediterranean. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 225: 173-183.

Church, M. J., H. W. Ducklow, and D. A. Karl. 2004. Light dependence of H-3 leucine incorporation in the oligotrophic North Pacific ocean. Applied and Environmental Microbiology 70: 4079-4087.doi: 10.1128/aem.70.7.4079-4080.2004

Ciotti, A. M., M. R. Lewis, and J. J. Cullen. 2002. Assessment of the relationships between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient. Limnology and Oceanography 47: 404-417.

Clark, D. R., K. J. Flynn, and N. J. P. Owens. 2002. The large capacity for dark nitrate-assimilation in diatoms may overcome nitrate limitation of growth. New Phytologist 155: 101-108.doi: 10.1046/j.1469-8137.2002.00435.x

Claustre, H. 1994. The trophic status of various oceanic provinces as revealed by phytoplankton pigment signatures. Limnology and Oceanography 39: 1206-1210.

Claustre, H., D. Antoine, L. Boehme, E. Boss, F. d'Ortenzio, O. Fanton d'Andon, C. Guinet, N. Gruber, N. O. Handegard, M. Hood, K. Johnson, R. Lampitt, P.-Y. Le Traon, C. Le Quéré, M. Lewis, M. J. Perry, T. Platt, D. Roemmich, P. Testor, S. Sathyendranath, U. Send, and J. Yoder. 2010. Guidelines towards an integrated ocean observation system for ecosystems and biogeochemical cycles. In J. Hall, D. E. Harrison and D. Stammer [eds.], OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society (Vol. 1). ESA.

Claustre, H., A. Bricaud, M. Babin, F. Bruyant, L. Guillou, F. Le Gall, D. Marie, and F. Partensky. 2002a. Diel variations in Prochlorococcus optical properties. Limnology and Oceanography 47: 1637-1647.

Claustre, H., Y. Huot, I. Obernosterer, B. Gentili, D. Tailliez, and M. Lewis. 2008. Gross community production and metabolic balance in the South Pacific Gyre, using a non intrusive bio-optical method. Biogeosciences 5: 463-474.

Claustre, H., A. Morel, M. Babin, C. Cailliau, D. Marie, J. C. Marty, D. Tailliez, and D. Vaulot. 1999. Variability in particle attenuation and chlorophyll fluorescence in the tropical Pacific: Scales, patterns, and biogeochemical implications. Journal of Geophysical Research-Oceans 104: 3401-3422.doi: 10.1029/98jc01334

Claustre, H., A. Morel, S. B. Hooker, M. Babin, D. Antoine, K. Oubelkheir, A. Bricaud, K. Leblanc, B. Queguiner, and S. Maritorena. 2002b. Is desert dust making oligotrophic waters greener? Geophysical Research Letters 29.doi: 10.1029/2001gl014056

Clavano, W. R., E. Boss, and L. Karp-Boss. 2007. Inherent optical properties of non-spherical marine-like particles - From theory to observation, p. 1-38. In R. N. Gibson, R. J. A. Atkinson and J. D. M. Gordon [eds.], Oceanography and Marine Biology, Vol 45. Oceanography and Marine Biology.

Cole, J. J., S. Findlay, and M. L. Pace. 1988. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. Marine Ecology Progress Series. Oldendorf 43: 1-10.

Conan, P., M. Søndergaard, T. Kragh, F. Thingstad, M. Pujo-Pay, P. J. B. Williams, S. Markager, G. Cauwet, N. H. Borch, and D. Evans. 2007. Partitioning of organic production in marine plankton communities: The effects of inorganic nutrient ratios and community composition on new dissolved organic matter. Limnology and Oceanography 52: 753-765.

Cullen, J. J., M. R. Lewis, C. O. Davis, and R. T. Barber. 1992. Photosynthetic characteristics and estimated growth rates indicating grazing is the proximate control of primary production in the Equatorial Pacific. Journal of Geophysical Research-Oceans 97: 639-654.doi: 10.1029/91jc01320

Cullen, J. J., and P. J. Neale. 1994. Ultraviolet radiation, ozone depletion, and marine photosynthesis. Photosynthesis Research 39: 303-320.

D'Ortenzio, F., and M. Ribera d'Alcalà. 2009. On the trophic regimes of the Mediterranean Sea: a satellite analysis. Biogeosciences 6: 139-148.

Dall'Olmo, G., E. Boss, M. J. Behrenfeld, and T. K. Westberry. 2012. Particulate optical scattering coefficients along an Atlantic Meridional Transect. Optics Express 20: 21532-21551.

Dall'Olmo, G., E. Boss, M. J. Behrenfeld, T. K. Westberry, C. Courties, L. Prieur, M. Pujo-Pay, N. Hardman-Mountford, and T. Moutin. 2011. Inferring phytoplankton carbon and eco-physiological rates from diel cycles of spectralparticulate beam-attenuation coefficient. Biogeosciences 8, 3423-3440. doi:10.5194/bg-8-3423-2011.

Dall'Olmo, G., T. K. Westberry, M. J. Behrenfeld, E. Boss, and W. H. Slade. 2009. Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean. Biogeosciences 6: 947-967.

Dandonneau, Y., A. Vega, H. Loisel, Y. du Penhoat, and C. Menkes. 2003. Oceanic Rossby waves acting as a "hay rake" for ecosystem floating by-products. Science 302: 1548-1551.doi: 10.1126/science.1090729

Douillet, P. 1993a. Bacterivory in Pacific oyster Crassostrea gigas larvae. Marine ecology progress series. Oldendorf 98: 123-134.

Douillet, P. A. 1993b. Carbon contribution through bacterivory in larvae of the Pacific oyster Crassostrea gigas. Mar. Ecol. Prog. Ser 102: 303-314.

Ducklow, H. 1986. Bacterial biomass in warm-core gulf stream ring 82-B- Mesoscale distributions, temporal changes and production. Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers 33: 1789-1812.doi: 10.1016/0198-0149(86)90080-4

Ducklow, H., C. Carlson, and W. Smith. 1999. Bacterial growth in experimental plankton assemblages and seawater cultures from the Phaeocystis antarctica bloom in the Ross Sea, Antarctica. Aquatic Microbial Ecology 19: 215-227.

Durand, M. D., R. E. Green, H. M. Sosik, and R. J. Olson. 2002. Diel variations in optical properties of Micromonas pusilla (Prasinophyceae). Journal of Phycology 38: 1132-1142.doi: 10.1046/j.1529-8817.2002.02008.x

Durand, M. D., and R. J. Olson. 1996. Contributions of phytoplankton light scattering and cell concentration changes to diel variations in beam attenuation in the equatorial Pacific from flow cytometric measurements of pico-, ultra- and nanoplankton. Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography 43: 891-906.doi: 10.1016/0967-0645(96)00020-3

Durand, M. D., and R. J. Olson. 1998. Diel patterns in optical properties of the chlorophyte Nannochloris sp.: Relating individual-cell to bulk measurements. Limnology and Oceanography 43: 1107-1118.

Duyens, L. 1956. The flattering of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions. Biochimica et Biophysica Acta 19: 1-12.

Edmunds, L. N., and R. R. Funch. 1969. Circadian rhythm of cell division in Euglena: effects of a random illumination regimen. Science 165: 500-503.

Eppley, R. W. 1972. Temperature and phytoplankton growth in the sea. Fish. Bull 70: 1063-1085.doi.

Escaravage, V., and T. Prins. 2002. Silicate availability, vertical mixing and grazing control of phytoplankton blooms in mesocosms, p. 33-48. Sustainable Increase of Marine Harvesting: Fundamental Mechanisms and New Concepts. Springer.

Falkowski, P. G., and Z. Kolber. 1995. Variations in chlorophyll fluorescence yields in phytoplankton in the worlds oceans Aust. J. Plant Physiol. 22: 341-355.

Falkowski, P. G., and J. LaRoche. 1991. Acclimation to spectral irradiance in algae. Journal of Phycology 27: 8-14.

Falkowski, P. G., T. G. Owens, A. C. Ley, and D. C. Mauzerall. 1981. Effects of growth irradiance levels on the ratio of reaction centers in two species of marine phytoplankton. Plant Physiology 68: 969-973.

Falkowski, P. G., A. Sukenik, and R. Herzig. 1989. Nitrogen limitation in Isochrysis galbana (Haptophyceae). 2. Relative abundance of chloroplast proteins. Journal of Phycology 25: 471-478.doi: 10.1111/j.1529-8817.1989.tb00252.x

Faure, F., P. Coste, and G. Kang. 2008. The GOCI instrument on COMS mission-The first geostationary ocean color imager, p. 14-17. Proceedings of the International Conference on Space Optics (ICSO).

Fishman, J., L. T. Iraci, J. Al-Saadi, K. Chance, F. Chavez, M. Chin, P. Coble, C. Davis, P. M. DiGiacomo, D. Edwards, A. Eldering, J. Goes, J. Herman, C. Hu, D. J. Jacob, C. Jordan, S. R. Kawa, R. Key, X. Liu, S. Lohrenz, A. Mannino, V. Natraj, D. Neil, J. Neu, M. Newchurch, K. Pickering, J. Salisbury, H. Sosik, A. Subramaniam, M. Tzortziou, J. Wang, and M. Wang. 2012. The United States next generation of atmospheric composition and coastal ecosystem measurements NASA's Geostationary Coastal and Air Pollution Events (GEO-CAPE) Mission. Bulletin of the American Meteorological Society 93: 1547.doi: 10.1175/bams-d-11-00201.1

Fontes, D., A. Mills, G. Hornberger, and J. Herman. 1991. Physical and chemical factors influencing transport of microorganisms through porous media. Applied and Environmental Microbiology 57: 2473-2481.

Fortier, L., J. Le Fèvre, and L. Legendre. 1994. Export of biogenic carbon to fish and to the deep ocean: the role of large planktonic microphages. Journal of Plankton Research 16: 809-839.

Fournier, G. R., and J. L. Forand. 1994. Analytic phase function for ocean water, p. 194-201. Ocean Optics XII. International Society for Optics and Photonics.

Fuhrman, J., and M. Schwalbach. 2003. Viral influence on aquatic bacterial communities. The Biological Bulletin 204: 192-195.

Gardner, W. D., A. Mishonov, and M. J. Richardson. 2006. Global POC concentrations from in-situ and satellite data. Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography 53: 718-740.doi: 10.1016/j.dsr2.2006.01.029

Garrett, R., and C. Grisham. 2005. The synthesis and degradation of nucleotides. Biochemistry 3.

Gasol, J. M., M. D. Doval, J. Pinhassi, J. I. Calderon-Paz, N. Guixa-Boixareu, D. Vaque, and C. Pedros-Alio. 1998. Diel variations in bacterial heterotrophic activity and growth in the northwestern Mediterranean Sea. Marine Ecology Progress Series 164: 107-124.doi: 10.3354/meps164107

Gasol, J. M., E. Garcés, and M. Vila. 2005. Strong small-scale temporal bacterial changes associated with the migrations of bloom-forming dinoflagellates. Harmful algae 4: 771-781.

Gernez, P. 2009. Analyse de la variabilité temporelle des propriétés optiques en mer Ligure depuis un mouillage instrumenté (site Boussole): fluctuations à haute fréquence, cyclicité diurne, changements saisonniers et variabilité interannuelle. Université Pierre et Marie Curie (Päris 6)..

Gernez, P., D. Antoine, and Y. Huot. 2011. Diel cycles of the particulate beam attenuation coefficient under varying trophic conditions in the northwestern Mediterranean Sea: Observations and modeling. Limnology and Oceanography 56: 17-36.doi: 10.4319/lo.2011.56.1.0017

Gernez, P., R. A. Reynolds, and D. Stramski. 2014. Within-day variability of particulate organic carbon and remote-sensing reflectance during a bloom of Phaeocystis antarctica in the Ross Sea, Antarctica. International Journal of Remote Sensing 35: 454-477.

Gibson, R., R. Atkinson, and J. Gordon. 2007. Inherent optical properties of non-spherical marine-like particles—from theory to observation. Oceanography and Marine Biology: An Annual Review 45: 1-38.

Gitelson, A., A. Karnieli, N. Goldman, Y. Yacobi, and M. Mayo. 1996. Chlorophyll estimation in the Southeastern Mediterranean using CZCS images: adaptation of an algorithm and its validation. Journal of Marine Systems 9: 283-290.

Gordon, H. R. 1989. Can the lambert-beer law be applied to the diffuse attenuation coefficient of ocean water. Limnology and Oceanography 34: 1389-1409.

Gordon, H. R., O. B. Brown, and M. M. Jacobs. 1975. Computed relationships between inherent and apparent optical-properties of a flat homogeneous Ocean Applied Optics 14: 417-427.doi: 10.1364/ao.14.000417

Gordon, H. R., D. K. Clark, J. L. Mueller, and W. A. Hovis. 1980. Phytoplankton pigments from the Nimbus-7 coastal zone color scanner - Comparisons with surface measurements Science 210: 63-66.doi: 10.1126/science.210.4465.63

Gordon, H. R., and A. Y. Morel. 1983. Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery: A review. American Geophysical Union.

Goto, K., and C. H. Johnson. 1995. Is the cell division cycle gated by a circadian clock? The case of Chlamydomonas reinhardtii. The Journal of cell biology 129: 1061-1069.

Gouesbet, G., and J. A. Lock. 1994. Rigorous justification of the localized approximation to the beam-shape coefficients in generalized Lorenz-Mie theory. II. Off-axis beams. JOSA A 11: 2516-2525.

Gough, L. H. 1905. Report on the plankton of the English Channel in 1903. HM Stationery Office.

Green, R. E., H. M. Sosik, and R. J. Olson. 2003. Contributions of phytoplankton and other particles to inherent optical properties in New England continental shelf waters. Limnology and Oceanography 48: 2377-2391.

Gregg, W. W., and K. L. Carder. 1990. A simple spectral solar irradiance model for cloudless maritime athmospheres Limnology and Oceanography 35: 1657-1675.

Gruber, N., M. Gloor, S. E. M. Fletcher, S. C. Doney, S. Dutkiewicz, M. J. Follows, M. Gerber, A. R. Jacobson, F. Joos, K. Lindsay, D. Menemenlis, A. Mouchet, S. A. Muller, J. L. Sarmiento, and T. Takahashi. 2009. Oceanic sources, sinks, and transport of atmospheric CO2. Global Biogeochemical Cycles 23: 21.doi: 10.1029/2008gb003349

Hagström, Å., and U. Larsson. 1984. Diel and seasonal variation in growth rates of pelagic bacteria, p. 249-262. Heterotrophic activity in the sea. Springer.

Harding, L. W., B. W. Meeson, B. B. Prezelin, and B. M. Sweeney. 1981. Diel periodicity of photosynthesis in marine phytoplankton. Marine Biology 61: 95-105.doi: 10.1007/bf00386649

Hays, G. C. 2003. A review of the adaptive significance and ecosystem consequences of zooplankton diel vertical migrations, p. 163-170. Migrations and Dispersal of Marine Organisms. Springer.

Herzig, R., and P. G. Falkowski. 1989. Nitrogen limitation in Isochrysis galbana (Haptophyceae). 1. Photosynthetic energy conversion and growth efficiencies. Journal of Phycology 25: 462-471.doi: 10.1111/j.1529-8817.1989.tb00251.x

Hewson, I., J. M. O'Neil, and W. C. Dennison. 2001. Virus-like particles associated with Lyngbya majuscula (Cyanophyta; Oscillatoriacea) bloom decline in Moreton Bay, Australia. Aquatic Microbial Ecology 25: 207-213.

Hodkinson, J., and I. Greenleaves. 1963. Computations of light-scattering and extinction by spheres according to diffraction and geometrical optics, and some comparisons with the Mie theory. JOSA 53: 577-588.

Holme, D., and H. Peck. Analytical Biochemistry, 1998. Addison Weskey Longman, New York: 388-390.

Holtzman, J., Q. Chen, and R. Kane. 1998. The effect of HMO status on the outcomes of home-care after hospitalization in a Medicare population. Journal of the American Geriatrics Society 46: 629-634.

Hoppe, H.-G. 1993. Use of fluorogenic model substrates for extracellular enzyme activity (EEA) measurement of bacteria. Handbook of methods in aquatic microbial ecology: 423-431..

Hovis, W. A., D. K. Clark, F. Anderson, R. W. Austin, W. H. Wilson, E. T. Baker, D. Ball, H. R. Gordon, J. L. Mueller, S. Z. Elsayed, B. Sturm, R. C. Wrigley, and C. S. Yentsch. 1980. Nimbus-7 coastal zone color scanner - System description and initial imagery Science 210: 60-63.doi: 10.1126/science.210.4465.60

Huot, Y., M. Babin, F. Bruyant, C. Grob, M. S. Twardowski, and H. Claustre. 2007. Relationship between photosynthetic parameters and different proxies of phytoplankton biomass in the subtropical ocean. Biogeosciences 4: 853-868.

Huot, Y., A. Morel, M. S. Twardowski, D. Stramski, and R. A. Reynolds. 2008. Particle optical backscattering along a chlorophyll gradient in the upper layer of the eastern South Pacific Ocean. Biogeosciences 5: 495-507.

Iturriaga, R., and D.A. Siegel. 1989. Microphotometric characterization of phytoplankton and detrital absorption properties in the Sargasso Sea. Limnology and Oceanography, 34, 1706-1726.

Jürgens, K., J. M. Gasol, and D. Vaqué. 2000. Bacteria–flagellate coupling in microcosm experiments in the Central Atlantic Ocean. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 245: 127-147.

Jürgens, K., J. Pernthaler, S. Schalla, and R. Amann. 1999. Morphological and compositional changes in a planktonic bacterial community in response to enhanced protozoan grazing. Applied and environmental microbiology 65: 1241-1250.

Katano, T., J. Lee, Y.-J. Lee, M.-K. Kim, C.-G. Lee, E.-S. Jin, S.-H. Kang, and M.-S. Han. 2009. Effect of Temperature on Inorganic Carbon Acquisition of Chlamydomonas reinhardtii. Journal of Freshwater Ecology 24: 255-260.doi: 10.1080/02705060.2009.9664290

Kepner, R. L., R. A. Wharton, and C. A. Suttle. 1998. Viruses in Antarctic lakes. Limnology and Oceanography 43: 1754-1761.

Kheireddine, M., and D. Antoine. Submitted. Drivers of the diurnal variability of the beam attenuation and backscattering coefficients in the northwestern Mediterranean Sea (BOUSSOLE site). Limnology and Oceanography.

Kirchman, D. L., J. H. Rich, and R. T. Barber. 1995. Biomass and biomass production of heterotrophic bacteria along 140 W in the equatorial Pacific: Effect of temperature on the microbial loop. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 42: 603-619.

Kirchman, D. L., and P. A. Wheeler. 1998. Uptake of ammonium and nitrate by heterotrophic bacteria and phytoplankton in the sub-Arctic Pacific. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 45: 347-365.

Kirk, J. 1975. A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters II. Spherical cells. New Phytologist 75: 21-36.

Kirk, J. T. O. 1994. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. Cambridge university press.

Kitchen, J., J. R. V. Zaneveld, and H. Pak. 1982. Effect of particle size distribution and chlorophyll content on beam attenuation spectra. Applied Optics 21: 3913-3918.

Kitchen, J. C., and J. R. Zaneveld. 1992. A three-layered sphere model of the optical properties of phytoplankton.

Kostadinov, T., D. Siegel, and S. Maritorena. 2009a. Retrieval of the particle size distribution from satellite ocean color observations. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 114.

Kostadinov, T. S., D. A. Siegel, and S. Maritorena. 2009b. Retrieval of the particle size distribution from satellite ocean color observations. Journal of Geophysical Research-Oceans 114.doi: 10.1029/2009jc005303

Kroon, B. M., T. Burger-Wiersma, P. M. Visser, and L. R. Mur. 1992. The effect of dynamic light regimes on Chlorella, p. 79-88. The Daily Growth Cycle of Phytoplankton. Springer.

Kruger, N. J., and A. von Schaewen. 2003. The oxidative pentose phosphate pathway: structure and organisation. Current opinion in plant biology 6: 236-246.

Kuwano, K., R. Sakurai, Y. Motozu, Y. Kitade, and N. Saga. 2008. Diurnal cell division regulated by gating the G1/S transition in Enteromorpha Compressa (Chlorophyta). Journal of phycology 44: 364-373.

Kwok, A. C., and J. T. Wong. 2005. Lipid biosynthesis and its coordination with cell cycle progression. Plant and cell physiology 46: 1973-1986.

Lakin-Thomas, P. L. 2006. Circadian clock genes frequency and white collar-1 are not essential for entrainment to temperature cycles in Neurospora crassa. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103: 4469-4474.

Lakin-Thomas, P. L. 2006. New models for circadian systems in microorganisms. FEMS microbiology letters 259: 1-6.

Le Borgne, R. 1986. The release of soluble end products of metabolism.

Lee, Z. P., K. L. Carder, and R. A. Arnone. 2002. Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. Applied Optics 41: 5755-5772.doi: 10.1364/ao.41.005755

Legendre, L., and F. Rassoulzadegan. 1995. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. Ophelia 41: 153-172.

Legendre, L., and R. B. Rivkin. 2002. Fluxes of carbon in the upper ocean: regulation by food-web control nodes. Marine ecology. Progress series 242: 95-109.

Levitus, S. 1982. Climatological Atlas of the World Ocean. In N. P. Paper [ed.].

Liu, H. B., L. Campbell, and M. R. Landry. 1995. Growth and mortality rates of Prochorococcus and Synechococcus measured with a selective inhibitor technique Marine Ecology Progress Series 116: 277-287.doi: 10.3354/meps116277

Liu, H. B., H. A. Nolla, and L. Campbell. 1997. Prochlorococcus growth rate and contribution to primary production in the equatorial and subtropical North Pacific Ocean. Aquatic Microbial Ecology 12: 39-47.doi: 10.3354/ame012039

Lochte, K., P. K. Bjørnsen, H. Giesenhagen, and A. Weber. 1997. Bacterial standing stock and production and their relation to phytoplankton in the Southern Ocean. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44: 321-340.

Loisel, H., E. Bosc, D. Stramski, K. Oubelkheir, and P. Y. Deschamps. 2001a. Seasonal variability of the backscattering coefficient in the Mediterranean Sea based on satellite SeaWiFS imagery. Geophysical Research Letters 28: 4203-4206.doi: 10.1029/2001gl013863

Loisel, H., L. Duforet, D. Dessailly, M. Chami, and P. Dubuisson. 2008. Investigation of the variations in the water leaving polarized reflectance from the POLDER satellite data over two biogeochemical contrasted oceanic areas. Optics Express 16: 12905-12918.doi: 10.1364/oe.16.012905

Loisel, H., X. Meriaux, J.-F. Berthon, and A. Poteau. 2007a. Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea. Limnology and Oceanography 52: 739-752.

Loisel, H., X. Mériaux, J.-F. Berthon, and A. Poteau. 2007b. Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea. Limnology and Oceanography 52: 739-752.

Loisel, H., and A. Morel. 1998. Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: A reexamination. Limnology and Oceanography 43: 847-858.

Loisel, H., J. M. Nicolas, A. Sciandra, D. Stramski, and A. Poteau. 2006. Spectral dependency of optical backscattering by marine particles from satellite remote sensing of the global ocean. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 111.d

Loisel, H., and D. Stramski. 2000. Estimation of the inherent optical properties of natural waters from the irradiance attenuation coefficient and reflectance in the presence of Raman scattering. Applied Optics 39: 3001-3011.doi: 10.1364/ao.39.003001

Loisel, H., D. Stramski, B. G. Mitchell, F. Fell, V. Fournier-Sicre, B. Lemasle, and M. Babin. 2001b. Comparison of the ocean inherent optical properties obtained from measurements and inverse modeling. Applied Optics 40: 2384-2397.doi: 10.1364/ao.40.002384

Loisel, H., V. Vantrepotte, K. Norkvist, X. Meriaux, M. Kheireddine, J. Ras, M. Pujo-Pay, Y. Combet, K. Leblanc, G. Dall'Olmo, R. Mauriac, D. Dessailly, and T. Moutin. 2011. Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea. Biogeosciences 8: 3295-3317.doi: 10.5194/bg-8-3295-2011

Long, R. A., and F. Azam. 2001. Microscale patchiness of bacterioplankton assemblage richness in seawater. Aquatic Microbial Ecology 26: 103.

Lubac, B., and H. Loisel. 2007. Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the eastern English Channel and southern North Sea. Remote Sensing of Environment 110: 45-58.doi: 10.1016/j.rse.2007.02.012

Lubac, B., H. Loisel, N. Guiselin, R. Astoreca, L. F. Artigas, and X. Meriaux. 2008. Hyperspectral and multispectral ocean color inversions to detect Phaeocystis globosa blooms in coastal waters. Journal of Geophysical Research-Oceans 113.doi: 10.1029/2007jc004451

Lüning, K., E. Titlyanov, and T. Titlyanova. 1997. Diurnal and circadian periodicity of mitosis and growth in marine macroalgae. III. The red alga Porphyra umbilicalis. European Journal of Phycology 32: 167-173.

Maffione, R. A., and D. R. Dana. 1997. Instruments and methods for measuring the backward-scattering coefficient of ocean waters. Applied Optics 36: 6057-6067.doi: 10.1364/ao.36.006057

Maritorena, S., D. A. Siegel, and A. R. Peterson. 2002. Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. Applied Optics 41: 2705-2714.doi: 10.1364/ao.41.002705

Marra, J. 1997. Analysis of diel variability in chlorophyll fluorescence. Journal of Marine Research 55: 767-784.doi: 10.1357/0022240973224274

Martinez-Vicente, V., G. H. Tilstone, S. Sathyendranath, P. I. Miller, and S. B. Groom. 2012. Contributions of phytoplankton and bacteria to the optical backscattering coefficient over the Mid-Atlantic Ridge. Marine Ecology Progress Series 445: 37-51.doi: 10.3354/meps09388

Martinez, E., D. Antoine, F. D'Ortenzio, and B. Gentili. 2009. Climate-driven basin-scale decadal oscillations of oceanic phytoplankton. Science 326: 1253-1256.doi: 10.1126/science.1177012

Marty, J. C., and J. Chiaverini. 2002. Seasonal and interannual variations in phytoplankton production at DYFAMED time-series station, northwestern Mediterranean Sea. Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography 49: 2017-2030.doi: 10.1016/s0967-0645(02)00025-5

McDuff, R. E., and S. W. Chisholm. 1982. The calculation of in situ growth rates of phytoplankton populations from fraction of cells undergoing mitosis: a clarification Limnology and Oceanography 27: 783-788.

McManus, G., and W. Peterson. 1988. Bacterioplankton production in the nearshore zone during upwelling off central Chile. Marine ecology progress series. Oldendorf 43: 11-17.

Merchant, C. J., M. J. Filipiak, P. Le Borgne, H. Roquet, E. Autret, J. F. Piolle, and S. Lavender. 2008. Diurnal warm-layer events in the western Mediterranean and European shelf seas. Geophysical Research Letters 35.doi: 10.1029/2007gl033071

Merrell, J. R., and D. K. Stoecker. 1998. Differential grazing on protozoan microplankton by developmental stages of the calanoid copepod Eurytemora affinis Poppe. Journal of Plankton Research 20: 289-304.

Mével, G., M. Vernet, M. Goutx, and J. F. Ghiglione. 2008. Seasonal to hour variation scales in abundance and production of total and particle-attached bacteria in the open NW Mediterranean Sea (0-1000 m). Biogeosciences 5: 1573-1586.

Middelboe, M., and P. G. Lyck. 2002. Regeneration of dissolved organic matter by viral lysis in marine microbial communities. Aquatic Microbial Ecology 27: 187-194.

Millot, C. 1999. Circulation in the Western Mediterranean Sea. Journal of Marine Systems 20: 423-442.doi: 10.1016/s0924-7963(98)00078-5

Mittag, M. 2001. Circadian rhythms in microalgae. International review of cytology 206: 213-247.doi.

Mobley, C. D., and C. D. Mobley. 1994. Light and water: Radiative transfer in natural waters. Academic press San Diego.

Mobley, C. D., L. K. Sundman, and E. Boss. 2002. Phase function effects on oceanic light fields. Applied Optics 41: 1035-1050.

MOCQUET, M. C. 2010. Interférence entre les processus mitotiques et la prise d'azote chez *Thalassiosira weissflogii*. Implications en modélisation et sur les flux globaux. Université Pierre et Marie Curie (Päris 6).

Møller, E. F. 2005. Sloppy feeding in marine copepods: prey-size-dependent production of dissolved organic carbon. Journal of Plankton Research 27: 27-35.

Montes-Hugo, M. A., H. Ducklow, and O. M. Schoffeld. 2009. Contribution by different marine bacterial communities to particulate beam attenuation. Marine Ecology Progress Series 379: 13-22.doi: 10.3354/meps07883

Morel, A. 1973. Diffusion de la lumière par les eaux de mer. Résultats expérimentaux et approche théorique. Optics of the Sea 61: 3.1.

Morel, A. 1974. Optical properties of pure water and pure sea water. Optical aspects of oceanography 1.

Morel, A. 1980. In-water and remote measurements of ocean color. Boundary-Layer Meteorology 18: 177-201.

Morel, A. 1987. Chlorophyll-specific scattering coefficient of phytoplankton. A simplified theoretical approach. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 34: 1093-1105.

Morel, A. 1991. Light and marine photosynthesis - A spectral model with geochemical and climatological implications. Progress in Oceanography 26: 263-306.doi: 10.1016/0079-6611(91)90004-6

Morel, A. 2009. Are the empirical relationships describing the bio-optical properties of case 1 waters consistent and internally compatible? Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) 114.

Morel, A., and Y.-H. Ahn. 1991. Optics of heterotrophic nanoflagellates and ciliates: A tentative assessment of their scattering role in oceanic waters compared to those of bacterial and algal cells. Journal of Marine Research 49: 177-202.

Morel, A., and D. Antoine. 1994. Heating rate within the upper ocean in relation to its biooptical state. J. Phys. Oceanogr. 24: 1652-1665.doi: 10.1175/1520-0485(1994)024<1652:hrwtuo>2.0.co;2

Morel, A., D. Antoine, and B. Gentili. 2002. Bidirectional reflectance of oceanic waters: accounting for Raman emission and varying particle scattering phase function. Applied Optics 41: 6289-6306.doi: 10.1364/ao.41.006289

Morel, A., and A. Bricaud. 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 28: 1375-1393.

Morel, A., and B. Gentili. 1991. Diffuse reflectance of oceanic waters - its dependendance on sun angle as influenced by the molecular scattering contribution. Applied Optics 30: 4427-4438.

Morel, A., and B. Gentili. 2004. Radiation transport within oceanic (case 1) water. Journal of Geophysical Research-Oceans 109.doi: 10.1029/2003jc002259

Morel, A., and B. Gentili. 2009a. The dissolved yellow substance and the shades of blue in the Mediterranean Sea. Biogeosciences 6.

Morel, A., and B. Gentili. 2009b. A simple band ratio technique to quantify the colored dissolved and detrital organic material from ocean color remotely sensed data. Remote Sensing of Environment 113: 998-1011.

Morel, A., B. Gentili, M. Chami, and J. Ras. 2006. Bio-optical properties of high chlorophyll Case 1 waters and of yellow-substance-dominated Case 2 waters. Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers 53: 1439-1459.doi: 10.1016/j.dsr.2006.07.007

Morel, A., and S. Maritorena. 2001. Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. Journal of Geophysical Research-Oceans 106: 7163-7180.doi: 10.1029/2000jc000319

Morel, A., and L. Prieur. 1977. Analysis of variations in ocean color Limnology and Oceanography 22: 709-722.

Nelson, N. B., C. A. Carlson, and D. K. Steinberg. 2004. Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes. Marine Chemistry 89: 273-287.doi: 10.1016/j.marchem.2004.02.017

Nelson, N. B., and B. B. Prezelin. 1990. Chromatic light effects and physiological modeling of absorption properties of Heteroscapsa pygmaea (=Glenodymium sp.). Marine Ecology Progress Series 63: 37-46.doi: 10.3354/meps063037

Nelson, N. B., and D. A. Siegel. 2002. Chromophoric DOM in the open ocean. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter: 547-578.

Nelson, S. D., J. Letey, W. J. Farmer, C. F. Williams, and M. Ben-Hur. 1998. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter in sewage sludge-amended soil. Journal of Environmental Quality 27: 1194-1200.

Neuer, S., and T. Cowles. 1995. Comparative cell-specific grazing rates in field populations of ciliates and dinoflagellates. Mar. Ecol. Prog. Ser 125: 259-267.

Neukermans, G., H. Loisel, X. Meriaux, R. Astoreca, and D. McKee. 2012a. In situ variability of mass-specific beam attenuation and backscattering of marine particles with respect to particle size, density, and composition. Limnology and Oceanography 57: 124-144.doi: 10.4319/lo.2011.57.1.0124

Neukermans, G., K. Ruddick, E. Bernard, D. Ramon, B. Nechad, and P.-Y. Deschamps. 2009. Mapping total suspended matter from geostationary satellites: a feasibility study with SEVIRI in the Southern North Sea. Optics Express 17: 14029-14052.

Neukermans, G., K. Ruddick, H. Loisel, and P. Roose. 2012b. Optimization and quality control of suspended particulate matter concentration measurement using turbidity measurements. Limnology and Oceanography-Methods 10: 1011-1023.doi: 10.4319/lom.2012.10.1011

Noble, R. T., M. Middelboe, and J. A. Fuhrman. 1999. Effects of viral enrichment on the mortality and growth of heterotrophic bacterioplankton. Aquatic microbial ecology 18: 1-13.

Nordkvist, K., H. Loisel, and L. D. Gaurier. 2009. Cloud masking of SeaWiFS images over coastal waters using spectral variability. Optics Express 17: 12246-12258.

Ohi, N., H. Saito, and S. Taguchi. 2005. Diel patterns in chlorophyll a specific absorption coefficient and absorption efficiency factor of picoplankton. Journal of oceanography 61: 379-388.doi.

Oubelkheir, K., and A. Sciandra. 2008. Diel variations in particle stocks in the oligotrophic waters of the Ionian Sea (Mediterranean). Journal of Marine Systems 74: 364-371.doi: 10.1016/j.jmarsys.2008.02.008

Oubelkheir, K. J., H. Claustre, A. Sciandra, and M. Babin. 2005. Bio-optical and biogeochemical properties of different trophic regimes in oceanic waters. Limnology and Oceanography 50: 1795-1809.

Owens, T., P. Falkowski, and T. Whitledge. 1980. Diel periodicity in cellular chlorophyll content in marine diatoms. Marine biology 59: 71-77.

Paasche, E. 1968. Marine Plankton Algae Grown with Light-Dark Cycles. Physiologia plantarum 21: 66-77.

Pahlevan, N., Z. Lee, C. Hu, and J. R. Schott. 2014. Diurnal remote sensing of coastal/oceanic waters: a radiometric analysis for Geostationary Coastal and Air Pollution Events. Applied Optics 53: 648-665.

Pak, H., D. A. Kiefer, and J. C. Kitchen. 1988. Meridional variations in the concentration of chlorophyll and microparticles in the North Pacific Ocean. Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers 35: 1151-1171.doi: 10.1016/0198-0149(88)90007-6

Peduzzi, P., and M. G. Weinbauer. 1993. Effect of concentrating the virus-rich 2-200-nm size fraction of seawater on the formation of algal flocs (marine snow). Limnology and Oceanography 38.

Pegau, W., and J. R. Zaneveld. 1993. Temperature-dependent absorption of water in the red and near-infrared portions of the spectrum.

Peters, F. 1994. Prediction of planktonic protistan grazing rates. Limnology and Oceanography 39: 195-206.

Petzold, T. J. 1972. Volume scattering functions for selected ocean waters. DTIC Document.

Pomeroy, L. R. 1974. The ocean's food web, a changing paradigm. Bioscience 24: 499-504.doi.

Pope, R. M., and E. S. Fry. 1997. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water .2. Integrating cavity measurements. Applied Optics 36: 8710-8723.doi: 10.1364/ao.36.008710

Preisendorfer, R. W. 1961. Application of radiative transfer theory to light measurements in the sea. Institut géographique national.

Prescott, L., J. Harley, D. Klein, C. Bacq-Calberg, and J. Dusart. 2003. Microbiologie. 2e éd. De Boeck Université, Bruxelles: 1164.

Prezelin, B. B. 1992. Diel periodicity in phytoplankton productivity. Hydrobiologia 238: 1-35.doi: 10.1007/bf00048771

Prézelin, B. B. 1992. Diel periodicity in phytoplankton productivity, p. 1-35. The Daily Growth Cycle of Phytoplankton. Springer.

Prieur, L., and S. Sathyendranath. 1981. An optical classification of coastal and oceanic waters based on the specific spectral absorption curves of phytoplankton pigments, dissolved organic matter, and other particulate materials. Limnology and Oceanography 26: 671-689.

Proctor, L. M., and J. A. Fuhrman. 1990. Viral mortality of marine bacteria and cyanobacteria.

Ragni, M., and M. R. d'Alcalà. 2007. Circadian variability in the photobiology of Phaeodactylum tricornutum: pigment content. Journal of plankton research 29: 141-156.

Ras, J., H. Claustre, and J. Uitz. 2008. Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data. Biogeosciences 5: 353-369.

Rast, M. 1999. Special Issue - ESA Medium Resolution Imaging Spectrometer (MERIS). International Journal of Remote Sensing 20: 1679-1679.

Rast, M., J. L. Bezy, and S. Bruzzi. 1999. The ESA Medium Resolution Imaging Spectrometer MERIS - a review of the instrument and its mission. International Journal of Remote Sensing 20: 1681-1702.doi: 10.1080/014311699212416

Reynolds, R. A., D. Stramski, and D. A. Kiefer. 1996. The effect of nitrogen limitation on the absorption and scattering properties of the marine diatom Thalassiosira pseudonana. DTIC Document.

Riemann, B., and M. Søndergaard. 1984. Measurements of diel rates of bacterial secondary production in aquatic environments. Applied and environmental microbiology 47: 632-638.

Rivkin, R., and M. Putt. 1987. Diel periodicity of photosynthesis in polar phytoplankton: influence on primary production. Science 238: 1285-1288.

Runge, J. 1988. Should we expect a relationship between primary production and fisheries? The role of copepod dynamics as a filter of trophic variability. Hydrobiologia 167: 61-71.

Sabine, C. L., R. A. Feely, G. C. Johnson, P. G. Strutton, M. F. Lamb, and K. E. McTaggart. 2004. A mixed layer carbon budget for the GasEx-2001 experiment. Journal of Geophysical Research-Oceans 109: 9.doi: 10.1029/2002jc001747

Salomonson, V. V., W. Barnes, H. Montgomery, and H. Ostrow. 1987. MODIS-Advanced facility instrument for studies of the earth as a system.

Sathyendranath, S., and A. Morel. 1983. Light emerging from the sea—interpretation and uses in remote sensing, p. 323-357. Remote sensing applications in marine science and technology. Springer.Sherr, E. B. 1988. Direct use of high molecular weight polysaccharide by heterotrophic flagellates.

Shiah, F.-K., G.-C. Gong, T.-Y. Chen, and C.-C. Chen. 2000. Temperature dependence of bacterial specific growth rates on the continental shelf of the East China Sea and its potential application in estimating bacterial production. Aquat. Microb. Ecol. **22:** 155-162.

Shiah, F.-K., K.-K. Liu, and G.-C. Gong. 1999. Temperature versus substrate limitation of heterotrophic bacterioplankton production across trophic and temperature gradients in the East China Sea.

Siegel, D. A., T. D. Dickey, L. Washburn, M. K. Hamilton, and B. G. Mitchell. 1989. Optical determination of particulate abundance and production variations in the oligotrophic ocean. Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers **36:** 211-222.doi: 10.1016/0198-0149(89)90134-9

Smayda, T. J. 1975. Phased cell division in natural populations of marine diatom Ditylum brightwelli and potential significance of diel phytoplankton behavior in sea Deep-Sea Research **22:** 151-&.doi: 10.1016/0011-7471(75)90055-8

Smith, R. C., and K. S. Baker. 1981. Optical properties of the clearest natural waters (200–800 nm). Applied optics **20:** 177-184.

Sogandares, F. M., and E. S. Fry. 1997. Absorption spectrum (340–640 nm) of pure water. I. Photothermal measurements. Applied Optics **36:** 8699-8709.

Sournia, A. 1974. Circadian periodicities in natural populations of marine phytoplankton Advances in Marine Biology **12:** 325-389.

Spinrad, R. W., J. R. V. Zaneveld, and J. C. Kitchen. 1983. A study of the optical characteristics of the suspended particles in the benthic nepheloid layer of the Scotian Rise. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) **88:** 7641-7645.doi.

Spudich, J. L., and R. Sager. 1980. Regulation of the Chlamydomonas cell cycle by light and dark. The Journal of cell biology **85:** 136-145.

Stoecker, D. K., and J. M. Capuzzo. 1990. Predation on protozoa: its importance to zooplankton. Journal of Plankton Research **12:** 891-908.

Stramski, D., E. Boss, D. Bogucki, and K. J. Voss. 2004. The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean. Progress in Oceanography **61:** 27-56.doi: 10.1016/j.pocean.2004.07.001

Stramski, D., and D. A. Kiefer. 1991. Light scattering by microorganisms in the open ocean. Progress in Oceanography **28:** 343-383.doi: 10.1016/0079-6611(91)90032-h

Stramski, D., and D. A. Kiefer. 1998. Can heterotrophic bacteria be important to marine light absorption? Journal of Plankton Research **20:** 1489-1500.doi: 10.1093/plankt/20.8.1489

Stramski, D., and R. A. Reynolds. 1993. Diel variations in the optical properties of a marine diatom. Limnology and Oceanography **38:** 1347-1364.

Stramski, D., R. A. Reynolds, M. Babin, S. Kaczmarek, M. R. Lewis, R. Rottgers, A. Sciandra, M. Stramska, M. S. Twardowski, B. A. Franz, and H. Claustre. 2008. Relationships between the surface concentration of particulate organic carbon and optical properties in the eastern South Pacific and eastern Atlantic Oceans. Biogeosciences **5:** 171-201.

Stramski, D., R. A. Reynolds, M. Kahru, and B. G. Mitchell. 1999. Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing. Science **285:** 239-242.doi: 10.1126/science.285.5425.239

Stramski, D., A. Sciandra, and H. Claustre. 2002. Effects of temperature, nitrogen, and light limitation on the optical properties of the marine diatom Thalassiosira pseudonana. Limnology and Oceanography **47:** 392-403.

Stramski, D., A. Shalapyonok, and R. A. Reynolds. 1995. Optical characterisation of the oceanic unicellular cyanobacterium Synechococcus grown under a day-night cycle in

natural irradiance. Journal of Geophysical Research-Oceans **100:** 13295-13307.doi: 10.1029/95jc00452

Strom, S. L., and T. A. Morello. 1998. Comparative growth rates and yields of ciliates and heterotrophic dinoflagellates. Journal of Plankton Research **20:** 571-584.

Stumpf, R. P., M. L. Frayer, M. J. Durako, and J. C. Brock. 1999. Variations in water clarity and bottom albedo in Florida Bay from 1985 to 1997. Estuaries **22:** 431-444.doi: 10.2307/1353209

Suzuki, L., and C. H. Johnson. 2001. Algae know the time of day: circadian and photoperiodic programs. J. Phycol. **37:** 933-942.

Tranvik, L. J., E. Sherr, and B. F. Sherr. 1993. Uptake and utilization of'colloidal DOM'by heterotrophic flagellates in seawater.

Twardowski, M. S., E. Boss, J. B. Macdonald, W. S. Pegau, A. H. Barnard, and J. R. V. Zaneveld. 2001. A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I and case II waters. Journal of Geophysical Research-Oceans **106:** 14129-14142.doi: 10.1029/2000jc000404

Uitz, J., H. Claustre, A. Morel, and S. B. Hooker. 2006. Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: An assessment based on surface chlorophyll. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012) **111**.

Van Wambeke, F., S. Heussner, F. Diaz, P. Raimbault, and P. Conan. 2002. Small-scale variability in the coupling/uncoupling of bacteria, phytoplankton and organic carbon fluxes along the continental margin of the Gulf of Lions, Northwestern Mediterranean Sea. Journal of Marine Systems **33:** 411-429.

Vantrepotte, V., H. Loisel, F. Melin, D. Desailly, and L. Duforet-Gaurier. 2011. Global particulate matter pool temporal variability over the SeaWiFS period (1997-2007). Geophysical Research Letters **38:** 5.doi: 10.1029/2010gl046167

Vaulot, D., and S. W. Chisholm. 1987. A simple model of the growth of phytoplankton populations in light dark cycles. Journal of Plankton Research **9:** 345-366.doi: 10.1093/plankt/9.2.345

Vaulot, D., and D. Marie. 1999. Diel variability of photosynthetic picoplankton in the equatorial Pacific. Journal of Geophysical Research-Oceans **104:** 3297-3310.doi: 10.1029/98jc01333

Vaulot, D., D. Marie, R. J. Olson, and S. W. Chisholm. 1995. Growth of Prochlorococcus, a photoshyntetic prokaryote, in the equatorial pacific ocean Science **268:** 1480-1482.doi: 10.1126/science.268.5216.1480

Vidussi, F., J.-C. Marty, and J. Chiavérini. 2000. Phytoplankton pigment variations during the transition from spring bloom to oligotrophy in the northwestern Mediterranean Sea. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers **47:** 423-445.

Vincent, D., and H. J. Hartmann. 2001. Contribution of ciliated microprotozoans and dinoflagellates to the diet of three copepod species in the Bay of Biscay. Hydrobiologia **443:** 193-204.

Vincent, W. F. 1992. The daily pattern of nitrogen uptake by phytoplankton in dynamic mixed layer environments. Hydrobiologia **238:** 37-52.

Vitousek, P. M., and R. W. Howarth. 1991. Nitrogen limitation on land and in the sea: how can it occur? Biogeochemistry **13:** 87-115.

Volpe, G., R. Santoleri, V. Vellucci, M. Ribera d'Alcala, S. Marullo, and F. d'Ortenzio. 2007. The colour of the Mediterranean Sea: Global versus regional bio-optical algorithms evaluation and implication for satellite chlorophyll estimates. Remote Sensing of Environment **107:** 625-638.

Voss, K. J., W. M. Balch, and K. A. Kilpatrick. 1998. Scattering and attenuation properties of Emiliania huxleyi cells and their detached coccoliths. Limnology and oceanography **43:** 870-876.

Westberry, T. K., G. Dall'Olmo, E. Boss, M. J. Behrenfeld, and T. Moutin. 2010. Coherence of particulate beam attenuation and backscattering coefficients in diverse open ocean environments. Optics Express **18:** 15419-15425.

Annexe A : Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea

Biogeosciences, 8, 3295–3317, 2011
www.biogeosciences.net/8/3295/2011/
doi:10.5194/bg-8-3295-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Biogeosciences

Characterization of the bio-optical anomaly and diurnal variability of particulate matter, as seen from scattering and backscattering coefficients, in ultra-oligotrophic eddies of the Mediterranean Sea

H. Loisel[1], V. Vantrepotte[1], K. Norkvist[1], X. Mériaux[1], M. Kheireddine[2], J. Ras[2], M. Pujo-Pay[3,4], Y. Combet[5], K. Leblanc[5], G. Dall'Olmo[6], R. Mauriac[7], D. Dessailly[1], and T. Moutin[6]

[1]INSU-CNRS, UMR 8187, LOG, Laboratoire d'Océanologie et des Géosciences, Université Lille Nord de France, ULCO, 32 avenue Foch, 62930 Wimereux, France
[2]INSU-CNRS, LOV, Lab. d'Océanographie de Villefranche, UMR 7093, Université Paris VI, Villefranche sur mer, France
[3]INSU-CNRS, UMR 7621, LOMIC, Laboratoire d'Océanographie Microbienne, Observatoire Océanologique, 66650 Banyuls/mer, France
[4]UPMC Univ Paris 06, UMR 7621, LOMIC, Laboratoire d'Océanographie Microbienne, Observatoire Océanologique, 66650 Banyuls/mer, France
[5]INSU-CNRS, UMR 6535, LOPB, Laboratoire d'Océanographie Physique et Biogéochimique, Université de la Méditerranée, Centre d'Océanologie de Marseille, Campus de Luminy Case 901, 13 288 Marseille cedex 9, France
[6]Plymouth Marine Laboratory, Prospect Place, The Hoe, Plymouth, PL1 3DH, UK
[7]INSU-CNRS, UMR 6535, LOPB, Laboratoire d'Océanographie physique et biogéochimique Université de la Méditerranée, Centre d'Océanologie de Marseille, Campus de Luminy Case 901, 13 288 Marseille cedex 9, France

Received: 31 July 2011 – Published in Biogeosciences Discuss.: 8 August 2011
Revised: 27 October 2011 – Accepted: 28 October 2011 – Published: 14 November 2011

Abstract. The variability of inherent optical properties is investigated in the ultra-oligotrophic waters of the Mediterranean Sea sampled during the BOUM experiment performed during early summer 2008. Bio-optical relationships found for ultra-oligotrophic waters of the three anticyclonic gyres sampled significantly depart from the mean standard relationships provided for the global ocean, confirming the peculiar character of these Mediterranean waters. These optical anomalies are diversely related to the specific biological and environmental conditions occurring in the studied ecosystem. Specifically, the surface specific phytoplankton absorption coefficient exhibits values lower than those expected from the general relationships mainly in relation with a high contribution of relatively large sized phytoplankton. Conversely, the particulate backscattering coefficient, b_{bp}, values are much higher than the mean standard values for a given chlorophyll-*a* concentration, TChl-*a*. This feature can presumably be related to the relevant influence of highly refractive submicrometer particles of Saharan origin in the surface layer of the water column. The present measurements also show that the Mediterranean Sea is greener than TChl-*a* alone indicates, as already stressed in previous studies. This color anomaly is partly explained by the estimated colored dissolved organic matter and submicrometer particles absorption coefficients, and to a greater extent by the high b_{bp}/TChl-*a* values assuming that these particles backscatter light similarly in the green and blue parts of the visible spectrum. The diel variation of both the particulate matter attenuation and backscattering coefficients were also investigated specifically. Despite some differences in the timing and the magnitude of the daily oscillations found for these optical parameters, potential for the backscattering coefficient daily oscillation to be used, similarly to that for the attenuation coefficient, as a proxy for estimating carbon community production budget has been highlighted for the first time. This result is particularly relevant for present and future geostationary spatial ocean color missions.

Correspondence to: H. Loisel
(hubert.loisel@univ-littoral.fr)

1 Introduction

In situ and remote sensing measurements of inherent optical properties (IOPs) in natural waters provide essential information to infer biogeochemical stocks and processes at

different temporal and spatial scales (Smith and Baker, 1978; Nelson et al., 1998; Stramski et al., 1999; Oubelkheir et al., 2005; Boss et al., 2007; Vantrepotte et al., 2011). General bio-optical relationships have long been established between these IOPs and some biogeochemical parameters, such as the chlorophyll-*a* concentration, Chl-*a*, and particulate organic carbon, POC, in open ocean waters (Gordon and Morel, 1983; Yentsch and Phinney, 1989; Bricaud et al., 1995; Oubelkheir et al., 2005; Gardner et al., 2006; Huot et al., 2008). These relationships can then be used to assess the variability of the latter biogeochemical parameters from field or remote sensing measurements. The universal (i.e. global) status of these relationships can only be stated by characterizing and understanding the variability around these averaged laws which describe the mean trends observed between the IOPs and the biogeochemical parameters concentration. At first order, the IOPs variability is driven by the concentration of the optically significant material present in the water masses. For instance, robust statistical relationships (Loisel and Morel, 1998; Bricaud et al., 1998) have been established between the particulate attenuation, c_p, and absorption, a_p, coefficients with Chl-*a* over the whole trophic range (covering about three orders of magnitude). The bio-optical characteristics of the particulate and dissolved matter, as well as the respective proportion between these different optically active pools, drive the natural variability observed around the averages relationships between IOPs and biogeochemical parameters. Here we examine the IOPs variability for ultra-oligotrophic waters of the Mediterranean Sea sampled in the frame of the BOUM (Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultra-oligotrophic Mediterranean) cruise carried out in early summer, June–July 2008 (Moutin et al., 2011).

While numerous field measurements were acquired to established bio-optical relationships representative of the open ocean (see Morel, 2009 and references therein), in situ measurements performed in ultra oligotrophic waters (i.e. Chl-*a* lower than about $0.05\,mg\,m^{-3}$) are still very scarce. This is particularly true for the particulate backscattering coefficient, b_{bp}, which has been rarely measured in oligotrophic waters. Recent bio-optical relationships (Huot et al., 2008; Bricaud et al., 2010) were however established, thanks to the large trophic gradient covered in the frame of the BIOSOPE cruise which was carried out in the eastern South Pacific Ocean (Claustre et al., 2008). Compared to the South Pacific gyre system, where ultra ologotrophic waters were sampled during BIOSOPE, the Mediterranean Sea waters and their associated bio-optical relationships can be affected by continental inputs such as rivers discharge and desert dust events. Different studies have already stressed the marginal character of this semi enclosed sea at a bio-optical point of view (Gitelson et al., 1996; D'Ortenzio et al., 2002; Claustre et al., 2002; Bricaud et al., 2002; Morel and Gentili, 2009). A higher than expected colored dissolved organic matter content, a presence of coccolithophorids, and Saharan dust events were advanced to explain the over-estimation, compared to the field values, of Chl-*a* loads retrieved from the standard bio-optical algorithms used to process ocean color data collected from space. The first objective of the present study is to re-examine this well known, but still not fully understood, color anomaly found in ultra-oligotrophic waters of the Mediterranean Sea, with a particular focus on the particulate backscattering coefficient, b_{bp}, which was never measured during previous studies.

Diel variation in c_p has been extensively reported in various parts of the world oceans and has been used to infer biogeochemical processes such as particles growth rates and productivity (Cullen et al., 1992; Claustre et al., 2008; Marra, 1995; Gardner et al, 1999; Oubelkheir and Sciandra, 2008; Gernez et al, 2011; Dall'Olmo et al., 2011; Walsh et al., 1995). With minima near sunrise and maxima near sun set, the c_p diel variations have been mainly attributed to variations in refractive index and size of phytoplankton cells during the photosynthetic processes (Stramski and Reynolds, 1993; Durand and Olson, 1998). Note that changes in particles (phytoplankton and heterotrophic bacteria) numerical concentration also contribute to the c_p diel cycle (Oubelkheir and Sciandra, 2008). Conversely, diurnal cycles in b_{bp} have not been documented yet and represent therefore the second major objective of the present study. The characterization of the b_{bp} diel cycle is motivated by two major aspects. First, in the frame of the Mie scattering theory, b_{bp} is mostly influenced by submicrometer particles, whereas c_p is mainly driven by particles with diameters between 0.5 and 20 µm (Stramski and Kieffer, 1991; Pak et al., 1988). Therefore, the comparison of the respective diel cycles of the two latter optical parameters could provide complementary information on related biogeochemical processes. Note, however, that the influence of relatively large phytoplankton cells on b_{bp} seems to be underestimated from Mie calculations according to recent experimental studies (Vaillancourt et al., 2004; Dall'Olmo et al., 2009). Due to the current uncertainties regarding the role of sea water constituents in light backscattering processes in the ocean (Stramski et al., 2004), and to the relatively short time series acquired during BOUM (3 days), the present study only represents the first step toward the potential use of b_{bp} to assess community production loss and gain terms. Second, in contrast to c_p which represents the sum of the particulate absorption and scattering coefficients, b_{bp} can be assessed from space with a satisfying accuracy (IOCCG, 2006). Recently launched (GOCI, Gestationary Ocean Color Imager, KORDI) and planed (GEO-OCAPI, CNES; HR-GEO, ISRO) geostationary spatial ocean color instruments will provide new opportunities to infer biogeochemical processes from space with an increased temporal resolution and provide new insights on biogeochemical fluxes. In that context, a better understanding of b_{bp} diel cycles is of particular interest.

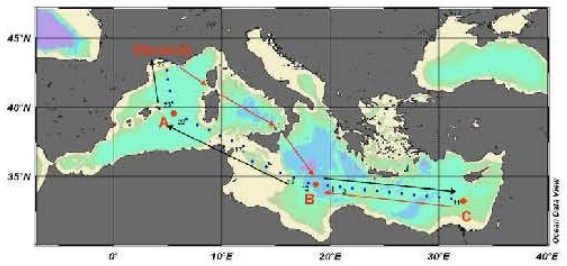


Fig. 1. Transect performed during the BOUM cruise (16 June–20 July 2008). Short duration (SD) stations are reported as blue dots while long duration (LD) stations sampled in the centre of anticyclonic eddies for a time period of 3 days are reported as red dots (namely stations A, B and C).

2 Materials and methods

2.1 Sampling strategy

The BOUM cruise took place during summer 2008 (from 16 June to 20 July in the Mediterranean Sea and consisted of a 3000 km transect from the Rhone river mouth (western Mediterranean) to the Eratosthenes sea mount (eastern Mediterranean, Fig. 1). Along this transect, two kinds of stations were sampled: "short duration" (SD) and "long duration" (LD) stations (27 and 3 stations respectively, Fig. 1). Surface to bottom measurements were performed at each SD station distant of around 60 miles of each other. The 3 LD stations (A, B, C) were located in the centre of anticyclonic eddies, approximately determined from satellite imagery and MERCATOR forecast and accurately located on board using hydrologic and hydrodynamic data (i.e. XBT, thermosalinograph and ADCP measurements). The latter fixed stations were sampled at high frequency (every 3 h) for 3 days in order to study the diurnal cycle of various biogeochemical and optical parameters. Basic measurements consisted of CTD vertical profiles (0–500 m). In addition, discrete Niskin bottles samples were taken at different depths of the water column. It is noteworthy that hydrodynamic conditions for the LD fixed stations remained stable all along the sampling time period (Moutin et al., 2011).

2.1.1 Biogeochemical parameters

Photosynthetic pigment (including total chlorophyll-*a*, TChl-*a* = chlorophyll-*a* + divinyl chlorophyll-*a* + chlorophyllide-*a* mg m^{-3}) concentrations were measured at discrete depths collected from Niskin bottles (1 to 2.5 L) by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) following the methodology described in Ras et al. (2008). The relative proportion of pico-, nano- and microphytoplankton was computed using the chemotaxonomic pigment ratios described in Vidussi et al. (2001) recently updated by Uitz et al. (2006). Note that only one vertical profile of HPLC measurements is available at each long duration station.

Particulate organic carbon, POC, (in µg l^{-1}) was collected on precombusted (24 h, 450 C) glass fiber filters (Whatman GF/F, 25 mm). Filters were dried in an oven at 50 °C and stored, in ashed glass vial and in a dessicator until analyses when return from the cruise, on a CHN Perkin Elmer 2400.

For Lithogenic silica, LSi, between 1 and 2.3 l of seawater were filtered onto 47 mm 0.6 µm PC filters. Filters were folded and stored in a plastic Petri dish, oven dried (60 °C) for 24 h and then stored at room temperature until analyses at the laboratory. Filters were analyzed for LSi following the HF digestion technique described by Nelson et al. (1989).

2.1.2 Optical measurements

Remote sensing reflectance

Hyperspectral radiometric measurements (3 nm resolution) were performed in the 350–750 nm spectral range with two TriOS radiometers. The first radiometer was fixed on the deck and measured the above-surface downward irradiance, $E_d(0^+, \lambda)$, where λ is the wavelength of light in nanometers (nm). The second radiometer recorded the upward radiance profile in the water column, $L_u(z, \lambda)$. Remote-sensing reflectance, $R_{rs}(\lambda)$, was then calculated from the in-water method, following the protocols prescribed by Mueller (2003):

$$R_{rs}(\lambda) = L_w(\lambda)/E_d(0^+, \lambda) \quad (1)$$

where $L_w(\lambda)$ is the water leaving radiance which is calculated from the upwelling radiance just below the sea surface estimated from the $L_u(z, \lambda)$ vertical profile. A full description of the radiometric data processing is given by Lubac and Loisel (2007).

Chlorophyll fluorescence

Continuous profiles of chlorophyll fluorescence were measured using a Chelsea Aquatracka III fluorometer and was calibrated to TChl-*a* concentration using HPLC pigment measurements. In practice, a calibration was made for each LD stations, by linear regression of fluorescence on TChl-*a* from each LD stations profiles and from the nearest transect casts. Calibration relationships slightly differ from one LD station to another due to variation in the phytoplankton community and physiological state (station A: TChl-*a* = 2.5263 fluo + 0.0038, $r^2 = 0.9683$, $N = 89$; station B: TChl-*a* = 2.3575 fluo + 0.0059, $r^2 = 0.9771$, $N = 30$; station C: TChl-*a* = 3.0638 fluo −0.0097, $r^2 = 0.9812$, $N = 30$).

Backscattering coefficient

The particulate backscattering coefficient, $b_{bp}(\lambda)$, is sensitive to particle load, composition (refractive index), and

size distribution, and usually dominates the backscattering in coastal waters. However, in open ocean waters the backscattering of pure seawater, $b_{bw}(\lambda)$, is significant, and uncertainties in this term have a large impact when computing the particulate component (Twardowski et al., 2007). Vertical profiles of the scattering coefficient at 650 nm and three angles, 100°, 125° and 150° were performed with a WET Labs ECO-VSF meter during LD stations only. Because of the very oligotrophic conditions encountered during the cruise, which push backscattering measurements near to their limit, dark current measurements were performed in the dark several times during the cruise using a neoprene black cape to cover the instrument window. The obtained values are very similar to those measured before the cruise during the calibration phase at the factory (WET Labs), emphasizing no electronic drift of this parameter. Integration and extrapolation of the measured signal from 90° to 180° yield the total backscattering coefficient, $b_b(650)$, after correction for the loss of photons along the path due to absorption by particulate and dissolved material (Loisel et al., 2007). The particulate backscattering coefficient, $b_{bp}(650)$, is then obtained by correcting the signal for backscattering by pure seawater as described in Loisel et al. (2007). The theoretical model by Zhang et al. (2009) was used to correct for the scattering by pure seawater while absorption correction was performed using in situ discrete measurements.

Beam attenuation coefficient

Profiles of beam transmission at 650 nm were measured by a WET Labs Cstar transmissiometer with a 25 cm pathlength at all stations. Data were processed to give the beam attenuation coefficient, $c(650)$, for sea water, expressed in m^{-1}. In order to get the attenuation coefficient for suspended particles, $c_p(650)$, the contribution from pure seawater has to be subtracted to $c(650)$. Instead of using the factory calibration, the mean $c(650)$ value measured between 350 and 400 m depth was subtracted from each profile since at these depths, the very low particle concentration induces $c(650)$ values very close to the value for particle-free water. This approach, described by Loisel and Morel (1998), presents the advantage of accounting for the effects of instrumental drift and varying cleanliness of the optical windows. Theoretically, $c_p(650)$ represents the sum of absorption and scattering coefficients, but in practice at 650 nm it can be assumed that $c_p(650)$ corresponds to the particle scattering coefficient $b_p(650)$ due to very low particulate absorption in the red part of the spectrum, especially for the oligotrophic waters sampled during BOUM (Loisel and Morel, 1998).

Absorption coefficient

The total particulate absorption coefficient, $a_p(\lambda)$, is the sum of the phytoplankton absorption coefficient, $a_{ph}(\lambda)$, and the absorption coefficient by non-pigmented particles, $a_{nap}(\lambda)$. Water samples were taken at 5 m depth and close to the DCM (Deep Chlorophyll Maximum) during the diel cycle casts. Samples were stored in a cool and dark compartment until filtration, at most 6 h after collection. Depending on particle content, a volume of 2.8 to 5.6 l was filtered onto 25 mm pre-combusted Whatman GF/F filters, immediately put in liquid nitrogen and stored at −80 °C until analysis in the laboratory within two months of sampling. Note that precombustion shrinks the pore size of the GF/F filters for which it is initially assumed that particles with diameter greater than 0.5–0.7 mm are retained before shrinking. A Cary 100 UV/VIS double-beam spectrophotometer was used for the analysis. The total Optical Density of the particles on the filter, $OD_{fp}(\lambda)$, was measured between 300–900 nm. Due to high instrumental noise in the upper and lower ends of the spectrum, only measurements in the range 350–850 nm were used for further analysis. The absorption coefficient $a_p(\lambda)$ (m^{-1}) is computed as

$$a_p(\lambda) = 2.303 A_f / \beta V_f [OD_{fp}(l\lambda) - OD_{bf}(\lambda) - OD_{null}] \quad (2)$$

where $OD_{bf}(\lambda)$ is the optical density of a hydrated blank filter and OD_{null} is a residual correction from the infrared spectrum where particle absorption is minimal. When a double-beam spectrometer with automatic baseline correction is used, with a blank filter in one of the filter holders, OD_{bf} does not need to be subtracted during the processing. OD_{null} is computed as the mean $OD_{fp}(\lambda)$ in the interval 790–800 nm. Light scattering within the filter increases the absorption pathlength, and the absorption coefficient must be corrected for this pathlength amplification. The pathlength amplification factor β is calculated as

$$\beta = [C_1 + C_2[OD_{fp}(\lambda) - OD_{null}]]^{-1} \quad (3)$$

The pathlength amplification varies with phytoplankton community and especially cell size. The coefficients C_1 and C_2 were set to 0.359 and 0.390, respectively. These values were obtained from Bricaud et Stramski (1990). Once the $OD_{fp}(\lambda)$ has been measured, the pigments are extracted in methanol as described in (Mitchell et al., 2003), and $OD_{fd}(\lambda)$ is measured. $a_{nap}(\lambda)$ is calculated in the same way as $a_p(\lambda)$, replacing $OD_{fp}(\lambda)$ with $OD_{fnap}(\lambda)$ in Eq. (2). The phytoplankton absorption $a_{ph}(\lambda)$ is then computed as $a_p(\lambda) - a_{nap}(\lambda)$.

2.1.3 Ancillary parameters

Continuous PAR measurements were recorded on board (1 measure each 30 s). In addition, vertical profile of PAR were measured at each station (short and long duration) allowing to compute the euphotic depth (Zeu: depth where the PAR is equal to 1 % of its surface value). The mixed layer depth, MLD, is taken from Moutin et al. (2011) as the MLD 2 days lagged (see their Table 1a).

Table 1. General bio-optical characteristics of the surface water and at the deep chlorophyll maximum (DCM) at the long duration stations A, B, and C. The values in standard font and bold represent the mean and standard deviation values, respectively. The particulate backscattering (b_{bp}) and attenuation (c_p) coefficients values are given 650 and 660 nm, respectively. The absorption coefficients values are given at 440 nm. The subscripts p, phy, and nap stand for particulate, phytoplankton, and non-algal particles, respectively.

	StA_{surf}	StA_{DCM}	StB_{surf}	StB_{DCM-1}	StB_{DCM-2}	StC_{surf}	StC_{DCM}
TChl-*a*	0.047	0.493	0.0423	0.126	0,199	0.033	0.462
	± 0.007	**± 0.136**	**± 0.005**	**± 0.024**	**± 0.020**	**± 0.006**	**± 0.127**
b_{bp}	0.00081	0.00135	0.00066	0.00077	0.00058	0.00055	0.00089
	± 0.0001	**± 0.0003**	**± 0.00008**	**± 0.0003**	**± 0.000091**	**± 0.00006**	**± 0.0003**
c_p	0.0541	0.0800	0.0410	0.0551	0.0252	0.0331	0.0565
	± 0.0035	**± 0.0182**	**± 0.0027**	**± 0.0081**	**± 0.0020**	**± 0.0028**	**± 0.0094**
b_{bp}/c_p	0.0150	0.0173	0.0161	0.0141	0.0232	0.0166	0.0158
	± 0.0019	**± 0.0038**	**± 0.0017**	**± 0.0057**	**± 0.0040**	**± 0.0020**	**± 0.0048**
b_{bp}/TChl-*a*	0.017	0.0028	0.0159	0.00624	0.0029	0.017	0.002
	± 0.003	**± 0.00067**	**± 0.0025**	**± 0.0023**	**± 0.0006**	**± 0.004**	**± 0.00072**
c_p/ TChl-*a*	1.1715	0.1652	0.9824	0.4475	0.1273	1.0397	0.1287
	± 0.1909	**± 0.0224**	**± 0.1273**	**± 0.0753**	**± 0.0123**	**± 0.2174**	**± 0.0287**
a_p	0.00731	0.01808	0.00534	No data	0.01772	0.00464	0.02449
	± 0.00010	**±0.00544**	**± 0.00046**		**± 0.00130**	**± 0.00042**	**± 0.00283**
a_{phy}	0.00461	0.01319	0.00359	No data	0.01411	0.00274	0.01864
	± 0.0010	**± 0.00443**	**± 0.00030**		**± 0.00139**	**± 0.00027**	**± 0.00200**
a_{nap}	0.00270	0.00489	0.00176	No data	0.00361	0.00189	0.00584
	±0.00032	**±0.00124**	**±0.00034**		**±0.00056**	**±0.00040**	**±0.00103**
a_{phy}/a_p	0.625	0.725	0.673	No data	0.796	0.594	0.761
	± 0.0513	**± 0.0508**	**± 0.0481**		**± 0.0336**	**± 0.0612**	**± 0.0221**
a_p/TChl-*a*	0.157	0.06226	0.128	No data	0.10872	0.145	0.06235
	± 0.036	**± 0.01315**	**± 0.016**		**±0.00804**	**± 0.028**	**±0.01877**
a_{phy}/TChl-*a*	0.099	0.04490	0.086	No data	0.08642	0.086	0.04765
	± 0.031	**±0.00938**	**± 0.010**		**±0.00669**	**± 0.019**	**±0.01484**

2.2 Production model

Diel variation in the POC estimates obtained from c_p can be used to assess various terms of a production budget including gross community production, community losses or net community production rates following the method documented by Claustre et al. (2008). This method is also applied here for b_{bp}.

For a given ocean layer, the gross community production derived from optical measurements (^{Opt}GCP in mg C m^{-2} d^{-1}) is the sum of the gross primary and microbial productions. It can be assessed by estimation of the increase in POC content during daytime (DΔPOC). In practice:

$$^{Opt}\mathrm{GCP} = D\Delta\mathrm{POC}/Dt \quad (4)$$

where Dt is equal to the day time duration corresponding to each day sampled. In practice we considered the difference between minimum and maximum POC values for the calculation of the later biogeochemical rates rather than the actual POC values corresponding to the sunlight diel evolution (see in Sect. 3.4). Similar estimation of the Net Community Production (^{Opt}NCP in mg C m^{-2} d^{-1}) and of the community losses (^{Opt}CL i.e. respiration and other processes such as grazing and sinking) can be performed following the POC evolution during nighttime, however the latter are not considered for this study due to the absence of concurrent estimation of these biogeochemical rates from classical methods prevailing any validation of the derived estimates.

3 Results and discussion

3.1 Vertical distribution of the particulate matter

3.1.1 Vertical profile of fluorescence and pigment-derived phytoplankton size classes

Vertical profiles of the total chlorophyll-*a* concentration, TChl-*a*, estimated from in situ fluorescence calibrated using discrete HPLC measurements (see material and method), present a general feature typical of oligotrophic conditions. A deep chlorophyll maximum is found within the stratified part of the water column (Fig. 2a, c, e). This maximum is observed at 85 and 110 m for the A and C long duration stations, respectively. These water depths roughly correspond to the depths of the euphotic zone (83 m for A, and 102 m for C) and are slightly deeper than the top of the nitricline which were observed at 72, and 93 m, respectively (Moutin et al., 2011). These results are in good agreement with previous

studies performed in oligotrophic areas (Moutin and Raimbault, 2002; Marty et al., 2002; Letelier et al., 2004; Uitz et al., 2006). The TChl-*a* values at the DCM are 0.49 and 0.46 mg m^{-3} which, compared to their surface values, correspond to an increase in TChl-*a* with depth by a factor of 10.5 and 14, respectively. In contrast to these two stations, the TChl-*a* profile at station B is characterized by two unusual maxima (75 and 140 m) which are located above the euphotic depth (104 m) and below the top of the nitricline (114 m). Note that these TChl-*a* values slightly differ from the one reported in Moutin et al. (2011) who used a single parameterization to convert the in situ fluorescence signal in terms of TChl−*a* for the three profiles measured at the LD stations A, B and C, while different parameterizations were used for each LD station in the present manuscript. The surface TChl-*a* concentration at station B is equivalent to those of stations A and C, but increases only by a factor of 3 and 4.7 from the surface to the first and second maximum, respectively. Chl-*a* concentration as measured from HPLC does not change between 75 and 150 m (= 0.0845 ± 0.0062 mg m^{-3}), whereas Divinyl-chlorophyll-*a* presents a peak at 124 m (Fig. 2c). As already discussed in several papers, the DCM is partly explained by an intracellular increase in Chl-*a* (Kiefer et al., 1976; Cullen, 1982). Indeed, the phytoplankton community physiologically adapts to the low irradiance level (the so called photoacclimation process), and to the vicinity of the top of the nitricline. The recent development of appropriate in situ instrumentation to characterize the vertical profile of marine particles also highlights that phytoplankton cells can play, through photoadaptation process, an important role in this vertical feature (Oubelkier and Sciandra, 2008; Grob et al., 2007). For instance, cytometry measurements performed in the Ionian Sea show a maximum of picophytoeukaryotes in the 50–90 m layer, with a deep chlorophyll maximum located at 90 m (Oubelkier and Sciandra, 2008). In the same way, a deep picophytoeukaryotes maximum was recorded in the deep chlorophyll maximum at the center of the South Pacific gyre (Grob et al., 2007).

Vertical profiles of pigment-derived phytoplankton size classes as proposed by Claustre (1994) and Vidussi et al. (2001) and recently improved by Uitz et al. (2006) reveal a change in the phytoplankton community structure over the water column (Fig. 2b, d, f). Within the surface layer, the biomass in terms of TChl-*a*, is dominated by nanophytoplankton, with a proportion of 68 %, 55 %, and 60 % at stations A, B, and C, respectively. The proportion of nanophytoplankton then decreases from the surface to the deep chlorophyll maximum, from where it starts increasing. The phytoplankton community structure is equally dominated by pico and nano -phytoplankton at the DCM for stations A and C. This is in agreement with cytometry counting and microscopic identification (Mauriac et al., 2011). At station B, while the first DCM shows more nano-phytoplankton (52 %) than pico-phytoplankton (35 %), the second DCM is mainly dominated by pico-phytoplankton (65 %). This diversity in the phytoplankton assemblages at the two DCM of station B which are characterized by the same Chl-*a* (as measured by HPLC) could explain the difference observed in the fluorescence peak intensity.

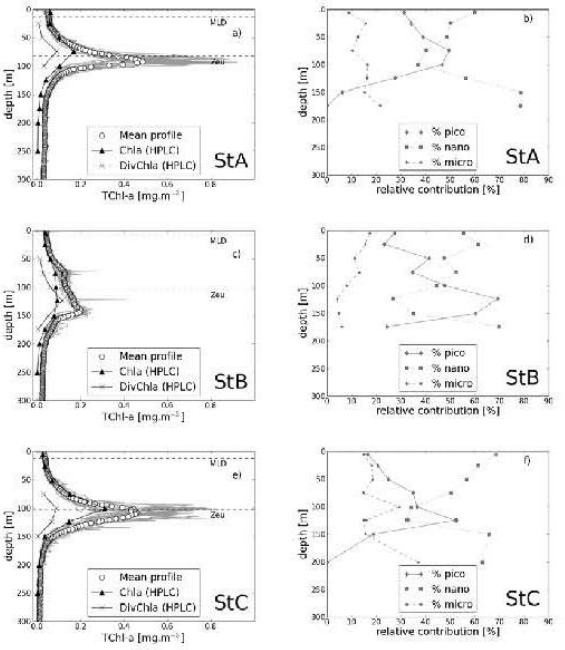


Fig. 2. Vertical profiles of calibrated fluorescence performed during the whole time period of sampling at the long duration stations A (**a**), B (**c**), and C (**e**), together with the discrete measurements of chlorophyll-*a* and divinyl chlorophyll-*a* performed by HPLC (see text). Vertical profiles of the relative proportion of pico-, nano- and microphytoplankton at the long duration stations A (**b**), B (**d**), and C (**f**). The depth of the euphotic zone, Zeu, and the lower limit of the mixed layer, MLD, are indicated.

3.1.2 Vertical profiles of particulate attenuation and backscattering coefficients

Particulate attenuation (Fig. 3a, c, e) and backscattering (Fig. 3b, d, f) coefficients were also acquired simultaneously to fluorescence profiles. The main vertical patterns observed in the fluorescence profiles are also identified for the c_p and b_{bp} ones. In particular, both c_p and b_{bp} present a maximum located at the DCM, and their value greatly decreases below. However, some differences are noticeable. Firstly, while TChl-*a* sharply increases from the surface to the DCM, this increase is much less pronounced for both c_p and b_{bp} at each long duration stations. For instance, while TChl-*a* increases by a factor of about 20, c_p and b_{bp} only increase by a factor of 1.9 and 1.6, respectively at station C (Table 1). Secondly, the two TChl-*a* maxima measured at station B are

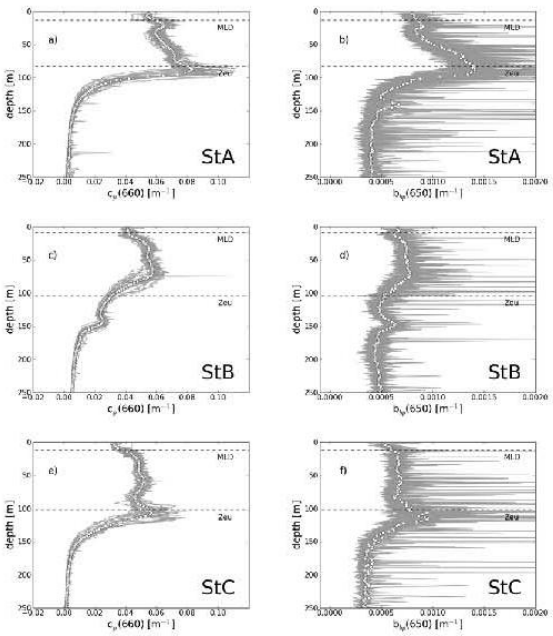


Fig. 3. Vertical profiles of the particulate attenuation coefficient at 660 nm, $c_p(660)$, for the LD stations A (**a**), B (**c**), and C (**e**). Vertical profiles of the particulate backscattering coefficient at 650 nm, $b_{bp}(650)$, for the LD stations A (**b**), B (**d**), and C (**f**). The depth of the euphotic zone, Zeu, and the lower limit of the mixed layer, MLD, are indicated.

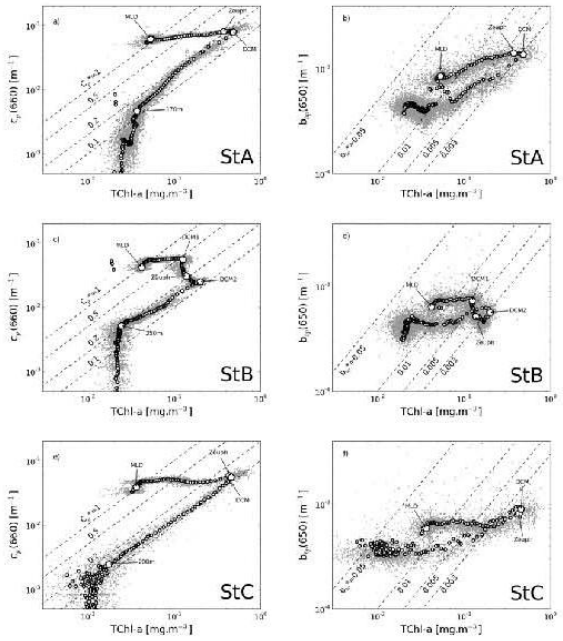


Fig. 4. $c_p(660)$ (left panels) and $b_{bp}(650)$ (right panels) as a function of TChl-a through the whole water column at stations A, B, and C as indicated. The lines drawn with a 1:1 slope correspond to values of the specific particulate attenuation, c_p*(= c_p/TChl-a), and backscattering, b_{bp}*(= b_{bp}/TChl-a), coefficients in m^2 (mg TChl-a)$^{-1}$. The depths of the euphotic zone, Zeu, of the lower limit of the mixed layer, MLD, and of the deep chlorophyll maximum, DCM, are indicated. The numerical depth values (e.g. 170, 250, and 200 m) indicate the depth, deeper than the DCM, from which the Log($c_p(660)$) vs. Log(TChl-a) relationship departs from linearity.

also observable on the c_p profiles but their intensity is reversed. From the first (z = 75 m) to the second (z = 140 m) peak the c_p value decreases by a factor of 2.2, whereas TChl-a increases by a factor of 1.6. Thirdly, two c_p maxima (at 22 and 85 m) are also observable at station A, where only one TChl-a maximum is measured. Finally, compared with the fluorescence and particulate attenuation profiles, particulate backscattering profiles exhibit numerous brief and large spikes, which may be related to the presence of either aggregates or zooplankton (Bishop et al., 1999; Gardner et al. 2000).

A combination of vertical profiles of particulate scattering coefficients and fluorescence profiles have previously been used to explain the origin of variability of TChl-a within the whole water column (Kitchen and Zaneveld, 1990; Loisel and Morel, 1998). The c_p vs. TChl-a diagrams, characterized by a 7-shape, are typical of oligotrophic environments (Fig. 4). Between the surface and the DCM, c_p is more or less constant, and then linearly decreases with TChl-a toward the deeper aphotic level. The horizontal segment observed from surface waters to the DCM illustrates the photoacclimation process responsible for the intraspecific variation in the cellular chlorophyll concentration. The c_p vs. TChl-a linear behavior observed below the DCM can be interpreted as a progressive dilution of the entire particulate matter assemblage seen by the transmissometer (Loisel and Morel, 1998). Values of the specific particulate coefficient, c_p*(= c_p/TChl-a), vary between about 1 and 0.1 m^2 (mg TChl-a)$^{-1}$ from the surface layer to the DCM for the three long duration stations. The linear trend observed below the DCM is characterized by c_p* values of 0.1–0.2 m^2 (mg TChl-a)$^{-1}$. These different c_p* values are typical of those found in other oligotrophic environments (Loisel and Morel, 1998; Gardner et al., 2006; Morel et al., 2007).

The two DCMs at station B are also clearly visible on the c_p vs. TChl-a diagram. The photoacclimation of phytoplankton cells is evidenced by the horizontal segment from the surface layer to the first DCM, with c_p* value decreasing by a factor of 2 (from 1 to 0.5 m^2 (mg TChl-a)$^{-1}$). Then, while TChl-a increases by a factor of 1.58 between the first and the second DCM, c_p decreases by a factor of 2.2, inducing

c_p* to decrease by a factor of about 5. Such high c_p* variability observed over a relatively thin water layer (65 m) may be caused by different factors. The value of c_p* at 660 nm, which is equivalent to b_p* (see material and method), is driven by the scattering cross section of the microbial organisms (function of their refractive index and size distribution), as well as by the relative proportion between detritus and living material. Similarly to stations A and C, this ratio decreases from the surface layer to the first and second DCM in station B, in agreement with the evolution of the carbon-to-chlorophyll ratio of phytoplankton cells (Stramski and Reynolds, 1993). Note however that c_p increases by a factor of 1.34 from the surface to the first DCM, probably due to the presence of detritus or other non-pigmented particles, and decreases by a factor of 2.2 between the two DCM due to the adaptation of phytoplankton carbon content to the irradiance level (Table 1).

The two distinct vertical patterns observed for the c_p vs. TChl-*a* relationship (i.e. the 7-shape) are much less noticeable for the particulate backscattering coefficient. The evolution of b_{bp} as a function of TChl-*a* from the surface layer to the DCM is nearly similar to that observed below the DCM. In contrast to c_p, b_{bp} tends to increase with TChl-*a* from the surface to the DCM, especially for stations A and C. While c_p* is roughly constant from the DCM to deep waters, b_{bp}* exhibits large variations of similar amplitude for the two oceanic layers located above or below the DCM. Variation of b_{bp}* from 0.003 to 0.01 m^2 (mg TChl-*a*)$^{-1}$ is found within these two oceanic layers, for instance at station A. For the same range of TChl-*a*, variations in b_{bp}* computed from Huot et al. (2008)'s formulation gives 0.002 and 0.005 m^2 (mg TChl-*a*)$^{-1}$. These values are consistent with the b_{bp}* measurements performed around the DCM, but are significantly lower than those measured within the surface waters (by a factor of 2). The differences observed between the c_p vs. TChl-*a* and b_{bp} vs. TChl-*a* vertical patterns certainly reflect variation in the sensitivity of b_{bp} and c_p regarding the nature of the whole particulate matter. The origins of these differences are discussed in the following section.

3.2 The bio-optical environment of the particulate matter at the three long duration stations

Relationships between inherent optical properties (IOPs) and biogeochemical parameters are analyzed for the three long duration stations to establish their bio-optical environment, which in turn is compared with standard relationships previously developed for open ocean waters.

The behavior of the particulate, $a_p(440)$, and phytoplankton, $a_{phy}(440)$, absorption coefficients are analyzed as a function of the total chlorophyll-*a* concentration, TChl-*a* (Fig. 5). The variation of $a_{phy}(440)$ and $a_p(440)$ versus TChl-*a* from the surface water to the DCM can be described by the following relationships:

$$a_{phy}(440) = 0.0364\ \text{TChl-}a^{0.708}\ (N = 125,\ r^2 = 0.89) \quad (5)$$

$$a_p(440) = 0.0432\ \text{TChl-}a^{0.622}\ (N = 125,\ r^2 = 0.91) \quad (6)$$

where N is the number of samples, and r^2 is the determination coefficient. The non-linear character of these two relationships is particularly consistent with previous studies (Yentsch and Phinney, 1989; Bricaud et al., 1995, 1998). Exponents in Eqs. (5) and (6) are relatively close to each other, emphasizing that absorption by non-algal particles is proportional to phytoplankton absorption at 440 nm. On average, phytoplankton absorption contributes to 62 ± 5, 67 ± 5, and 59 ± 6 % of the particulate absorption measured at 440 nm in surface waters of LD stations A, B, and C, respectively. These proportions are consistent with previous studies performed in the Mediterranean Sea (Bricaud et al., 1998; Oubelkheir et al., 2007). These proportions significantly increase around the DCM to reach about 70 % (Table 1). The exponents in equations 5 and 6 are similar to previous findings established from large data sets made of in situ measurements collected in various oceanic regions (Bricaud et al., 1995, 1998, 2004; Dupouy et al., 2003). For a given chlorophyll concentration, the values of $a_p(440)$ and especially of $a_{phy}(440)$ measured in the surface layer during the BOUM cruise are however lower than the mean values previously published. For instance, the mean specific phytoplankton absorption coefficients, a_{phy}*(=a_{phy}/TChl-*a*), measured in the surface layer of station A, is lower by a factor of 1.5 and 1.1 compared to the mean values given in Bricaud et al. (2004) and Bricaud et al. (1995), respectively (see Table 1). However, the a_{phy}* values measured at the three long duration stations are in the range of the natural variability of a_{phy}* reported by Bricaud et al. (2004), and very close to the ones measured during the MINOS cruise in the Mediterranean Sea (see their Fig. 2a). For the same TChl-*a* range (about 0.02–0.05 mg m^{-3}), the BOUM a_{phy}* values are also in agreement with those obtained in ultra-oligotrophic waters sampled in the South Pacific Gyre during the BIOSOPE cruise (Bricaud et al., 2010).

The relative low a_{phy} values reported in the present study compared to the values generally adopted in open ocean waters can be explained by a difference in the size structure and accessory pigments of the phytoplankton assemblage. The phytoplankton size index (SI) values, calculated as in Bricaud et al. (2004), are in the upper limit of the reported values by Bricaud et al. (2010) measured in ultra-oligotrophic waters sampled during BIOSOPE. Based on HPLC measurements, the SI (and TChl-*a*) values at stations A, B, and C are 11.1 (0.06 mg m^{-3}), 11.7 (0.04 mg m^{-3}), and 7.7 (0.026 mg m^{-3}), respectively. These relatively high SI values explain the low a_{phy} coefficient through the packaging effect (Morel and Bricaud, 1981). Concerning accessory pigments, while the ratio values of photosynthetic carotenoids, i.e., fucoxanthin, peridinin, 19'-HF and 19'-BF; to TChl-*a* are in the range of expected values, the non photosynthetic pigments (zeaxanthin, diadinoxanthin, alloxanthin, and β-carotene) to TChl-*a* ratio values are very low (about

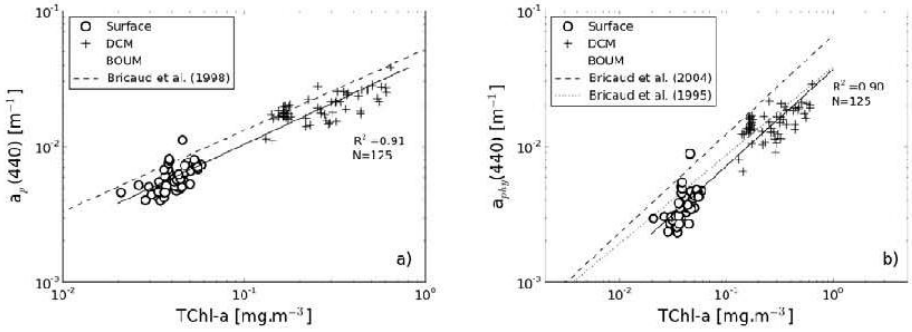


Fig. 5. Variations of the absorption coefficient of (**a**) particles, $a_p(440)$, and (**b**) phytoplankton, $a_{phy}(440)$, at 440 nm as a function of the TChl-a concentration for the surface layer (open circles), and at the DCM (crosses). The solid curves stand for the regression fits corresponding to Eqs. (6) and (5) from measurements performed at the surface and DCM. Previous relationships are also represented as indicated.

0.15–0.33). These two factors (i.e. relatively high SI and low non photosynthetic pigments to TChl-a ratio), which both explain the relatively low a_{phy} values, are consistent with a significant contribution of nanophytoplankton to the total phytoplankton biomass. The same conclusion was reached by Bricaud et al. (2010) for the phytoplankton absorption measurements performed in the very clear water of the South Pacific Gyre.

The behavior of $c_p(66w)$ with Chl-a, and POC has been studied in various parts of the global ocean for about 3 decades (Gordon and Morel, 1983; Loisel and Morel, 1998; Gardner et al., 1999; Stramska et al., 2005). In contrast, open ocean water field measurements of the particulate backscattering coefficient, $b_{bp}(66w)$, are relatively scarce and restricted to few oceanic areas given that the proper in situ commercial instrumentation has been made available only for about a decade (Stramski et al., 1999; Reynolds et al., 2001; Boss et al., 2004; Huot et al, 2008). The first order variability of both $c_p(66w)$ and $b_{bp}(66w)$ can be used to assess the concentration of the particulate assemblage. Based on Mie scattering theory, which assumes that suspended particles are homogeneous spheres, more than 80 % of the scattering signal is due to particles less than 8 µm in diameter. In contrast, for the same particle size distribution (a Junge type with an exponent of −4), and a mean refractive index relative to water of 1.05 (typical of phytoplankton cells), most of the backscattering signal is caused by particles smaller than about 1 µm (Stramski and Kieffer, 1991; Morel and Ahn, 1991). However, recent fractionation experiments performed in the open ocean (Dall'Olmo et al., 2009) and in coastal waters (Roesler and Boss, 2008) indicate contributions to b_{bp} from particles larger than 3 µm of 53 ± 7 % (at 470 nm) and about 70 % (at 440 nm), respectively, and much lower contributions (10–30 %) from submicron particles. The origin of the b_{bp} signal is then still controversial and more laboratory experiments and in situ measurements are needed to explain the variability observed in the particulate backscattering signal (Stramski et al., 2004).

The (TChl-a, c_p) data points obtained at the surface for the long ($N = 69$) and short ($N = 106$) duration stations fall within the range of variability obtained over a larger data set (Loisel and Morel, 1998), which covers different oceanic regions, and are in agreement with previous measurements performed in the Mediterranean Sea during the PROSOPE (French acronym for "Productivité des Systèmes Océaniques PElagiques" or "productivity of oceanic pelagic systems") cruise in September 1999 (Oubelkheir et al., 2005) (Fig. 6). The standard non-linear behavior of $c_p(660)$ with TChl-a is well characterized from the surface water measurements performed at the three LD stations (Fig. 6a):

$$c_p(660) = 0.499\text{TChl-}a^{0.77} (N = 69,\ r^2 = 0.56) \quad (7)$$

While the exponent 0.77 is remarkably close to the one found in Loisel and Morel (1998) for the upper homogeneous layer of the ocean, the coefficient (0.499) falls above the previously published values. For instance, this coefficient has been fixed at 0.26 from measurements performed within the upper layer of the eastern South Pacific Ocean (Huot et al., 2008), and varies between 0.103 and 0.383 depending on the data set used over different regions of the global ocean (Loisel and Morel, 1998). The relationship described in Eq. (7) is similar to the one established using all the surface measurements performed at short duration stations:

$$c_p(660) = 0.574\text{TChl-}a^{0.81} (N = 106,\ r^2 = 0.64) \quad (8)$$

The exponent in Eq. (7) is closer to those obtained in Loisel and Morel (1998) when all pairs of available data are considered (their subset 1 + 2 + 3 in Table 2), and larger to the one obtained when data measured in the north Atlantic ocean are excluded (their Subset. 1). The mean surface specific particulate attenuation coefficients, $c_p^*(=c_p/\text{TChl-}a)$, at stations A, B, and C, are 1.17 ± 0.19, 0.98 ± 0.13, and 1.04 ± 0.21 m^2

(mg TChl-a)$^{-1}$ (Table 1). These values are significantly higher than those calculated using the mean global relationships (Subset. 1 + 2 + 3) of Loisel and Morel (1998) which are 0.71, 0.73, and 0.77 m^2 (mg TChl-a)$^{-1}$ at stations A, B, and C, respectively. Note that the BOUM surface c_p* values are consistent with those measured in oligotrophic waters sampled during the PROSOPE cruise (Fig. 6a).

A tight relationship is also observed between c_p and TChl-a at the DCM (Fig. 6b):

$$c_p(660) = 0.152\text{TChl-}a^{1.08} (N = 67,\ r^2 = 0.9) \quad (9)$$

Note that c_p vs. TChl-a relationship is closer to linearity in the DCM (Eq. 9) than in surface waters (Eq. 7). This relationship is equivalent to the one established for the short duration stations (not shown). Compared with surface waters, the variability in c_p is more tightly related to that of TChl-a at the DCM, as stressed by the relatively high determination coefficient found for the latter relationship. The mean specific attenuation coefficient decreases from the surface water to the DCM by a factor of 6.4, 7.7, and 5.2 at stations A, B (second maximum), and C (Table 1).

In situ c_p measurements have been extensively used to assess the spatio-temporal variability of POC in open ocean waters (Marra et al., 1995; Loisel and Morel, 1998; Claustre et al., 1999; Karageorgis et al., 2008). The conversion factor between c_p and POC, namely the attenuation cross section, depends on the refractive index, particle size distribution, shape and internal structure of the particles in suspension. Despite the large natural variability of these different parameters, relatively similar relationships have been established between c_p and POC in different oceanic regions (Fig. 3c in Stramska et al., 2005). For the surface waters (Eq. 10) of the BOUM stations, POC is related to c_p as follows:

$$POC = 404.c_p(660) + 29.25 (N = 31,\ r^2 = 0.6) \quad (10)$$

This equation was developed using mainly the short stations, since only two POC profiles were measured during each long duration stations. The coefficient 404 is in the range of previously published values used to convert c_p into POC (see references in Stramska et al., 2005). The relationship between POC and c_p presents much less variability from the surface layer to the DCM (not shown) than the c_p vs. TChl-a relationship which greatly changes along the water column. This is explained by the fact that the vertical profiles of POC are much more constant than those of TChl-a, as already shown previously (Duforêt-Gaurier et al., 2010).

The evolution of b_{bp} as a function of TChl-a (Fig. 7) significantly differs between surface waters (Eq. 11) and the DCM (Eq. 12):

$$b_{bp}(650) = 0.00573\text{TChl-}a^{0.67} (N = 68,\ r^2 = 0.59) \quad (11)$$

$$b_{bp}(650) = 0.00197\text{TChl-}a^{0.75} (N = 66,\ r^2 = 0.75) \quad (12)$$

Similarly to the c_p vs. TChl-a relationships established at the surface and DCM, the exponents in Eqs. (11) and (12) are relatively similar, but the coefficients sharply decrease from the surface to the DCM. Between these two layers, the specific backscattering coefficients, b_{bp}/TChl-a, decrease by a factor 3 to 5, depending on the station (Table 1). This vertical pattern stresses that the bulk particulate matter is a much more efficient backscatter at the surface than at the DCM for the same TChl-a. Note that the b_{bp}/TChl-a mean values are remarkably similar between the three long duration stations (Table 1).

The evolution of b_{bp} as a function of TChl-a established during the BOUM cruise is compared with the empirical formulation documented by Huot et al. (2008), and with the semi-analytical model of Morel and Maritorena (2001). In the latter, the mean formulation used between b_p and TChl-a (Loisel and Morel, 1998) is replaced by the empirical formulation developed over the BOUM data set (Eq. 7), and two different values of the backscattering ratio, b_{bp}/b_p, are successively used: 2 % as in Morel (1988), and 1 % as in Morel and Maritorena (2001) who decreases the Morel (1988)'s value on the basis of theoretical considerations. The b_{bp} BOUM parameterization (Eq. 11) follows the same trend with TChl-a compared to the three other models, especially the one developed by Huot et al. (2008) which presents exactly the same exponent than in Eq. (11) (Fig. 7a). However, for a given chlorophyll concentration, the bulk particulate matter suspended in the surface water of the long duration stations backscatters light much more efficiently than what is expected for oligotrophic waters. Considering for instance a TChl-a of 0.05 mg m^{-3}, b_{bp} calculated using Eq. (11) is greater by a factor of 3.3 compared to the value computed using the Huot et al. (2008)'s model. The dispersion of the Huot et al. (2008) data points, as represented by their 95 % confidence interval, does even not overlap part of the BOUM data set (Fig. 7a). A relatively good agreement can be observed between the BOUM data set and the Morel and Maritorena (2001)'s model when the greatest particulate backscattering ratio value (2 %) is used and when b_p vs. TChl-a is modeled using Eq. (7) instead of the Loisel and Morel (1998)'s parameterization which is characterized by a lower b_p/TChl-a value (Fig. 7a). However, based on Mie scattering calculations, it appears that b_{bp}/b_p value of 2 % is too high for organic particles, which are predominant in case 1 waters (Ulloha et al., 1994; Morel and Maritorena, 2001). Similar or higher b_{bp}/b_p values are currently encountered in coastal areas (Sullivan et al., 2005; Loisel et al., 2007), but have never been measured in open ocean waters, at least in absence of suspended mineral particles from organic (coccolithophorids) or inorganic (atmospheric inputs) origin. The reasons of such singular b_{bp}/b_p values and b_{bp} vs. TChl-a relationship are discussed in the next section.

The fact that b_{bp} follows the same trend with TChl-a than those described in previous studies for oligotrophic waters gives us confidence in the present data set. However, to be able to faithfully compare the present b_{bp} vs. TChl-a relationship with the formulation by Huot et al. (2008), we

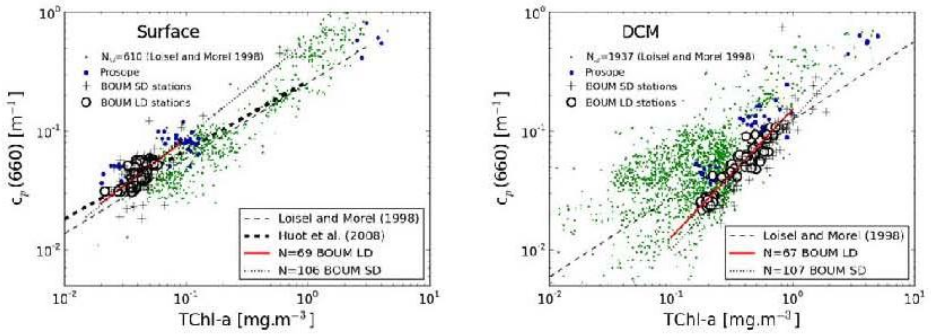


Fig. 6. Variations of the particulate attenuation coefficient, $c_p(660)$, as a function of the TChl-a concentration for (**a**) the surface layer, and (**b**) at the DCM. The data collected during BOUM at the LD and SD stations, during the PROSOPE cruise, and those gathered by Loisel and Morel (1998) are plotted as indicated. N_{hl} and N_{dl} represent the number of data available in the Loisel and Morel (1998)'s data set for the homogeneous and the deep layers, respectively. The results of the present and previous regression analyses are also plotted as indicated.

processed the data according to the procedure defined by Twardowski et al. (2007) also used in Huot et al. (2008). In their approach, b_{bp} is derived from scattering measurements performed at one scattering angle (117°), $\beta(117)$. Then, b_{bp} is derived by assuming a conversion factor between b_{bp} and $2\pi\beta(117)$. This conversion factor is fixed at 0.9, according to Sulivan et al. (2005). Based on the BOUM data set, the conversion factor between b_{bp} and $2\pi\beta(125)$ is 1.0086 ($r^2 = 0.84$). This weak difference may be caused by the fact that the BOUM data set is focused on very clear waters whereas to the data set used in Sulivan et al. (2005) encompasses measurements performed in coastal areas. By applying the conversion factor used by Twardovski et al. (2007) to our measurements collected at 125° we obtain higher b_{bp} values (by about 30 %) than those derived using the scattering measurements at three angles. Therefore, the derivation of the backscattering coefficient from a single angle, as it is done in Huot et al. (2008), would even increase the discrepancy observed with their b_{bp} vs. TChl-a parameterization.

Moreover, other b_{bp} measurements were performed during the BOUM cruise using a quite different protocol (on water continuously pumped from about 9 m below the sea surface) and instrument (an ECO-BB3 WET Lab measuring at 3 wavelengths and at one given angle, 117°). Particulate backscattering coefficients are calculated as in Dall'Olmo et al. (2009). Only the blue and green channels can be used because the red channel showed significant drifts in the calibration coefficients measurements. Comparison between the in situ $b_{bp}(650)$ values and the b_{bp} values obtained from the measurements performed on pumped waters at 526 nm shows a relatively good agreement (Fig. 7b). So, even if these two sets of b_{bp} measurements were acquired at different wavelengths and using different methodologies, the slight differences observed between these two data sets re-enforce our present conclusion about the backscattering anomaly, and clearly demonstrate that this is not an artifact of the measurements.

3.3 The Mediterranean color anomaly as seen during the BOUM cruise

3.3.1 Ocean color anomaly

Remote sensing reflectance measurements performed during the BOUM cruise confirm the unusual bio-optical character of the Mediterranean Sea, as previously stressed in different studies (Gitelson et al., 1996; Claustre et al., 2002; Antoine et al., 2006). The blue-to-green reflectance ratios vs. TChl-a measurements depart significantly from the OC4v4 empirical formulation (O'Reilly et al., 1998) currently used to assess TChl-a from the Seaviewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) (Fig. 8). Based on the restricted BOUM radiometric data set, the OC4v4 algorithm overestimates TChl-a by a factor of two, with a mean ratio of the retrieved-to-in situ TChl-a using OC4v4 of 2.2 ± 0.3. This ratio drops to 0.9 ± 0.2 when using the regional algorithm developed from a data set of reflectance and chlorophyll measurements collected during the PROSOPE and AMOFRONT-2 cruises in the Mediterranean Sea (Bricaud et al., 2002). Different assumptions were proposed to explain the fact that the Mediterranean Sea is greener than TChl-a alone indicates. The presence of phytoplankton cells with a high specific attenuation coefficient, such as coccolithophorids, was suggested to explain the bias observed in ultra oligotrophic waters of the eastern Mediterranean Sea (Gitelson et al., 1996). In contrast to this assumption based on a specific phytoplankton nature, the presence of submicron Saharan dust in suspension within the upper layer was advanced by Claustre et al. (2002) to explain the enhanced absorption in the blue as well as the enhanced backscattering in the green part of the visible spectrum, which tend to decrease the blue-to-green reflectance

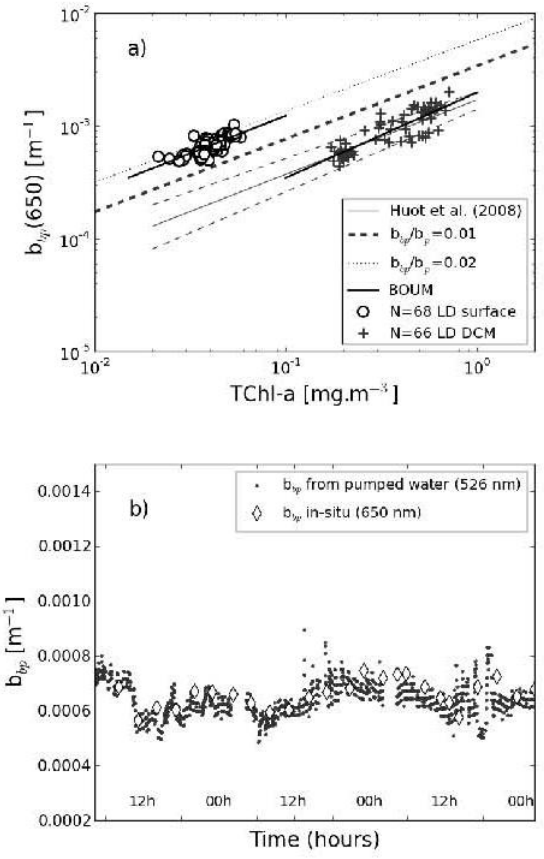


Fig. 7. **(a)** Variations of the particulate backscattering coefficient, $b_{bp}(660)$, as a function of the TChl-a concentration for the surface layer (cross), and at the DCM (circle). The two solid lines are the least squares linear fits described by the Eqs. (11) (surface layer) and (12) (DCM). The dashed and doted lines represent the semi-analytical model of Morel and Maritorena (2001), in which the mean formulation used between b_p and TChl-a is replaced by the empirical formulation developed over the BOUM data set (Eq. 7), and for two different values of the backscattering ratio, b_{bp}/b_p, as indicated. The solid grey line represents the empirical formulation of Huot et al. (2008), and the two grey dashed lines delimit the 95% confidence interval as given in Huot et al. (2008) (their Table 1). **(b)** Comparison between the in situ $b_{bp}(650)$ measurements and the $b_{bp}(526)$ measurements performed in the wet lab on surface pumped water at station B.

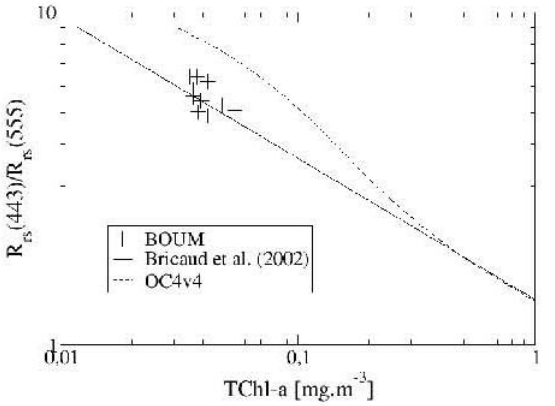


Fig. 8. Variations of the blue-to-green reflectance ratio as a function of the TChl-a concentration for the BOUM data set. The dashed line represents the global NASA algorithm ("OC4v4," see O'Reilly et al., 1998), and the solid line the regional algorithm developed by Bricaud et al. (2002).

ratio values. More recently, Morel and Gentili (2009) proposed that the TChl-a overestimation by standard (global) algorithms (such as OC4v4) reflects the presence of a high CDOM background within the Mediterranean waters.

The over-estimation of TChl-a by a factor of 2 using OC4v4 is due to a lower blue-to-green reflectance ratio, BG, than expected (by a factor 1.4). The mean and standard deviation of in situ BG and TChl-a values are 5.66 ± 0.67 and $0.041 \pm 0.006\,\mathrm{mg\,m^{-3}}$, respectively. The same mean TChl-a value can be obtained using OC4v4 with a BG value of 8.2, that is 1.4 times higher than the BG in situ value. The lower than expected BG value is explained by a lower than expected blue-to-green backscattering ratio, $b_b(443)/b_b(555)$, and/or a higher than expected blue-to-green absorption ratio, $a(555)/a(443)$. Based on standard IOPS vs. TChl-a relationships the variability of BG with TChl-a, as driven by the empirical OC4v4 algorithm, can be reproduced to study the impact of each IOPs on the BG value. For that purpose, $b_{bp}(\lambda)$, $a_p(\lambda)$, and $a_{cdom}(\lambda)$ are modeled as a function of TChl-a according to Huot et al. (2008), Bricaud et al. (1998), and Morel and Gentili (2009), respectively. For the mean TChl-a value obtained from the present data set (i.e. $0.041\,\mathrm{mg\,m^{-3}}$) the BG value (= 7.9) calculated using these different relationships is close to the OC4v4 BG value (= 8.2), emphasizing that these relationships can be used in this sensitivity analysis. The impact of each IOPs measured during BOUM on the BG values is now examined by modifying the mean IOPs vs. TChl-a relationships based on the BOUM data set.

3.3.2 Absorption by particles larger than about 0.5–0.7 µm

The substitution of the mean (global) $a_p(\lambda)$ relationships at 443 and 555 nm by those established from the present in situ data set in the BG parameterization only induces a very slight increase of BG. This increase is due to the lower than expected $a_p(440)$ and $a_p(555)$ values. Such low values are consistent with measurements performed by Bricaud et

al. (2010) during BIOSOPE. The measured non-algal particles, $a_{nap}(440)$, values are consistent with those calculated using the mean relationship established by Bricaud et al. (2010) between $a_{nap}(440)$ and TChl-a from data collected in different oceanic areas ranging from ultra-oligotrophic and eutrophic waters. For instance, for TChl-a = 0.05 mg m^{-3}, $a_{nap}(440)$ is equal to 0.0023 and 0.0021 m^{-1} for the BOUM data set and from the Bricaud et al. (2010)'s parameterization, respectively. Therefore, absorption properties of suspended marine particles sampled during BOUM with diameters higher than 0.5–0.7 µm (the assumed porosity of the GF/F filter after their precombustion) can not explain the 40% BG decrease (compared with its expected values for the same TChl-a).

3.3.3 Absorption by small particles and colored dissolved organic matter

Decrease in the blue-to-green reflectance ratio by a factor of 1.4 by modifying only the amount of colored dissolved organic matter would require an increase in each of the mean values of $a_{cdom}(443)$ and $a_{cdom}(555)$ as modeled by Morel and Gentili (2009) by a factor of 2.9. Unfortunately, absorption by colored dissolved organic matter, $a_{cdom}(\lambda)$, and absorption by small particles with diameters between about 0.2 and 0.7 µm, $a_{sp}(\lambda)$, have not been measured during the BOUM cruise. $a_{sp}(\lambda)$ represents the missing part in the absorption budget, as $a_p(\lambda)$ represents the absorption by particles retained by a filter with a nominal pore size of about 0.5–0.7 µm, and $a_{cdom}(\lambda)$ is the absorption of the matter after filtration onto membrane filters with a 0.22 µm pore size. However, $a_{cdom}(\lambda) + a_{sp}(\lambda)$ can be modeled by subtracting the measured particulate absorption, $a_p(\lambda)$, and the pure sea water absorption, $a_w(\lambda)$ (Pope and Fry, 1997), coefficients to the total absorption coefficient, $a(\lambda)$, retrieved from radiometric measurements. The remote-sensing reflectance, the average attenuation coefficient for downwelling irradiance, $K_d(\lambda)$, between the surface and the first attenuation depth, and the solar zenith angle, are used as input parameters in the new version of the Loisel and Stramski (2000) model to assess the total absorption and backscattering coefficients. This new version directly accounts for R_{rs} instead of irradiance reflectance, $R(0^-)$, and includes more realistic b/a- b_w/b combination in the different parameterizations used in the model (b and b_w are the total and pure sea water scattering coefficients, respectively). Based on a synthetic data set (IOCCG, 2006) $b_{bp}(443)$ and $a - a_w(443)$ are retrieved with a Root Mean Square error of 0.024 and 0.0022 for oligotrophic waters (Chl-a < 0.3 mg m^{-3}). Based on the BOUM data set when b_{bp}, R_{rs} and K_d measurements are available, the inversed-to-measured $b_{bp}(650)$ ratio is 0.92 ± 0.11. The mean and standard deviation for the measured and inversed $b_{bp}(650)$ values are 0.00074 ± 0.00005 and 0.00068 ± 0.00011 m^{-1}, respectively. Even though the number of stations is limited ($N = 7$), this result gives us a certain degree of confidence for the absorption assessment using the present model. The mean and standard deviation of $a_{cdom}(443) + a_{sp}(443)$ are 0.0054 ± 0.0011 m^{-1} for these stations. These inversed values are slightly higher than those calculated from the mean global relationship of Morel and Gentili (2009) between $a_{cdom}(443)$ and TChl-a. Indeed, for the TChl-a values measured at the stations considered for the inversion, the mean and standard deviation values for $a_{cdom}(443)$ are 0.0042 ± 0.0004 m^{-1}. The inversed values are therefore greater by a factor of 1.29 than the averaged values, which is far from the factor 2.9 that should be considered to explain the BG anomaly with only absorption by CDOM and submicron particles. Note that by taking into account an error of 40% in the $a_{cdom}(443) + a_{sp}(443)$ retrieval would provide values greater by a factor of 1.8 than the averaged values.

3.3.4 The scattering and backscattering anomalies

The present in situ data set reveals that both surface c_p* and b_{bp}* are higher than expected using standard relationships developed for open ocean waters (Loisel and Morel, 1998; Huot et al., 2008). Our high c_p* values are consistent with the findings of Gitelson et al. (1996) and Claustre et al. (2002). For instance, Claustre et al. (2002) have shown that the particulate scattering coefficients measured in the Ionian Sea (eastern basin of the Mediterranean sea) were higher by a factor of 2.4 than the ones modeled according to Loisel and Morel (1998) using their data Subsects. 2 and 3. With the BOUM data set this overestimation reaches a factor of 1.4. The discrepancy between the measured and modeled c_p, is even more pronounced for b_{bp} in the ultra oligotrophic parts of the Mediterranean Sea sampled during the BOUM cruise. This is the first time that such large b_{bp}* values are reported in ultra oligotrophic environments, as only scattering or attenuation measurements were performed in the previously cited studies (mainly due to the relatively recent commercial availability of appropriate instrumentation). While recent studies stressed that higher than averaged b_{bp}* values lead to an over-estimation of TChl-a by standard global algorithms using blue-to-green reflectance ratios (Brown et al., 2008; Loisel et al., 2010), the relevant driving processes are not totally understood. Based on the present data set and for TChl-a = 0.041 mg m^{-3}, $b_{bp}(650)$ is greater by a factor of 3.26 compared to the averaged value of Huot et al. (2008). The spectral values of $b_{bp}(\lambda)$ are computed using three methods to assess the effect of $b_b(443)/b_b(555)$ on BG. First, the spectral dependencies as established by Huot et al. (2008) from their different parameterizations between $b_{bp}(\lambda)$ and TChl-a are used to assess $b_{bp}(443)$ and $b_{bp}(555)$ from the $b_{bp}(650)$ measurements performed during the BOUM cruise. In this configuration the blue to green reflectance ratio decreases by a factor of 1.10 compared to its mean expected value for TChl-a = 0.041 mg m^{-3}. Second, $b_{bp}(555)$ is equal to the $b_{bp}(443)$ value as calculated in the first configuration. This

configuration, which accounts for the presence of absorbing particles in the blue being responsible for the decreasing $b_{bp}(443)$ value through the absorbing depressing effect, explains more than half of the BG anomaly. Indeed, the BG decreases by a factor of 1.33 compared with the factor 1.4. At last, $b_{bp}(443)$ and $b_{bp}(555)$ are calculated from $b_{bp}(650)$ assuming a spectral dependency of λ^{-1} and $\lambda^{-3.5}$, respectively. Note that such high b_{bp} spectral dependency has already been reported in the Mediterranean Sea in summer (Antoine et al., 2011). This configuration, in which $b_{bp}(555)$ is slightly higher than $b_{bp}(443)$ (by a factor 1.20), almost fully explains the 1.4 decreasing of the blue-to-green ratio. The two last scenarios in terms of b_{bp} spectral shapes account for the fact that these particles should strongly backscatter light in the green part of the spectrum due to (i) their specific properties and (ii) the absorbing depressing effect in the backscattering spectrum, which reduce the number of backscattered photons in the blue. The spectral variability of b_{bp} calculated from the scattering measurements performed in the blue (470 nm) and in the green (526 nm) parts of the spectrum on pumped-water, as described in the Sect. 3.2, emphasizes that the second scenario is the more reliable one. Indeed, the $b_{bp}(470)/b_{bp}(526)$ ratio is 1.04±0.06 for stations where the blue-to-green reflectance anomalies have been reported. This ratio is significantly lower that the one measured in the most oligotrophic part of the Atlantic ocean during the AMT19 cruise ($b_{bp}(470)/b_{bp}(526) \approx 1.2$) using the same measurement protocol (Dall'Olmo, personal communication, 2011). This feature again stress the peculiar bio-optical character of these Mediterranean waters sampled.

Based on the different scenarios of specific IOPs examined above, one may assume that the presence of highly refractive suspended marine particles with diameter lower than 0.5–0.7 µm in the surface layer of the Mediterranean Sea could explain most of the observed blue-to-green reflectance anomalies. The vertical variability of the factor appearing in Eq. (11) (0.00573) and (12) (0.00197) emphasizes that the overestimation of b_{bp}, compared to its mean expected value, is restricted to a surface layer of about 40 m deep (Fig. 9). In the same way, the higher determination coefficient found between c_p or b_{bp} and TChl-a at the DCM compared to their surface value stress that the variability in both b_{bp} and c_p is more tightly related to that of TChl-a at the DCM (Eqs. 7, 9, 11, and 12). The presence of non-pigmented particles (in terms of TChl-a) at the surface could explain part of this difference. Therefore, the combination of the inversed $a_{cdom}(\lambda) + a_{sp}(\lambda)$ values, which decreases BG by a factor of 1.08, and the $b_{bp}(\lambda)$ values calculated using the second scenario, explains the full blue-to-green reflectance ratio anomaly.

3.3.5 Origin of the submicrometer particles

Even though Mie calculations should be used with caution for the interpretation of b_{bp} (Stramski et al., 2004), it provides some insights if one considers particles as homogeneous spheres. In this context, the higher-than-expected b_{bp} surface values for a given TChl-a may be caused by a much greater concentration of small organic living or non-living particles compared to large particles, or/and by the presence of highly refractive particles. Indeed, hyperbolic particle size distribution with a high slope value, and particles with high refractive index both explain the high b_{bp}/b_p values reported here (see Fig. 9 in Twardowski et al., 2001). Based on these theoretical considerations, the following different types of particles could explain the high b_{bp}* and b_{bp}/c_p values in the studied area: a high concentration of submicron non-living or living organic particles, highly refractive submicron Saharan dust, and highly refractive coccolithophores. Based on the fact that high b_{bp}* values are found at the three long duration stations which are located in the eastern, central and western part of the Mediterranean Sea, and that these particles should be in the submicron size range with therefore a negligible sinking velocity, coccolithophores are not the most plausible candidates to explain the BG anomaly. Picoparticles, amongst which picodetritus have a lower water content and a higher refractive index than phytoplankton cells, may appear in high concentrations as shown in Loisel et al. (2006) in the ultra-oligotrophic waters of the south Pacific gyre. However, no b_{bp} and BG anomalies were observed during BIOSOPE where very steep slopes of the particle size distribution in the submicrometer range were measured. In contrast to the two previous types of particles, strong evidence indicates that highly refractive particles from Saharan origin could explain the BG anomalies as already advanced by Claustre et al. (2002). Firstly, vertical profiles of lithogenic silica, LSi, a desert dust tracer (Betzer et al., 1988), exhibit high surface concentration for each LD stations (Fig. 10a). Besides,

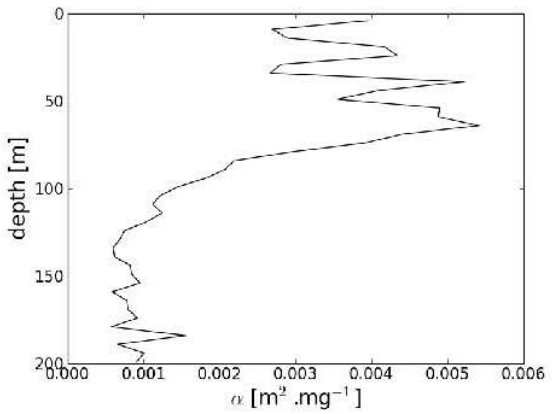


Fig. 9. Vertical evolution of the coefficient α ($b_{bp} = \alpha$ TChl-a^{β}) calculated from a regression analysis performed at different depths between the b_{bp} and TChl-a data values measured at the three long duration stations.

the LSi concentration values are generally much higher, up to a factor of 5, in the surface layer compared to deeper waters (Fig. 10a). Lithogenic silica data in the open ocean are very scarce, as LSi is often measured only in coastal environments as a way to correct BSi measurements from lithogenic interference (Raguenau and Tréguer, 1994; Ragueneau et al, 2005). However, LSi concentrations for open oligotrophic areas are usually close to ~0.01 µmol L^{-1} at the surface level (Leblanc, personal communication from unpublished data, Adjou et al., 2011). Concentrations >0.01 µmol L^{-1} are usually clearly associated with either: samples close to the sea floor and containing suspended sediment, samples collected at coastal sites or near river mouth, or dust deposition events. Unfortunately, to our knowledge, there are no data comparing dust collected during a dust storm and in situ lithogenic silica concentrations. However there is no doubt that LSi increases in the water column trace either sediment or aerosol presence in the form of aluminosilicates eroded from the earth crust. Hence, in open waters far from the coast and with deep bathymetry, LSi increases can only trace either lateral advection of sediment particle with a strong current, or aerosol deposition from the atmosphere which is the most likely explanation in our present study. Secondly, OMI daily products of absorbing aerosol index (http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols_v8.html) reveal that Saharan dust events occurred before and during the cruise (Fig. 10b). Note however that the satellite observation of Saharan dust events does not necessarily indicate that a deposition in the Mediterranean Sea occurred. Finally, a wet dust deposition event has been observed during the transect between the short duration station 17 and the long duration station A (Ternon et al., 2011). Even if most of the BG anomaly seems to be related to the presence of submicrometer and highly refractive particles, complete field measurements of the different parameters ($R_{rs}(\lambda)$, $b_{bp}(\lambda)$, $(a_{cdom}+a_{sp})(\lambda)$, TChl-*a*, LSi, coccolithophores identification, and particle size distribution), should however be performed in the future to strengthen this hypothesis. Note however that measurement of particles size distribution in the submicrometer size range is still very challenging (Loisel et al., 2006).

3.4 Diel cycle in c_p and b_{bp} and associated biogeochemical applications

3.4.1 c_p and b_{bp} diel cycles

The c_p and b_{bp} time series recorded during the BOUM cruise show clear daily oscillations for the two long stations A and B (Fig. 11), while no distinct daily patterns were detected at station C neither for the biological parameters (e.g. the TChl-*a*) or optical parameters. The absence of diurnal cycle at station C could be explained by a mixed situation in terms of phytoplankton composition. In the Provencal Basin (station A), significant diurnal variations in c_p and b_{bp} are

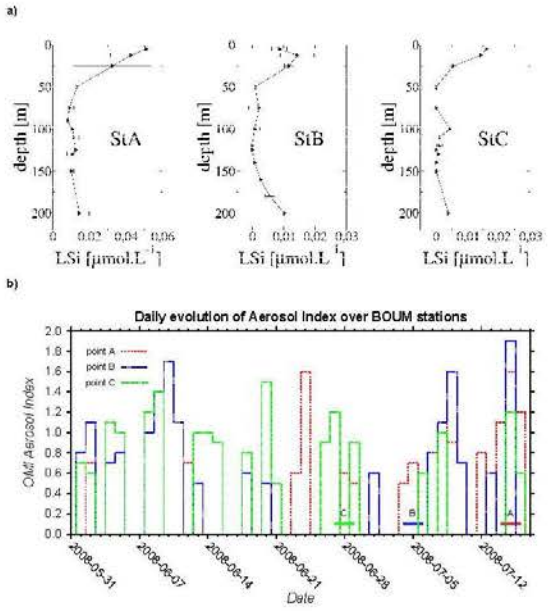


Fig. 10. **(a)** Mean vertical profiles of lithogenic silica, LSi, performed at each Long duration station. Horizontal bars represent the standard deviation. **(b)** Temporal evolution of the OMI daily products of absorbing aerosol index.

mostly observed around the DCM (80–90 m). Conversely, in the Ionian Sea (station B) c_p and b_{bp} day-night cycles can be detected from the water column surface down to the upper TChl-*a* maximum (~75 m) while the latter parameters remained relatively stable in time within the second DCM located below the euphotic depth (140 m). c_p and b_{bp} daily oscillations appear to be slightly decayed in time for both sites. This feature is represented clearly in Fig. 12, which shows the time series of c_p and b_{bp} values integrated from the surface to the depth corresponding to 1.5 Zeu (i.e. 123 and 155 m for A and B respectively). For both A and B stations c_p is minimal around sunrise and maximal around sunset (excepted for Day 2 at station A) in agreement with previous observations performed for various oligotrophic and mesotrophic ecosystems (Siegel et al., 1989, Claustre et al., 1999, 2008). Integrated b_{bp} minimum values are usually synchronized to c_p whereas maximum b_{bp} are often reached 3 to 6 h later than those for c_p (Days 1 and 2 for both stations). The mean integrated c_p and b_{bp} daily values levels remain stable over the 3 days of the long time stations excepted for the station B where c_p values tend to decrease by 12% over the duration of the experiment.

The amplitude of daytime variations experienced by c_p reaches up to 19 and 14% ($[c_{pmax}-c_{pmin}]/c_{pmin}\cdot 100$) in average for station A and B, respectively. This is in the range of the value previously reported in the eastern Ionian sea

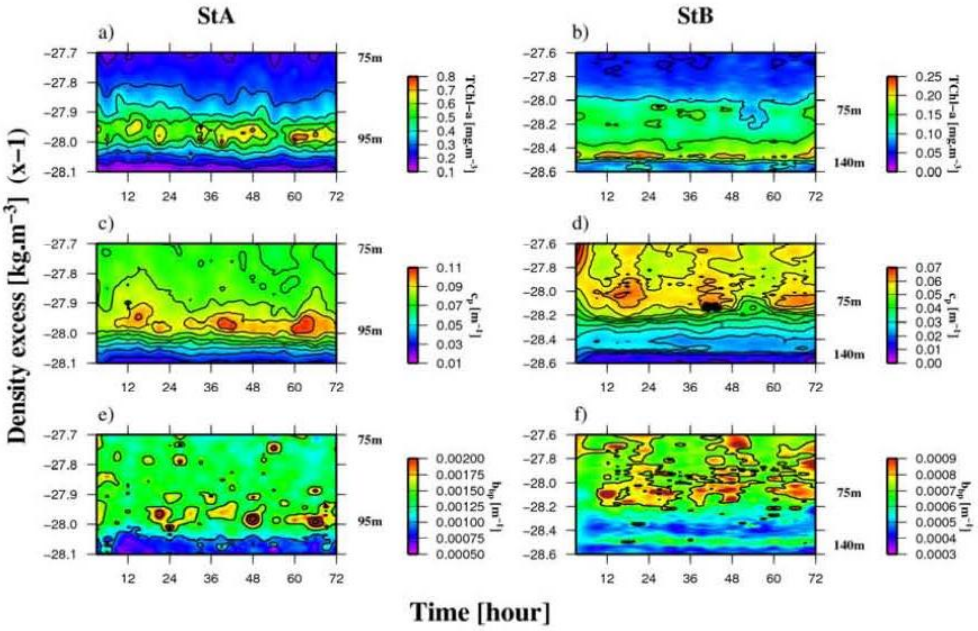


Fig. 11. Contour plot showing the vertical and temporal evolution of the chlorophyll fluorescence (**a**, **b**) of the particle attenuation coefficient, c_p, (m^{-1}), (**c**, **d**) and of the particle backscattering coefficient, b_{bp}, (m^{-1}) (**e**, **f**) at stations A and B respectively. The vertical dimension is represented in terms of density in order to remove the effects of internal waves throughout the water column.

(5–21 %, Oubelkheir and Sciandra, 2008) but remains lower than those documented for other areas (e.g. equatorial and tropical Pacific 25–70%, Claustre et al., 1999; Durand and Olson, 1996; Gardner et al, 1995). Such diel changes in c_p correspond to mean diurnal rate of variation (μ_{cp}, in d^{-1}) of 0.32 and 0.37 d^{-1} in stations A and B, respectively, estimated using the formulation proposed by Cullen et al. (1992):

$$\mu_{cp} = 24/(t_2 - t_1)\ln(c_{p2}/c_{p1}) \quad (13)$$

where t_1 and t_2 correspond to the actual minimum and maximum daily c_p values. These rates agree with those reported by several authors for oligotrophic conditions (Gernez et al., 2011 and references therein). Note that the latter μ_{cp} falls to 0.2 d^{-1}, for both A and B when μ_{cp} is calculated using c_p sunset and sunrise values as recommended by the previous authors emphasizing that the actual extreme c_p values we measured are not perfectly synchronized to the extreme variation in the light environment. Such time shift of the c_p extreme values from sunset and sunrise have already been noticed (Gernez et al., 2011; Oubelkheir and Sciandra, 2008).

Relative daily increase experienced by b_{bp} value is slightly lower than those for c_p reaching mean values of 14 and 13 % for stations A and B, respectively. In average, the decrease in c_p (−20 and −17 % for A and B respectively) and b_{bp} (−13 % for A and B) during nighttime almost balance the daytime increase of the latter parameters, even though a strong day to day variability is observed for both c_p and b_{bp} (Fig. 12). The diurnal rates of variation for b_{bp} (μ_{bbp}, d^{-1}) are slightly lower than the corresponding μ_{cp} values (0.27 and 0.26 d^{-1} for stations A and B respectively).

In addition to these differences in the magnitude of the diel cycles, relevant discrepancies have been observed between the timing of the diel variations associated with b_{bp} and c_p within the different sites. Moreover, a marked day-to-day variation in the extent of the c_p diel oscillations has also been noticed. However, we assume that a clear explanation of these discrepancies cannot be assessed from the present dataset, which only covers a limited number of diel cycles and emphasizes the need of longer time series. Indeed, the latter features reflect heterogeneities in the sensitivity of the latter optical parameters to spatial and temporal changes in the structure of the particle assemblage, which is diversely composed of various types of phytoplankton, heterotrophs and detritus, as well as in changes regarding the properties of the individual particles (including abundance, size, refractive index, shape or internal structure). As a matter of fact, particle attenuation and backscattering coefficients depend on the numerical concentrations of all particles in a given water volume and the particles geometric cross section and efficiency factor for attenuation and backscattering (Bricaud and Morel 1986; Morel and Bricaud 1986). A quantitative estimation of the factors driving the diel dynamics of

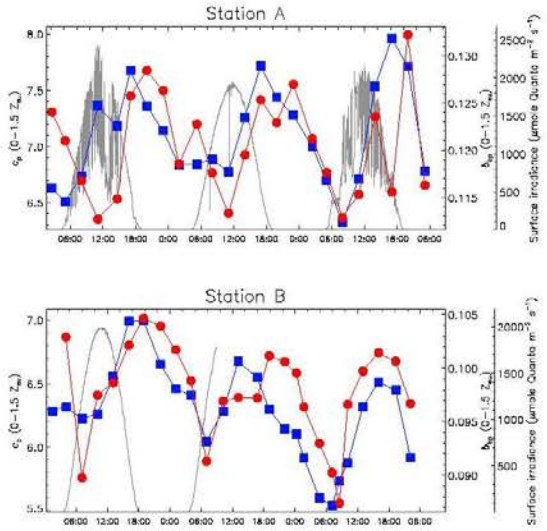


Fig. 12. Temporal evolution of the vertically integrated ($0–1.5\,Z_{eu}$) particle backscattering (red circles) and attenuation (blue squares) coefficients at stations A and B, respectively. The grey line represents the evolution of the surface irradiance over the same period of time (µmole Quanta $m^{-2}\,s^{-1}$).

b_{bp} and c_p needs a relevant description of each of the latter parameters appearing for the various types of particles sampled. These required parameters have not been acquired during the BOUM cruise and remain very difficult to estimate from in situ measurements (Claustre et al., 2000; Boss et al., 2001; Oubelkheir et al., 2005).

The diurnal increase in c_p can diversely be related to phytoplankton photosynthetic production, diurnal variations in heterotrophic bacteria abundance and detrital matter concentration (Stramski and Reynolds, 1993; Stramski, 1999; Claustre et al., 2008; Oubelkheir and Sciandra, 2008). Among those factors, daily changes in phytoplankton properties (i.e. size and refractive index) induced by the accumulation of carbon within the phytoplankton cells associated with photosynthetic processes have been often considered as the main driving factors for c_p diel variations by several authors (e.g. Stramski and Reynolds, 1993; Stramski, 1999; Durand and Olson, 1998; Binder and Durand, 2002). For instance, numerous laboratory measurements have shown that the diel variations of c_p are mainly caused by variation of the scattering cross section of phytoplankton cells, driven by refractive index (i.e. changes in intracellular carbon concentration) and cell size, rather than by the variation of their concentration (Stramski and Reynolds, 1993). However, Oubelkheir and Sciandra (2008) have shown from in situ measurements that while c_p undergoes a daily percent increase ranging between 5 % and 21 %, the concentration of particles increases by 6 % to 8 %. Controversial results by Oubelkheir and Sciandra (2008) have also emphasized the predominant impact of the cell abundance of heterotrophic bacteria on c_p daily variability in the eastern Ionian Sea. Situations observed at stations A and B seem to be more contrasted. Indeed, in the Provencal basin (station A), the strong c_p and b_{bp} daily oscillations found in the DCM (90 m) are positively correlated with the temporal evolution of cell bacteria abundance (r-Pearson = 0.5 and 0.6, respectively). In addition, significant correlations are also found between c_p and b_{bp} and picoeukaryotes, Synecochoccus and Prochlorococcus abundances (r-Pearson = [0.5–0.8]) however it concerns mostly depths corresponding to the deep limit of the DCM (100–110 m). At station B, weaker positive correlations are also found between b_{bp} and phytoplankton and b_{bp} and bacterioplankton abundances (r-Pearson = [0.4–0.6]) essentially in the upper part of the water column while significant correlations for c_p are mostly found for the deep samples (below 90 m depth). The impact of the detritus dynamics on c_p and b_{bp} diel variability seems to be relatively limited as emphasized by the absence of significant diel variations in the detrital matter absorption coefficient, a_{det}, for both stations A and B (not shown). This is consistent with findings by DuRand and Olson (1996) who have shown that non-algal material is relatively constant over a daily scale. Such correlations are however not sufficient to assess the actual impact of each of the latter contributors to the diel variation of particulate matter attenuation and backscattering properties due to the actual lack of knowledge regarding the specific optical properties associated especially with heterotrophic bacteria and detritus.

The lower magnitude of the diel variations for b_{bp} might be related to the high sensitivity of b_{bp} to changes in the small particle abundance which represents only a limited part of the particulate matter assemblage sampled in the studied areas (assuming that detritus do not present a significant diel cycle). As a matter of fact, diel variations in the particulate matter associated with large phytoplankton cells, whose relative contribution has been found to be relatively high in the water masses sampled during the BOUM experiment (high contribution of nano-phytoplankton, relatively high size index), might therefore induce stronger diurnal changes in c_p than in b_{bp} values. Similarly, differences observed in the timing of c_p and b_{bp} diel maxima might be related to an increase in the small sized phytoplankton cells induced by cell division processes during nighttime as previously emphasized from in situ studies (Vaulot and Marie, 1999; Oubelkheir and Sciandra, 2008; Slade et al., 2010). Again the latter pattern might have a greater impact on b_{bp} than on c_p values which is only moderately impacted by cellular division processes (12–20 % of the c_p variations according to Claustre et al, 1999 and DuRand and Olson, 1996). As a matter of fact, daily oscillations found at the station A for the ratio between vertically integrated b_{bp} and c_p values (a proxy for b_{bp}/b_p ratio, not shown), being maximal during nighttime and varying by about 20 % relative to its minimal

level, emphasize the presence of relevant diel changes in the particle size distribution (and refractive index) over the investigated time period. It should be noticed that the latter processes might also occur during daytime (Chilshom and Costallo, 1980) and might shift between the different phytoplankton groups that make the phytoplankton community as highlighted by Vaulot and Marie (1999) for the various autotrophic picoplankton groups in the equatorial Pacific. Absence of correlation between Prochlorococcus, Synecochoccus, picoeukaryotes and bacteria abundances, as detected from cytometry counting (Mauriac, personnal communication, 2011), are also found within the water masses sampled in stations A and B, however the present time series are not long enough to provide any clear evidence explaining the discrepancies existing between b_{bp} and c_p diel variations.

3.4.2 Biogeochemical applications

The strong correlation between c_p and POC concentration (Loisel and Morel, 1998; Claustre et al., 2008) suggests that the diel variation in c_p significantly reflects the different gain and loss terms involved in the carbon budget within the upper part of the ocean waters. Considering this feature, several authors (Claustre et al., 2008 and references therein) have proposed to infer biogeochemical fluxes (including phytoplankton growth rates, production and community production) from c_p measurements which present the interest to be non-intrusive and much more easily acquired than the classical biogeochemical approaches. Importantly, the same assumption can be performed for b_{bp} and our results show clear diel cycles in particle backscattering properties, which emphasize the potential for b_{bp} values to be also used as a proxy for estimating upper ocean biogeochemical rates. This last feature is of particular interest since b_{bp} can be inferred from satellite remote sensing measurements now with satisfying accuracy (Loisel et al., 2001; Dupouy et al., 2003; IOCCG, 2006).

When phytoplankton dynamics represents the major contributor to the diel variability in c_p, they can be used to assess phytoplankton growth and production rates (Binder and Durand 2002). In the present study, this assumption does not hold since bacterial abundance variability has also been shown to significantly impact c_p and b_{bp} diel cycles both in the Ionian Sea and in the Provencal basin. However, assuming that the dynamics of the other living components of the particulate assemblage (i.e. heterotrophic bacteria, flagellates) are positively correlated to the dynamics of the phytoplankton photosynthetic processes c_p and b_{bp} data can be thus used to assess community production loss and gain terms.

Daily changes in c_p and b_{bp} have to be converted first into POC (POC_{cp} and POC_{bbp}, respectively) concentrations. As reported in the Sect. 3.2 c_p-POC relationships significantly differ according the layer of the water column considered. However, in the context of biogeochemical applications vertically integrated POC_{cp} should be considered. Therefore, c_p has been scaled into POC concentration using the following relationship between integreted (and not discret) data:

$$\int_0^{1.5Zeu} \mathrm{POC}(z)dz = 286 \int_0^{1.5Zeu} c_p(z)dz + 3163, \quad (14)$$

$$R^2 = 0.42,\ N = 34$$

During the BOUM experiment, very few coincidental measurements of b_{bp} and POC have been performed precluding a direct estimation of POC content from b_{bp} values. b_{bp} values have been therefore scaled into POC by combining the relationship $c_p = 47.8.\ b_{bp} + 1.46$ ($r^2 = 0.86$, $n = 69$ $p < 0.001$) with the integrated c_p-POC scaling equation reported previously (Eq. 16).

The daytime increase (i.e. the difference between the actual minimal and maximal POC values) in POC derived from optical measurements gives an estimate of the Gross Community Production rate (GCP, Claustre et al., 2008, see Sect. 2.2). GCP estimated from POC_{cp} and POC_{bbp} are an average of 651 (±27) and 512 (±100) mg C m^{-2} d^{-1} and 638 (±131) and 351 (±90) mg C m^{-2} d^{-1} for the stations A and B, respectively. The apparent discrepancies between GCP derived from particle attenuation and backscattering properties (differences of a factor 1.3 and 1.8 between the two methods for the stations A and B, respectively) mainly reflect the differences existing in the magnitude of the diel variations of the latter optical parameters but also differences in the POC scaling factors used. The GCP rates estimated from optical proxies should be compared to the GCP rates measured using classical biogeochemical approaches (GCP_{meas} = primary production + bacterial production). However, a direct comparison with in situ primary production measurements is made difficult since ^{14}C based primary production is neither a gross production rate nor a net production rate. As a matter of fact, Moutin et al. (1999) have proposed a model computing gross primary production rates as: GPP = 1.72 A_N where A_N is the daily primary production (24 h dawn-to-dawn) rate measured with the ^{14}C method. Considering the rescaled GPP, the sum of the bacterial and phytoplankton primary productions reaches 506 and 283 mg C m^{-2} d^{-1} for stations A and B, respectively. POC_{bbp} values provide, therefore, GCP estimates narrower than those derived from classical measurements (factor of 1.01 and 1.24 between GCP_{bbp} and GCP_{meas}) while POC_{cp} tends to induce a greater overestimation of the actual GCP values (by a factor of 1.28 and 2.25 for stations A and B, respectively). The latter feature might translate that c_p and b_{bp} measurements focus on different fractions of the particulate matter stock, b_{bp} providing a better description of the smaller sized particles (in the frame of the Mie scattering theory), which may reflect only partially the diel variations of the POC associated with the whole particle pool.

Previous studies have reported strong overestimation of optically derived GCP when compared with biogeochemical estimates. Claustre et al. (2008) in the south Pacific Gyre region have for instance documented GCP_{cp} greater by a factor of up to 7 than that derived from using ^{14}C labelling. Such overestimation has been related to a misestimation of the actual production rates made by the classical approaches for very deep samples (below the Zeu) which are difficult to maintain under dim light during laboratory measurements (Claustre et al., 2008). This feature might also explain the differences observed in this study. Importantly, our results stress the crucial need of c_p (and b_{bp}) to POC conversion factors that reflect the whole water column instead of conversion factors associated with a specific depth which might not be representative of the entire water column and induce a bias in the POC and therefore GCP estimates. Indeed, when using for instance c_p to POC conversion factors derived from the surface samples (Eq. 12), GCP is greatly overestimated by the optical approaches by a factor of 3 to 4 for both stations A and B. Application of this vertical integrated conversion factor instead of the one developed from discret measurements should reduce part of the large discrepancy observed in Claustre et al. (2008) between Gross Community Production rates measured from an optical approach and estimated from standard measurements. Moreover, the relative low overestimation made in this study by the optically derived GCP is also related to the correction performed on the ^{14}C GPP production estimates being important to allow a direct comparison between the different approaches.

4 Concluding remarks

The three long duration stations located in the center of anticyclonic gyres, which have been sampled during the strongest stratified period, do not exhibit significant differences in terms of bio-optical environments. The surface TChl-*a* values measured at these LD stations, with a mean value of $0.041 \pm 0.006\,mg\,m^{-3}$, do not reflect the permanent trophic gradient existing from the western to the eastern basins of the Mediterranean Sea (Fig. 1). These stations are also peculiar from an optical point of view. Indeed, the surface specific phytoplankton absorption coefficients, a_{phy}*, are similar for each LD station, but significantly lower than the values computed from mean (i.e. global) relationships. Such relatively low a_{phy}* values are coherent with a significant contribution of nanophytoplankton to the total phytoplankton biomass, as highlighted by the relatively high size index and low non photosynthetic pigments to TChl-*a* ratio found in these ecosystems. Absorption by non-algal particles contributes to about 40 % of the particulate absorption measured at 440 nm in surface waters of the LD stations and does not exhibit any diurnal variations. Contrarily to the particulate absorption coefficients, the particulate scattering coefficient, and especially the particulate backscattering coefficient, present higher than mean (global) values for a given TChl-*a* load. Highly refractive submicrometer particles from Saharan origin, exhibiting a negligible sinking velocity, could explain this particulate backscattering anomaly. This assumption is partly confirmed by a relatively high concentration of lithogenic silica, a desert dust tracer, in the surface waters sampled. Most of the observed blue-to-green reflectance ratio anomaly might therefore be explained by these high b_{bp} values with likely spectral dependency in the blue and green part of the spectrum. To a lesser extent it can also be attributed to a slightly greater absorption by colored non-algal particles and dissolved matter than the averaged (global) values. Further experiments, and especially spectral $b_{bp}(\lambda)$ measurements over the whole visible spectrum, should however be performed to fully confirm these assumptions.

The diel cycle of the particulate backscattering coefficient observed from field measurements is reported for the very first time. Differences have been noticed between the diel cycles of c_p and b_{bp} measured at the long duration stations, such as the time shift between the c_p and b_{bp} maxima. However, the derived time series are not sufficiently long for providing any clear evidence allowing to explain the discrepancies existing between b_{bp} and c_p diel variations. Similarly, the origin of the differences observed within the gross community production rate estimated from the diel cycles of c_p or b_{bp}, the latter being much closer to the estimated values by standard biogeochemical measurements, will have to be assessed. For that purpose the origin of the particle backscattering variability, which is still an open debate in the marine optics community, should be better characterized.

Acknowledgements. This is a contribution of the BOUM (Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean) experiment of the French national LEFE-CYBER program, the european IP SESAME and the international IMBER project. This work was also supported by the French spatial agency (CNES) in the frame of the TOSCA program. The authors also thank the crew of the R/V *L'Atalante* for outstanding shipboard operation. K. Oubelkheir is also thanked for providing the PROSOPE ac-9 data. Fruitful discussions with H. Claustre, and A. Bricaud were greatly appreciated. W. Gardner and an anonymous reviewer are acknowledged for their relevant comments and suggestions on the manuscript.

Edited by: C. Jeanthon



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Antoine, D., Chami, M., Claustre, H., D'Ortenzio, F., Morel, A., Bécu, G., Gentili, B., Louis, F., Ras, J., Roussier, E., Scott, A. J., Tailliez, D., Hooker, S. B., Guevel, P., Desté, J.-F., Dempsey, C., and Adams, D.: BOUSSOLE: a joint CNRS-INSU, ESA, CNES and NASA Ocean Color Calibration And Validation Activity, NASA Technical memorandum Nr. 214147, 61 pp., 2006.

Antoine, D., Siegel, D. A., Kostadinov, T., Maritorena, S., Nelson, N. B., Gentili, B., Vellucci, V., and Guillocheau, N.: Variability in optical particle backscattering in three contrasting bio-optical oceanic regimes, Limnol. Oceanogr., 56, 955–973, 2011.

Betzer, P. R., Carder, K. L., Duce, R. A., Merrill, J. T., Tindale, N. W., Uematsu, M., Costello, D. K., Young, R. W., Feely, R. A., Breland, J. A., Bernstein, R. E., and Greco, A. M.: Long-range transport of giant mineral aerosol particles, Nature, 336, 131–134, 1998.

Binder, B. J. and DuRand, M. D.: Diel cycles in surface waters of the Equatorial Pacific, Deep-Sea Res. Pt. II, 49, 2601–2617, 2002.

Bishop, J. K. B., Calvert, S. E., and Soon, M.: Spatial and temporal variability of POC in the northeast Subarctic Pacific, Deep-Sea Res. Pt. II, 46, 2699–2733, 1999.

Boss, E., Twardowski, M. S., and Herring, S.: Shape of the particulate beam attenuation spectrum and its inversion to obtain the shape of the particulate size distribution, Appl. Opt., 40, 4885–4893, 2001.

Boss, E., Pegau, W. S., Lee, M., Twardowskim, M. S., Shybanov, E., Korotaev, G., and Baratange, F.: Particulate backscattering ratio at LEO 15 and its use to study particles composition and distribution, J. Geophys. Res., 109, 1–10, doi:C0101410.1029/2002JC001514, 2004.

Boss, E., Collier, R., Larson, G., Fennel, K., and Pegau, W.: Measurements of spectral optical properties and their relation to biogeochemical variables and processes in Crater Lake, Crater Lake National Park, OR. Hydrobiol., 574, 1, 149–159, 2007.

Bricaud, A. and Morel, A.: Light attenuation and scattering by phytoplanktonic cells: a theoretical modeling, Appli. Opt., 25, 571–580, 1986.

Bricaud, A. and Stramski D.: Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and nonalgal biogenous matter: A comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea, Limnol. Oceanogr., 35 , 562–582, 1990.

Bricaud, A., Babin, M., Morel, A., and Claustre, H.: Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficient of natural phytoplankton : analysis and parametrization, J. Geophys. Res., 100, C7, 13321–13332, 1995.

Bricaud, A., Morel, A., Babin, M., Allali, K., and Claustre, H.: Variations of light absorption by suspended particles with the chlorophyll a concentration in oceanic (Case 1) waters: analysis and implications for bio-optical models, J. Geophys. Res., 103, 31033–31044, 1998.

Bricaud, A., Bosc, E., and Antoine, D.: Algal biomass and sea surface temperature in the Mediterranean basin: intercomparison of data from various satellite sensors, and implications for primary production estimates, Rem. Sens. Environ., 81, 163–178, 2002.

Bricaud, A., Claustre, H., Ras, J., and Oubelkheir, K.: Natural variability of phytoplankton absorption in oceanic waters: influence of the size structure of algal populations, J. Geophys. Res., 109, C11010, doi:10.1029/2004JC002419, 2004.

Bricaud, A., Babin, M., Claustre, H., Ras, J., and Tieche, F.: Light absorption properties and absorption budget of South East Pacific waters, J. Geophys. Res., 115, C08009, doi:10.1029/2009JC005517, 2010.

Brown, C. A., Huot, Y., Werdell, P. J., Gentili, B., and Claustre, H.: The origin and global distribution of second order variability in satellite ocean color and its potential applications to algorithm development, Remote Sens. Environ., 112, 4186–4203, doi:10.1016/j.rsc.2008.06.008, 2008.

Claustre, H.: The trophic status of various oceanic provinces as revealed by phytoplankton pigment signatures, Limnol. Oceanogr., 39, 5, 1206–1210, 1994.

Claustre, H., Morel, A., Babin, M., Cailliau, C., Marie, D., Marty, J.-C., and Vaulot, D.: Variability in particle attenuation and stimulated fluorescence in the tropical and equatorial Pacific: scales, patterns and some biogeochemical implications, J. Geophys. Res., 104, 3401–3422, 1999.

Claustre, H., Fell, F., Oubelkheir, K., Prieur, L., Sciandra, A., Gentili, B., and Babin, M.: Continuous monitoring of surface optical properties across a geostrophic front: biogeochemical inferences, Limnol. Oceanogr., 45, 309–321, 2000.

Claustre, H., Morel, A., Hooker, S. B., Babin, M., Antoine, D., Oubelkheir, K., Bricaud, A., Leblanc, K., Quéguiner, B., and Maritorena, S.: Is desert dust making oligotrophic waters greener? Geophys. Res. Lett., 29, 1469, doi:10.1029/2001GL014056, 2002.

Claustre, H., Huot, Y., Obernosterer, I., Gentili, B., Tailliez, D., and Lewis, M.: Gross community production and metabolic balance in the South Pacific Gyre, using a non intrusive bio-optical method, Biogeosciences, 5, 463–474, doi:10.5194/bg-5-463-2008, 2008.

Cullen, J. J.: The deep chlorophyll maximum: Comparing vertical profiles of chlorophyll-*a*, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 39; 791–803, 1982.

Cullen, J. J., Lewis, M., Davis, C. O., and Barber, R.: Photosynthetic characteristics and estimated growth rates indicate grazing is the proximate control of primary production in the Equatorial Pacific, J. Geophys. Res., 97; 639–655, doi:10.1029/91JC01320, 1992.

Dall'Olmo, G., Westberry, T. K., Behrenfeld, M. J., Boss, E., and Slade, W. H.: Significant contribution of large particles to optical backscattering in the open ocean, Biogeosciences, 6, 947–967, doi:10.5194/bg-6-947-2009, 2009.

Dall'Olmo, G., Westberry, T. K., Behrenfeld, M. J., Boss, E., Courties, C., Prieur, L., Hardman-Mountford, N., and Moutin, T.: Inferring phytoplankton carbon and eco-physiological rates from diel cycles of spectral particulate beam-attenuation coefficient, Biogeosciences Discuss., 8, 3009–3050, doi:10.5194/bgd-8-3009-2011, 2011.

D'Ortenzio F., Marullo, S., Ragni, M., Ribera D'Alcalà, M., and Santoleri R.: Validation of empirical SeaWiFS algorithms for chlorophyll-*a* retrieval in the Mediterranean Sea: a case study for oligotrophic seas, Rem. Sens. Envir., 82, 79–94, 2002.

Duforêt-Gaurier, L., Loisel, H., Dessailly, D., Nordkvist, K., and Alvain, S.: Estimates of particulate organic carbon over the euphotic depth from in situ measurements, Application to satellite data over the global ocean, Deep Sea Res. Pt. I, 57, 351–367, 2010.

Dupouy, C., Loisel, H., Neveux, J., Moulin, C., Brown, S., Blan-

chot, J., Lebouteiller, A., and Landry, M.: Microbial absorption and backscattering coefficients from in situ and POLDER satellite during an El Nino-Southern Oscillation cold phase in the equatorial Pacific (180°), J. Geophys. Res., 108, 8138, 1–14, 2003.

Durand, M. D. and Olson, R. J.: Contributions of phytoplankton light scattering and cell concentration changes to diel variations in beam attenuation in the Equatorial Pacific from flow cytometric measurements of pico-, ultra- and nanoplankton, Deep-Sea Res. Pt. II, 43, 891–906, 1996.

Durand, M. D. and Olson, R. J.: Diel patterns in optical properties of the chlorophyte Nannochloris sp.: relating individual-cell to bulk measurements, Limnol. Oceanogr., 43, 1107–1118, 1998.

Gardner, W. D., Chung, S. P., Richardson, M. J., and Walsh, I. D.: The oceanic mixed-layer pump, Deep-Sea Res., 42, 757–775, 1995.

Gardner, W. D., Gundersen, J. S., Richardson, M. J., and Walsh, I. D.: The role of seasonal and diel changes in mixed-layer depth on carbon and chlorophyll distributions in the Arabian Sea, Deep-Sea Res. Pt. II, 46, 1833–1858, 1999.

Gardner, W. D., Richardson, M. J., and Smith, W. O.: Seasonal patterns of water column particulate organic carbon and fluxes in the Ross Sea Antarctica, Deep Sea Res. Pt. II, 47, 3423–3449, 2000.

Gardner, W. D., Mishonov, A. V., and Richardson, M. J.: Global POC concentrations from in-situ and satellite data, Deep-Sea Res. Pt. II, 53, 718–740, 2006.

Gernez, P. D., Antoine D., and Huot, Y.: Diel cycles of the particulate beam attenuation coefficient under varying trophic conditions in the northwestern Mediterranean Sea: observations and modeling, Limnol. Oceanogr., 56, 17–36, 2011.

Gitelson, A., Karnieli, A., Goldman, N., Yacobi, Y. Z., and Mayo, M.: Chlorophyll estimation in the Southeastern Mediterranean using CZCS images: adaptation of an algorithm and its validation, J. Mar. Syst., 9, 283–290, 1996.

Gordon, H. R. and Morel, A.: Remote assessment of ocean color for interpretation of satellite visible imagery. A review, Springer-Verlag, New York (USA), 1983.

Grob, C., Ulloa, O., Claustre, H., Huot, Y., Alarcn, G., and Marie, D.: Contribution of picoplankton to the total particulate organic carbon concentration in the eastern South Pacific, Biogeosciences, 4, 837–852, doi:10.5194/bg-4-837-2007, 2007.

Huot, Y., Morel, A., Twardowski, M. S., Stramski, D., and Reynolds, R. A.: Particle optical backscattering along a chlorophyll gradient in the upper layer of the eastern South Pacific Ocean, Biogeosciences, 5, 495–507, doi:10.5194/bg-5-495-2008, 2008.

IOCCG, Remote Sensing of Inherent Optical Properties: Fundamentals, Tests of Algorithms, and Applications, in Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 5, edited by: Lee, Z. P., IOCCG, Dartmouth, 2006.

Karageorgis, A. P., Gardner, W. D., Georgopoulos, D., Mishonov, A. V., Krasakopoulou, E., and Anagnostou, C.: Particle dynamics in the Eastern Mediterranean Sea: A synthesis based on light transmission, PMC, and POC archives (1991–2001), Deep-Sea Res. Pt. I, 55, 2, 177–202, 2008.

Kiefer, D. A., Olson, R. J., and M-Hansen, H.: Another look at the nitrite and chlorophyll maxima in the central north Pacific, Deep-Sea Res., 23, 1199–1208, 1976.

Kitchen J. C. and Zaneveld, J. R. V.: On the noncorrelation of the vertical structure of light scattering and chlorophyll a in case I waters, J. Geophys. Res., 95, 20237–20246, 1990.

Letelier, R. M., Karl, D. M., Abbott, M. R., and Bidigare, R. R.: Light driven seasonal patterns of chlorophyll and nitrate in the lower euphotic zone of the North Pacific Subtropical Gyre, Limnol. Oceanogr., 49, 508–519, 2004.

Loisel, H. and Morel, A.: Light scattering and chlorophyll concentration in case 1 waters: a re-examination, Limnol. Oceanogr., 43, 847–857, 1998.

Loisel, H. and Stramski, D.: Estimation of the inherent optical properties of natural waters from irradiance attenuation coefficient and reflectance in the presence of Raman scattering, Appl. Opt., 39, 3001–3011, 2000.

Loisel, H., Bosc, E., Stramski, D., Oubelkheir, K., and Deschamps, P. Y.: Seasonal variability of the backscattering coefficients in the Mediterranean Sea based on Satellite SeaWIFS imagery, Geophys. Res. Lett., 28, 4203–4206, 2001.

Loisel, H., Nicolas, J. M., Sciandra, A., Stramski, D., and Poteau, A.: Spectral dependency of optical backscattering by marine particles from satellite remote sensing of the global ocean, J. Geophys. Res., 111, C09024, doi:10.1029/2005JC003367, 2006.

Loisel, H., Mériaux, X., Berthon, J. F., and Poteau, A. : Investigation of the optical backscattering to scattering ratio of marine particles in relation to their biogeochemical composition in the eastern English Channel and southern North Sea, Limnol. Oceanogr., 52, 739–752, 2007.

Loisel, H., Lubac, B., Dessailly, D., Duforêt-Gaurier, L., and Vantrepotte, V.: Effect of inherent optical properties variability on the chlorophyll retrieval from ocean color remote sensing: an in situ approach, Opt. Expr., 18, 20, 20949–20959, 2010.

Lubac, B. and Loisel, H.: Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the Eastern English Channel and southern North Sea, Rem. Sens. Environ., 110, 45–58, 2007.

Marra, J., Langdon, C., and Knudson, C. A.: Primary production, water column changes, and the demise of Phaeocystis bloom at the Marine Light–Mixed Layers site (59° N, 21° W) in the northeast Atlantic Ocean, J. Geophys. Res., 100, 6633–6643, 1995.

Marty, J. C., Chiaverini, J., Pizay, M. D., and Avril, B.: Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), Deep-Sea Res. Pt. II, 49, 1965–1985, 2002.

Mitchell, B. G., Kahru, M., Wieland, J., and Stramska, M.: Ocean Optics Protocol for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Volume IV: Chapter 4: A Determination of Spectral Absorption Coefficients of Particles, dissolved material and phytoplankton for discrete water sample, NASA, TM-2003., 2003

Morel, A.:. Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case 1 water), J. Geophys. Res., 93, 10749–10768, 1988.

Morel, A.: Are the empirical relationships describing the bio-optical properties of case 1 waters consistent and internally compatible?, J. Geophys. Res., 114, C01016, doi:10.1029/2008JC004803, 2009.

Morel, A. and Bricaud, A.: Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton, Deep-Sea Res., 28, 1375–1393, 1981.

Morel, A. and Bricaud, A.: Inherent optical properties of algal

cells, including picoplankton. Theoretical and experimental results, Can. Bull. Fish. Aquat. Sc., 214, 521–559, 1986.

Morel, A. and Ahn, Y. H.: Optics of heterotrophic nanoflagellates and ciliates: A tentative assessment of their scattering role in oceanic waters compared to those of bacterial and algal cells, J. Mar. Res., 49, 177–202, 1991.

Morel, A. and Maritorena, S.: Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal, J. Geophys. Res., 106, 7763–7780, 2001.

Morel, A. and Gentili, B.: The dissolved yellow substance and the shades of blue in the Mediterranean Sea, Biogeosciences, 6, 2625–2636, doi:10.5194/bg-6-2625-2009, 2009.

Morel, A., Claustre, H., Antoine, D., and Gentili, B.: Natural variability of bio-optical properties in Case 1 waters: attenuation and reflectance within the visible and near-UV spectral domains, as observed in South Pacific and Mediterranean waters, Biogeosciences, 4, 913–925, doi:10.5194/bg-4-913-2007, 2007.

Moutin, T. and Raimbault, P.: Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996, MATER Special Issue, J. Mar. Syst., 33/34, 273–288, 2002.

Moutin, T., Raimbault, P., and Poggiale, J. C.: Production primaire dans les eaux de surface de la Méditerranée occidentale: Calcul de la production journalière, C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie, 322, 651–659, 1999.

Moutin, T., Van Wambeke, F., and Prieur, L.: The Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultraoligotrophic Mediterranean (BOUM) experiment, Biogeosciences Discuss., 8, 8091–8160, doi:10.5194/bgd-8-8091-2011, 2011.

Mueller, J. L.: In-water radiometric profile measurements and data analysis protocols, NASA/TM, 211621/Rev4-vol3, 7–20, 2003.

Nelson, D. M., Smith Jr., W. O., Muench, R. D., Gordon, L. I., Sullivan, C. W., and Husby, D. M.: Particulate matter and nutrient distribution in the ice edge zone of the Weddell Sea: relationship to hydrography during late summer, Deep-Sea Res., 36, 191–209, 1989.

Nelson, N. B., Siegel, D. A., and Michaels, A. F.: Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea, Deep-Sea Res., 45, 931–957, 1998.

O'Reilly, J. E., Maritorena, S., Mitchell, B. G., Siegel, D. A., Carder, K. L., Garver, S. A., Kahru, M., and McClain, C. R.: Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS, J. Geophys. Res., 103, 24937–24953, 1998.

Oubelkheir, K. and Sciandra, A.: Diel variations in particle stocks in the oligotrophic waters of the Ionian Sea (Mediterranean), J. Mar. Syst., 74, 364–371, 2008.

Oubelkheir, K., Claustre, H., Babin, M., and Sciandra, A.: The comparative bio-optical and biogeochemical properties of contrasted trophic regimes, Limnol. Oceanogr., 50, 1795–1809, 2005.

Oubelkheir, K., Claustre, H., Bricaud, A., and Babin, M.: Partitioning total spectral absorption in phytoplankton and colored detrital material contributions, Limnol. Oceanogr. Meth., 5, 384–395, 2007.

Pak, H., Kiefer, D. A., and Kitchen, J. C.: Meridional variations in the concentration of chlorophyll and microparticlesin the North Pacific Ocean, Deep-Sea Res., 35, 1151–1171, 1988.

Pope, R. M. and Fry, E. S.: Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water, II., Integrating cavity measurements, Appl. Opt., 36, 8710–8723, 1997.

Ragueneau, O. and Tréguer, P.: Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method, Mar. Chem., 45, 43–51, 1994.

Ragueneau, O., Savoye, N., Del Amo, Y., Cotten, J., Tardiveau, B., and Leynaert, A.: A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: using Si:Al ratios to correct for the mineral interference, Cont. Shelf Res., 25, 697–710, 2005.

Ras, J., Claustre, H., and Uitz, J.: Spatial variability of phytoplankton pigment distributions in the Subtropical South Pacific Ocean: comparison between in situ and predicted data, Biogeosciences, 5, 353–369, doi:10.5194/bg-5-353-2008, 2008.

Reynolds, R. A., Stramski, D., and Mitchell, B. G.: A chlorophyll-dependent semi analytical model derived from field measurements of absorption and backscattering coefficients within the Southern Ocean, J. Geophys. Res., 106, 7125–7138, 2001.

Roesler, C. S. and Boss, E.: In situ measurement of the inherent optical properties (IOPs) and potential for harmful algal bloom (HAB) detection and coastal ecosystem observations, Chapter 5, 153–206, in: Babin, edited by: Roesler, M., Collin, S., Cullen, J., Real-time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, Instrumentation and Modelling, Paris: UNESCO, 2008.

Siegel, D. A., Dickey, D. A., Washburn, L., Hamilton, M. K., and Mitchell, B. G.: Optical determination of particulate abundance and production variations in the oligotrophic ocean, Deep-Sea Res., 36, 211–222, 1989.

Slade, W. H., Boss, E., Dall'Olmo, G., Langner, M. R., Loftin, J., Behrenfeld, M. J., Roesler, C., and Westberry, T. K.: Underway and moored methods for improving accuracy in measurement of spectral particulate absorption and attenuation, J. Atm. Ocean. Tech., 27, 1733-1746, doi:10.1175/2010JTECHO755.1, 2010.

Smith, R. C. and Baker, K. S.: The bio-optical state of ocean waters and remote sensing, Limnol. Oceanogr., 23, 247–259, 1978.

Stramska, M. and Stramski, D.: Variability of particulate organic carbon concentration in the north polar Atlantic on SeaWiFS ocean color observation, J. Geophys. Res., 110, C10018, 2005.

Stramski, D.: Refractive index of planktonic cells as a measure of cellular carbon and chlorophyll a content, Deep-Sea Res., 46, 335–351, 1999.

Stramski, D. and Kiefer, D. A.: Light scattering by microorganisms in the open ocean, Progr. Oceanogr., 28, 343–383, 1991.

Stramski, D. and Reynolds, R. A.: Diel variations in the optical properties of a marine diatom, Limnol. Oceanogr., 38, 1347–1364, 1993.

Stramski, D., Reynolds, R. A., Kahru, M., and Mitchell, B. G.: Estimation of particulate organic carbon in the ocean from satellite remote sensing, Science, 285, 239–241, 1999.

Stramski, D., Boss, E., Bogucki, D., and Voss, K. J.: The role of seawater constituents in light backscattering in the ocean, Prog. Oceanogr., 61, 27–56, 2004.

Sullivan, J. M., Twardowski, M. S., Donaghay, P. L., and Freeman, S. A.: Use of optical scattering to discriminate particle types in coastal waters, Appl. Opt., 44, 1667–1680, 2005.

Ternon, E., Guieu, C., Ridame, C., L'Helguen, S., and Catala, P.: Longitudinal variability of the biogeochemical role of Mediterranean aerosols in the Mediterranean Sea, Biogeosciences, 8, 1067–1080, doi:10.5194/bg-8-1067-2011, 2011.

Twardowski, M. S., Boss, E., Macdonald, J. B., Pegau, W. S.,

Barnard, A. H., and Zaneveld, J. R. V.: A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in Case I and Case II waters, J. Geophys. Res., 106, 14129–14142, 2001.

Twardowski, M. S., Claustre, H., Freeman, S. A., Stramski, D., and Huot, Y.: Optical backscattering properties of the "clearest" natural waters, Biogeosciences, 4, 1041–1058, doi:10.5194/bg-4-1041-2007, 2007.

Uitz, J., Claustre, H., Morel, A., and Hooker, S.: Vertical distribution of phytoplankton communities in open ocean: an assessment based on surface chlorophyll, J. Geophys. Res., 111, C08005, doi:10.1029/2005JC003207, 2006.

Ulloha, O., Sathyendranath, S., and Platt, T.: Effect of the particle-size distribution on the backscattering ratio in seawater, Appl. Opt., 33, 7070–7077, 1994.

Vaillancourt, R. D., Brown, C. W., Guillard, R. R. L., and Balch, W. M.: Light backscattering properties of marine phytoplankton: relationships to cell size, chemical composition and taxonomy, J. Plank. Research, 26, 191–212, 2004.

Vantrepotte, V., Loisel, H., Mélin, F., Dessailly, D., and Duforêt-Gaurier, L. : Global particulate matter pool temporal variability over the SeaWiFS period (1997–2007), Geophys. Res., Let., 38, L02605, doi:10.1029/2010GL046167, 2011.

Vaulot, D. and Marie, D.: Diel variability of photosynthetic picoplankton in the Equatorial Pacific, J. Geophys. Res., 104, 3297–3310, 1999.

Vidussi, F., Claustre, H., Manca, B., Luchetta, A., and Marty, J.-C.: Phytoplankton pigment distribution in relation to the upper thermocline circulation in the Eastern Mediterranean Sea during winter, J. Geophys. Res., 106, 19939–19956, 2001.

Walsh, I. D., Chung, S. P., Richardson, M. J., and Gardner, W. D.: The diel cycle in the Integrated Particle Load in the Equatorial Pacific: A Comparison with Primary Production, Deep-Sea Res. Pt. II, 42, 465–477, 1995.

Yentsch, C. S. and Phinney, D. A.: A bridge between ocean optics and microbial ecology, Limnol. Oceanogr., 34, 1694–1705, 1989.

Zhang, X., Hu, L., and He, M.-X.: Scattering by pure seawater: effect of salinity, Opt. Express, 17, 5698–5710, 2009.

Annexe B : Cycles diurnes de c_p et b_{bp} ayant été choisis pour calculer $\widetilde{\Delta c_p}$ et $\widetilde{\Delta b_{bp}}$

Au cours du chapitre 5, seuls les cycles moyens de l'amplitude relative de c_p et b_{bp} ont été présentés pour chaque année et chaque saison par soucis de clartté (Fig. 5-4). Il n'a donc pas été possible de visualiser en parallèle la variabilité naturelle des cycles choisis pour calculer le cycle moyen. Pour ce faire, j'ai donc effectuée deux figures supplémantaires montrant la variabilité naturelle des cycles de c_p (Fig. 1) et b_{bp} (Fig. 2) choisis pour calculer les cycles moyens de c_p et b_{bp} pour chaque année et chaque saison.

En supplément, j'ai effectué une figure avec le cycle moyen de l'amplitude relative de c_p, b_{bp}, rc_p, *rb_{bp}*, et $\widetilde{\Delta b_{bp}}$ *calculé sur l'ensemble des données disponibles duant les 5 années (2006-2010) ainsi que l'écart-type (Fig. 3). Cette figure permet de faire ressortir les caractéristiques principales des variations diurnes de chacun des paramètres selon la saison et facilite la comparaison entre chacun des paramètres.*

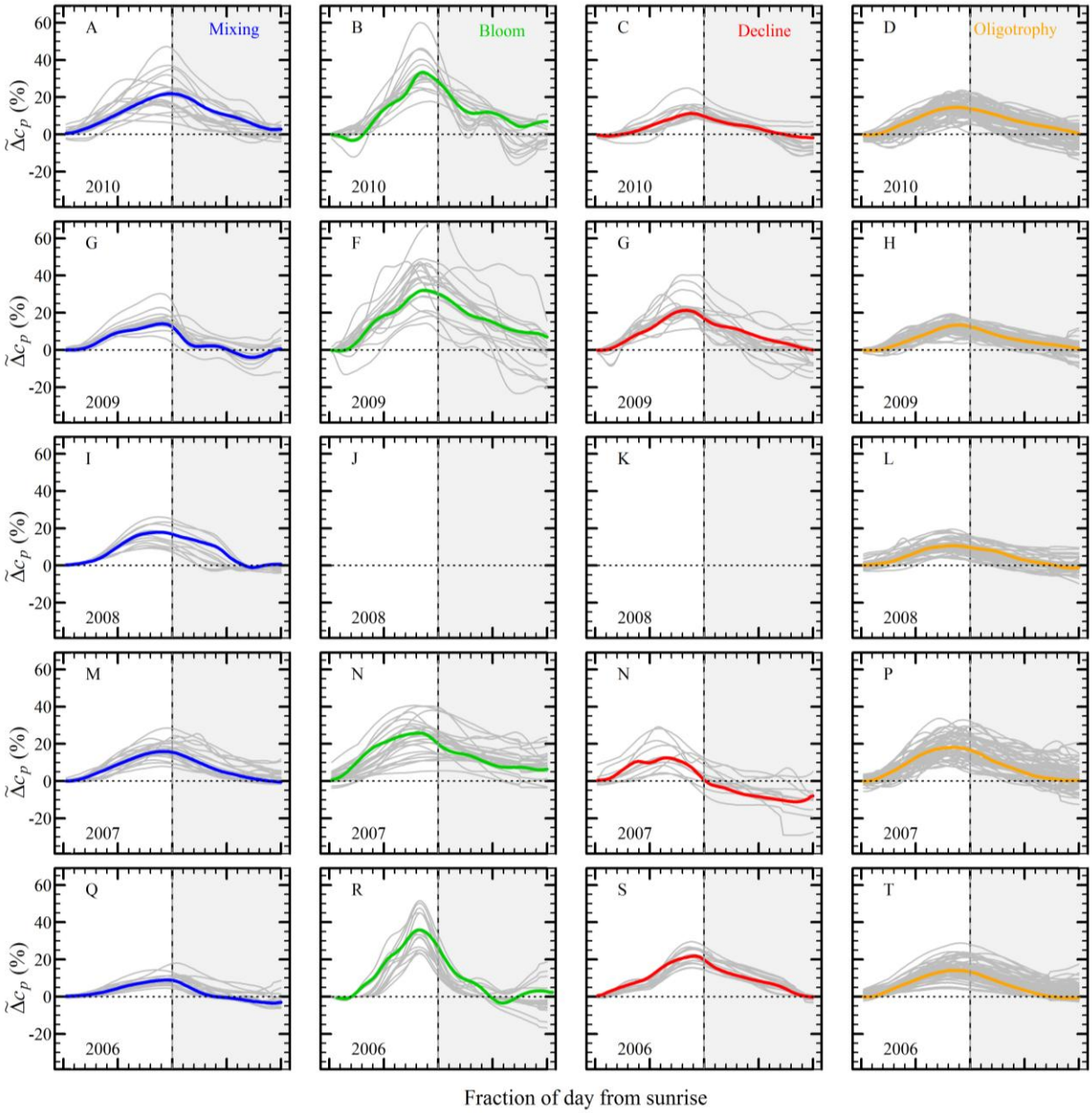


Figure 1 : Cycles moyens de $\tilde{\Delta}c_p$ durant les quatre saisons : en bleu pour le mélange hivernal, en vert pour le *bloom*, en rouge pour le de déclin du *bloom* et en orange pour l'oligotrophie (depuis la gauche vers la droite) calculé pour les cinqs années de données (2006-2010) (du bas vers le haut). Les cycles diurnes ayant été choisis pour le calcul du cycle moyen sont superposés et représentés en gris dans chaque panneau. Les zones grisées indiquent la nuit.

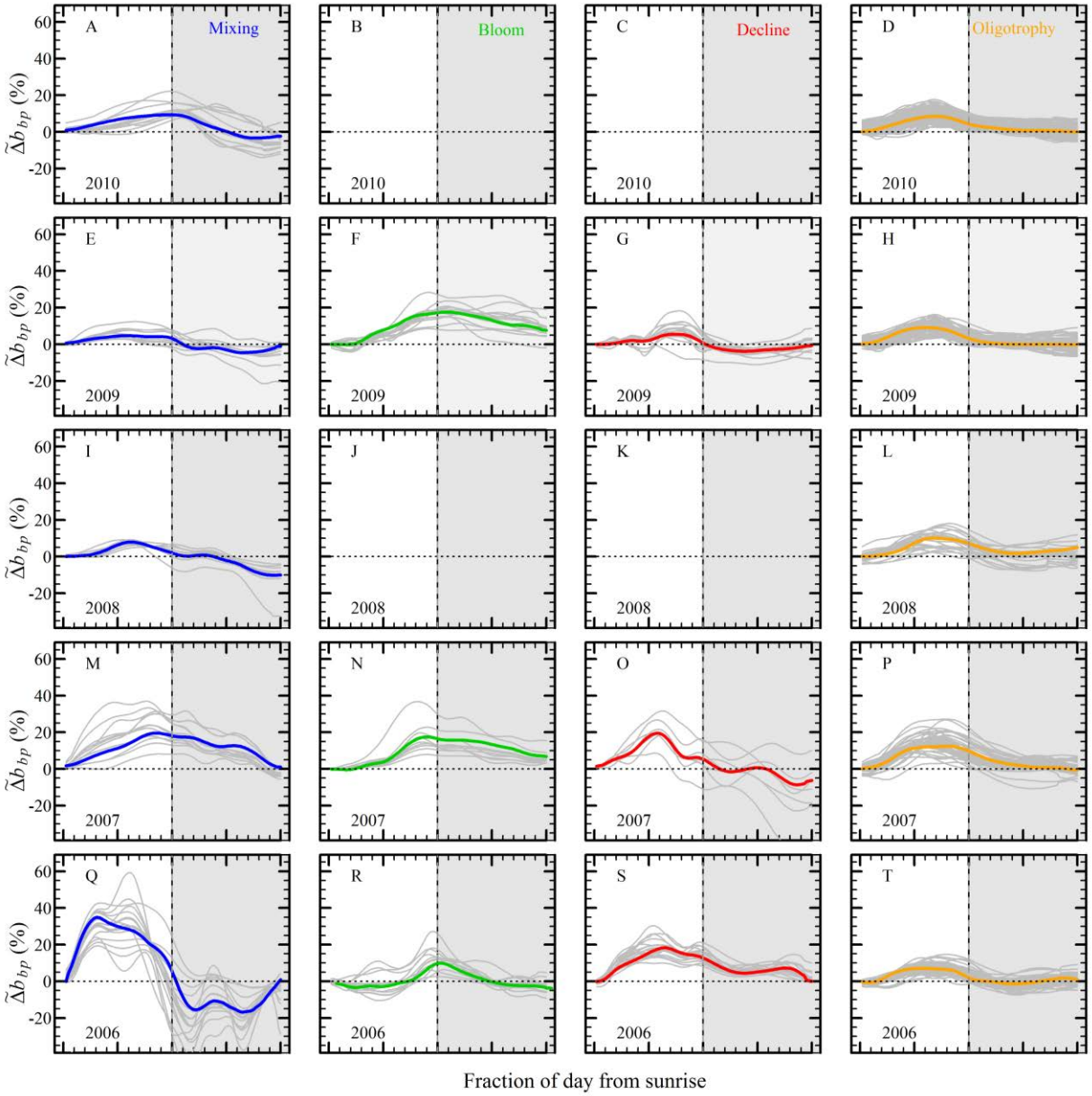


Figure 2 : Cycles moyens de $\tilde{\Delta}b_{bp}$ durant les quatre saisons : en bleu pour le mélange hivernal, en vert pour le *bloom*, en rouge pour le de déclin du *bloom* et en orange pour l'oligotrophie (depuis la gauche vers la droite) calculé pour les cinqs années de données (2006-2010) (du bas vers le haut). Les cycles diurnes ayant été choisis pour le calcul du cycle moyen sont superposés et représentés en gris dans chaque panneau. Les zones grisées indiquent la nuit.

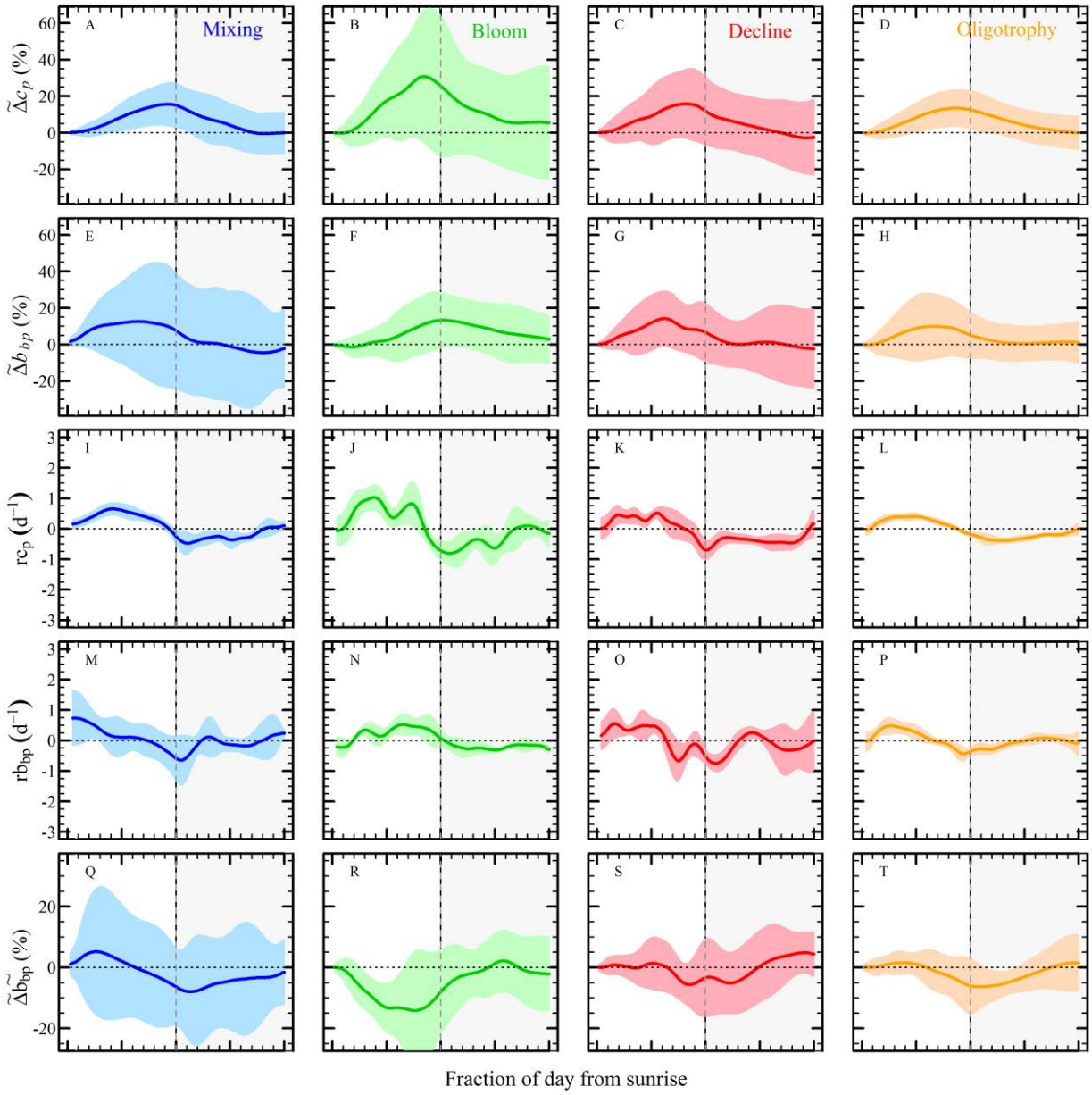


Figure 3 : Cycles moyens de $\tilde{\Delta}c_p$, $\tilde{\Delta}b_{bp}$, rc_p, rb_{bp}, et $\tilde{\Delta}\tilde{b_{bp}}$ (du haut vers le bas) durant les quatre saisons : en bleu pour le mélange hivernal, en vert pour le *bloom*, en rouge pour le de déclin du *bloom* et en orange pour l'oligotrophie (depuis la gauche vers la droite) calculé à partir de l'ensemble des données disponibles au cours des années 2006-2010. La zone colorée correspond à l'écart-type. Les zones grisées indiquent la nuit.