

NNT : 20231IXM0001

### **THÈSE DE DOCTORAT**

Soutenue à Aix-Marseille Université le 22 décembre 2023 par

### Lucille BARRÉ

Impacts des variabilités environnementales sur la biodiversité fonctionnelle du plancton mixotrophe et le système des carbonates. Conséquences sur les flux de carbone en baie de Marseille : Approche par modélisation couplée physique-biogéochimie

#### Discipline

Sciences de l'environnement

**Spécialité** Océanographie

#### École doctorale

ED 251 Sciences de l'environnement

#### Laboratoire/Partenaires de recherche

Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO) Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse

#### Composition du jury

Isabelle DADOU Professeure LEGOS Toulouse	Rapporteure
Laurent BOPP Directeur de recherche LSCE-IPSL Gif sur Yvette	Rapporteur
France VAN-WAMBEKE Directrice de recherche MIO Marseille	Examinatrice
Guy MUNHOVEN Professeur associé LPAP Liège	Examinateur
Thierry MOUTIN Professeur AMU – MIO	Président du jury
Christel PINAZO Maître de conférences AMU – MIO	Directrice de thèse
Thibaut WAGENER Maître de conférences AMU – MIO	Invité





Institut Pythéas Observatoire des Sciences de l'Univers Aix+Marseille Université

•



### Affidavit

Je soussigné, Lucille Barré, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Christel Pinazo, Frédéric Diaz et Thibaut Wagener, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à La Ciotat, le 23 octobre 2023





Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la <u>Licence Creative</u> <u>Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0</u> <u>International</u>.

# Liste des publications et participation aux conférences

- 1) Liste des publications et/ou brevet réalisées dans le cadre du projet de thèse :
  - Barré, L., Diaz, F., Wagener, T., Van Wambeke, F., Mazoyer, C., Yohia, C., & Pinazo, C. (2023). Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1. 0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France)(Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions. *Geoscientific Model Development Discussions, 2023*, 1-54.
  - 2. **Barré, L.**, Diaz, F., Wagener, T., Mazoyer, C., Yohia, C., & Pinazo, C. (2023). Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and airsea CO<sub>2</sub> fluxes. *Geoscientific Model Development Discussions, 2023*, in review.
- 2) Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :
  - 1. **Barré, L**., Diaz, F., Wagener, T., Mazoyer, C., Yohia, C., & Pinazo, C. Pourquoi une modélisation réaliste de l'alcalinité totale (AT) est-elle indispensable à l'étude des flux air-mer de CO2 en baie de Marseille ? *Congrès des doctorants*, Poster, mai 2022.
  - Barré, L., Diaz, F., Wagener, T., Van Wambeke, F., Mazoyer, C., Yohia, C., & Pinazo, C. Considérer la mixotrophie dans les modèles biogéochimiques : la solution pour une meilleure représentation de l'écosystème et des flux de carbone ? *Congrès des doctorants*, Présentation orale, mai 2023.
  - Barré, L., Diaz, F., Wagener, T., Van Wambeke, F., Mazoyer, C., Yohia, C., & Pinazo, C. Considering mixotrophy in biogeochemical models: the solution for a better representation of the ecosystem and carbon fluxes? 3<sup>rd</sup> Global Congress on Climate Change, Présentation orale en ligne, septembre 2023.

### Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse qui finance ces travaux. Je tiens également à remercier le M.I.O de m'avoir permis d'effectuer mon doctorat au sein du laboratoire.

Je remercie Isabelle Dadou et Laurent Bopp qui ont accepté d'évaluer le travail réalisé durant ces trois années de thèse. Je remercie également les membres du jury, Guy Munhoven, France Van-Wambeke et Thierry Moutin, d'avoir accepté de participer à cette soutenance. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à ces travaux, et pour votre implication dans cette soutenance.

Un grand merci à Christel, Thibaut et Fred. Sans vous, ce travail n'aurait pas été possible. Merci pour vos précieux conseils, votre disponibilité, votre implication et votre confiance. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je n'aurais pas pu rêver de meilleurs directeurs de thèse pour m'accompagner dans cette aventure !

Je souhaite également remercier Camille, pour toutes ces séances de travail sur Eco3M\_MIX-CarbOx. J'ai vraiment apprécié travailler à tes côtés, merci pour tous tes conseils et tes astuces en informatique qui j'en suis sure me serviront dans le futur !

Merci à toutes les personnes et structures qui ont permis l'utilisation des données ayant servies à initialiser, calibrer et évaluer le modèle. Merci au Service d'Observation en MILieu Littoral (SOMLIT) qui a autorisé l'utilisation des données SOLEMIO, les membres de l'équipage du RV Antedon II (DT-INSU), l'équipe de la plateforme SAM (Service Atmosphère Mer) du MIO pour l'aide sur le terrain et à Michel Lafont et Véronique Lagadec de la Plateforme Analytique de Chimie des Environnements Marins (PACEM) du MIO, qui ont réalisé les analyses.

Merci au programme nationale MOOSE (Mediterranean Oceanic Observing System on Environment), à la Compagnie Nationale du Rhône qui ont fourni toutes les données nécessaires à la paramétrisation du Rhône (débits et concentrations), à la MAMP-SERAMM pour les données de concentrations et débits des rejets urbains, à METEOFRANCE pour les données météorologiques.

Merci à l'observatoire de la qualité de l'air en Région Sud Provence-Alpes-Côte d'Azur (ATMOSUD), en particulier Alexandre Armengaud, et aux porteurs du projet AMC (Aix-Marseille Carbon Pilot Study), Irène Xueref-Remy et Dominique Lefèvre pour les données de CO2 atmosphérique à la station Cinq Avenue.

Merci au service SNAPO-CO2 de LOCEAN (CNRS-INSU et OSU Ecce-Terra) pour les analyses des variables du système des carbonates, au réseau TMEDNET, en particulier à Dorian Guillemain, pour les données de température au Planier.

Je souhaite également remercier la plateforme "Cluster de calcul intensif HPC" de l'OSU Institut Pythéas (Aix-Marseille Université, INSU-CNRS), en particulier Julien et Christophe pour leur réactivité et leur efficacité pour la résolution des problèmes techniques, que ce soit sur le Cluster ou sur tools !

Un grand merci à Caro ! Toujours là depuis la licence 3 ! On en a vécu des choses mais on s'en est sorties ! Et bien sûr merci à Marion, avec qui j'ai pu partager mon bureau en début de thèse. Merci pour toutes ces discussions plus intéressantes les unes que les autres.

Je souhaite également remercier Karim Nouioua, merci d'avoir accepté que je suive les cours de JAVA. J'ai beaucoup appris et j'ai vraiment apprécié assister à ces cours qui m'ont permis de sortir un peu de mon quotidien de doctorante. J'en profite également pour remercier toute la promo 2021 – 2022 du master CCI de m'avoir accueillie et aussi bien intégrée parmi vous ! Un merci particulier à Achille, Victor et Nicolas.

Enfin, merci à ma famille et à Thomas, pour votre soutien sans faille, surtout pendant ces derniers mois. Si j'ai réussi à aller au bout de cette thèse c'est aussi grâce à vous.

### Résumé

La baie de Marseille est un environnement côtier méditerranéen complexe, soumis à de nombreux apports externes (Rhône, rivières urbaines, rejets urbains...) et affecté par divers processus hydrodynamiques (intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, *upwellings*, intrusion du courant Nord...). Il en résulte un fonctionnement biogéochimique complexe. Dans ces travaux de thèse, cette complexité est appréhendée à l'aide de la modélisation biogéochimique. Ces travaux visent en particulier à améliorer (i) la compréhension des conditions d'émergence du plancton mixotrophe et (ii) la compréhension de la variabilité des variables représentatives du système des carbonates dans cet environnement dynamique.

Eco3M\_MIX-CarbOx a permis de réaliser une étude détaillée en 0D, de la dynamique des organismes mixotrophes et de leur impact sur la structuration et le fonctionnement de l'écosystème de la baie de Marseille. Ainsi, la dynamique des organismes mixotrophes est principalement affectée par la modification des concentrations en nutriments dans la zone. La mixotrophie permet aux organismes en étant capables, d'être plus compétitifs que les organismes à régime strict lorsque la ressource devient limitante. La considération des mixotrophes dans le modèle est également associée à une modification des flux de carbone. Notamment, les mixotrophes permettent d'augmenter le transfert de carbone vers les plus hauts niveaux trophiques de 9 % et de doubler la production communautaire nette (NCP) du milieu.

La dynamique des variables du système des carbonates, des flux air-mer de CO<sub>2</sub> et de la NCP a été étudiée avec Eco3M-CarbOx en 3D, sur une période de cinq ans (début 2017 à fin 2021). L'étude a permis de démontrer que la baie de Marseille se comportait globalement comme un puits de CO<sub>2</sub> sur la période considérée. Lors d'une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, les apports d'AT, DIC et nutriments dans la baie, en période hivernale, entrainent une diminution du puits de CO<sub>2</sub> et une forte dominance des processus hétérotrophes. Au contraire, les épisodes d'*upwelling* estivaux entraînent une inversion du flux de CO<sub>2</sub> (de source à puits) principalement sous l'effet de la diminution de température qui accompagne ces évènements. Le statut trophique de la baie est également modifié avec une augmentation des processus autotrophes.

Ces travaux de thèse soulignent l'importance de considérer les organismes mixotrophes dans les modèles biogéochimiques et mettent en évidence la complexité de la dynamique du système des carbonates en baie de Marseille.

**Mots clés** : Mixotrophie, Système des carbonates, baie de Marseille, Modélisation, Flux de carbone

### Abstract

The bay of Marseille is a highly dynamic Mediterranean coastal environment under pressure of numerous external inputs and affected by numerous hydrodynamic processes (Rhone River intrusion, upwellings, Northern current intrusion...), which results in a complex biogeochemical functioning. This complexity is captured through the uses of biogeochemical models. This work aims to (i) improve the understanding of the conditions of emergence of mixotrophic plankton and (ii) improve the understanding of the variability of the carbonate system variables in this dynamic environment. We used Eco3M\_MIX-CarbOx in 0D to study the mixotrophs dynamics and their impacts on the structuring and functioning of the ecosystem of the bay of Marseille. In the study area, the dynamics of mixotrophs is mainly affected by changes in nutrients concentrations. Organisms which are able to use mixotrophy appear more competitive in low resource conditions compared to organisms with strict diets. Moreover, considering mixotrophs is associated with a change in carbon fluxes. Especially, considering mixotrophs is associated with a 9% increase of the matter transfer to high trophic level and doubling of net community production (NCP) of the area.

The dynamics of carbonate system variables, air-sea  $CO_2$  fluxes and NCP, were studied with Eco3M-CarbOx in 3D, over five years (from January 2017 to December 2021). This study shows that the bay of Marseille globally acts like a  $CO_2$  sink during the studied period. During a Rhone River intrusion in the Bay of Marseille in winter, TA, DIC and nutrients inputs lead to a strong decrease of the  $CO_2$  sink, and a strong dominance of heterotrophic processes. On the contrary, the summer upwellings lead to an inversion of  $CO_2$  fluxes (from source to sink) mostly due to the associated decrease of temperature. The trophic status of the bay is also modified with an increase of autotrophic processes.

This work highlights the importance of considering mixotrophs in biogeochemical models and emphasizes the complexity of the dynamics of the carbonate system in the Bay of Marseille.

Keywords: Mixotrophy, Carbonate system, bay of Marseille, Modelling, carbon fluxes

### Table des matières

1. Introduction	29
1.1. Océan et changement global	29
1.1.1. Augmentation globale de la concentration en dioxyde de carbone l'atmosphère	dans 29
1.1.2. Absorption du CO2 par l'océan	30
1.1.3. Acidification des océans	32
1.1.4. Augmentation des températures de l'océan et conséquences	36
1.2. Fonctionnement des écosystèmes et notion de mixotrophie	38
1.2.1. Définition de la mixotrophie	39
1.2.2. Pourquoi étudier la mixotrophie ?	40
1.3. La Méditerranée face au changement global	41
1.3.1. Caractéristiques de la mer Méditerranée	41
1.3.1.1. Variables du système des carbonates en Méditerranée	43
1.3.1.2. Mixotrophie en Méditerranée	45
1.3.2. Impact du changement global en Méditerranée	46
1.3.3. Zones côtières méditerranéennes	47
1.4. Intérêt d'une approche par modélisation	48
1.4.1. Types de modèles	48
1.4.2. Modélisation en biogéochimie	49
1.4.3. Avantages d'une approche par modélisation	49
1.5. Objectifs et organisation de la thèse	50
1.5.1. Objectifs de la thèse	50
1.5.2. Organisation de la thèse et du manuscrit	51
2. Description de la zone d'étude	55
2.1. Description de la zone d'étude	55
2.1.1. Généralités	55
2.1.2. Stations de mesures et mesures disponibles	57
2.1.3. Conditions environnementales	58
2.1.3.1. Climat et météorologie	58
2.1.3.2. Caractéristiques hydrologiques de la baie	58
2.1.4. Apports de nutriments et de matière organique	59
2.1.5. Système des carbonates des eaux de la baie de Marseille	61
2.2. Processus hydrodynamiques	62

2.2.1. Upwelling	63
2.2.2. Marseille <i>eddy</i>	64
2.2.3. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône	64
2.2.4. Intrusion du courant Nord	65
3. Approche par modélisation	67
3.1. Le modèle hydrodynamique	67
3.2. Le modèle biogéochimique	68
3.2.1. Modélisation de l'écosystème planctonique	69
3.2.1.1. Zooplancton	70
3.2.1.2. Phytoplancton	72
3.2.1.3. Mixotrophes non constitutifs (NCM)	74
3.2.1.4. Mixotrophe constitutif (CM)	76
3.2.1.5. Bactéries hétérotrophes	78
3.2.2. Modélisation des compartiments non-planctoniques	79
3.2.2.1. Nutriments	79
3.2.2.2. Oxygène dissous	80
3.2.2.3. Matière organique dissoute et particulaire	81
3.2.3. Le module de carbonates	
3.2.3.1. Représentation de la dynamique d'AT	
3.2.3.2. Représentation de la dynamique de DIC et CaCO <sub>3</sub>	
3.2.3.3. Calcul du pH et de la pCO2	
3.2.4. Configuration sans mixotrophes	
3.3. Utilisation 0D d'Eco3M_MIX-CarbOx	
3.3.1. Principe de l'utilisation 0D	
3.3.2. Forçages environnementaux	
3.3.3. Forçage des variables d'état	
3.3.4. Stratégie de simulation 0D	
3.3.5. Analyse des résultats du 0D – Comparaison des configurations	
3.4. Couplage en 3D du modèle biogéochimique au modèle physique	91
3.4.1. Principe de l'utilisation en 3D	91
3.4.2. Conditions aux frontières ouvertes	93
3.4.3. Paramétrisation des fleuves et rivières urbaines	94
3.4.4. Forçages atmosphériques	
3.5. Stratégie de simulation	99
3.6. Evaluation des simulations	101
3.6.1. Définition et calcul des indicateurs statistiques	

3.6.2. Description de la méthode10	3
3.6.3. Analyse de sensibilité sur la méthode statistique10	5
4. Approche par modélisation 0D avec Eco3M_MIX-CarbOx10	9
4.1. Etude de la composition de l'écosystème en conditions limitées par la lumière et le nutriments	:s 9
4.1.1. Résumé de la publication10	9
4.1.2. Implementation and assessment of a model including mixotrophs and th carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranea coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited ligh and nutrient conditions	e n 0
4.1.3. Comparaison des configurations avec et sans mixotrophes15	1
4.1.3.1. Composition de l'écosystème15	1
4.1.3.2. Flux de photosynthèse, respiration et production communautaire nett	e 3
4.1.3.3. Transferts de matière vers les plus hauts niveaux trophiques15	5
4.2. Amélioration de la représentation de l'alcalinité totale et étude de la dynamique de variables du système des carbonates et des flux air-mer de CO <sub>2</sub> 15	s 6
4.2.1. Résumé de la publication15	6
4.2.2. Implementation and assessment of a model including mixotrophs and th carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranea coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a bette representation of total alkalinitywhen modelling the carbonate system and air-se CO <sub>2</sub> fluxes	e n r a 7
4.3. Conclusion intermédiaire sur les études en 0D18	9
5. Approche par modélisation 3D avec Eco3M-CarbOx19	1
5.1. Sensibilité du modèle aux conditions initiales et aux paramétrisations de frontières ouvertes et apports continentaux19	s 1
5.1.1. Choix des conditions initiales et <i>spin-up</i> du modèle19	1
5.1.2. Paramétrisation des frontières ouvertes19	3
5.1.3. Paramétrisation des apports continentaux19	5
5.1.3.1. Comparaison des simulations OLDRIV et Carbonates	7
5.1.3.2. Comparaison des simulations Carbonates et NEWRIV	0
5.2. Evaluation des cinq années de simulation (2017 – 2021) effectuées avec Eco3M CarbOx 3D20	[- 1
5.2.1. Variables physiques20	2
5.2.2. Variables du système des carbonates20	3
5.2.3. Variables biogéochimiques20	5
5.3. Etude des cinq années de simulation (2017 – 2021) effectuées avec Eco3M-CarbO 3D20	х 7

5.3.1. Etude des flux air-mer de $CO_2$ et de la NCP à l'échelle des cinq ann simulations	nées de 207
5.3.2. Intrusion du Rhône (13 mars 2017)	208
5.3.2.1. Mise en place et dissipation de l'évènement	209
5.3.2.2. Impact à l'échelle de l'ensemble de la zone d'étude	210
5.3.2.3. Dynamique des variables à SOLEMIO pendant l'évènement	211
5.3.3. Upwellings (26 août 2018)	214
5.3.3.1. Mise en place et dissipation de l'évènement	214
5.3.3.2. Caractéristiques des foyers d'upwelling	216
5.3.3.3. Impacts à l'échelle de l'ensemble de la zone d'étude	219
5.3.3.4. Dynamique des variables à SOLEMIO pendant l'évènement	220
5.3.3.5. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est	221
5.4. Discussion des résultats du 3D	223
5.4.1. Reproduction des dynamiques des variables étudiées par le modèle	223
5.4.2. Variations pluriannuelles des flux air-mer de CO <sub>2</sub> et de NCP	224
-	
5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille	imique 226
5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille 5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône	imique 226 226
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li> </ul>	iimique 226 226 227
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li> <li>5.4.3.3. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est</li> </ul>	iimique 226 226 227 229
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li> <li>5.4.3.3. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est</li> <li>5.5. Bilan et conclusions sur le 3D</li> </ul>	iimique 226 226 227 229 230
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li></ul>	iimique 226 227 229 230 231
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li> <li>5.4.3.3. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est</li> <li>5.5. Bilan et conclusions sur le 3D</li> <li>6. Conclusions et perspectives</li> <li>6.1. Synthèse des principaux résultats</li> </ul>	iimique 226 227 229 230 231 231
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li> <li>5.4.3.2. Episode d'upwelling</li> <li>5.4.3.3. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est</li> <li>5.5. Bilan et conclusions sur le 3D</li> <li>6. Conclusions et perspectives</li> <li>6.1. Synthèse des principaux résultats</li></ul>	imique 226 227 229 230 231 231 231
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li> <li>5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône</li></ul>	imique 226 227 229 230 231 231 231 234
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li></ul>	imique 226 227 229 230 231 231 231 234 234 236
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li></ul>	imique 226 226 227 229 230 231 231 231 234 236 236
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li></ul>	imique 226 227 229 230 231 231 231 234 236 236 237
<ul> <li>5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéoch de la baie de Marseille</li></ul>	imique 226 227 229 230 231 231 231 234 236 236 237 239

### Liste des figures

Figure 1.1: Série temporelle de la concentration en CO <sub>2</sub> atmosphérique mesurée à la station Mauna Loa (Hawaii) pour la période 1958 – présent
Figure 1.2 : Bilan des sources et des puits de CO <sub>2</sub> pour la période 1900 – 2017 (Global Carbon Project, https://www.globalcarbonproject.org)
Figure 1.3 : Représentation simplifiée des pompes océaniques de carbone (Source : Lucille Barré)
Figure 1.4 : Diagramme de Bjerrum, répartition des espèces du système des carbonates en fonction du pH (modifié de Middelburg, 2019). $CO_2^*$ : somme d'H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et de $CO_{2(aq)}$ , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : ion bicarbonate et $CO_3^{2-}$ : ion carbonate
Figure 1.5 : Evolution d' $\Omega_{aragonite}$ de surface sur la période 1875 – 2095. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne décennale autour des années 1875, 1995, 2050 et 2095. Figures tirées de Feely et al. [2009]
Figure 1.6 : Schéma récapitulatif des conséquences de l'acidification et du réchauffement des océans. *GES : gaz à effet de serre (Source : Lucille Barré)
Figure 1.7 : Définition de la mixotrophie. Schéma conceptuel adapté de Mitre et al., [2016].
Figure 1.8 : Comparaison des flux de (a) reminéralisation de l'ammonium, (b) production de DOC et (c) de l'efficacité du transfert d'énergie vers les plus hauts niveaux trophiques (ratio entre grazing du mésozooplancton et production primaire brute) pour les représentations de l'écosystème avec et sans mixotrophes. Figure modifiée à partir de Leles et al. [2018]
Figure 1.9 : Carte de surface de la production primaire moyenne de la mer Méditerranée. Figure tirée de Coll et al. [2010]
Figure 1.10 : Circulation simplifiée des masses d'eau en Méditerranée. Les flèches en pointillés représentent une formation d'eau profonde épisodique. Les points de formation d'eaux profondes et intermédiaires sont représentés par les cônes bleus. AW : eau Atlantique, WIW : eau intermédiaire liguro-provençal, EIW : eau intermédiaire de Méditerranée oriental, TDW : eau dense de la Tyrrhénienne, WMDW : eau profonde de Méditerranée occidentale, EMDW : eau profonde de Méditerranée orientale, LDW : eau intermédiaire levantine, AeDW : eau profonde de l'Egée, CIW : eau intermédiaire de la mer de Crète et AdDW : eau profonde de l'Adriatique. Fond de figure tirée de Taupier-Letage [2020] et nomenclature tirée de Wimart-Rousseau [2021]
Figure 1.11 : Profils verticaux d'AT dans (a) le bassin occidental et (b) le bassin oriental. Figure tirée d'Hassoun et al. [2015]
Figure 1.12 : Section de DIC réalisée pendant la campagne Meteor 51/2 (mois d'octobre et novembre 2001). Figure tirée de Schneider et al. [2010]
Figure 1.13 : Section de pH réalisée pendant la campagne MedSea (2013). Les triangles inversés représentent les points échantillonnés. Figure tirée d'Hassoun et al. [2015] 45

Figure 2.4 : Localisation des embouchures des rivières urbaines......60

Figure 2.5 : Séries temporelles de la concentration en (a) NO<sub>3</sub>-, (b) NH<sub>4</sub>+, (c) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, (d) POC, (e) PON et (f) POP dans les eaux traitées rejetées à CORTIOU (données : MAMP-SERAMM) pour l'année 2017, année type utilisée dans les publications de la configuration 0D...... 61

Figure 2.8 : Schéma conceptuel du phénomène d'upwelling pour l'hémisphère nord. (a, c) Vue de haut et (b, d) vue en coupe. Figure reproduite de Fieux [2010]......63

Figure 2.9 : Schéma conceptuel du phénomène d'intrusion d'eau diluée provenant du panache du Rhône en baie de Marseille. Figure reproduite de Fraysse [2014]......64

Figure 3.2 : Répartition des organismes dans la configuration de référence Eco3M MIX-CarbOx (COP : copépodes, NMPHYTO : nano+micro-phytoplancton, PICO : picophytoplancton et BAC : bactéries hétérotrophes) en classe de taille et interactions trophiques. Les préférences des prédateurs pour leur proie sont indiquées en gris (COP : Verity & Paffenhofer, 1996 ; NCM ; Epstein, 1992, Price & Turner, 1992, Christaki et al., 2009 ; CM : Christaki et al., 2002, Zubkhov & Tarron, 2008, Millette et al., 2017, Livanou et Figure 3.3 : Représentation conceptuelle du principe de modèle 0D. Rhône : intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, S : salinité et T : température (Source : Lucille Barré). Figure 3.4 : Série temporelle de (a) la vitesse du vent et (b) l'irradiance extraite du modèle Figure 3.5 : Séries temporelles des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$  (b)  $NH_{4^{+}}$  et (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$ Figure 3.6 : (a) Relation AT-S pour l'environnement marin (S > 37.8), déterminée à l'aide des données d'AT et de salinité de surface à SOLEMIO, (b) relation AT-S pour les eaux dessalées (S  $\leq$  37.8) et relation AT-S pour l'environnement marin (S > 37.8), (c) données de salinité utilisées par le modèle en 0D (traits pleins) et valeur seuil S = 37.8 (pointillés), (d) AT calculée à partir des relations pour le milieu marin et les eaux dessalées (Eq. 3.43 Figure 3.7 : Représentation schématique du modèle couplé et des forçages à considérer. STEP : station d'épuration, RU : rivières urbaines, T : température et S : salinité. Figure Figure 3.8 : Représentation schématique du déroulement de l'exécution du modèle forcé. Figure 3.9 : Etapes de la paramétrisation des frontières océaniques. SSH : élévation de la Figure 3.11 : Séries temporelles des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$  (b)  $NH_{4^{+}}$  (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$  (d) DOC, DON et DON, et (e) POC, PON et POP, mesurées dans le Rhône à la station SORA sur Figure 3.12 : Séries temporelles (a) d'AT, (b) DIC, (c) pH et (d) pCO<sub>2</sub> mesurés dans le Rhône Figure 3.13 : Séries temporelles (a) du débit, des concentrations en (b)  $NO_{3^{-}}$  (c)  $NH_{4^{+}}$  (d) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, (e) POC, (f) PON, (g) POP et (h) du pH, rejetées par la STEP sur la période 2017 – Figure 3.14 : Valeurs de pCO<sub>2</sub> atmosphérique lues par le modèle sur la période 2017 – Figure 3.15 : Représentation schématique de la couverture temporelle des mesures vs du Figure 3.16 : (a) Points de surface moyennés et (b) couches moyennées pour la 

Figure 3.17 : Comparaison des représentations des résultats du modèle données par les différentes méthodes de traitement : (a, e, i) point SOLEMIO et couche de surface uniquement, (b, f, j) neuf points et couche de surface, (c, g, k) point SOLEMIO et couches

Figure 4.5: Assessment of mixotrophs representation in the model. Each frame represents the test of a property stated by Stoecker (1998) for NCM Type IIIB: grazing is independent of (a) DIM concentration (NCMP1), (c) irradiance (NCMP3), and photosynthesis (b) is independent of DIM concentration (NCMP2), (d) increases with food concentration (NCMP4) ; and CM Type IIA: photosynthesis increases with (e) food concentration (CMP1), (f) DIM concentration (CMP2), and grazing (g) decreases when DIM concentration increases (CMP3), (h) increases with irradiance (CMP4). Properties are detailed in Table 2 and associated simulations are detailed in Tables 3 and 4. Plotted values represent daily averaged grazing and photosynthesis. DIM: dissolved inorganic matter (sum of dissolved inorganic nitrogen and dissolved inorganic phosphorus). .....127

Figure 4.7: Yearly ecosystem C biomass composition and dynamics for copepods (COP), NCM, nano+micro-phytoplankton (NMPHYTO), CM, picophytoplankton (PICO) and heterotrophic bacteria (BAC). Yearly totals under (a) nutrient, and (b) light limited conditions. Time series of daily averages under (c) nutrient and (d) light limited conditions. Note the different scales on panels (a) and (b) as well as (c) and (d)......131

Figure 4.16: (a-d) Comparison of model outputs from the SIMCO (autochthonous formulation) and SIMC1 (allochthonous formulation), model runs showing daily averages of (a) TA, (b) DIC, (c) seawater pCO<sub>2</sub> and CAV atmospheric pCO<sub>2</sub> and (d) pHT. (e-h) Differences between SIMCO and SIMC1 outputs for each variable (VARCO – VARC1).....170

Figure 4.17: Time series of (a, e) in situ daily average sea surface temperature (black line) and salinity (grey line) (b, f) SIMC1 daily average wind speed (c, g) the difference between SIMC1 daily average seawater  $pCO_2$  and in situ daily average atmospheric  $pCO_2$  (d, h) SIMC1 daily average air-sea  $CO_2$  fluxes (aeration process). (a-d) show the entire year of 2017 while (e-h) focus on the summer upwelling period (SUP), from 1 May to 1 October.

Figure 4.18: Time series for 2017 of daily average (a) in situ temperature and salinity (b) modelled nDIC and nTA (c) modelled seawater and in situ atmospheric pCO<sub>2</sub> (d) pCO<sub>2</sub> anomalies generated by DIC, TA, Fw+S and temperature based on the approach in Lovenduski et al. (2007) (Note: the dark blue line is sometimes obscured by the black line, especially in March) (e, j) pCO<sub>2</sub> anomalies generated by aeration, solubility, and biological processes based on the approach in Turi et al. (2014). LSEs and an upwelling event have been highlighted. The summer upwelling period (SUP) is indicated by yellow shading.

Figure 5.2 : Cartes de la concentration de surface en (a, e) chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (b, f) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c, g) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et (d, h) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pour la simulation (a-d) 2017-CIsave et (e-h) 2017-CIsate pour le 15 janvier 2017. La station SOLEMIO est indiquée par le point noir......193

Figure 5.4 : Localisation des trois points utilisés pour effectuer les comparaisons.......196

Figure 5.10 : Séries temporelles de l'année 2019 en surface au point SOLEMIO, des concentrations en (a)  $NO_{3^-}$ , (b)  $NH_{4^+}$ , (c)  $PO_{4^{3^-}}$ , (d) DOC, (e) DON, (f) DOP, (g) POC, (h) PON, (i) POP, pour les simulations Carbonates et NEWRIV......201

Figure 5.11 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) la température et (c, d) la salinité de surface. (a, c) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations. (b, d) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période ± 5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours ± écart-type sur les 11 jours) et comparés aux mesures......203

Figure 5.12 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) AT, (c, d) DIC, (e, f) pH et (g, h) pCO<sub>2</sub> de surface. (a, c, e, g) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations. (b, d, f, h) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période  $\pm$  5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours  $\pm$  écart-type sur les 11 jours) et comparés aux mesures.

Figure 5.13 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour les concentrations de surface en (a, b)  $NO_{3^-}$ , (c, d)  $NH_{4^+}$ , (e, f)  $PO_{4^{3-}}$  et (g, h)

Figure 5.16 : (a - d) Cartes de surface de salinité et de courants modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx (a) avant la période d'intrusion, le 9 mars 2017, (b) pendant la mise en place de l'évènement, le 11 mars 2017, (c) au pic de l'évènement, le 13 mars 2017, et (d) en fin d'évènement, le 18 mars 2017. SOLEMIO est indiqué par le point noir......209

Figure 5.18 : Cartes de surface (a) d'AT, (b) DIC, (c) pH et (d) pCO<sub>2</sub> modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx, au pic de l'évènement, le 13 mars 2017. Les courants de surface sont également représentés en noir. SOLEMIO est indiqué par le point noir......211

Figure 5.22 : (a - d) Cartes de température et de courants de surface modélisées par la version couplée d'Eco3M-CarbOx (a) avant la période d'upwelling, le 22 août 2018, (b) pendant la mise en place de l'évènement, le 24 août 2018, (c) au pic de l'évènement, le 26 août 2018, et (d) en fin d'évènement, le 29 août 2018. Les foyers des upwellings sont indiqués par les rectangles rouges et les points utilisés pour l'étude des caractéristiques des foyers en orange et rouge. SOLEMIO est indiqué par le point noir......215

### Liste des tableaux

Table 1.1 : Tendances de pH observées au cours des dernières années à la station BATS, ESTOC, HOT, CARIACO et en mer d'Islande. Les pH sont donnés sur l'échelle totale, à Table 2.2 : Températures de l'air minimales, maximales et moyennes annuelles, valeurs de vent maximales, précipitations cumulées sur l'année et nombre d'heures d'ensoleillement cumulées sur l'année mesurées à la station MARIGNANE (Météo France). Les valeurs annuelles sont données pour les années 2015 à 2021, tirées du site https://www.prevision-meteo.ch/climat/annuel/marseille qui récapitule les mesures Météo France à MARIGNANE......58 Table 2.3 : Minimums, maximums et moyennes des variables du système des carbonates calculées à partir des mesures effectuées à SOLEMIO, pour l'année 2017, année type utilisée dans les publications de la configuration 0D......61 Table 3.1 : Valeurs de préférence associées à chacun des couples proie/prédateur (NMPHYTO : nano+micro-phytoplancton, PICO : picophytoplancton, BAC : bactéries hétérotrophes) : (1) Verity and Paffenhofer (1996), (2) Price & Turner, 1992, (3) Christaki et al., 2009, (4) Epstein et al., 1992, (5) : Christaki et al., 2002, (6) Zubkhov & Tarron, 2008, Table 3.2 : Description des deux types de conditions. Chaque configuration est lancée pour ces deux types d'environnement. DIN : azote inorganique dissous (somme du NO<sub>3</sub>- et du Table 3.3 : Nouvelle paramétrisation des rejets (débits, nutriments et matière organique). Table 3.4 : Nouvelle paramétrisation des rejets pour les variables du système des Table 3.5 : Résumé des méthodes testées. t : temps, x, y : horizontale, z : verticale.......105 Table 3.6 : Comparaison des méthodes statistiques testées sur les variables température Table 4.1: Data types and their sources used to drive the environmental forcing during the Table 4.2: Summary of NCM and CM properties based on Stoecker (1998). DIN represents the sum of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and DIP represents PO<sub>4</sub><sup>3</sup><sup>-</sup>. Food is represented by prevs Table 4.3: Summary of the simulations performed to check NCM and CM properties (excluding NCMP3). For NCM, [PREY] stands for the sum of CM, nano+microphytoplankton, picophytoplankton and heterotrophic bacterial biomasses. For CM, [PREY] stand for the sum of picophytoplankton and heterotrophic bacterial biomasses. Table 4.4: Summary of the simulations performed to NCMP3. Prey stands for the sum of CM, nano+micro-phytoplankton, picophytoplankton and heterotrophic bacterial

Table 4.5: Summary of simulation properties. Configurations without mixotrophs aredetailed in Appendices E and J.125
Table 4.6: Comparing modelled yearly CM grazing rates from the typical and nutrient limited scenarios to observations obtained by Livanou et al. (2019)
Table 4.7: Flux de photosynthèse et respiration moyens annuels pour les configurations avec et sans mixotrophes (configuration R) en conditions typiques et limitées en nutriments
Table 4.8 : Flux de prédation (mgC.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> ) par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes pour les configurations avec et sans mixotrophes en conditions typiques et limitées en nutriments
Table 4.9 : Composition de la nutrition des copépodes en pourcentage de chaque proie pour les configurations avec et sans mixotrophes (configuration R) en conditions typiques et limitées en nutriments
Table 4.10 : Data types and their sources used to drive the environmental forcing during the 2017 model run (based on Barré et al., 2023a)
Table 4.11: Summary of simulation properties.    167
Table 4.12 : Comparing the different model results to surface observations at SOLEMIO station for TA, DIC, seawater $pCO_2$ , and $pH_T$ . N represents the number of observations. 171
Table 4.13: Change in S, nTA, nDIC and $pCO_2$ from before to during a LSE
Table 4.14: Results of the sensitivity analysis showing the effect of varying the relevantparameters by 10%.179
Table 5.1 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact du type de conditionsinitiales utilisé. Les constantes pour les variables testées sont indiquées dans le Tableau5.2.191
Table 5.2 : Valeurs et unités des constantes utilisées au début de la simulation 2017-Clostes pour les variables étudiées
Table 5.3 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact du changement de la paramétrisation des conditions aux frontières ouvertes pour les variables physiques. 194
Table 5.4 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact des modificationsapportées à la paramétrisation initiale des apports continentaux.195
Table 5.5 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulations pour la température et la salinité en surface à SOLEMIO. Obs : observation, Mod : modèle. La température est exprimée en °C203
Table 5.6 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulation, pour AT, DIC, pH et pCO <sub>2</sub> en surface à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. DIC et AT sont exprimés en $\mu$ mol.kg <sup>-1</sup> et pCO <sub>2</sub> en $\mu$ atm
Table 5.7 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les 5 années de simulation, pour $NO_{3^-}$ , $NH_{4^+}$ , $PO_{4^{3^-}}$ et la chlorophylle totale (Chl <sub>TOT</sub> ) en surface à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. Les concentrations en nutriments sont exprimés en mmol.m <sup>-3</sup> et la concentration en chlorophylle totale en mg.m <sup>-3</sup>
Table 5.8 : Valeurs de flux air-mer de CO2 et de NCP journalières et annuelles pour les cinq années de simulation207

### **1. Introduction**

### 1.1. Océan et changement global

## **1.1.1.** Augmentation globale de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère

Depuis le début de l'ère industrielle, la concentration en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) atmosphérique a fortement augmenté. On estime que la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique était d'environ 280 ppm au cours de la période préindustrielle. Cette concentration a dépassé les 415 ppm en 2020 [Friedlingstein et al., 2021] avec une augmentation particulièrement soutenue depuis les 60 dernières années (Fig. 1.1). Cette valeur est la plus haute valeur atteinte au cours des 800 000 dernières années [Lüthi et al., 2008] et continue d'augmenter.



Figure 1.1: Série temporelle de la concentration en  $CO_2$  atmosphérique mesurée à la station Mauna Loa (Hawaii) pour la période 1958 – présent.

Cette augmentation est le résultat de l'activité humaine, notamment la combustion de combustibles fossiles, la fabrication de ciment et le changement d'usage des sols (agriculture, déforestation) (Fig. 1.2). Il a été montré que sur la période 1850 – 2022, les émissions d'origine fossile regroupant l'utilisation de combustibles fossiles et la fabrication de ciment représentaient  $465 \pm 25$  GtC soit environ 70 % des émissions de CO<sub>2</sub> cumulatives sur la période considérée. Le changement d'usage des sols représente les 30 % restant soit 205 ± 60 GtC [Friedlingstein et al., 2021].

En plus de l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique, une augmentation globale de la concentration d'autres gaz à effet de serre (GES) est observée dans l'atmosphère. Le méthane (CH<sub>4</sub>) est émis dans l'atmosphère au cours de la production d'énergies fossiles et dans le cadre des activités agricoles. À ces émissions d'origine anthropique, il faut aussi ajouter des émissions dues à la fonte du pergélisol liée au réchauffement des sols [Karakurt et al., 2012]. L'augmentation de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) est principalement liée au changement des pratiques dans la gestion du cycle de l'azote dans l'agriculture [Klein et al., 2008 ; Reay et al., 2012]. Ces gaz jouent un rôle crucial dans la régulation de la température terrestre. Ils assurent une température terrestre moyenne de 15°C (contre -18°C s'ils n'étaient pas présents dans l'atmosphère) [Kweku et al., 2018] mais contribuent à un réchauffement lorsque leur concentration augmente. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O ont des potentiels de réchauffement (capacité à absorber les rayonnement infrarouge) différents. En raison de sa plus forte concentration dans l'atmosphère, le CO<sub>2</sub> est considéré comme le principal responsable du réchauffement global.



#### 1.1.2. Absorption du CO<sub>2</sub> par l'océan

*Figure 1.2 : Bilan des sources et des puits de CO*<sub>2</sub> *pour la période 1900 – 2017 (Global Carbon Project, <u>https://www.globalcarbonproject.org</u>).* 

Le CO<sub>2</sub> excédentaire libéré par les activités anthropiques se réparti dans différents réservoirs de carbone (atmosphère, océan et biosphère terrestre). Parmi ces réservoirs, l'océan joue un rôle particulièrement important. Il contient 50 fois plus de carbone que l'atmosphère [Siegenthaler & Sarmiento, 1993] et absorbe à lui seul 25 % des émissions annuelles de CO<sub>2</sub> [Friedlingstein et al., 2021] (Fig. 1.2). Il atténue ainsi l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique en l'absorbant à l'interface air-mer et en le transférant dans les profondeurs océaniques. Ce mécanisme est schématiquement décrit comme la « pompe océanique du carbone ». L'absorption du CO<sub>2</sub> par ces « pompes » est rendue possible par deux processus : physique (aussi appelé pompe physique ou de solubilité) et biologique (aussi appelé pompe biologique) [Volk & Hoffert, 1985] (Fig. 1.3).

Le processus physique est principalement dépendant de la température et de la salinité de l'eau. Le CO<sub>2</sub> dont la solubilité augmente quand la température diminue, se dissout plus facilement dans les eaux froides. Ces eaux froides, plus denses, ont tendance à couler (processus de convection, mouvements de mélange sur de grandes profondeurs) en emportant avec elles le CO<sub>2</sub> absorbé en surface. Grâce aux actions combinées de la solubilité (plus importante), des processus de convection et de la circulation thermohaline, les eaux froides riches en CO<sub>2</sub> dissous, sont piégées sous la thermocline, dans les eaux de la circulation profonde (temps de résidence de 1000 ans environ). Ce processus de formation d'eau profonde est observé en Atlantique nord (mer d'Islande et du Labrador), où il est principalement le résultat du refroidissement d'eaux très salées apportées par le Gulf Stream, et en Antarctique (mer de Wedell) où l'interaction entre eau de surface et glace de mer permet la formation d'eau dense [Gordon et al., 2001].

La quantité de carbone stockée dans l'océan par la pompe biologique est le résultat de la combinaison de l'action de deux pompes :

- La pompe biologique molle désigne les processus permettant de convertir par photosynthèse le carbone inorganique dissous (DIC) en carbone organique (dissous et particulaire) et de le piéger sous la thermocline par la production exportée (sédimentation de la matière détritique issue du réseau trophique le long de la colonne d'eau). En utilisant le DIC présent dans la colonne d'eau, la pompe molle est également associée à une diminution de la pression partielle de CO<sub>2</sub> marine (pCO<sub>2</sub>). Les processus caractérisant la pompe biologique molle sont fortement dépendants des paramètres environnementaux (concentration en nutriments et en éléments traces, irradiance, température).
- La pompe des carbonates inclue les processus liés à la synthèse et la sédimentation du carbonate de calcium. Les organismes calcifiants, synthétisent du carbonate de calcium pour former leur coquille ou leur squelette. Quand ces structures en carbonate de calcium sédimentent, elles transfèrent du carbone vers les profondeurs de l'océan. Contrairement à la pompe molle, la pompe des carbonates est associée à une augmentation de la pCO<sub>2</sub> marine en raison de la diminution d'alcalinité associée à l'assimilation de calcium.



Figure 1.3 : Représentation simplifiée des pompes océaniques de carbone (Source : Lucille Barré).

Les pompes océaniques physique et biologique ont un impact important sur la pCO<sub>2</sub> atmosphérique. La valeur de pCO<sub>2</sub> atmosphérique enregistrée au début de l'ère industrielle (280 ppm) aurait pu atteindre 460 ppm sans l'effet des deux pompes biologiques, et une valeur de 720 ppm sans l'effet des pompes biologiques et physique [Sarmiento & Toggweiler, 1984 ; Ito & Follows, 2005].

#### 1.1.3. Acidification des océans

Dans un contexte d'augmentation constante de la concentration en  $CO_2$  atmosphérique, l'océan absorbe des quantités de  $CO_2$  croissantes. Cette absorption perturbe le système marin des carbonates [Raven et al., 2005]. Le  $CO_2$  atmosphérique absorbé par l'océan réagit avec l'eau et se dissocie en ion hydronium (H<sup>+</sup>) et bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Une grande partie des ions H<sup>+</sup> résultant de cette réaction aura tendance à réagir avec les ions carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) présents en solution pour former des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> supplémentaires (Encadré 1.1). La quantité des espèces du système des carbonates présentes en solution est ainsi modifiée. Les concentrations en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $CO_2^*$  et H<sup>+</sup> augmentent. L'augmentation de la concentration en ion H<sup>+</sup> résulte en une diminution du pH océanique. Ce phénomène est appelé acidification de l'océan (*ocean acidifcation*, OA) et est observé dans tous les océans de manière plus ou moins prononcée (Tab. 1.1).

Table 1.1 : Tendances de pH observées au cours des dernières années à la station BATS, ESTOC, HOT,
CARIACO et en mer d'Islande. Les pH sont donnés sur l'échelle totale, à température in situ.

Localisation	Tendance observée pH	<b>Tendance observée</b> Ω <sub>aragonite</sub>	Période de mesure	Références
Atlantique Nord Bermudes (BATS)	-0.0017 ± 0.0001 yr <sup>-1</sup>	-0.0095 ± 0.0007 yr <sup>-1</sup>	1983 – présent	Bates et al., (2012)
Atlantique Nord Canaries (ESTOC)	$-0.0018 \pm 0.0002 \text{ yr}^{-1}$	$-0.0115 \pm 0.0023 \text{ yr}^{-1}$	1995 – présent	Gonzales-Dàvila et al., (2010)
North Pacific Hawaii (HOT)	$-0.0016 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$	$-0.0084 \pm 0.0011 \text{ yr}^{-1}$	1988 – présent	Dore et al., (2009)
Atlantique centre Bassin de Cariaco	$-0.0025 \pm 0.0004 \text{ yr}^{-1}$	$-0.0066 \pm 0.0028 \text{ yr}^{-1}$	1995 – présent	Astor et al., (2013)
Océan Arctique Mer d'Islande	$-0.0014 \pm 0.0005 \text{ yr}^{-1}$	$-0.0018 \pm 0.0027 \text{ yr}^{-1}$	1983 – présent	Olafsson (2009)

#### Encadré 1.1 : Le système océanique des carbonates

Définitions et équations du système des carbonates

Le système des carbonates désigne les équilibres chimiques associés à la dissolution de CO<sub>2</sub> atmosphérique ou du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) dans l'eau de mer. Ces équilibres font intervenir les espèces suivantes : ion hydronium (H<sup>+</sup>), acide carbonique  $(CO_2(aq)/H_2CO_3)$ , ion bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), et l'ion carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

La dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans l'eau de mer, est représentée par la réaction :

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_2^*$$
 (K<sub>0</sub>)

(Eq. 1.1)

où CO<sub>2</sub>\* représente la somme de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CO<sub>2(aq)</sub>.

Deux dissociations sont ensuite nécessaires pour obtenir CO32- :

 $CO_{2}^{*} + H_{2}O \leftrightarrow HCO_{3}^{-} + H^{+}$ (K1)  $HCO_{3}^{-} \leftrightarrow CO_{3}^{2-} + H^{+}$ (K2)

(Eq. 1.2)

Les valeurs des constantes de réaction dépendent de la température, de la salinité et de la pression et peuvent être calculées avec les formulations de l'annexe A. La figure 1.4 illustre la distribution des espèces du système des carbonates en fonction du pH. Pour un pH océanique moyen de 8.1 (valeur actuelle), les ions bicarbonates sont les plus abondants (90%), suivis par les ions carbonates (9%) et l'acide carbonique en très faible quantité (1%) [Middelburg, 2019].



Figure 1.4 : Diagramme de Bjerrum, répartition des espèces du système des carbonates en fonction du pH (modifié de Middelburg, 2019).  $CO_2^*$  : somme d'H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de  $CO_{2(aq)}$ , HCO<sub>3</sub> : ion bicarbonate et  $CO_{3^2}$  : ion carbonate.

La formation et la dissolution du CaCO<sub>3</sub> (sous forme de calcite ou d'aragonite) est décrit par l'équilibre de solubilité suivant :

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow CO_{3^{2-}} + Ca^{2+}$$
 (Ks)

(Eq. 1.3)

Deux formes de CaCO<sub>3</sub> peuvent être observées dans l'océan : la calcite et l'aragonite. Ces deux polymorphes du CaCO<sub>3</sub> se différencient par leur structure cristalline et leurs propriétés minéralogiques qui leur confèrent des solubilités différentes.

L'état de saturation du CaCO<sub>3</sub> ( $\Omega$ ) est défini selon :

$$\Omega = \frac{[CO_3^{2-}]_{mes} * [Ca^{2+}]_{mes}}{([CO_3^{2-}] * [Ca^{2+}])_{sat}}$$

(Eq. 1.4)

Ainsi, si  $\Omega$  est supérieur à 1, le milieu est sursaturé est donc plus propice à la précipitation alors que si  $\Omega$  est inférieur à 1, le milieu est sous-saturé, la dissolution est privilégiée.  $\Omega$ dépend de la température, de la salinité, de la pression, de la forme de CaCO<sub>3</sub> considérée et de la concentration en ion calcium et carbonate. On définit, dans l'océan, la profondeur de l'horizon de saturation comme la profondeur pour laquelle  $\Omega$  est égal à 1. Cette profondeur est plus élevée pour la calcite que pour l'aragonite en raison de la différence de solubilité de ces deux formes minérales [Feely et al., 2009].

Variables représentatives du système des carbonates

Les espèces citées dans la partie précédente ne sont pas directement mesurables. Quatre variables mesurables permettent de décrire le système des carbonates : (i) l'alcalinité totale (AT), (ii) le carbone inorganique dissous (DIC), (iii) le pH et, (iv) la pression partielle de CO<sub>2</sub> marine (pCO<sub>2</sub>).

Dickson (1981) a défini l'alcalinité de l'eau de mer comme correspondant à l'excès d'ions accepteurs de protons par rapport aux ions donneurs de protons. Il ajoute à cette définition une condition de pKa permettant de différencier les ions accepteurs (pKa  $\leq$  4.5) et donneurs (pKa > 4.5) de protons. La formulation obtenue avec cette définition est la suivante :

$$AT = [HCO_{3}^{-}] + 2[CO_{3}^{2}^{-}] + [B(OH)_{4}^{-}] + [OH^{-}] + [HPO_{4}^{2}^{-}] + 2[PO_{4}^{3}^{-}] + [H_{3}SiO_{4}^{-}] + 2[H_{2}SiO_{4}^{2}^{-}] + [NH_{3}] + [HS^{-}] + 2[S^{2}^{-}] - [H^{+}] - [HS] - [HSO_{4}^{-}] - 2[H_{2}SO_{4}] - [H_{3}PO_{4}] - [HNO_{2}] - [HNO_{3}]$$

(Eq. 1.5)

En milieu marin, l'alcalinité est dominée par les carbonates et les borates qui représentent respectivement 95 et 4% de l'alcalinité totale. L'équation 1.5 peut donc être simplifiée :

 $AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-]$ 

(Eq. 1.6)

Et on définira l'alcalinité des carbonates (ATc) comme :

 $ATc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ 

(Eq. 1.7)

Le DIC est défini comme la somme du carbone inorganique sous ses différentes formes :  $DIC = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ 

(Eq. 1.8)

Le pH, potentiel hydrogène, mesure l'activité des protons en solution (pH =  $-\log[H^+]$ ). Le pH peut être défini sur trois échelles en fonction des espèces considérées : (i) *free*, (ii) *total* et (iii) *seawater*. L'échelle libre [Millero, 1986] permet de définir le pH en fonction de la concentration en protons libres (pH<sub>F</sub> =  $-\log[H^+]_F$ ). Cette échelle permet de définir les deux suivantes. L'échelle totale [Dickson, 1993] considère, en plus des protons libres les protons associés aux sulfates (pH<sub>T</sub> =  $-\log[(H^+]_F + [HSO_{4^-}])$ ). L'échelle *seawater* [Dickson et Millero, 1987] considère, en plus des protons libres les protons associés aux sulfates (pH<sub>T</sub> =  $-\log[(H^+]_F + [HFO_{4^-}])$ ). Dans cette thèse, nous utilisons l'échelle totale pour exprimer le pH.

La pression partielle d'un composant dans un mélange de gaz parfaits est définie comme la pression exercée par ce composant s'il occupait seul le volume occupé par le mélange. La pression partielle de CO<sub>2</sub> de l'eau de mer correspond à la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse qui est en équilibre avec celle-ci (Eq. 1.1). Elle est calculée de la façon suivante :

 $pCO_2 = xCO_2 \times p$ 

(Eq. 1.9)

où xCO<sub>2</sub> représente la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le mélange de gaz en μmol.mol<sup>-1</sup> et p, la pression totale du mélange en atm.

Depuis le début de l'ère industrielle, on estime que le pH océanique a déjà diminué de 0.1. De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'évolution future du pH océanique [Feely et al., 2009 ; Turley & Gattuso, 2012 ; Findlay & Turley, 2021]. Selon le scénario RCP (*Representative Concentration Pathway*) considéré, l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) estime une diminution de pH comprise entre 0.06 (RCP 2.6, scénario le plus optimiste correspondant à un forçage de +2.6 W.m<sup>-2</sup>) et 0.32 (RCP 8.5, scénario le plus pessimiste correspondant à un forçage de +8.5 W.m<sup>-2</sup>) pour la fin du siècle [Ciais et al., 2013].



Figure 1.5 : Evolution d' $\Omega_{aragonite}$  de surface sur la période 1875 – 2095. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne décennale autour des années 1875, 1995, 2050 et 2095. Figures tirées de Feely et al. [2009].

L'OA induit notamment une diminution de la concentration en ion  $CO_3^{2-}$  qui entraîne une diminution de l'état de saturation du carbonate de calcium ( $\Omega$ ) pour les deux formes de carbonates de calcium (CaCO<sub>3</sub>) observées dans l'océan (calcite et aragonite) (Tab. 1.1 et Fig. 1.5). Cette diminution affecte directement les organismes calcifiants (capables de former du CaCO<sub>3</sub>), qui pourront rencontrer plus de difficultés pour construire leur coquille/squelette. Certaines études se sont intéressées à l'impact de l'OA sur ces organismes et ont montré qu'ils n'étaient pas tous impactés de la même façon [Orr et al., 2005, Bednarsek et al., 2019]. Certaines espèces ont la capacité de générer des micro-environnements dans lesquels la calcification est facilitée. Cependant, ce processus est couteux en énergie et pourrait ne pas être une solution viable sur le long terme [Wood et al., 2008]. A l'exclusion de ces organismes, une grande partie des espèces étudiées montrent une réduction des taux de calcification dû à l'acidification du milieu. Les mollusques (ptéropodes), coraux et coccolithophores sont particulièrement touchés [Orr et al., 2005 ; Brierley & Kingsford, 2009 ; Hoffman et al., 2010 ; Cormeau et al., 2012].

La perturbation des organismes calcifiants n'est qu'un exemple des effets de l'OA. D'autres organismes et processus sont également impactés comme la photosynthèse (augmentation des taux de photosynthèse de certaines espèces), la nitrification (diminution des taux de nitrification) ou le développement et la survie des premiers stades biologiques (stade larvaire montrant des déformations, un développement plus lent) par exemple [Beman et al., 2010 ; Findlay & Turley 2021].

# 1.1.4. Augmentation des températures de l'océan et conséquences

L'augmentation de la concentration en GES a entrainé une augmentation globale de la température à la surface de la Terre. Cette augmentation est d'environ 0.2°C tous les 10 ans depuis les 30 dernières années [Hansen et al., 2006], résultant en une augmentation de la température des océans [Abraham et al., 2013 ; Cheng et al., 2022]. Cette augmentation n'est pas uniforme, les pôles sont plus fortement touchés [Brierley & Kingsford, 2009 ; Sallé, 2018]. Les impacts de ce réchauffement sur le fonctionnement de l'océan sont nombreux. Les retombés sociaux-économiques de ces changements font également l'objet d'études (Encadré 1.2). L'impact de ce réchauffement sur certains processus physiques et biologiques est cité à titre d'exemple :

#### L'élévation du niveau des océans

Ce phénomène résulte de trois processus principaux : (i) l'expansion thermique, (ii) la fonte des calottes glaciaires et (ii) la fonte des glaciers continentaux, directement impactés par le réchauffement global. Depuis 1900, on estime que le niveau moyen des océans a augmenté de 1.7 mm.yr<sup>-1</sup>, avec une accélération du processus depuis 1993, résultant en une augmentation de 3.3 mm.yr<sup>-1</sup> [Swapna et al., 2020]. Cette élévation n'est pas uniforme [Chruch et al., 2013a, b] certaines régions montrent des taux plus importants comme le Pacifique tropical ouest où une intensification des vents est associé à des taux trois à quatre fois plus élevés que le taux mondial moyen [Cazenave & Remy, 2011]. Les impacts de l'élévation du niveau de la mer sont nombreux parmi eux l'amplification des inondations, l'accélération de l'érosion des côtes, la modification de la quantité d'eau douce dans les réservoirs continentaux, l'inondation progressive des zones côtières et la perturbation des écosystèmes qui leur sont associés.

#### La modification des caractéristiques des phénomènes météorologiques

Les cyclones tropicaux sont intensifiés, et ont tendance à s'étendre les rendant encore plus destructeurs [Sun et al., 2017].

#### La diminution de la concentration en oxygène océanique

La concentration en oxygène dans l'océan dépend de la solubilité de l' $O_2$  qui est fonction de la température de l'eau de mer. Plus l'eau est froide, plus la dissolution de l' $O_2$  dans l'eau de mer est facilitée. De nos jours, on estime à 2% la diminution du stock d' $O_2$  océanique [Schmidtko et al., 2017]. Elle n'est pas uniforme et peut changer d'un océan à
l'autre. La sensibilité des organismes à une diminution des concentrations en  $O_2$  change d'une espèce à l'autre, on estime cependant qu'une zone présentant des niveaux d'oxygène inférieurs à  $60\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> peut être considérée comme hypoxique car elle devient inhabitable (« *dead zones* ») pour une grande partie des poissons et crustacés [Gray et al., 2002]. Les cycles biogéochimiques peuvent également être affectés. Par exemple, en conditions de faibles concentrations en oxygène, la production de N<sub>2</sub>O lors de la dénitrification et la nitrification augmente [Battaglia et Joos, 2018], participant ainsi au réchauffement [Gruber et al., 2008].

#### La perturbation des écosystèmes

L'augmentation de la température océanique impacte tous les organismes, du phytoplancton aux prédateurs de plus grandes tailles, perturbant ainsi les réseaux trophiques [Serpetti et al., 2017]. Les organismes marins sont fortement dépendants de la température, chaque espèce présente un intervalle de température dans lequel elle peut croitre. Cet intervalle est plus ou moins étendu selon les espèces qui, pour s'adapter peuvent migrer vers des environnements plus adaptés. Il a par exemple été montré que les poissons vivant dans les eaux tempérées ou subtropicales avaient tendance à migrer vers les pôles [Poloczanska et al., 2013]. Pour les espèces polaires, la migration n'est pas une solution. Ces espèces sont menacées par la réduction de leur habitat et l'extinction de certaines d'entre-elles pourrait être observée dans les années à venir [Peck, 2005]. D'autres processus comme la reproduction pourront également être affectés, avec par exemple un décalage dans le temps ou une réduction de la période de reproduction [Myers et al., 2017].

### Encadré 1.2 : Retombées sociaux-économiques du changement global

De manière générale, le changement global devrait impacter toutes les pêcheries. Cet impact pourrait se traduire par des changements de localisation, de distribution et d'abondance des espèces péchées. Certaines régions pourraient être avantagées par ces changements. Les hautes latitudes par exemple pourraient bénéficier de la migration des poissons vers des eaux plus froides et voir une augmentation des prises comprises entre 30 et 70 % en 2055. En revanche, les régions tropicales pourraient être fortement désavantagées et perdre jusqu'à 40 % de leurs prises actuelles en 2055 [Cheung et al., 2010]. En Europe, certaines espèces (moules, huitres et homards) sont déjà impactées (organismes plus petits, construction de coquilles incomplètes ou plus fragiles) [Styf et al., 2013] et une diminution de 21 % des revenus liés à la pêche est attendue d'ici 2050 [Issifu et al., 2021].

Ces dernières années, le cas des récifs coralliens a été particulièrement étudié. Leur importance dans les pêcheries mondiales est estimée à 10 % [Smith, 1978] et peut représenter jusqu'à 25 % dans certaines zones du Pacifique [Cesar, 1996]. Ces écosystèmes offrent de nombreux services aux communautés qu'ils bordent (pêche, tourisme, matériaux et composés biogéochimiques, protection contre l'érosion et les tempêtes) mais ils sont fortement menacés par les conséquences du changement global [Hoegh-Guldberg et al., 2007; Munday et al., 2008]. Pour toutes ces raisons, la contribution des récifs coralliens à l'économie mondiale est estimée à 375 milliards de dollars [Costanza et al., 1997]. L'acidification, le réchauffement et l'élévation des océans sont des exemples de menaces que les récifs coralliens peuvent subir. Le phénomène de blanchiment observé en divers points du globe (Hawaii, La Réunion, Australie, Nouvelle-Zélande) en est l'illustration [Brown, 1997; Baker et al., 2008]. Même si des auteurs ont démontré la capacité de certains coraux à récupérer d'un évènement de blanchiment ou à

s'adapter aux changements de température [Glynn, 1993; Baker et al., 2008], une raréfaction de ces écosystèmes est attendue d'ici 2050 [Hoegh-Guldberg et al., 2007] entrainant ainsi une diminution des profits liés aux activités citées précédemment et une exposition des côtes aux phénomènes météorologiques. Rien que pour l'action de l'acidification, une perte de 500 à 870 milliards de dollars (selon le scénario d'émissions de CO<sub>2</sub> considéré) est attendue pour 2100 [Brander & Rehdanz, 2009].



Figure 1.6 : Schéma récapitulatif des conséquences de l'acidification et du réchauffement des océans. \*GES : gaz à effet de serre (Source : Lucille Barré).

La figure 1.6 récapitule les principales conséquences d'une augmentation de la quantité de GES dans l'atmosphère pour les océans et par extension, pour les populations.

# **1.2.** Fonctionnement des écosystèmes et notion de mixotrophie

Si les principaux impacts du changement global sur l'océan sont de plus en plus étudiés et connus, il reste cependant de nombreuses inconnues. Il est par exemple encore difficile de savoir comment les organismes, et plus généralement les écosystèmes réagiront aux conséquences listées précédemment. Ainsi, la question de l'adaptation des organismes aux modifications induites par le changement global à long terme est particulièrement d'actualité. De plus en plus d'études s'intéressent aux premiers échelons trophiques en abordant cette question. La compréhension de leur dynamique et la prévision de leur évolution dans les années à venir semble d'autant plus importante puisqu'ils soutiennent la totalité du réseau trophique et participent à la pompe biologique. Une caractéristique, largement sous-estimée à ce jour, fait l'objet d'un intérêt particulier en raison de la grande capacité qu'elle confère : la mixotrophie [Mitra et al., 2016]. Dans cette section, nous nous concentrons sur cette notion en la définissant et en précisant les raisons qui motivent son étude.

### 1.2.1. Définition de la mixotrophie

Les protistes marins jouent un rôle crucial dans les cycles biogéochimiques et les réseaux trophiques [Sherr et al., 2007]. Ils sont généralement classés en deux groupes : (i) les protistes photo-autotrophes qui utilisent la photosynthèse (innée, stricte) pour se nourrir, et (ii) les protistes phago-hétérotrophes qui utilisent la phagocytose (stricte). Cependant, ces dernières années, un nombre croissant d'études remet en question cette approche jugée parfois trop simpliste compte tenu de l'observation d'organismes capables d'être à la fois autotrophes et hétérotrophes, simultanément ou en alternance, selon les conditions environnementales [Dolan, 1992 ; Stoecker, 1998]. Ces protistes capables de combiner les modes de nutritions autotrophe et hétérotrophe sont appelés mixotrophes.

La mixotrophie est définie comme la capacité d'un organisme à combiner les modes de nutrition photo-autotrophe et hétérotrophe dans une même cellule [Riemman et al., 1995]. Cette définition étant très générale, elle implique qu'il existe de nombreux types de mixotrophie dans l'océan (combinaison de la nutrition par broutage *(grazing)* et photosynthèse, capacité à se nourrir de composés organiques dissous en plus des composés inorganiques dissous (osmotrophie) par exemple). Dans la suite, nous nous concentrons sur un type précis de mixotrophie qui est définie comme la capacité d'un organisme à se nourrir par phototrophie (photosynthèse) et phagotrophie (broutage), consécutivement ou simultanément (Fig. 1.7).

Les organismes mixotrophes sont généralement divisés en deux groupes majeurs : (i) les mixotrophes constitutifs (CM) et (ii) les mixotrophes non constitutifs (NCM). Les CM sont principalement photo-autotrophes mais peuvent ingérer des proies lorsque les conditions environnementales ne sont pas favorables (e.g., lorsque les éléments nutritifs limitent la croissance). Ce sous-ensemble comprend notamment des nano- et dinoflagellés tels que *Prymnesium parvum* et *Prorocentrum minimum*, respectivement. Les NCM sont principalement phago-hétérotrophes mais peuvent utiliser la photosynthèse pour compléter leur nutrition en carbone [Stoecker, 1998]. Pour réaliser la photosynthèse, les NCM séquestrent temporairement les chloroplastes de leurs proies photosynthétiques. Ce sous-ensemble contient notamment des ciliés et des rhizaires tels que *Laboeae strobila* et *Collozoum spp* respectivement.



Figure 1.7 : Définition de la mixotrophie. Schéma conceptuel adapté de Mitre et al., [2016].

# 1.2.2. Pourquoi étudier la mixotrophie ?

### Les mixotrophes jouent un rôle important dans le cycle du carbone

Grâce à leur adaptabilité aux différents types d'environnements, ces organismes sont fortement impliqués dans le transfert de matière et d'énergie vers les plus hauts niveaux trophiques [Ptacnick et al., 2004]. Leur présence dans les réseaux trophiques permet également aux organismes de plus grande taille de se développer plus efficacement. Ce rôle est notamment illustré par l'étude de Ward & Follows [2016] qui en utilisant une approche par modélisation, ont comparé les flux de carbone obtenus pour deux représentations du réseau trophique dans l'océan mondial : l'une sans mixotrophes et l'autre avec mixotrophes. Ils ont ainsi montré que la quantité de carbone exportée vers les profondeurs pour le modèle de réseau trophique considérant les mixotrophes était 35% plus élevée. Cette différence est expliquée par le développement d'organismes de plus grande taille qui en mourant et coulant participent plus efficacement au transfert de carbone vers les profondeurs.

#### Les mixotrophes impactent le fonctionnement des écosystèmes de façon significative

Leles et al. [2018] montrent que, lorsque les mixotrophes étaient considérés, le transfert d'énergie d'un niveau trophique à l'autre et la production de carbone organique dissous (DOC) étaient plus efficaces et la reminéralisation de l'ammonium plus faible (Fig. 1.8). Ghyoot et al. [2017] ont approfondi ces résultats en quantifiant l'impact associé à chacun des types de mixotrophie (les trois types de mixotrophie les plus connus) : l'osmotrophie (possibilité de se nourrir de matière organique dissoute), la mixotrophie non-constitutive et la mixotrophie constitutive. Ces trois types de mixotrophie ont montré différents impacts sur le fonctionnement de l'écosystème. Tandis que la mixotrophie constitutive ne semble pas avoir d'effet significatif sur le fonctionnement de l'écosystème dans cette étude, l'osmotrophie a été associée à une augmentation de la production primaire, de la sédimentation et de la production bactérienne, et la mixotrophie non-constitutive a entrainé, en plus d'une augmentation de la sédimentation et de la production bactérienne, et la mixotrophie non-constitutive a une augmentation du transfert d'énergie vers les plus hauts niveaux trophiques.



Figure 1.8 : Comparaison des flux de (a) reminéralisation de l'ammonium, (b) production de DOC et (c) de l'efficacité du transfert d'énergie vers les plus hauts niveaux trophiques (ratio entre grazing du mésozooplancton et production primaire brute) pour les représentations de l'écosystème avec et sans mixotrophes. Figure modifiée à partir de Leles et al. [2018].

Les mixotrophes sont présents dans tous les milieux et dans la plupart des groupes fonctionnels

Les organismes mixotrophes ont été observés dans de nombreux types d'environnements et dans presque tous les groupes fonctionnels [Flynn et al., 2012 ; Hartmann et al., 2012 ; Stoecker et al., 2017]. Les études ont montré que les mixotrophes étaient particulièrement efficaces en milieux oligotrophes, car avantagés par leur capacité à changer de mode de nutrition en conditions défavorables à la croissance [Zubkhov & Tarran, 2008 ; Hartmann et al., 2012]. Dans les gyres subtropicaux, milieux oligotrophes recouvrant environ 40 % de la surface terrestre [Polovina et al., 2008], les organismes mixotrophes de petite taille (< 3µm) sont particulièrement importants car ils participent activement à la fixation du CO<sub>2</sub> atmosphérique, et permettent le bon fonctionnement de ces environnements (réduction de l'export de nutriment vers les couches plus profondes, accélération du turnover des nutriments dans la couche de surface) [Hartmann et al. 2012]. Les mixotrophes sont également très présents dans les milieux fortement eutrophisés. Certains auteurs ont montré leur implication dans les évènements de prolifération d'algues toxiques en milieu côtier [Kempton et al., 2002 ; Burkholder et al., 2008]. La mixotrophie y est principalement utilisée lorsque la lumière ou la concentration en nutriments sont limitantes et ne peuvent plus supporter le développement des algues. De telles conditions sont par exemple observées après le pic de l'efflorescence, lorsqu'une grande partie des nutriments est consommée et que les algues se sont fortement développées ne permettant plus le passage de la lumière. En utilisant la mixotrophie, les algues toxiques peuvent prolonger l'épisode d'efflorescence. Plus rarement, certaines espèces qui utilisent préférentiellement de la matière organique dissoute, et non de la matière inorganique dissoute pour croître pourront utiliser la mixotrophie [Burkholder et al., 2008].

#### Les mixotrophes pourraient jouer un rôle important dans les écosystèmes futurs

Les mixotrophes jouent donc un rôle important dans les écosystèmes marins actuels mais certains auteurs ont également souligné le rôle central que ces organismes pourraient avoir dans les écosystèmes futurs. Mitra et al. [2016] ont notamment mis en évidence que, en considérant l'action du changement climatique sur les environnements (stabilité de la colonne d'eau renforcée, changement dans les régimes de nutriments) les mixotrophes pourraient être largement avantagés par rapport aux organismes à régimes stricts.

Pour toutes ces raisons, la mixotrophie apparait comme incontournable lorsqu'on cherche à étudier les écosystèmes, leur fonctionnement et leur évolution future.

# 1.3. La Méditerranée face au changement global

### 1.3.1. Caractéristiques de la mer Méditerranée

Les caractéristiques générales et la circulation des masses d'eau en Méditerranée sont d'abord rappelées dans l'encadré 1.3. Dans la suite de cette partie, nous nous concentrons principalement sur les caractéristiques des variables du système des carbonates et de la mixotrophie en Méditerranée.

### Encadré 1.3 : Généralités sur la Méditerranée

Du latin *mediterraneus* (« qui est au milieu des terres »), la mer Méditerranée est une mer intercontinentale presque entièrement fermée d'une superficie de 2.51 millions de km<sup>2</sup>.

La Méditerranée communique avec l'Atlantique par le détroit de Gibraltar, avec la mer Rouge par le Canal de Suez et la mer Noire par le biais de l'enchainement du détroit des Dardanelles, de la mer de Marmara et du Bosphore. La Méditerranée est séparée en deux bassins reliés par le Canal de Sicile : le bassin occidental et le bassin oriental. Ces deux bassins sont eux même subdivisés en sous bassins [Millot & Taupier-Letage, 2005].

### Caractéristiques des bassins

Les deux principaux bassins ont des caractéristiques assez différentes, notamment concernant la salinité, la température et la production primaire. La Méditerranée est un bassin de concentration : l'évaporation y est plus importante que les apports d'eau, ce qui résulte en une salinité globalement élevée (valeurs comprises entre 37.5 et 39.5). L'évaporation étant plus prononcée dans le bassin oriental, un gradient de salinité qui augmente d'ouest en est, et une différence de niveau entre les deux bassins sont observés [Bethoux, 1979]. La température de surface subit de fortes variations saisonnières et spatiales. Les eaux ont tendance à être plus chaudes dans le bassin oriental. La productivité en Méditerranée est globalement faible à l'exception de certaines zones côtières (golfe du Lion par exemple) recevant des apports de nutriments par les rivières, ou l'atmosphère [Antoine et al., 1995] (Fig. 1.9). Un gradient d'oligotrophie est observé d'ouest en est. Les deux bassins sont globalement oligotrophes [Estrada, 1996 ; Bosc et al., 2004] avec une oligotrophie plus prononcée dans le bassin oriental qui est qualifié par certains auteurs d'ultra-oligotrophe [Krom et al., 2020].



Figure 1.9 : Carte de surface de la production primaire moyenne de la mer Méditerranée. Figure tirée de Coll et al. [2010].

### Circulation des masses d'eau

En Méditerranée, les masses d'eaux suivent une circulation cyclonique complexe du fait de la bathymétrie et des forçages atmosphériques (Fig. 1.10). La circulation des eaux superficielles est caractérisée par la circulation de l'eau de l'Atlantique (*Atlantic water*, AW) qui progresse du détroit de Gibraltar vers l'est. Tout au long de son trajet, ses propriétés sont modifiées (échange avec l'atmosphère, mélange avec d'anciennes AW restées en surface ou d'autres masses d'eaux sous-jacentes).

Les eaux intermédiaires sont majoritairement composées d'une masse d'eau : l'eau Levantine (*Levantine Intermediate Water*, LIW) [Lescaratos et al., 1998, 1999]. L'eau Levantine, chaude et salée, est principalement formée au nord du bassin Levantin, au sudest de Rhodes. Elle se propage ensuite dans la partie nord de la Méditerranée jusqu'au détroit de Gibraltar où elle rejoint l'Atlantique [Millot, 1999]. D'autres masses d'eaux intermédiaires : eau intermédiaire de l'Egée (*Cretan Intermediate Water*, CIW) et eau intermédiaire liguro-provençale (*Winter Intermediate Water* : WIW) [Toucanne et al., 2012] peuvent également être formées mais elles sont plus difficiles à identifier et leur contribution à la quantité d'eau intermédiaire totale est minime [Millot & Taupier-Letage, 2005].

Enfin, les masses d'eau profondes sont formées en Méditerranée en différents sites sous la combinaison du refroidissement hivernal et du vent : l'eau profonde de l'Egée (Aegan Deep Water, AeDW), l'eau profonde de l'Adriatique (Adriatic Deep Water, AdDW), l'eau profonde de Méditerranée occidentale (Western Mediterranean Deep Water, WMDW) et l'eau dense de la Tyrrhénienne (Tyrrhenian Dense Water, TDW) résultant du mélange des eaux de la Méditerranée orientale et de la WMDW. L'AeDw et l'AdDw forment l'eau profonde de Méditerranée orientale (Eastern Mediterranean Deep Water, EMDW). D'autres eaux profondes comme l'eau profonde levantine (Levantine Deep Water, LDW) peuvent également contribuer à la EMDW mais ces eaux sont peu documentées et ne représentent qu'une contribution minime [Millot & Taupier-Letage, 2005].



Figure 1.10 : Circulation simplifiée des masses d'eau en Méditerranée. Les flèches en pointillés représentent une formation d'eau profonde épisodique. Les points de formation d'eaux profondes et intermédiaires sont représentés par les cônes bleus. AW : eau Atlantique, WIW : eau intermédiaire liguro-provençal, EIW : eau intermédiaire de Méditerranée oriental, TDW : eau dense de la Tyrrhénienne, WMDW : eau profonde de Méditerranée occidentale, EMDW : eau profonde de Méditerranée orientale, LDW : eau profonde levantine, LIW : eau intermédiaire levantine, AeDW : eau profonde de l'Égée, CIW : eau intermédiaire de la mer de Crète et AdDW : eau profonde de l'Adriatique. Fond de figure tirée de Taupier-Letage [2020] et nomenclature tirée de Wimart-Rousseau [2021].

### 1.3.1.1. Variables du système des carbonates en Méditerranée

L'AT de la Méditerranée est particulièrement forte par rapport à celles mesurées dans les autres océans (moyenne Atlantique : 2370µmol.kg<sup>-1</sup>) [Schneider et al., 2007]. En moyenne l'AT mesurée en Méditerranée est de 2588µmol.kg<sup>-1</sup> et les valeurs sont

généralement plus fortes dans le bassin oriental que dans le bassin occidental, lié à l'augmentation de salinité (Fig. 1.11).



*Figure 1.11 : Profils verticaux d'AT dans (a) le bassin occidental et (b) le bassin oriental. Figure tirée d'Hassoun et al. [2015].* 

Des bilans d'AT ont permis d'évaluer l'impact des différents facteurs responsables de sa variabilité en Méditerranée [Copin-Montégut, 1993, Schneider et al., 2007]. Les apports des rivières et de la mer Noire représentent les sources d'AT les plus importantes. Les sédiments et les échanges avec l'Atlantique représentent les puits les plus significatifs mais l'importance de leur contribution peut changer en fonction de la publication considérée. Les apports atmosphériques sont jugés négligeables.

Les valeurs de DIC de surface sont généralement comprises entre 2110  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> et 2340  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> [Schneider et al., 2010 ; Alvarez et al., 2014] (Fig 1.12).



*Figure 1.12 : Section de DIC réalisée pendant la campagne Meteor 51/2 (mois d'octobre et novembre 2001). Figure tirée de Schneider et al. [2010].* 

Le pH a tendance à augmenter lorsqu'on se déplace vers l'est, en lien avec l'augmentation des valeurs d'AT. Le pH des eaux du bassin oriental est donc plus élevé ( $8.08 \pm 0.024$  en moyenne) que celui des eaux du bassin occidental ( $8.06 \pm 0.033$  en moyenne) (Fig. 1.13).



Figure 1.13 : Section de pH réalisée pendant la campagne MedSea (2013). Les triangles inversés représentent les points échantillonnés. Figure tirée d'Hassoun et al. [2015].

### 1.3.1.2. Mixotrophie en Méditerranée

En Méditerranée, la mixotrophie a été observée dans les deux bassins, occidental et oriental. En mer Egée, l'importance de la contribution des mixotrophes à l'abondance totale des ciliés a été démontrée (20 % de l'abondance totale dans le sud de l'Egée et 38 % dans le nord correspondait à des ciliés mixotrophes) [Pitta & Giannakourou, 2000]. En mer Ligure, des résultats similaires ont été obtenus par Bernard & Rassoulzadegan [1984] : 51 % du biovolume total des ciliés correspondait aux ciliés mixotrophes qui avaient également tendance à dominer les assemblages de ciliés au printemps et en été. Dans le golfe du Lion, l'importance des ciliés mixotrophes particulièrement dans les eaux dessalées venant du Rhône (biomasse 4 à 5 fois plus élevée) a aussi été démontrée [Christaki et al., 2009] (Fig. 1.14). Enfin, une étude menée par Dolan et al. [1999] a permis de mesurer les concentrations en ciliés à 18 stations s'étalant de la mer Ligure au bassin Levantin entre mai et juin 1996. En considérant un grand nombre de stations situées dans toute la Méditerranée, Dolan et al. [1999] ont pu effectuer une comparaison des concentrations de ciliés mixotrophes entre bassin occidental et oriental, observant ainsi un gradient de concentration en ciliées mixotrophes, augmentant d'ouest en est. Ces études se sont donc principalement concentrées sur la distribution des mixotrophes (des ciliés particulièrement) et leur contribution à la biomasse totale en différentes localisations de la Méditerranée.

Il existe également des études qui se concentrent sur l'impact des organismes mixotrophes sur leur écosystème, en particulier la pression qu'ils exercent par broutage sur leurs proies a été étudiée. En mer Egée, Christaki et al. [1999] ont observé que les nanoflagellés mixotrophes étaient responsables du broutage de 5 % de la production bactérienne (soit 1/8 du broutage total de la production bactérienne) sur la période de l'étude (printemps – été 1997). Dans le bassin occidental, Unrein et al. [2007], ont démontré que les mixotrophes (de type haptophytes, cryptophytes et dinoflagellés) étaient responsables de 50 % du broutage total des flagellés sur l'année.



Figure 1.14 : Profils de (a) salinité, (b) température et distribution verticale (c) des ciliés hétérotrophes et (d) mixotrophes dans les eaux du Rhône et les eaux méditerranéennes (à l'est du golfe du Lion). Figure tirée de Christaki et al. [2009].

### 1.3.2. Impact du changement global en Méditerranée

La complexité de la circulation de ses masses d'eau et la présence de processus propres aux océans comme la création de masses d'eau profondes ont mené certains scientifiques à comparer la mer Méditerranée à un océan miniature [Bethoux et al., 1999]. Elle est donc particulièrement étudiée de nos jours car contrairement à l'océan où on estime qu'il faut environ 1000 ans à une particule d'eau pour compléter la circulation thermohaline (estimation basée sur les mesures de radiocarbone, C14), le temps de résidence d'une particule d'eau en Méditerranée est inférieur à 100 ans [Millot & Taupier-Letage, 2005] ce qui en fait le laboratoire idéal pour étudier l'effet du changement climatique, notamment sur des échelles de temps de l'ordre du siècle.

Le phénomène d'acidification est observé en Méditerranée avec des diminutions de pH comprises entre -0.001 et -0.009 pH unit.yr<sup>-1</sup>, une gamme de variation plus étendue que celle observée dans l'Atlantique (entre -0.001 et -0.0026 pH unit.yr<sup>-1</sup>, Table 1.1) [Hassoun et al., 2022]. Les études qui évaluent l'effet de telles diminutions de pH sur les organismes se concentrent principalement sur des organismes isolés comme les coraux et les coccolithophores, et elles ne sont que rarement effectuées en milieu naturel [Hassoun et al., 2022]. Ces études ont montré que toutes les espèces ne réagissaient pas de la même façon à l'acidification du milieu.

Les premières observations du réchauffement des eaux en Méditerranée ont été effectuées sur les eaux profondes par Bethoux et al. [1990]. Plus récemment, Margirier et al. [2020] se sont intéressés à la LIW et ont montré une tendance à l'augmentation de la

température de cette masses d'eau sur la période 2007 – 2017 de 0.06°C.yr<sup>-1</sup>. Dans les eaux de surface, cette tendance est également observée [Vargas-Yañez et al., 2008; Nykjaer, 2009]. Comme pour le reste des océans du globe, les impacts d'un tel réchauffement sont nombreux. Les *medicanes*, évènements semblables aux cyclones tropicaux à l'échelle de la Méditerranée, pourraient devenir plus puissants, plus destructeurs et plus imprévisibles [Romero & Emanuel, 2017; Gonzalez-Alaman et al., 2019]. Des études montrent une modification progressive des espèces présentes en Méditerranée [Lejeusne et al., 2010; Marba et al., 2015]. Outre la prolifération d'espèces tropicales invasives, l'augmentation continue de la température des eaux est également susceptible d'être à l'origine d'évènements de mortalité massive d'espèces endémiques (posidonies, éponges et coraux) et des stades larvaires de diverses espèces [Lacoue-Labarthe et al., 2016].

L'acidification et le réchauffement des eaux ne sont que deux exemples des impacts du changement climatique en Méditerranée. D'autres impacts comme la diminution de la quantité en nutriments dans la colonne d'eau, l'augmentation du niveau moyen de la mer et une désoxygénation sont également visibles et prévus par les projections climatiques (utilisation d'*Earth Climate Models*) en Méditerranée [Marcos & Tsimplis, 2007 ; Pages et al., 2020 ; Reale et al., 2022].

### 1.3.3. Zones côtières méditerranéennes

La mer Méditerranée, en raison de son enclavement et son isolement des autres océans, est soumise à des échanges continent-océan particulièrement marqués. Les études à l'échelle des zones côtières méditerranéennes donnent des résultats très différents, en fonction de la localisation considérée témoignant ainsi de la complexité et de la variabilité des environnements côtiers. En effet, la complexité des zones côtières est principalement due à la forte variabilité, aussi bien spatiale que temporelle, des forçages auxquels elles sont soumises, mais également à la diversité des écosystèmes qu'elles peuvent abriter [Gattuso et al., 1998]. Leur proximité avec le continent implique que ces environnements sont largement influencés par les apports continentaux, l'anthropisation toujours plus soutenue des littoraux [Small & Nicholls, 2003] et divers processus physiques (e.g. courants induits par le vent, gradients de salinité) leur conférant un caractère fortement dynamique d'un point de vue physique et biogéochimique [Crossland et al., 2005]. Cette complexité est l'une des raisons pour lesquelles la réaction des systèmes côtiers au changement global est plus difficile à anticiper, justifiant ainsi leur étude. En Méditerranée, les zones côtières ont notamment été étudiées pour quantifier l'évolution des variables du système des carbonates et plus particulièrement du pH. L'étude de Kapsenberg et al. [2017] documente les changements observés pour les variables du système des carbonates sur la période 2007 - 2015, pour un site côtier méditerranéen, la baie de Villefranche sur mer (point B, 43°41.90'N, 7°18.57'E). Sur cette période, les auteurs enregistrent une diminution de pH de -0.0017 ± 0.0002 pH unit.yr<sup>-1</sup> associée à une augmentation de DIC et d'AT. Similairement, l'étude d'Hassoun et al. [2019] documente les changements observés dans l'est du bassin Levantin, au large du port de Batroun. Comme Kapsenberg et al. [2017], ils mesurent une diminution du pH (-0.0090 ± 0.0040 pH unit.yr<sup>-1</sup>) associée à une augmentation de DIC et d'AT.

Concernant les flux air-mer de CO<sub>2</sub>, les études réalisées en différents points de la Méditerranée ont pour la plupart montré que les zones étudiées se comportaient comme des puits sur les périodes étudiées. Par exemple, des valeurs de -3.8 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>,

comprises entre -6.2 et -11.8 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> et comprises entre -11.9 et -24.2 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> ont été mesurées en hiver pour la baie de Villefranche [Copin-Montégut & Begovic, 2002], en mer Egée [Krasakopoulou et al., 2009] et dans l'Adriatique Nord [Ingrosso et al., 2016 ; Urbini et al., 2020], respectivement. Ces valeurs sont de l'ordre de celles pouvant être observées dans l'Océan (dans l'Atlantique Nord : -2.2 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, -3.5 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> près des Bermudes [Bates, 2007] ; dans le Pacifique Nord : -6.5 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> au large du Japon et -2.7 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> au large de l'Alaska [Sutton et al., 2017]). Elles sont cependant fortement variables en fonction de la saison et de la proximité avec une source d'eau douce continentale de la zone considérée, illustrant la variabilité et la complexité de ces environnements, soulignant de nouveau l'importance de leur étude.

# 1.4. Intérêt d'une approche par modélisation

La modélisation permet de représenter les environnements à l'aide d'équations mathématiques dont la formulation est basée sur des résultats d'expérimentation ou sur des observations. L'utilisation des modèles couplés physique-biogéochimie permet la représentation des processus physiques et la compréhension du fonctionnement biogéochimique de l'écosystème sous la contrainte des conditions environnementales et hydrodynamiques. Dans la suite, la notion de modélisation est définie et les différents types de modèles couramment utilisés en biogéochimie sont présentés. La justification de l'utilisation d'une telle approche est également détaillée.

### 1.4.1. Types de modèles

Il existe différents types de modèles classés selon la méthode de calcul et le type de résultat obtenu. Lorsqu'on considère la méthode de calcul, le terme déterministe défini des modèles basés sur des lois connues (de la physique, des mathématiques ou quelconque autre discipline). Dans ce type de modèle, il est possible de reproduire à l'identique des sorties obtenues avec un certain jeu de données d'entrée si ce même jeu est réutilisé. La plupart des modèles utilisés en biogéochimie sont déterministes. Les modèles qui ne sont pas déterministes sont dits stochastiques (il peut exister des composites (c.à.d., un modèle à la fois déterministe et stochastique) mais le cas est exclu dans cette explication). Les modèles stochastiques permettent d'obtenir un ensemble de résultats possibles pour la variable considérée. Ils dépendent d'une distribution de probabilité. Par exemple, lorsqu'un pion est placé sur un plateau, il pourra prendre des directions différentes (à droite, à gauche ou tout droit). Chaque direction correspond à une probabilité indépendante de la direction choisie précédemment (si le pion est allé à gauche au tour précédent, il n'a pas moins de chance d'aller à gauche à ce tour). Après plusieurs tours une trajectoire se dessine mais cette trajectoire pourra différer si l'expérience est reproduite. Lorsque l'expérience est reproduite plusieurs fois, un ensemble de résultats possibles est obtenu. Lorsqu'on considère le type de résultat obtenu, les modèles peuvent être dynamiques lorsque les résultats sont variables et permettent de représenter l'évolution d'un système ou statiques lorsque le modèle permet de représenter un état d'équilibre.

### 1.4.2. Modélisation en biogéochimie

En biogéochimie les types de modèles sont nombreux mais partagent tous un objectif commun : représenter les cycles biogéochimiques pertinents pour répondre à une question scientifique donnée. Cette représentation se fait sous la forme d'échanges de matière ou d'énergie entre différents compartiments. En fonction de leur complexité, les bas niveaux trophiques pourront représenter plusieurs cycles modèles de biogéochimiques (carbone, azote, phosphore, silicium...), et utiliser de nombreux compartiments visant à représenter les différents types de plancton appartenant aux premiers échelons trophiques (phytoplancton et zooplancton), et les différentes formes de matières présentes dans l'environnement (inorganique, organique, dissoute, particulaire...). Par exemple, de nombreux modèles biogéochimiques représentent explicitement en plus des cycles classiques du carbone et de l'azote, le cycle du silicium car ils considèrent les diatomées dans leur compartiment phytoplancton [Pondaven et al., 1999 ; Flynn & Martin-Jezequel, 2000 ; Bopp et al., 2005 ; Leblanc et al., 2018]. D'autres modèles considèreront explicitement plutôt le cycle du phosphore [Fraysse et al., 2013], du fer [Aumont et al., 2015], ou encore des carbonates [Bourgeois et al., 2016; Pages et al., 2020 ; Lajaunie-Salla et al., 2021] en fonction de la question scientifique à laquelle ils veulent répondre. De même pour les compartiments, des modèles simples appelés NPZD (nutriments-phytoplancton-zooplancton-détritus) permettent d'obtenir une représentation de l'écosystème en considérant uniquement quatre types de compartiments [Fasham et al., 1990]. Par ordre de complexité, viennent ensuite les modèles size structured (SS) qui, comme leur nom l'indique, considèrent différentes tailles de plancton [Ward et al., 2012], les modèles PFT (plankton functionnal type) [Le Quéré et al., 2005; Yool et al., 2013] et les modèles de type Darwinien qui sont souvent les modèles les plus complexes trouvés dans la littérature [Ramon et al., 2023]. Dans ces derniers modèles, les organismes sont regroupés sur la base de propriétés biogéochimiques ou écologiques et non phylogénétiques. L'utilisation d'un modèle plus complexe n'est pas synonyme de meilleurs résultats. Chaque type de modèle pourra donner des résultats satisfaisants s'il est utilisé pour un type d'étude qui lui est le plus adapté. Par exemple, un modèle NPZD pourra être efficacement utilisé dans les études demandant un couplage avec la physique, tandis qu'un modèle PFT sera bien plus efficace pour l'étude des cycles biogéochimiques [Leles et al., 2016]. On comprend donc l'importance de choisir un modèle adapté à la question scientifique posée.

### 1.4.3. Avantages d'une approche par modélisation

De plus en plus d'études utilisent cette approche car elle présente de nombreux avantages. Dans des zones étendues où les mesures sont peu nombreuses du point de vue spatial ou temporel, elle peut représenter un complément aux mesures pour établir des bilans. Elle peut également permettre d'étudier des processus précis (impact d'un processus hydrodynamique sur la biogéochimie ou l'écosystème par exemple) [Fraysse et al., 2014 ; Ross et al., 2016] de manière très complète (caractéristiques du processus, conditions qui permettent son apparition, impact sur les paramètres physiques et biogéochimiques de la zone, réactions de l'écosystème...) constituant ainsi un outil particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de planifier des campagnes en mer. Dans les systèmes côtiers, où les forçages environnementaux et les processus hydrodynamiques sont nombreux, une approche par modélisation est d'autant plus intéressante car elle permet de déconvoluer les effets des processus hydrodynamiques et des forçages environnementaux et donc de se focaliser sur un processus spécifique et de mettre en évidence son impact propre sur l'environnement. De plus la modélisation peut permettre d'effectuer des études de type pronostique. Dans le contexte d'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> actuel, la modélisation apparait comme l'outil le plus adapté pour obtenir des indications sur l'évolution future des milieux marins en effectuant des études de type pronostique et des projections selon des scénarios climatiques [Steinacher et al., 2010 ; Pages et al., 2020]. Cependant, ces derniers incluant souvent un grand nombre de paramètres à définir requerront un grand nombre d'observations lors de la phase de validation. En effet, plus les observations sont nombreuses, plus il est possible de réduire les incertitudes de ces modèles dans l'actuel et le futur.

# 1.5. Objectifs et organisation de la thèse

Compte tenu des changements déjà observés dans les océans, il semble urgent de poursuivre les études visant à mieux les comprendre et les quantifier. Notamment, dans les systèmes côtiers, où de nombreux facteurs sont à prendre en compte entrainant des réactions diverses aux modifications des forçages environnementaux, il est d'autant plus crucial d'évaluer l'impact de ces changements sur les écosystèmes et les flux de carbone associés. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit. La thèse « Impacts des variabilités environnementales sur la biodiversité fonctionnelle du plancton mixotrophe et le système des carbonates. Conséquences sur les flux de carbone en baie de Marseille. Approche par modélisation couplée physique – biogéochimie », se concentre sur l'étude du système des carbonates et des organismes mixotrophes en baie de Marseille.

### 1.5.1. Objectifs de la thèse

Cette thèse a donc pour objectifs : (i) d'améliorer la compréhension des conditions d'émergence du plancton mixotrophe dans un environnement côtier de la Méditerranée nord-occidentale : la baie de Marseille (ii) d'améliorer la compréhension de la variabilité des variables représentatives du système des carbonates dans cet environnement dynamique sous l'influence de nombreux forçages externes et (iii) d'analyser les éventuelles modifications des flux et bilans de carbone lorsque les organismes mixotrophes sont présents au sein des communautés planctoniques. Ce travail de thèse vise à contribuer aux questions scientifiques suivantes :

- Quelle est la dynamique des variables du système des carbonates en baie de Marseille et comment celle-ci sera-t-elle affectée par les processus hydrodynamiques typiques de la baie ?
- Quelles sont les conditions propices à l'émergence de la mixotrophie ? Autrement dit, les organismes étant capables d'utiliser la mixotrophie pourront-ils être avantagés dans certaines conditions environnementales par rapport aux organismes présentant un régime strict ?
- Comment les mixotrophes vont-ils influencer les flux de carbone ? d'azote ? et de phosphore ?

Les études sur les mixotrophes en Méditerranée sont encore peu nombreuses. Notamment, la couverture spatiale et temporelle des mesures de biomasse et de flux biogéochimiques associés à ces organismes reste réduite puisqu'une grande partie des études se concentrent en mer Egée, sur de courtes périodes. De plus, les études sur l'impact que peuvent avoir les forçages environnementaux (lumière, concentrations en nutriments, température, salinité et pH) sur ces organismes sont encore peu répandues. La considération d'un site côtier, la baie de Marseille, synonyme de complexité pour les raisons citées dans la section 1.3.3, motive l'utilisation d'une approche par modélisation pour mener à bien cette étude. Compte tenu des avantages d'une telle approche et notamment, de la possibilité de déconvoluer les différents processus observés en baie de Marseille, la modélisation apparaît comme l'outil le plus adapté à ce type d'étude et d'environnement. Cependant, il est important de rappeler qu'avant d'être utilisé pour ce type d'étude, les modèle doivent être évaluer. Cette évaluation peut nécessiter un grand nombre d'observations, il est donc indispensable de s'informer sur les mesures effectuées dans la zone d'étude.

### 1.5.2. Organisation de la thèse et du manuscrit

Cette thèse se concentre principalement sur deux notions : la mixotrophie et le système des carbonates. L'étude de ces deux notions a été effectuée à l'aide d'un modèle contenant à la fois une représentation de la mixotrophie et des variables du système des carbonates. La première étape de la thèse a donc été de développer cet outil, en commençant par le développement du modèle biogéochimique : Eco3M\_MIX-CarbOx.

Le point de départ du développement d'Eco3M\_MIX-CarbOx est le modèle Eco3M\_MIXOTROPHs développé par Frédéric Diaz. Ce modèle de base contenait sept compartiments (zooplancton, mixotrophes, phytoplancton, bactéries hétérotrophes, matière inorganique dissoute, matière organique dissoute, matière organique particulaire) dont les variables étaient représentées en carbone et azote. Après avoir modifié et complété la formulation initiale des mixotrophes, une première série de tests a permis d'évaluer la première représentation des mixotrophes par le modèle. Ces premiers résultats étant encourageants, le cycle du phosphore, de l'oxygène et les variables du système des carbonates ont ensuite été ajoutés menant ainsi à une nouvelle version d'Eco3M MIXOTROPHs appelée maintenant Eco3M MIX-CarbOx. Après une série de tests, la représentation des mixotrophes a définitivement été validée, permettant la réalisation d'une simulation de référence et la comparaison de cette simulation aux données disponibles dans la zone d'étude. Après avoir corrigé les problèmes pointés par la comparaison aux données disponibles dans la zone d'étude, la version OD a servi à l'écriture d'une publication (Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France)) en deux parties (Part I: *Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions*, et Part II: Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes) qui nous ont permis d'étudier d'une part les conditions favorisant la dominance des mixotrophes dans la zone d'étude et l'impact de tels organismes sur les flux de carbone, azote et phosphore et sur l'écosystème, et d'autre part, la représentation des variables du système des carbonate par le modèle et les limites du 0D. L'utilisation d'Eco3M\_MIX-CarbOx en 0D sur des évènements typiques de la baie de Marseille (intrusion d'eau provenant du Rhône, de Cortiou, et *upwellings* estivaux) a permis de mettre en évidence l'impact de ces processus sur les mixotrophes, l'écosystème, les flux de carbone et le cycle des carbonates.

En parallèle de l'écriture de ces publications, le couplage d'Eco3M\_MIX-CarbOx au modèle hydrodynamique MARS3D dans sa configuration RHOMA a été effectué. La version couplée demandant un temps de calcul important, une autre version utilisant le modèle biogéochimique Eco3M-CarbOx (Lajaunie-Salla et al., 2021 ; représentation du système des carbonates mais pas des mixotrophes) est également utilisée en 3D. Avoir ces deux versions nous permet d'effectuer des simulations 3D sur de longues périodes (5 années, de début 2017 à fin 2021) avec la version couplée d'Eco3M-CarbOx dont le temps de calcul est plus court, de repérer des évènements d'intérêt sur ces 5 années (intrusion du Rhône, *upwellings* par exemple). Cette étude permettra dans le futur, de faire tourner la version couplée d'Eco3M\_MIX-CarbOx sur ces évènements (10 jours de simulation centrés sur la date du pic de l'évènement) afin de mettre en évidence l'éventuel impact en 3D des mixotrophes sur l'écosystème, les flux de carbone et le cycle des carbonates pendant ces évènements.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre d'introduction nous a permis de décrire le contexte de l'étude, de donner les principales définitions, le sujet et les objectifs de la thèse.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrivons en détail la zone d'étude. Nous présentons notamment les sites de mesure et mesures disponibles, les caractéristiques physico-chimiques et les processus hydrodynamiques diverses y ayant lieu.
- Dans le troisième chapitre nous nous concentrons sur la description des outils de modélisation utilisés. Nous décrivons le modèle couplé en 3D (description du modèle hydrodynamique, du modèle biogéochimique, des hypothèses simplificatrices, des conditions de forçage aux frontières et de la prise en compte des apports des rivières et de l'atmosphère) et nous exposons la stratégie de simulation envisagée. Enfin, les outils et méthodes qui ont été développés pour le traitement des résultats sont présentés.
- Le quatrième chapitre correspond aux résultats obtenus en utilisation 0D d'Eco3M\_MIX-CarbOx. Les deux publications : Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France), Part I: Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions et Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France), Part I: Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions et Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France), Part II: Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes, sont présentées en suivant l'organisation suivante : la publication est d'abord présentée par un résumé en français, suivi par la publication en anglais, et un récapitulatif des conclusions et résultats principaux, en français. Dans le cas de la première publication, des résultats supplémentaires, pour la configuration 0D du modèle sans mixotrophe sont également présentés et analysés.
- Le cinquième chapitre correspond aux résultats de l'utilisation du modèle en 3D. Nous présentons d'abord les résultats du 3D pour cinq années, de début 2017 à fin 2021 et évaluons ces résultats en présentant leur comparaison aux données disponibles (courbes et indicateurs statistiques). Ensuite, nous nous concentrons sur des évènements précis nous permettant d'étudier la dynamique des variables du système des carbonates et de calculer les flux de carbone (production communautaire nette (NCP), échange air-mer de CO<sub>2</sub>).

• Dans le dernier chapitre de conclusions et perspectives nous synthétiserons les principaux résultats en les mettant en perspective des études existantes, puis nous évoquerons les perspectives de ce travail, notamment la mise en place de simulations de projections sur 30 années.

# 2. Description de la zone d'étude

### 2.1. Description de la zone d'étude

Cette partie vise à présenter la zone d'étude en décrivant notamment ses caractéristiques physico-chimiques et les processus hydrodynamiques qui l'affectent. Un inventaire des stations de mesures et mesures disponibles dans la zone est également effectué. Il est à noter qu'une partie des éléments décrits dans cette partie recoupe des éléments présentés dans les parties « Matériels et méthodes » des publications du Chapitre 4.

L'étude a été réalisée en baie de Marseille, une zone côtière dynamique présentant plusieurs intérêts justifiant ce choix, notamment :

- La baie de Marseille fait l'objet d'un suivi environnemental régulier et complet à travers divers systèmes d'observation. Parmi ceux-ci, la présence d'une station de mesure, SOLEMIO, appartenant au réseau de mesure SOMLIT (service d'observation en milieu littoral : <u>https://www.somlit.fr/</u>) à laquelle un suivi des paramètres labellisés SOMLIT : physiques (température, salinité), chimiques (concentration en nutriments, oxygène, variables du système des carbonates) est effectué, ainsi que d'autres mesures non labellisées pour le besoin des recherches scientifiques du laboratoire M.I.O.
- Un suivi des apports de matière par le Rhône et les rivières urbaines, ainsi qu'un suivi des conditions (température de l'air, vent, flux solaire et précipitation) et de la composition atmosphérique de certains composés (CO<sub>2</sub>, matière organique et nutriments) y sont également effectués.
- La baie de Marseille est un environnement complexe et très dynamique. Une grande diversité de processus hydrodynamiques (intrusions d'eau dessalées du Rhône, intrusion de courants côtiers, *upwellings*, présence de structures tourbillonnaires) affecte son fonctionnement biogéochimique.

### 2.1.1. Généralités

La zone d'étude est située en Méditerranée nord occidentale dans la partie est du golfe du Lion (Fig. 2.1). Il s'agit d'un environnement peu profond (profondeur comprise entre 0 et 100m hors canyon de Cassis et de Planier dont les profondeurs respectives sont de 800 et 300m) qui s'étend sur un axe zonal entre l'embouchure du Rhône et le Cap Sicié (de 4°37.12'E à 5°53.24'E) et sur un axe méridien entre 43°4.12'N et 43°29.53'E. La zone d'étude contient plusieurs îles : l'archipel du Frioul au large de Marseille, l'île Maire, l'île Plane, l'île de Jarre et Riou au large des Calanques et l'île verte au large de La Ciotat.

La baie de Marseille se situe au centre de cette zone, à proximité du parc national des Calanques, du parc régional de Camargue, du parc marin de la côte Bleue, et de zones très urbanisées et industrialisées comme le golfe de Fos-sur-Mer, l'étang de Berre, et la ville de Marseille. Compte tenu de sa proximité avec des zones fortement urbanisées, la baie de Marseille est un déversoir des rejets anthropiques, en particulier sous la forme de nutriments (ammonium (NH4<sup>+</sup>) et phosphate (PO4<sup>3-</sup>)), mais aussi des produits chimiques et de la matières organiques provenant de sources terrestres [Millet et al., 2018]. Les apports sont particulièrement importants aux alentours de la calanque de Cortiou où les eaux traitées de la station d'épuration (de plus d'un million d'équivalent-habitant) sont rejetées. En cas de forte précipitation, les rejets par ruissellement direct ou par les rivières urbaines peuvent également être importants.



Figure 2.1 : Carte de la zone d'étude (du Grand Rhône au Cap Sicié). Les stations de mesures sont indiquées par les triangles noirs : station SOLEMIO (SOL : 43°14.30'N, 5°17.30'E), station PLANIER (PLA : 43°11.96'N,5°14.07'E), bouée CARRY (CAR : 43°19.15'N,5°09.64'E), station CINQ AVENUE (CAV : 43°18.40'N,5°23.70'E), station MARIGNANE (MAR : 43°26.24'N, 5°13.48'E) et la calanque de Cortiou (COR : 43°13.22'N, 5°25.40'E). La dernière station, SORA (43°40.43'N, 4°37.16'E) est indiquée par le triangle noir, sur la carte du golfe du Lion. La baie de Marseille est délimitée par les pointillés rouges.

Le fonctionnement biogéochimique de la baie est également affecté par sa proximité avec le delta du Rhône, situé à 35km à l'ouest. Son panache peut être poussé vers l'est quand les conditions de vent le permettent et amener à la baie de l'eau diluée contenant de grandes quantités de nutriments pouvant affecter la productivité de la zone [Gatti et al., 2006 ; Fraysse et al., 2014].

Le transfert de matière peut également se faire par l'atmosphère. La baie est soumise aux flux de dépôts atmosphériques (sec ou humide) pouvant également amener des éléments nutritifs ou de la matière organique [Djaoudi et al., 2017]. En plus de ces apports, la baie est également soumise aux échanges air-mer avec l'atmosphère dont la composition chimique est fortement marquée par les activités anthropiques, comme par exemple, avec de fortes concentrations en  $CO_2$  atmosphériques résultant notamment des transports et activités industrielles.

Enfin de nombreux processus hydrodynamiques singuliers comme des évènements de forts vents [Yohia, 2017], des *upwellings* [Millot, 1990], la présence de structures tourbillonnaires [Schaeffer et al., 2011] ou l'intrusion d'une branche de la circulation générale méditerranéenne (courant Nord) affectent le fonctionnement de la baie [Barrier et al., 2016; Ross et al., 2016], le rendant particulièrement complexe.

### 2.1.2. Stations de mesures et mesures disponibles

Les stations de mesures PLANIER, CARRY, SOLEMIO, CORTIOU, CINQ AVENUES, SORA et MARIGNANE permettent d'obtenir un suivi des variables physiques et biogéochimiques dans la baie de Marseille et son environnement (Fig. 2.1). Les variables mesurées à ces différentes stations sont détaillées dans le tableau 2.1.

Table 2.1 : Résumé des stations et des paramètres qui y sont mesurés.

Station	Paramètres mesurés	Profondeur ou hauteur	Fréquence	Réseau de mesure
PLANIER <u>www.t-mednet.org</u> 43°11.96'N,5°14.0 7'E	Température	Surface	Horaire	T-MEDNET
CARRY https://erddap.osup ytheas.fr 43°19.15'N,5°09.6 4'E	Salinité	Surface	Horaire	ROMARIN
CINQ AVENUES (Atmosphère) https://servicedata. atmosud.org/donne es-stations 43°18.40'N,5°23.7 0'E	pCO2 atmosphérique	+5m	Horaire	ATMOSUD Projet AMC
MARIGNANE (Atmosphère) https://donneespub liques.meteofrance.f <sup>r</sup> 43°26.24'N, 5°13.48'E	-Température de l'air -Précipitations -Vitesse du vent -Ensoleillement	+5m	Horaire	METEO FRANCE
SORA (Rhône) https://www.moose -network.fr/fr/ 43°40.43'N, 4°37.16'E	-Débit -Nutriments -Matière organique	Surface	Horaire	MOOSE
SOLEMIO https://www.somlit. fr 43°14.30'N, 5°17.30'E	-Température -Salinité -Nutriments -Chlorophylle -Système des carbonates	-Surface -Profondeur du DCM -Fond	Bimensuel	SOMLIT (Sauf carbonates)
CORTIOU (Eaux en sortie de STEP) https://www.seram -metropole.fr/ 43°13.22'N, 5°25.40'E	- Nutriments - Matière organique particulaire - pH	Surface	Journalier	MAMP- SERAMM

# 2.1.3. Conditions environnementales

### 2.1.3.1. Climat et météorologie

Le climat de la baie de Marseille est tempéré chaud, de type méditerranéen. Il se caractérise par des températures élevées en été pouvant atteindre des valeurs comprises entre 30 et 40°C. Le mois le plus froid est généralement le mois de décembre avec une température moyenne d'environ 5°C. Sur l'année la température moyenne est d'environ 16 °C (Tab. 2.2).

La baie de Marseille est une région particulièrement venteuse. A la station MARIGNANE une moyenne de 93 jours de vent violent (vent dont la vitesse est supérieure à 57 km.h<sup>-1</sup>) par an a été calculée avec des épisodes pouvant dépasser les 100km.h<sup>-1</sup> (Tab. 2.2). Quand on considère également des vents moins violents, on estime que le vent souffle en moyenne 86 % du temps tous secteurs confondus [Pradal, 2006]. Les régimes de vent prédominants sont le Mistral, venant du nord/nord-ouest et étant d'origine continentale et le vent venant du sud-est et étant d'origine marine [Pradal, 2006].

Les jours de précipitations sont assez peu nombreux en baie de Marseille. En France le cumul moyen de précipitations sur l'année est compris entre 500 et 2000mm (eau de France; https://www.eaufrance.fr). Les cumuls enregistrés à la station MARIGNANE appartiennent donc aux estimations basses (Tab. 2.2). En 2020 par exemple, les cumuls les plus importants sont enregistrés en fin d'année (80.2 mm en septembre et 103.4 mm en novembre).

La ville de Marseille fait partie des villes françaises les plus ensoleillées. Par conséquent, le nombre d'heures d'ensoleillement cumulé sur l'année y est élevé (Tab. 2.2). À partir de janvier, l'ensoleillement augmente, atteint une valeur maximale en juillet et diminue de nouveau pour atteindre une valeur minimale en décembre.

Table 2.2 : Températures de l'air minimales, maximales et moyennes annuelles, valeurs de vent maximales, précipitations cumulées sur l'année et nombre d'heures d'ensoleillement cumulées sur l'année mesurées à la station MARIGNANE (Météo France). Les valeurs annuelles sont données pour les années 2015 à 2021, tirées du site <u>https://www.prevision-meteo.ch/climat/annuel/marseille</u> qui récapitule les mesures Météo France à MARIGNANE.

	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Tmoy (°C)	Vent max (km.h <sup>-1</sup> )	Précipitations cumulées (mm)	Ensoleillement (h)
2015	-3.0	36	16.2	105.6	486.8	3041
2016	-2.4	35.1	16.1	107.4	503.7	2931
2017	-16.4	39.2	16	83.3	302.8	3312
2018	-3.7	37.9	16.6	79.6	820.6	2768
2019	-3.6	39.6	16.7	85.2	644.8	3325
2020	-3.6	37.9	16.3	57.4	452.4	2842
2021	-4.2	37.9	15.8	63.0	538.6	2744

### 2.1.3.2. Caractéristiques hydrologiques de la baie

En baie de Marseille, la température des eaux est comprise entre 13 et 25°C. Les températures les plus faibles sont enregistrées en hiver où un fort mélange vertical (jusqu'au fond en baie de Marseille) homogénéise la colonne d'eau menant à des températures comprises entre 13 et 15°C sur toute la colonne d'eau. En été, les valeurs de température les plus fortes sont enregistrées en surface. La colonne d'eau est

généralement stratifiée (profondeur de la couche de mélange < 20 m qui coïncide généralement avec la thermocline) empêchant les échanges entre eau profonde et eau de surface. Cependant, la période estivale est aussi associée à de fortes variations de température (Fig. 2.2). Ces variations sont le résultat de phénomènes successifs d'*upwelling* (décrit dans la section 2.2.3), remontée d'eau plus froide perturbant la stratification.

Dans la baie, la salinité de surface est généralement supérieure à 38 et assez homogène sur l'année, cependant les masses d'eau provenant du Rhône peuvent l'affecter. Avec un débit moyen de 1700 m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> [Durrieu de Madron et al., 2003], le Rhône peut apporter de grandes quantités d'eau douce à la baie. Ces apports se traduisent par de fortes diminutions de salinité comme observées au mois de mars 2017 (fig. 2.2).



Figure 2.2 : Séries temporelles de (a) la température de surface mesurée à la station PLANIER et à la station SOLEMIO, (b) la salinité de surface mesurée par la bouée CARRY et à la station SOLEMIO pour l'année 2017, année typique utilisée dans les publications de la configuration OD du modèle Eco3M\_MIX-CarbOx.

### 2.1.4. Apports de nutriments et de matière organique

Comme le reste de la Méditerranée, la baie de Marseille est considérée oligotrophe. Elle peut cependant recevoir des quantités importantes de nutriments par le biais du Rhône, des rivières urbaines, de la station d'épuration de Marseille et de l'atmosphère.



Figure 2.3 : Séries temporelle de la concentration en (a) nitrate ( $NO_3$ ), (b) ammonium ( $NH_4$ +), (c) phosphate ( $PO_4^{3-}$ ), (d) carbone organique particulaire (POC), (e) azote organique particulaire (PON)

et (f) phosphore organique particulaire (POP), du Rhône mesurés à la station SORA (données MOOSE) pour l'année 2017.

Le Rhône est la source la plus importante de nutriments pour la baie et plus largement pour la Méditerranée [Margat, 1992]. Il apporte principalement du nitrate et du phosphate mais peut également apporter de l'ammonium et de grandes quantités de matière organique [Sempéré et al., 2000 ; Fraysse et al., 2013, 2014].

Les rivières urbaines (Fig. 2.4) ont un débit beaucoup plus faible (Belvédère-Figuier = 4.2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, Aygalades = 0.2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, Huveaune = 1.07 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> et Bonneveine = 0.2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, en moyenne sur la période 2015 – 2022) et impactent la baie de manière épisodique. Elles sont, comme le Rhône, des sources de nutriments et de matière organique mais les quantités apportées sont très variables et dépendent principalement des précipitations [Fraysse, 2014].



Figure 2.4 : Localisation des embouchures des rivières urbaines.

La station d'épuration de Marseille représente une source importante de nutriments et de matière organique pour la baie (Fig. 2.5) (débit moyen de 2.2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). Les eaux traitées sont rejetées dans la calanque de Cortiou (Fig. 2.1) et peuvent impacter la baie lors d'épisodes de vent sud-est [Millet et al., 2018].

Les apports atmosphériques peuvent également représenter une source de nutriments. Ils sont de deux formes, humides (dépôts faisant intervenir les précipitations) et secs (dépôts qui ne font pas intervenir les précipitations) et ont des origines diverses : industries, activités domestiques, poussières sahariennes... Les auteurs ont démontré l'importance de ces apports au large, en milieu fortement oligotrophe, où ils pourraient être à l'origine d'importants apports de zinc, de plomb et de phosphore dissous [Guerzoni et al., 1999 ; Violaki et al., 2018 ; Guieux et al., 2020] avec une prévalence des apports de type humides. En baie de Marseille, l'effet de ces apports est peu marqué car il est masqué par celui des autres sources de nutriments qui rendent la baie moins oligotrophe (tests de sensibilité présentés en Annexe B).



Figure 2.5 : Séries temporelles de la concentration en (a)  $NO_{3^{\circ}}$ , (b)  $NH_{4^{\circ}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{\circ}}}$ , (d) POC, (e) PON et (f) POP dans les eaux traitées rejetées à CORTIOU (données : MAMP-SERAMM) pour l'année 2017, année type utilisée dans les publications de la configuration 0D.

# 2.1.5. Système des carbonates des eaux de la baie de Marseille

Les eaux de la baie de Marseille sont caractérisées, comme toute la Méditerranée, par des alcalinités totales et des concentrations en carbone inorganique élevées. A titre d'exemple, des valeurs d'AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> pouvant être mesurées dans la baie sont données dans le tableau 2.3. Ces valeurs sont assez variables (gammes de valeurs étendues par rapport à l'océan ouvert), illustrant la complexité du fonctionnement de la baie de Marseille.

Table 2.3 : Minimums, maximums et moyennes des variables du système des carbonates calculées à partir des mesures effectuées à SOLEMIO, pour l'année 2017, année type utilisée dans les publications de la configuration 0D.

Variables	Minimum	Maximum	Moyenne annuelle ± std	Nombre d'observations
AT (µmol.kg <sup>-1</sup> )	2561.8	2786.7	2601.4 ± 46.5	21
DIC (µmol.kg <sup>.1</sup> )	2261.2	2352.6	2298.5 ± 26.4	21
pCO <sub>2</sub> (µatm)	331.4	470.6	388.2 ± 32.9	21
рН	8.02	8.17	8.1 ± 0.03	21

En plus des apports de nutriments et de matière organique, la forte pression anthropique dans la région de la baie de Marseille entraîne un enrichissement des concentrations en CO<sub>2</sub> atmosphérique aux abords de la baie par rapport à l'océan ouvert. La pCO<sub>2</sub> atmosphérique mesurée à CINQ AVENUES traduit ces fortes concentrations (Fig. 2.6). Les valeurs enregistrées sous l'effet des sources locales sont très variables. Une saisonnalité marquée reste visible : les valeurs sont élevées en début d'année, diminuent à partir du mois de mai et atteignent des valeurs minimums entre juillet et septembre, réaugmentent fin septembre pour atteindre de nouveau la gamme de valeurs observée en début d'année. Cette saisonnalité est liée à la conjonction des flux biosphériques et des émissions urbaines [Xueref-Remy et al., 2022]. Ces fortes concentrations de CO<sub>2</sub> atmosphérique peuvent avoir un impact significatif sur les flux air-mer de CO<sub>2</sub> [Wimart-Rousseau et al., 2020].



Figure 2.6 : Série temporelle de la pCO<sub>2</sub> atmosphérique mesurée à la station urbaine CINQ AVENUES à Marseille, pour l'année 2017, année type utilisée dans les publications de la configuration 0D (Source ATMOSUD).

Il existe peu de données concernant les variables du système des carbonates dans les rivières urbaines. Cependant, des valeurs moyennes pour le Rhône sont disponibles (mesures d'AT et de pH) et pour la station d'épuration (mesures de pH). En moyenne le Rhône est caractérisé par les valeurs d'AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> suivantes : 2885 µmol.kg<sup>-1</sup> [Schneider et al., 2007], 2877 µmol.kg<sup>-1</sup> (calculé à partir des valeurs d'AT et de pH), 8.0 [Aucour et al., 1999] et 543 µatm (calculé à partir des valeurs d'AT et de pH). Le pH des eaux traitées qui sont rejetées à CORTIOU est en moyenne de 7.6 (données MAMP-SERAMM).



# 2.2. Processus hydrodynamiques

*Figure 2.7 : Schématisation des processus hydrodynamiques impactant la baie de Marseille (M : Mistral, SE : vent sud-est, R : Intrusion du Rhône, ME : Marseille eddy, CN : Intrusion du courant Nord, UPW : upwelling).* 

La baie est soumise à divers processus hydrodynamiques qui complexifient son fonctionnement biogéochimique. Dans la suite nous décrivons quatre de ces principaux processus : le phénomène d'*upwelling*, d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, d'intrusion du courant Nord et la mise en place du Marseille *eddy*. Les différents processus sont représentés sur la figure 2.7.

### 2.2.1. Upwelling

Le phénomène d'*upwelling* désigne la remontée d'une eau de fond (plus froide) vers la surface (Fig. 2.8a). Dans la zone d'étude, les *upwellings* sont principalement observés aux abords de la côte Bleue et des Calanques de Marseille [Millot, 1990 ; Pairaud et al., 2011 ; Odic et al., 2022]. Sous l'effet du Mistral, les eaux de surface sont poussées vers le large (transport d'Ekman, Fig. 2.8a), près de la côte un déficit d'eau se forme. Ce déficit induit la remontée d'eaux profondes plus froides (Fig. 2.8b). Ces remontées d'eau sont généralement associées à une diminution de la température de surface, un apport de nutriments et de DIC. Ils sont particulièrement visibles en été (Fig. 2.2) quand la température de surface est élevée. Ils peuvent également avoir lieu en hiver mais sont moins facilement détectables, la température de surface étant déjà faible [Odic et al., 2022].



*Figure 2.8 : Schéma conceptuel du phénomène d'upwelling pour l'hémisphère nord. (a, c) Vue de haut et (b, d) vue en coupe. Figure reproduite de Fieux [2010].* 

# 2.2.2. Marseille eddy

Le Marseille *eddy* est une structure tourbillonnaire anticyclonique qui se développe au large de la baie de Marseille dans des conditions de vent spécifiques. Deux scénarios peuvent favoriser l'apparition du Marseille *eddy* [Schaeffer et al., 2011] :

- Un évènement de fort Mistral qui crée une dépression à l'est du golfe du Lion et un jet géostrophique côtier orienté sud-est. Ce jet est dévié par le trait de côte aux alentours de Marseille ce qui permet la génération d'une structure tourbillonnaire anticyclonique visible en surface après relaxation du vent, qui constitue le Marseille *eddy*.
- Un régime de vent sud-est qui contraint le panache du Rhône près de la côte et permet la génération d'une structure anticyclonique par gradient de densité autour du panache. Une cellule d'eau froide et dessalée se détache lors de la relaxation du vent et constitue le Marseille *eddy* visible en surface.

Le Marseille *eddy* joue un rôle important dans la génération des intrusions du Rhône. Il peut également jouer un rôle important dans le transport de masse d'eau provenant du Rhône, hors intrusion, des *upwellings* et du courant Nord [Fraysse, 2014].



# 2.2.3. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône

Figure 2.9 : Schéma conceptuel du phénomène d'intrusion d'eau diluée provenant du panache du Rhône en baie de Marseille. Figure reproduite de Fraysse [2014].

Le phénomène d'intrusion du Rhône désigne la déviation du panache du Rhône vers l'est jusqu'à la baie (Fig. 2.9). Ce phénomène est observé dans des conditions de vent spécifiques. Pour que l'intrusion débute, les vents doivent être faibles, le développement du Marseille *eddy* favorisé, et un changement de direction de vent plus précisément le

passage d'un régime nord-ouest à un régime sud-est doit avoir lieu pour que le panache se déplace vers la baie et que l'on observe une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône. Pour que l'intrusion persiste un vent faible ou un régime sud-est doivent être observés. De forts vents suffisent pour détruire l'intrusion par mélange. D'autres facteurs comme un fort débit du Rhône et une stratification thermique de la colonne d'eau peuvent également entrer en jeu [Fraysse et al., 2014].

Fraysse et al. [2014] ont défini différents types d'intrusion d'eau du Rhône selon les phénomènes ayant mené à sa formation (*big, short* et *small intrusion*, Fig. 2.10) et les ont observés sur la période 2007 – 2011. Ils ont notamment démontré que sur cette période, les intrusions avaient lieu en moyenne 7.6 fois par an avec le plus grand nombre d'intrusions enregistré en juin, juillet et octobre.



*Figure 2.10 : Définition des types d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône observés dans la zone d'étude. Figure reproduite d'après Fraysse et al. (2014).* 

Les intrusions d'eau provenant du Rhône, même diluée, sont associées à des apports importants d'eau douce, de nutriments, matière organique, AT et DIC. Elles peuvent être à l'origine d'une augmentation de la productivité dans la zone [Gatti et al., 2006; Fraysse et al., 2013, 2014].

### 2.2.4. Intrusion du courant Nord

Le courant Nord est une branche de la circulation générale cyclonique méditerranéenne. Selon les saisons, ses caractéristiques varient. En hiver, le courant Nord est plus proche de la côte. Il est plus puissant (2 Sv), plus étroit (30 km), plus profond (450 m) mais aussi plus instable et donc à l'origine de méandres qui peuvent entrer dans le golfe du Lion. En été, il se déplace vers le large. Son flux est plus faible (plus proche d'1 Sv), il est plus étalé (50 km), moins profond (250 m) et généralement plus stable [Petrenko, 2003 ; André et al., 2009 ; Rubio et al., 2009].

Trois conditions de vent peuvent mener à une intrusion du courant Nord sur le plateau du golfe du Lion : (i) la relaxation d'un fort coup de Mistral, (ii) un épisode de Mistral inhomogène, (iii) une période de vent d'est [Petrenko, 2003]. D'autres facteurs comme la localisation du courant Nord par rapport au golfe du Lion (en profondeur et en distance) et la stratification peuvent également entrer en jeu [Petrenko et al., 2005].

L'intrusion du courant Nord sur le plateau modifie significativement la biogéochimie de la zone. Ross et al. [2016] ont démontré que quand une branche du courant Nord entrait sur le plateau, les eaux froides et riches en nutriments précédemment remontées par un phénomène d'*upwelling* au large de la côte Bleue (et des Calanques) étaient remplacées par des eaux plus chaudes et oligotrophes caractéristiques du courant Nord. Cette modification influence directement la productivité de la zone qui diminue. Les concentrations en chlorophylle, proches de 0.5 mg.m<sup>-3</sup> avant l'intrusion diminuent fortement pour atteindre une valeur proche du seuil de détection.

Les intrusions du courant Nord peuvent avoir lieu en trois points du golfe, à l'est [Petrenko et al., 2005], au centre [Estournel et al., 2003] et plus rarement à l'ouest [Petrenko et al., 2008]. Un tel phénomène pourra donc avoir un impact sur la majeure partie du golfe du Lion modifiant à la fois la biogéochimie et la physique de la zone.

# 3. Approche par modélisation

Cette partie vise à présenter les outils de modélisation et d'interprétation des simulations mis en place et utilisés dans cette thèse. Comme pour la partie précédente, il est à noter qu'une partie des éléments décrits dans cette partie recoupe des éléments présentés dans les parties « Matériels et méthodes » des publications du Chapitre 4.

Dans cette partie, les équations d'état et la formulation des processus du modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx sont explicités pour la configuration principale du modèle. Les stratégies de simulation pour les configurations 0D (modèle biogéochimique seulement) et 3D (modèles hydrodynamique et biogéochimiques couplés) sont ensuite présentées. Une attention particulière sera portée sur la méthode de couplage des modèles hydrodynamique et biogéochimique (description des conditions initiales et aux frontières, de la paramétrisation des rivières). Enfin, les méthodes d'évaluation des simulations seront présentées.

## 3.1. Le modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle tridimensionnel MARS3D (Model for Application at Regional Scale, IFREMER) [Blumberg & Mellor, 1987 ; Lazure & Dumas, 2008] dans sa configuration RHOMA (RHOne-Marseille) [Pairaud et al., 2011 ; Fraysse et al., 2013]. MARS3D est un modèle de circulation océanique à surface libre basé sur la résolution d'équations primitives (conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de la chaleur et du sel, complétées par l'équation d'état de l'eau de mer) d'un milieu incompressible et hydrostatique. La résolution de ces équations s'effectue sur une grille de type Arakawa-C sur l'horizontale et la verticale.

La fermeture de la turbulence peut être effectuée selon différentes options afin de pouvoir utiliser les principales formulations connues en océanographie physique. Ces formulations sont fondées sur la notion d'énergie cinétique turbulente à laquelle la viscosité turbulente est reliée et utilisent selon le cas, une ou plusieurs équations. Ici, une fermeture du type K-epsilon (deux équations) [Rodi, 1993] est utilisée sur la verticale. Sur l'horizontale, les coefficients de viscosité et de diffusion turbulente sont déterminés par la formulation de Smagorinsky [1963].

La configuration RHOMA est centrée sur la baie de Marseille et s'étend du Rhône au Cap Sicié (Fig. 2.1). Elle est associée à une résolution horizontale de 400 m, soit 252\*120 mailles au centre desquelles sont calculées les valeurs des différentes variables (élévation de la surface libre, température, salinité, masse volumique et variables biogéochimiques), à l'exception des vitesses des courants, calculées sur les bords des mailles. Sur la verticale, la coordonnée  $\sigma$  est utilisée et permet la division de la colonne d'eau en 30 niveaux  $\sigma$ , fonction de l'élévation de la surface libre et de la bathymétrie. Ce type de coordonnées permet de conserver un nombre de mailles constant sur la verticale quel que soit le point du domaine étudié et d'obtenir, si souhaité, une résolution plus fine près de la surface et/ou du fond [Blumberg & Mellor, 1983]. La configuration RHOMA a déjà permis de mener plusieurs études dans la zone. Dans ces études, une version de la configuration RHOMA pour laquelle la résolution horizontale est plus fine que celle utilisée dans cette thèse (200 m dans les études citées ensuite vs 400 m dans cette thèse) est utilisée [Pairaud et al., 2011]. Par exemple, Millet et al. [2018] l'ont utilisée pour étudier l'impact des rejets de la station d'épuration sur la zone. Plus précisément, en couplant le modèle MARS3D-RHOMA au modèle ICHTHYOP, ils ont pu représenter la trajectoire des particules originaires du point de rejet de la station d'épuration. En utilisant la même stratégie, Thibaut et al. [2016] et Reynes et al. [2021] ont étudié la connectivité des populations de *Cystoseira amantacea*, et *Carpodesmia zosteroides* (respectivement) en suivant les trajectoires des propagules dans la zone. MARS3D-RHOMA a également été utilisé pour étudier la dynamique sédimentaire dans la zone [Verney et al., 2013].



# 3.2. Le modèle biogéochimique

Figure 3.1 : Schéma conceptuel de la configuration de référence d'Eco3M\_MIX-CarbOx. Chaque boîte représente un compartiment (DIM : matière inorganique dissoute, DOM : matière organique dissoute labile, POM : matière organique particulaire détritique). Les variables d'état sont indiquées en noir (COP : copépodes, PICO : picophytoplancton, NMPHYTO : nano+micro-phytoplancton, BAC : bactéries hétérotrophes, DIC : carbone inorganique dissous,  $O_2$  : oxygène dissous, AT : alcalinité totale, pCO<sub>2</sub> : pression partielle  $CO_2$  et  $CaCO_3$  : carbonate de calcium). Les éléments pour lesquels une variable d'état est exprimée avec une stœchiométrie variable sont représentés en bleu (C : carbone, N : azote, P : phosphore et, Chl : chlorophylle). Les flèches représentent les processus reliant deux variables d'état.

Le modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx a été développé sur la plateforme Eco3M (*Ecological Mechanistic and Molecular Modelling*, [Baklouti et al., 2006a, b]) et est codé en Fortran 90/95. La configuration MIX-CarbOx est le résultat de l'association d'un modèle d'écosystème planctonique et d'un module de carbonates, précédemment développé dans le modèle Eco3M-CarbOx [Lajaunie-Salla et al., 2021]. Le modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx est un modèle à stœchiométrie variable permettant de représenter la dynamique des organismes mixotrophes et des variables du système des carbonates. L'association de la représentation, dans un même modèle, des mixotrophes et du cycle des carbonates a été motivée par les résultats obtenus précédemment [Jost et al., 2004 ; Mitra et al., 2014 ; Ward & Follows, 2016], supposant que l'ajout des mixotrophes au modèle permettrait une représentation plus fine des flux de carbone et donc du cycle des carbonates dans l'écosystème planctonique. Eco3M\_MIX-CarbOx comporte 37 variables réparties dans 7 compartiments : zooplancton, phytoplancton, mixotrophes, matière inorganique dissoute (DIM), matière organique dissoute (DOM), matière organique particulaire (POM) et bactéries hétérotrophes (Fig. 3.1). Le modèle inclut 117 paramètres et 646 processus. La liste détaillée des compartiments, variables d'état et paramètres du modèle est disponible en Annexe C. Dans la suite, la modélisation de l'écosystème planctonique et le module de carbonate sont détaillés.

### 3.2.1. Modélisation de l'écosystème planctonique



Figure 3.2 : Répartition des organismes dans la configuration de référence Eco3M\_MIX-CarbOx (COP : copépodes, NMPHYTO : nano+micro-phytoplancton, PICO : picophytoplancton et BAC : bactéries hétérotrophes) en classe de taille et interactions trophiques. Les préférences des prédateurs pour leur

proie sont indiquées en gris (COP : Verity & Paffenhofer, 1996 ; NCM : Epstein, 1992, Price & Turner, 1992, Christaki et al., 2009 ; CM : Christaki et al., 2002, Zubkhov & Tarron, 2008, Millette et al., 2017, Livanou et al., 2019). Les valeurs seuils de taille sont données en μm.

Dans cette partie, les équations permettant de représenter la dynamique de l'écosystème planctonique sont décrites. Chaque compartiment est détaillé. Les valeurs et la description détaillée des paramètres sont disponibles en Annexe D.

### 3.2.1.1. Zooplancton

Le compartiment zooplancton permet de représenter un zooplancton de type copépode (appartenant au mésozooplancton) en carbone (C), azote (N) et phosphore (P). La dynamique des copépodes en C, N et P est décrite par le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial \text{COP}_{C}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{Mix}_{Ci}} \right) + \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{NMPHYTO}_{C}} - \text{Resp}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{E}_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{COP}_{N}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{N}}^{\text{Mix}_{Ni}} \right) + \text{Gra}_{\text{COP}_{N}}^{\text{NMPHYTO}_{N}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{N}}^{\text{NH}_{4}} - \text{E}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{COP}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{Mix}_{Pi}} \right) + \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{NMPHYTO}_{P}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{P}}^{\text{PO4}} - \text{E}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{COP}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{Mix}_{Pi}} \right) + \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{NMPHYTO}_{P}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{P}}^{\text{PO4}} - \text{E}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} \right)$$

$$\text{Mix} \in [\text{NCM}, \text{CM}]$$

(Eq. 3.1)

La dynamique des copépodes est dictée par les processus de broutage sur les mixotrophes (Gra<sup>Mix</sup>) et le nano+micro-phytoplancton (Gra<sup>NMPHYTO</sup>), de respiration (Resp<sup>DIC</sup>), d'excrétion de DOC, ammonium et phosphate (Excr<sup>X</sup>), d'égestion de matière organique particulaire (E<sup>POX</sup>), et de prédation par les plus hauts échelons trophiques (Predation<sup>POX</sup>).

Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, le broutage est formulé selon Fasham et al. [1990]. Les copépodes ingèrent des proies de plus petite taille (NCM, CM et nanophytoplancton ; [Verity & Paffenhofer, 1996]) qui sont chacune associée à une valeur de préférence  $\Phi$  (préférence des copépodes pour la proie, Tab 3.1). Le flux de broutage est dépendant de la préférence, de la concentration en proie, de la concentration en copépodes et indirectement de la lumière, de la concentration en nutriments et de la température qui affectent les concentrations en proie. Les paramètres G<sub>MAX</sub> et K<sub>COP</sub> désignent respectivement le taux de broutage maximum et la constante de demi-saturation du broutage.

$$\operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C}} = \operatorname{G}_{\operatorname{MAX}} * \frac{(\Phi * \operatorname{PREY}_{C}^{2})}{\operatorname{K}_{\operatorname{COP}} * \sum_{i=1}^{3} (\Phi * \operatorname{PREY}_{C_{i}}) + \sum_{i=1}^{3} (\Phi * \operatorname{PREY}_{C_{i}}^{2})} * \operatorname{COP}_{C}$$
(Eq. 3.2)

Une fraction constante du C ingéré par broutage est allouée à la respiration (frac<sub>resp</sub>). Le reste (1-frac<sub>resp</sub>) est libéré dans le milieu sous forme de DOC par excrétion, ou de carbone organique particulaire (POC) par égestion (pelotes fécales). La proportion de C libérée sous forme de DOC vs POC dépend de la qualité de la proie ( $f_{Q,PREY_C}^G$ ).

$$\begin{aligned} \operatorname{Resp}_{COP_{C}}^{DIC} &= \sum_{i=1}^{3} \left( \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} * \left( \operatorname{Gra}_{COP_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{G} \right) \right) \right) \end{aligned} \tag{Eq. 3.3} \\ &= \operatorname{Excr}_{COP_{C}}^{DOC} = \sum_{i=1}^{3} \left( \left( 1 - \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} \right) * \left( 1 - f_{Q, \operatorname{PREY}_{C_{i}}}^{G} \right) * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{G} \right) \right) \right) \end{aligned}$$

Ces trois processus sont dépendants du contenu interne du copépode. Pour déterminer le contenu interne des organismes modélisés, la notion de quota cellulaire est utilisée. Le ratio  $Q_C^X = [Org_X]/[Org_C]$  (biomasse de l'organisme en X (e.g. : N par rapport à la biomasse de l'organisme en C) est comparé à des valeurs min et max ( $Q_{C,min}^X$  et  $Q_{C,max}^X$ , respectivement) trouvées dans la littérature (Annexe D). Les valeurs  $Q_{C,min}^X$  et  $Q_{C,max}^X$  sont constantes et propres à chaque type d'organisme. La comparaison des quotas est effectuée à l'aide de deux fonctions appelées fonction de quota de croissance et d'assimilation, respectivement.

$$f_{Q}^{G} = min\left(\frac{Q_{C}^{N} - Q_{C,min}^{N}}{Q_{C,max}^{N} - Q_{C,min}^{N}}, \frac{Q_{C}^{P} - Q_{C,min}^{P}}{Q_{C,max}^{P} - Q_{C,min}^{P}}\right)$$

$$f_{Q}^{U} = min\left(1, \left(\frac{Q_{C,max}^{X} - Q_{C}^{X}}{Q_{C,max}^{X} - Q_{C,min}^{X}}\right)^{n}\right)$$
(Eq. 3.5)

Par conséquent, lorsque la cellule est chargée en C, la fonction  $f_Q^G$  est proche de 0, les processus de respiration, excrétion de DOC et égestion de POC sont importants.

Similairement, une part du N et du P ingérée par broutage est libérée dans le milieu sous forme de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par excrétion et sous forme d'azote organique particulaire (PON) et phosphore organique particulaire (POP) par égestion.

$$\begin{aligned} \operatorname{Excr}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{Nut}_{X}} &= \sum_{i=1}^{3} \left( \left( 1 - f_{Q,\operatorname{PREY}_{Ci}}^{G} \right) * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \right) \\ \operatorname{E}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{POX}} &= \sum_{i=1}^{3} \left( f_{Q,\operatorname{PREY}_{Xi}}^{G} * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\operatorname{Eq. 3.6}) \end{aligned}$$

Le dernier terme représente la prédation par les échelons supérieurs. Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, les copépodes n'ont pas de prédateur direct, un terme de fermeture est donc utilisé. Pour garantir la conservation de la matière, la biomasse perdue par prédation alimente le compartiment de la POM. La formulation utilisée est quadratique, pour plus de stabilité.

 $Predation_{COP_{X}}^{POX} = k_{mort} * COP_{X}^{2}$ 

(Eq. 3.7)

### 3.2.1.2. Phytoplancton

Le compartiment phytoplancton permet de représenter deux types de phytoplancton en fonction de leur taille : le picophytoplancton (PICO) et le nano+micro-phytoplancton (NMPHYTO). Le picophytoplancton contient principalement des procaryotes autotrophes comme *Prochlorococcus spp.* et *Synechococcocus spp.*, qui sont omniprésents en Méditerranée [Mella-Flores et al., 2011]. Le nano+micro-phytoplancton (NMPHYTO) permet de représenter les organismes phytoplanctoniques compris entre 2 et 200 µm. Il contient principalement des diatomées et des nanoflagellés autotrophes stricts. Les diatomées étant très présentes dans les blooms printaniers méditerranéens [Margalef, 1978 ; Leblanc et al., 2018] et pouvant être observées dans une large gamme de taille, nous les considérons comme représentatives de la variable NMPHYTO. Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, le NMPHYTO est représenté en C, N, P et Chl :

$$\frac{\partial \text{NMPHYTO}_{C}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{C}}^{\text{OP}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{N}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{N}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{N}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{N}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{N}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{N}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}}^{\text{NCM}_{C}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}}^{\text{COP}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}^{\text{COP}}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}^{\text{COP}}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}^{\text{COP}}}$$

La biomasse du NMPHYTO est impactée par les processus de photosynthèse (Photo<sup>DIC</sup>) et de respiration (Resp<sup>DIC</sup>), d'assimilation de nitrate (NO<sub>3</sub>-), NH<sub>4</sub>+ et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Upt<sup>NutX</sup>), d'exsudation de DOM (Exsu<sup>DOX</sup>) et de broutage par les NCM (Gra<sup>NCM</sup>) et copépodes (Gra<sup>COP</sup>). La concentration en chlorophylle du NMPHYTO dépend des processus de synthèse (Syn) et de broutage par les NCM et les copépodes.

La formulation de la photosynthèse est basée sur la publication de Geider et al. [1998]. Elle permet de calculer un flux de photosynthèse dépendant de la lumière (fonction limI), de la température et de la concentration en nutriments ambiante. Un taux de photosynthèse maximal ( $P_{MAX}$ ), dont la valeur est basée sur un taux de photosynthèse de référence associé à l'espèce considérée ( $P_{Ref}$ ), est d'abord calculé. Ce taux est dépendant de la température (fonction  $f^{T}$ ) et de la concentration en nutriments ambiante (fonction  $f_Q^G$ , Eq. 3.5) et est ensuite multiplié par la fonction de limitation par la lumière (limI) et la biomasse du NMPHYTO en C.

 $P^{C}_{MAX} = P^{C}_{Ref} \ast f^{T} \ast f^{G}_{Q}$ 

 $Photo_{NMPHYTO_{C}}^{DIC} = P_{MAX}^{C} * limI * NMPHYTO_{C}$ 

(Eq. 3.9)
Les limitations par la lumière et la température sont calculées selon les formulations suivantes. La fonction de limitation par la température a été modifiée par rapport à la formulation de Geider et al. [1998] et est calculée selon Lacroix et Grégoire, [2002].

$$f^{T} = \frac{2 * (1 - \beta) * \frac{(T - T_{LET})}{(T_{OPT} - T_{LET})}}{\left(\frac{(T - T_{LET})}{(T_{OPT} - T_{LET})}\right)^{2} + 2 * (-\beta) \frac{(T - T_{LET})}{(T_{OPT} - T_{LET}) - 1}}$$
(Eq. 3.10)

où les paramètres  $T_{LET}$ ,  $T_{OPT}$  et  $\beta$  désigne la température létale de l'organisme, la température optimale de croissance de l'organisme et le facteur de forme de la courbe de température respectivement.

$$\lim I = 1 - \exp\left(\frac{-\alpha_{Chl} * Q_C^{Chl} * E_{PAR}}{P_{MAX}^C}\right)$$
(Eq. 3.11)

où les paramètres  $\alpha$ Chl et  $Q_C^{Chl}$  représentent le coefficient d'absorption de la lumière et le ratio Chl:C respectivement.

Le NMPHYTO consomme du NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, du NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et du PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. L'assimilation suit le modèle de Michaelis-Menten ( $\mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{X} = V_{MAX}$ ) et dépend de la température et de la lumière.

$$Upt_{NMPHYTO_{X}}^{Nut_{X}} = \mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{X} * \frac{Nut_{X}}{Nut_{X} + K_{Nut_{X}}} * NMPHYTO_{C}$$
$$\mu_{PPB}^{NR} = P_{Ref}^{C} * f^{T} * limI$$

Le processus de respiration est associé au coût énergétique de l'assimilation de chacun des sels nutritifs et une partie du C synthétisé lors de la photosynthèse (frac<sub>resp</sub>) est consommée :

$$\operatorname{Resp}_{NMPHYTO_{C}}^{DIC} = \sum_{i=1}^{3} \left( \operatorname{cout}_{\operatorname{resp}}^{\operatorname{Nut}_{X_{i}}} * \operatorname{Upt}_{\operatorname{NMPHYTO}_{X}}^{\operatorname{Nut}_{X_{i}}} \right) + \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} * \operatorname{Photo}_{\operatorname{NMPHYTO}_{C}}^{\operatorname{DIC}}$$
(Eq. 3.13)

Le C, N et P excédentaire est exsudé sous forme de DOC, azote organique dissous (DON) et phosphore organique dissous (DOP) selon les formulations suivantes :

$$\begin{aligned} & \operatorname{Exsu}_{\mathsf{NMPHYTO}_{\mathsf{C}}}^{\mathsf{DOC}} = \left(1 - \operatorname{frac}_{\mathsf{resp}}\right) * \left(\mathsf{Photo}_{\mathsf{PHY}_{\mathsf{C}}}^{\mathsf{DIC}} * \left(1 - f_{\mathsf{Q}}^{\mathsf{G}}\right)\right) \\ & \operatorname{Exsu}_{\mathsf{NMPHYTO}_{\mathsf{NMPHYTO}_{\mathsf{N}}}}^{\mathsf{DON}} = \sum_{i=1}^{2} \left(\mathsf{Upt}_{\mathsf{NMPHYTO}_{\mathsf{X}}}^{\mathsf{Nut}_{\mathsf{X}_{i}}} * \left(1 - f_{\mathsf{Q}}^{\mathsf{U}}\right)\right) \end{aligned}$$

Nutx  $\epsilon$  [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]

$$Exsu_{NMPHYTO_{P}}^{DOP} = Upt_{NMPHYTO_{P}}^{PO_{4}^{3-}} * (1 - f_{Q}^{U})$$

(Eq. 3.14)

Les quantités de C, N et P exsudés sont déterminées par le contenu interne de l'organisme (fonctions  $f_Q^G$  et  $f_Q^U$ ). Lorsque l'organisme est chargée en N (P), l'exsudation de DON (DOP) est maximale et l'exsudation de DOC est proche de 0 et vice-versa.

L'évolution de la concentration en chlorophylle du NMPHYTO est le résultat du processus de synthèse auquel est soustrait le broutage des NCM et des copépodes. La synthèse de la chlorophylle est basée sur le calcul du ratio Q<sub>Chl</sub><sup>C</sup> qui dépend du ratio N/C et plus globalement du contenu interne de l'organisme considéré. La formulation de la synthèse de chlorophylle est basée sur celle de Fraysse [2014], modifiée de Smith et Tett [2000] et Faure [2006].

Similairement au NMPHYTO, la dynamique du PICO est dictée par les processus de photosynthèse, de respiration, d'assimilation de NO<sub>3</sub>-, de NH<sub>4</sub>+ et de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et de broutage par ses prédateurs (NCM et CM).

$$\frac{\partial \text{PICO}_{C}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{PICO}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{PICO}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{C}}^{\text{DOC}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{PICO}_{C}}^{\text{Mix}_{C_{i}}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{PICO}_{N}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{N}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{N}}^{\text{NH}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{N}}^{\text{DON}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{N}}^{\text{DON}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{PICO}_{N}}^{\text{Mix}_{N_{i}}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{PICO}_{P}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{P}}^{\text{PO}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{P}}^{\text{DOP}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{PICO}_{P}}^{\text{Mix}_{P_{i}}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}}^{\text{Mix}_{\text{Chl}_{i}}} \right)$$
Mix  $\epsilon$  [NCM, CM]

(Eq. 3.15)

Dans le cas du PICO, un processus d'assimilation de DOM est également considéré [Muñoz-Marin et al., 2020]. L'assimilation de DOM est calculée de la même façon que l'assimilation de nutriments (Eq. 3.12), cependant cette assimilation est considérée comme secondaire. Elle est donc limitée par la concentration en nutriments du milieu (multiplié par  $f_Q^U$ ). Lorsque la concentration en nutriment dans le milieu est forte, le PICO les consommera préférentiellement. L'évolution de la concentration en chlorophylle du PICO est dictée par les même processus que pour le NANO : la synthèse et le broutage de ses prédateurs.

#### 3.2.1.3. Mixotrophes non constitutifs (NCM)

Les NCM (type IIIB, Section 1.2.1) sont des organismes initialement phagotrophes qui peuvent compléter leur nutrition en C en utilisant la photosynthèse. Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, les NCM sont principalement des ciliés qui appartiennent au microplancton. Ils sont représentés en C, N, P et Chl :

$$\frac{\partial \text{NCM}_{\text{C}}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{Phy}_{c_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{CM}_{\text{C}}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{BAC}_{\text{C}}} + \text{Photo}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{COP}_{\text{C}}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{COP}_{\text{C}}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{BAC}_{\text{C}}} + \text{Photo}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DOC}}$$

$$\frac{\partial \text{NCM}_{\text{N}}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{N}}^{\text{Phy}_{N_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{N}}^{\text{CM}_{N}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{N}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Exsu}_{\text{NCM}_{N}}^{\text{DON}} - \text{Excr}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{NH}_{4}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{N}}^{\text{COP}_{N}} - \frac{\partial \text{NCM}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{Phy}_{P_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{CM}_{P}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Exsu}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Excr}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{PO}_{4}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{COP}_{P}} - \frac{\partial \text{NCM}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{P}}^{\text{Phy}_{ehl}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{Chl}}^{\text{CM}_{chl}} - \text{Degrad}_{\text{NCM}_{chl}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{Chl}}^{\text{COP}_{P}} - \text{Phy} \epsilon \left[ \text{NMPHYTO, PICO} \right]$$

La dynamique des NCM est impactée par les processus de broutage sur le phytoplancton (nano+micro- et picophytoplancton,  $Gra^{Phy}$ ), les CM ( $Gra^{CM}$ ) et les bactéries ( $Gra^{BAC}$ ), de photosynthèse (Photo<sup>DIC</sup>), de respiration (Resp<sup>DIC</sup>) d'exsudation de DOM (Exsu<sup>DOX</sup>), d'excrétion de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Excr<sup>NutX</sup>) et de broutage par les copépodes ( $Gra^{COP}$ ). La concentration en chlorophylle du NCM évolue en fonction du broutage sur le phytoplancton et les CM, de la dégradation des chloroplastes (Degrad<sub>NCMChl</sub>) et du broutage des copépodes sur la biomasse du NCM.

Les NCM se nourrissent principalement par ingestion de proies mais peuvent compléter leur nutrition en carbone à l'aide de la photosynthèse [Stoecker, 1998]. Puisqu'ils sont principalement phagotrophes, leur implémentation est similaire à celle des copépodes. Le broutage est formulé de la même façon que pour les copépodes (Eq. 3.2). Le NCM ingère des proies de plus petite taille (CM, nanophytoplancton, picophytoplancton et bactéries hétérotrophes) [Epstein, 1992, Price & Turner, 1992, Christaki et al., 2009] qui sont chacune associée à une valeur de préférence (Tab. 3.1).

Le C ingéré par broutage est ensuite consommé par respiration (même formulation que pour les copépodes, Eq. 3.3) et libéré dans le milieu sous forme de DOC par exsudation. La formulation de l'exsudation de DOC suit le même principe que l'exsudation de DOC du phytoplancton : le C qui n'est pas alloué à la respiration (1-frac<sub>resp</sub>) est relâché dans le milieu s'il est excédentaire (c.à.d., si le contenu en C de l'organisme est déjà élevé). Le NCM utilise deux sources de C mais la formulation de l'exsudation de DOC ne tient pas compte du C apporté par la photosynthèse. La photosynthèse étant une source de C secondaire utilisée uniquement pour compléter la nutrition en C (c.à.d., quand l'organisme manque de C), le C qu'elle apporte est entièrement consommé et ne peut pas être excédentaire.

$$Exsu_{NCM_{C}}^{DOC} = \sum_{i=1}^{4} \left( \left( 1 - frac_{Resp} \right) * Gra_{NCM_{C}}^{PREY_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{G} \right) \right)$$

$$PREY \in [CM, NMPHYTO, PICO, BAC]$$

(Eq. 3.17)

Le N et le P ingérés par broutage sont libérés dans le milieu sous forme de DON, DOP par exsudation ou de  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  par excrétion. Comme pour l'exsudation de DOC, la fraction de N (P) libérée dans le milieu dépend du contenu interne de l'organisme. La part exsudée vs excrétée est déterminée par le paramètre frac<sub>MOD</sub> (exsudation : frac<sub>MOD</sub>, excrétion : 1-frac<sub>MOD</sub>).

$$\begin{aligned} & \operatorname{Exsu}_{\operatorname{NCM}_{X}}^{\operatorname{DOX}} = \sum_{i=1}^{4} \left( \operatorname{frac}_{\operatorname{MOD}} * \operatorname{Gra}_{\operatorname{NCM}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \\ & \operatorname{Excr}_{\operatorname{NCM}_{X}}^{\operatorname{Nut}_{X}} = \sum_{i=1}^{4} \left( (1 - \operatorname{frac}_{\operatorname{MOD}}) * \operatorname{Gra}_{\operatorname{NCM}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \end{aligned}$$

PREY  $\epsilon$  [CM, NMPHYTO, PICO, BAC]

(Eq. 3.18)

En ingérant des proies photosynthétiques (CM, NMPHYTO et PICO), le NCM séquestre des chloroplastes (appartenant aux proies) qui lui permettront d'effectuer la photosynthèse quand le broutage ne subvient pas complètement à ses besoins en carbone [Putt, 1990]. La photosynthèse est donc dépendante à la fois des caractéristiques du NCM, principalement de son contenu interne, et des caractéristiques de la proie photosynthétique ingérée. Comme pour le PICO et NMPHYTO, la formulation de la photosynthèse est basée sur la formulation de Geider et al. [1998] qui permet de calculer un flux de photosynthèse dépendant de la lumière, la température et la concentration en nutriments (Eq. 3.9). Les chloroplastes effectuant la photosynthèse étant ceux de la proie, les caractéristiques utilisées pour calculer la dépendance à la lumière ( $limI_{PREY}$ ) et à la température ( $f_{PREY}^T$ ) sont celles de la proie. Cependant, les chloroplastes se trouvant dans la cellule du NCM, la dépendance à la concentration en nutriments dans le milieu est déterminée par le contenu interne du NCM ( $f_{O,NCM}^G$ ).

$$P_{MAX,NCM_{C}} = P_{REF,PREY_{C}} * f_{PREY}^{T} * f_{Q,NCM}^{G}$$

$$Photo_{NCM_{C},PREY_{C}}^{DIC} = P_{MAX,NCM_{C}} * \lim_{PREY} * [NCM_{C}]$$

(Eq. 3.19)

Le flux de photosynthèse total est ensuite calculé en sommant les flux de photosynthèse obtenus pour chacune des proies, pondéré par la préférence du NCM pour chacune d'entre elles :

$$Photo_{NCM_{C}}^{DIC} = \sum_{i=1}^{3} \left( \Phi * Photo_{NCM_{C}, PREY_{C_{i}}}^{DIC} \right)$$

(Eq. 3.20)

L'ingestion est la séquestration de chloroplastes est représentée en chlorophylle, par un flux de broutage sur la chlorophylle de la proie photosynthétique. Les chloroplastes ne peuvent être séquestrés que temporairement par le NCM, ils sont donc dégradés progressivement (formulation basée sur Leles et al., [2018] ; Eq. 3.21).

$$Degrad_{NCM_{Chl}} = \left( \left( Gra_{NCM_{Chl}}^{PREY_{Chl}} * dt \right) + [NCM_{Chl}] \right) * k_{MORT,Chl}$$

(Eq. 3.21)

#### 3.2.1.4. Mixotrophe constitutif (CM)

Les CM (type IIA, Section 1.2.1) sont définis comme principalement autotrophes mais pouvant ingérer des proies quand la concentration en azote inorganique dissous (DIN) et/ou phosphore inorganique dissous (DIP) est limitante [Stoecker, 1998]. Dans

Eco3M\_MIX-CarbOx, les CM sont principalement des dinoflagellés appartenant au nano et microplancton. Ils sont représentés en C, N, P et Chl :

$$\frac{\partial CM_{C}}{\partial t} = Gra_{CM_{C}}^{PICO_{C}} + Gra_{CM_{C}}^{BAC_{C}} + Photo_{CM_{C}}^{DIC} - Resp_{CM_{C}}^{DIC} - Exsu_{CM_{C}}^{DOC} - Gra_{CM_{C}}^{NCM_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{C}} + \frac{\partial CM_{N}}{\partial t} = Gra_{CM_{N}}^{PICO_{N}} + Gra_{CM_{N}}^{BAC_{N}} + Upt_{CM_{N}}^{NO_{3}} + Upt_{CM_{N}}^{NH_{4}} + Upt_{CM_{N}}^{DON} - Exsu_{CM_{N}}^{DON} - Gra_{CM_{N}}^{NCM_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}} + Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}} + Upt_{CM_{P}}^{PO_{4}} + Upt_{CM_{P}}^{DOP} - Exsu_{CM_{P}}^{DOP} - Gra_{CM_{P}}^{NCM_{P}} - Gra_{CM_{P}}^{COP_{P}} - \frac{\partial CM_{Chl}}{\partial t} = Syn_{CM_{Chl}} - Gra_{CM_{Chl}}^{NCM_{Chl}} - Gra_{CM$$

La dynamique des CM est dictée par les processus de broutage sur le PICO (Gra<sup>PICO</sup>) et les bactéries (Gra<sup>BAC</sup>), de photosynthèse (Photo<sup>DIC</sup>), de respiration (Resp<sup>DIC</sup>), d'*uptake* de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Upt<sup>NutX</sup>) et DOM (Upt<sup>DOX</sup>), d'exsudation de DOM (Exsu<sup>DOX</sup>) et de *grazing* par les NCM et copépodes. La concentration en chlorophylle évolue selon les processus de synthèse (Syn) et de broutage par les NCM et les copépodes. La photosynthèse, la respiration, l'assimilation de nutriments et DOM, l'exsudation de DON et DOP et le processus de synthèse de chlorophylle sont formulés de la même façon que pour le phytoplancton (Eq. 3.9 à 3.14).

Quand la concentration en DIN et/ou DIP limite la croissance, les CM peuvent ingérer des proies (bactéries hétérotrophes et picophytoplancton) [Christaki et al., 2002 ; Zubkhov & Tarron, 2008, Millette et al., 2017 ; Livanou et al., 2019] pour combler leurs besoins en N et/ou P. Comme pour les copépodes et les NCM, le flux de broutage est formulé selon Fasham et al. [1990]. Il dépend de la concentration en proies dans le milieu et de la préférence du prédateur pour ces proies. Dans le cas du CM, le broutage est une source de N et P secondaire, qui n'est utilisée que quand le contenu de l'organisme est pauvre en N et/ou P. Cette condition est représentée par l'utilisation de la fonction  $f_Q^G$  (Eq. 3.5). La concentration en nutriments et la lumière affectent directement le flux de broutage [Stoecker, 1998]. Leur effet est représenté par les fonctions  $f_{l,inhib}$  et  $f_{NUT,inhib}$  dont les formulations sont détaillées ci-après.

$$Gra_{CM_{C}}^{PREY_{C}} = G_{MAX} * \frac{\Phi * PREY_{C}}{K_{CM} * \sum_{i=1}^{2} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}}) + \sum_{i=1}^{2} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}})} * CM_{C} * f_{I,inhib}^{CM} \\ * f_{NUT,inhib}^{CM} * (1 - f_{Q,CM}^{G})$$

$$PREY \in [PICO, BAC]$$

$$f_{I,inhib}^{CM} = 1 - \exp\left(\frac{-\alpha_{C}hl * Q_{C}^{Chl} * E_{PAR}}{P_{REF}^{C}}\right)$$
  
$$f_{NUT,inhib}^{CM} = \min\left(1 - \max\left(\frac{[NO_{3}^{-}]}{K_{NO_{3}^{-}} + [NO_{3}^{-}]}, \frac{[NH_{4}^{+}]}{K_{NH_{4}^{+}} + [NH_{4}^{+}]}\right), \frac{[PO_{4}^{3-}]}{K_{PO_{4}^{3-}} + [PO_{4}^{3-}]}\right)$$
  
(Eq. 3.23)

Dans le cas du CM de type IIA [Stoecker, 1998], le broutage sert uniquement à compléter la nutrition en N et P. Le C qui est aussi ingéré est donc entièrement exsudé sous forme de DOC.

$$Exsu_{CM_{C}}^{DOC} = (1 - frac_{resp}) * (Photo_{CM_{C}}^{DIC} * (1 - f_{Q,CM}^{G})) + \sum_{i=1}^{2} (Gra_{CM_{C}}^{PREY_{C_{i}}})$$

PREY  $\epsilon$  [PICO, BAC]

Table 3.1 : Valeurs de préférence associées à chacun des couples proie/prédateur (NMPHYTO : nano+micro-phytoplancton, PICO : picophytoplancton, BAC : bactéries hétérotrophes) : (1) Verity and Paffenhofer (1996), (2) Price & Turner, 1992, (3) Christaki et al., 2009, (4) Epstein et al., 1992, (5) : Christaki et al., 2002, (6) Zubkhov & Tarron, 2008, (7) Millette et al., 2017, (8) Livanou et al., 2019, (\*) Calibré.

	PROIES						
	NCM CM NMPHYTO PICO BAC Ré						Références
	Zooplancton	0.4	0.25	0.35			1, *
PRED	NCM		0.20	0.15	0.25	0.40	2, 3, 4, *
	СМ				0.35	0.65	5, 6, 7, 8 *

#### 3.2.1.5. Bactéries hétérotrophes

La dynamique de la biomasse bactérienne est modélisée selon Gasol & Kirchman [2018] et Faure [2006]. Elle est le résultat des processus de production bactérienne sur la DOM et la POM (BP<sup>XOC</sup>), d'assimilation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Upt<sup>Nut</sup>), DOM (Upt<sup>DOX</sup>) et POM (Upt<sup>POX</sup>), de respiration (BR<sup>DIC</sup>), de reminéralisation du NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et du PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Rem<sup>Nut</sup>), de mortalité (Mort<sup>DOX</sup>) et du broutage par les mixotrophes (Gra<sup>Mix</sup>).

$$\frac{\partial BAC_{C}}{\partial t} = BP_{BAC_{C}}^{DOC} + BP_{BAC_{C}}^{POC} - BR_{BAC_{C}}^{DIC} - Mort_{BAC_{C}}^{DOC} - \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{BAC_{C}}^{MIX_{C_{i}}} \right)$$

$$\frac{\partial BAC_{N}}{\partial t} = Upt_{BAC_{N}}^{NH_{4}} + Upt_{BAC_{N}}^{DON} + Upt_{BAC_{N}}^{PON} - Remin_{BAC_{N}}^{NH_{4}} - Mort_{BAC_{N}}^{DON} - \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{BAC_{N}}^{MIX_{N_{i}}} \right)$$

$$\frac{\partial BAC_{P}}{\partial t} = Upt_{BAC_{P}}^{PO_{4}} + Upt_{BAC_{P}}^{DOP} + Upt_{BAC_{P}}^{POP} - Remin_{BAC_{P}}^{PO_{4}} - Mort_{BAC_{P}}^{DOP} - \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{BAC_{P}}^{MIX_{P_{i}}} \right)$$

$$Mix \in [NCM, CM]$$

(Eq. 3.25)

Tous les processus bactériens sont dépendants de la température. Cette dépendance est représentée par la fonction  $f^{T}_{Q10}$ :

$$f_{Q_{10}}^{T} = Q_{10}^{\frac{T-20}{10}}$$

(Eq. 3.26)

La production bactérienne sur le DOC et le POC est formulée de la manière suivante :

$$BP_{BAC_{C}}^{XOC} = \mu_{MAX,XOC}^{BAC} * \frac{XOC}{XOC + K_{XOC}} * BAC_{C} * f_{Q_{10}}^{T}$$

 $XOC \in [DOC, POC]$ 

(Eq. 3.27)

où  $\mu^{BAC}_{MAX,XOC}$  est un paramètre représentant le taux d'assimilation maximum sur l'élément considéré.

Une partie de cette production (1-bge, avec bge : paramètre représentant l'efficacité de la croissance bactérienne) est consommée par la respiration. Le processus de respiration tient compte de l'état nutritionnel de l'organisme (fonction  $f_Q^G$ ). Plus l'organisme est limité en C, plus le flux de respiration est faible.

$$BR_{BAC_{C}}^{DIC} = (1 - bge) * \left( \left( BP_{BAC_{C}}^{DOC} + BP_{BAC_{C}}^{POC} \right) * f_{Q}^{G} \right)$$

(Eq. 3.28)

La formulation de l'assimilation de DOM et POM est la même que celle utilisée pour l'assimilation phytoplanctonique (Eq. 3.12). Une fraction de l'assimilation de N et P est reminéralisée en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La reminéralisation tient compte de toutes les sources de N et P (nutriments, DOM et POM). Comme pour la respiration, la reminéralisation tient compte de l'état nutritionnel de l'organisme. Plus l'organisme est limité en N (P), plus le flux de reminéralisation est faible.

$$\operatorname{Remin}_{BAC_{N}}^{NH_{4}} = \sum_{i=1}^{3} \left( \operatorname{Upt}_{BAC_{N}}^{\operatorname{Element}_{N_{i}}} * f_{Q_{10}}^{T} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right)$$

Element<sub>N</sub>  $\epsilon$  [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, DON, PON]

$$\text{Remin}_{BAC_{P}}^{PO_{4}} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Upt}_{BAC_{P}}^{\text{Element}_{P_{i}}} * f_{Q_{10}}^{T} * \left(1 - f_{Q}^{U}\right) \right)$$

Element<sub>P</sub>  $\in$  [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, DOP, POP]

(Eq. 3.29)

Un processus de mortalité naturelle est appliqué à la biomasse bactérienne et alimente le compartiment de la DOM. Ce processus permet de réguler la biomasse bactérienne, en plus des processus de broutage des CM et NCM. La formulation de la mortalité naturelle est linéaire, et basée sur le taux de mortalité  $K_{mort}$ .

$$Mort_{BAC_X}^{DOX} = k_{mort} * BAC_X * f_{Q_{10}}^T$$

X ∈ [C, N, P] (Eq. 3.30)

## 3.2.2. Modélisation des compartiments non-planctoniques

#### 3.2.2.1. Nutriments

La dynamique des nutriments est le résultat des processus d'assimilation (Upt), de reminéralisation bactérienne (pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et le PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Remin), d'excrétion (pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Excr) et de nitrification (pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Nitrif).

$$\frac{\partial \text{NO}_{3}}{\partial t} = \text{Nitrif}_{\text{NO}_{3}}^{\text{NH}_{4}} - \sum_{i=1}^{2} \text{Upt}_{\text{NO}_{3}}^{\text{Phy}_{N_{i}}} - \text{Upt}_{\text{NO}_{3}}^{\text{CM}_{N_{i}}}$$

$$\frac{\partial \text{NH}_{4}}{\partial t} = \text{Excr}_{\text{NH}_{4}}^{\text{COP}_{N}} + \text{Excr}_{\text{NH}_{4}}^{\text{NCM}_{N}} + \text{Remin}_{\text{NH}_{4}}^{\text{BAC}_{N}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{\text{NH}_{4}}^{\text{Phy}_{N_{i}}} \right) - \text{Upt}_{\text{NH}_{4}}^{\text{CM}_{N}} - \text{Upt}_{\text{NH}_{4}}^{\text{BAC}_{N}}$$

$$- \text{Nitrif}_{\text{NH}_{4}}^{\text{NO}_{3}}$$

$$\frac{\partial \text{PO}_{4}}{\partial t} = \text{Excr}_{\text{PO}_{4}}^{\text{COP}_{P}} + \text{Excr}_{\text{PO}_{4}}^{\text{NCM}_{P}} + \text{Remin}_{\text{PO}_{4}}^{\text{BAC}_{P}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{\text{PO}_{4}}^{\text{PHY}_{P_{i}}} \right) - \text{Upt}_{\text{PO}_{4}}^{\text{CM}_{P}} - \text{Upt}_{\text{PO}_{4}}^{\text{BAC}_{P}}$$

$$(\text{Eq. 3.31})$$

Les formulations des processus d'assimilation, de reminéralisation et d'excrétion ont été explicitées dans les sous-parties précédentes.

Une fraction du NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ( $tx_{NITRIF}$ ) est transformée en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par le processus de nitrification. La nitrification est limitée par la température ( $f^{T}_{Q10,NITRIF}$ ) et la concentration en oxygène.

Nitrif<sub>NH<sub>4</sub></sub><sup>NO<sub>3</sub></sup> = tx<sub>NITRIF</sub> \* NH<sub>4</sub> \* 
$$f_{Q_{10},nitrif}^{T} * \frac{O_2}{O_2 + K_{O_2}}$$
  
 $f_{Q_{10},nitrif}^{T} = Q_{10,nitrif}^{\frac{T-10}{10}}$  (Eq. 3.32)

#### 3.2.2.2. Oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous est le résultat des processus de photosynthèse, respiration, aération et nitrification.

$$\frac{\partial O_2}{\partial t} = \left(\frac{O}{C}\right)_{PP} * \sum_{i=1}^{2} \left(Photo_{O_2}^{PHY_i}\right) + \left(\frac{O}{C}\right)_{PP} \cdot \sum_{i=1}^{2} \left(Photo_{O_2}^{Mix_i}\right) - Aera_{O_2} - \sum_{i=1}^{2} \left(Resp_{O_2}^{Phy_i}\right) - \sum_{i=1}^{2} \left(Resp_{O_2}^{MIX_i}\right) - Resp_{O_2}^{COP} - BR_{O_2}^{BAC} - \left(\frac{O}{C}\right)_{NITRIF} \cdot Nitrif_{O_2}$$
(Eq. 3.33)

Les processus de photosynthèse, respiration et nitrification sont décrits dans les sousparties précédentes. Le processus d'aération représente les échanges d'oxygène entre atmosphère et océan. Sa formulation dépend de l'épaisseur de la couche de surface (1 m (profondeur du volume considéré) pour le 0D, 2 cm (épaisseur du niveau  $\sigma$  correspondant à la surface) pour le 3D), du coefficient d'échange (K<sub>ex</sub>) et de la différence entre la concentration en oxygène marine (DO<sub>sea</sub>) et atmosphérique (DO<sub>atm</sub>). Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, la concentration en oxygène atmosphérique correspond à la concentration en oxygène à saturation, calculée en fonction de la température et de la salinité de l'eau de mer.

Aera<sup>0<sub>2</sub></sup> = 
$$\frac{K_{ex}}{H} * (DO_{sea} - DO_{atm})$$

$$K_{ex} = 0.251 * U_{10}^2 * \left(\frac{660}{Sc}\right)^{1/2}$$

(Eq. 3.34)

où U<sub>10</sub> est la vitesse du vent et Sc le nombre de Schmidt.

Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, un flux d'aération positif (DO<sub>sea</sub> > DO<sub>atm</sub>) est associé à un flux d'oxygène dirigé vers l'atmosphère (l'océan est une source) et inversement.

#### 3.2.2.3. Matière organique dissoute et particulaire

Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, seule la DOM semi-labile et la POM détritique sont considérées. La dynamique de la DOM est dictée par les processus d'exsudation (Exsu), d'excrétion (Excr), de mortalité bactérienne (Mort), de production bactérienne (BP) et d'assimilation (Upt).

$$\frac{\partial \text{DOC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DOC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DOC}}^{\text{MIX}_{C_{i}}} \right) + \text{Excr}_{\text{DOC}}^{\text{COP}_{C}} + \text{Mort}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{C}} - \text{BP}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{C}}$$

$$\frac{\partial \text{DON}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DON}}^{\text{PHY}_{N_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DON}}^{\text{MIX}_{N_{i}}} \right) + \text{Mort}_{\text{DON}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{CM}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{PICO}_{N}}$$

$$- \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{BAC}_{N}}$$

$$\frac{\partial \text{DOP}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DOP}}^{\text{PHY}_{P_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exsu}_{\text{DOP}}^{\text{MIX}_{P_{i}}} \right) + \text{Mort}_{\text{DOP}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{CM}_{P}} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{PICO}_{P}} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{BAC}_{P}}$$

$$(\text{Eq. 3.35})$$

La dynamique de la POM est dictée par les processus d'égestion (E), de prédation des copépodes par les échelons trophiques supérieurs et d'assimilation (Upt) et de production bactérienne (BP).

$$\frac{\partial POC}{\partial t} = E_{POC}^{COP_{C}} + Predation_{POX}^{COP_{X}} - BP_{POC}^{BAC_{C}}$$
$$\frac{\partial PON}{\partial t} = E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}}$$
$$\frac{\partial POP}{\partial t} = E_{POP}^{COP_{P}} + Predation_{POP}^{COP_{P}} - Upt_{POP}^{BAC_{P}}$$

(Eq. 3.36)

Tous les processus ont été détaillés dans les sous-parties précédentes.

### 3.2.3. Le module de carbonates

La version initiale du module de carbonates implémentée dans Eco3M\_MIX-CarbOx a été développée par Lajaunie-Salla et al. [2021] et associée au modèle Eco3M-CarbOx. Il permet de représenter la dynamique de l'écosystème planctonique et des carbonates en baie de Marseille. Le modèle comporte 26 variables (22 pronostiques et 4 diagnostiques) réparties dans cinq compartiments : phytoplancton, bactéries hétérotrophes, matière organique particulaire (POM) et dissoute (DOM) et matière inorganique dissoute (DIM). Le développement de MIX-CarbOx a permis d'obtenir une première représentation des variables du système des carbonates (AT, DIC, pH et  $pCO_2$ ) en baie de Marseille.

Les variables AT, DIC, pH et  $pCO_2$  ont été ajoutées au modèle d'écosystème planctonique décrit précédemment. Pour résoudre le système des carbonates, il suffit de connaitre la valeur de deux des quatre variables représentatives du système. Par conséquent, seules les dynamiques des variables pronostiques AT et DIC sont représentées par des équations d'état. Les dynamiques des variables diagnostiques pH et  $pCO_2$  sont ensuite calculées à partir d'AT et DIC. La variable CaCO<sub>3</sub>, représentant la concentration en carbonate de calcium a également été ajoutée au modèle d'écosystème planctonique. Comme pour AT et DIC, c'est une variable pronostique et sa dynamique est calculée à partir d'une équation d'état.

#### 3.2.3.1. Représentation de la dynamique d'AT

Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, la dynamique d'AT est représentée à l'aide d'une équation d'état. Comme pour les variables du modèle d'écosystème planctonique, cette formulation considère les variations d'AT induites par les processus physiques et biologiques impactant localement la valeur d'AT. La dynamique d'AT est affectée par les processus de dissolution (Diss<sup>CaCO3</sup>), précipitation (Prec<sup>CaCO3</sup>), assimilation (Upt<sup>X</sup>), reminéralisation (Remin<sup>BAC</sup>) et nitrification (Nitrif) [Wolf-Gladrow et al., 2007].

$$\frac{\partial AT}{\partial t} = 2 * \text{Diss}_{AT}^{\text{CaCO}_3} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{NO_3}^{\text{Phy}_{N_i}} \right) + \text{Upt}_{NO_3}^{\text{CM}_N} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{PO_4}^{\text{Phy}_{PO_4}} \right) + \text{Upt}_{PO_4}^{\text{CM}_P} + \text{Remin}_{NH_4}^{\text{BAC}_N} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{NH_4}^{\text{Phy}_{N_i}} \right) - \text{Upt}_{NH_4}^{\text{CM}_N} - \text{Remin}_{PO_4}^{\text{BAC}_P} - 2 * \text{Prec}_{AT}^{\text{CaCO}_3} - 2 * \text{Nitrif}_{TA}$$

Phy  $\epsilon$  [NMPHYTO, PICO]

(Eq. 3.37)

Les processus d'assimilation, de reminéralisation et de nitrification ont été décrits dans la Section 3.2.1. Les processus de dissolution et précipitation du CaCO<sub>3</sub> sont détaillés dans la sous-partie suivante.

#### 3.2.3.2. Représentation de la dynamique de DIC et CaCO<sub>3</sub>

La dynamique du DIC est représentée à l'aide d'une équation d'état. Elle est le résultat des processus de respiration, photosynthèse, dissolution, précipitation du CaCO<sub>3</sub> et d'aération.

$$\frac{\partial \text{DIC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{MIX}_{C_{i}}} \right) + \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{COP}_{C}} + \text{BR}_{\text{DIC}}^{\text{BAC}_{C}} + \text{Diss}_{\text{DIC}}^{\text{CaCO}_{3}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Photo}_{\text{DIC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Photo}_{\text{DIC}}^{\text{MIX}_{C_{i}}} \right) - \text{Prec}_{\text{DIC}}^{\text{CaCO}_{3}} - \text{Aera}_{\text{DIC}}$$
(Eq. 3.38)

Les processus de respiration et de photosynthèse ont été décrit dans la Section 3.2.1. Les processus de dissolution et précipitation sont basés sur le calcul d' $\Omega$ , état de saturation du CaCO<sub>3</sub> (Encadré 1.1, p.32). Lorsque  $\Omega$  est inférieur à 1, le produit des concentrations en

Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mesurées est plus faible que le produit des concentrations à saturation, la dissolution est privilégiée. En revanche, lorsque Ω est supérieur à 1, le produit des concentrations en Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mesurées est supérieur au produit des concentrations à saturation, il y a précipitation. Si  $\Omega = 1$ , le système est à l'équilibre (Encadré 1.1, p.32). En utilisant ce principe, deux fonctions, f<sub>Precip</sub> et f<sub>Diss</sub> sont définies. Lorsqu'il y a dissolution (f<sub>Diss</sub> ≠ 0), la précipitation est obligatoirement égale à 0 (f<sub>Precip</sub> = 0) et inversement.

$$\begin{split} \Omega < 1 : f_{\text{Diss}} &= K_{\text{Diss}} * (1 - \Omega) ; f_{\text{Precip}} = 0 \\ \Omega > 1 : f_{\text{Diss}} &= 0 ; f_{\text{Precip}} = K_{\text{Precip}} * \frac{\Omega - 1}{K_{\text{CaCO3}} + (\Omega - 1)} \\ \Omega = 1 : f_{\text{Diss}} = 0 ; f_{\text{Precip}} = 0 \end{split}$$
(Eq. 3.39)

où K<sub>Diss</sub>, K<sub>Precip</sub> et K<sub>CaCO3</sub> représentent respectivement le taux de dissolution, la fraction de carbone inorganique particulaire en carbone organique particulaire et la constante de demi-saturation du carbonate de calcium. La formulation du flux de dissolution est uniquement basée sur la fonction f<sub>Diss</sub>, en revanche, pour la précipitation, le résultat de la fonction f<sub>Precip</sub> est ensuite multiplié par la différence entre photosynthèse et respiration des organismes photosynthétiques.

$$\operatorname{Precip}_{CaCO_{3}}^{DIC} = \sum_{i=1}^{2} \left( \operatorname{Photo}_{\operatorname{PHY}_{C_{i}}}^{DIC} - \operatorname{Resp}_{\operatorname{PHY}_{C_{i}}}^{DIC} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \operatorname{Photo}_{\operatorname{Mix}_{C_{i}}}^{DIC} - \operatorname{Resp}_{\operatorname{Mix}_{C_{i}}}^{DIC} \right) * f_{\operatorname{Precip}}$$
$$\operatorname{PHY} \epsilon \left[ \operatorname{NMPHYTO}, \operatorname{PICO} \right], \operatorname{Mix} \epsilon \left[ \operatorname{NCM}, \operatorname{CM} \right]$$
$$(Eq. 3.40)$$

La formulation du processus d'aération est semblable à celle utilisée pour l'oxygène. Ce processus représente les échanges de CO<sub>2</sub> entre atmosphère et océan. Sa formulation dépend de l'épaisseur de la couche de surface (1m en 0D, 2 cm en 3D), du coefficient d'échange (K<sub>ex</sub>), de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau ( $\alpha$ ) et de la différence entre la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer et la pression partielle de CO<sub>2</sub> atmosphérique.

Aera<sub>DIC</sub> = 
$$\frac{K_{ex}}{H} * \alpha * (pCO_{2,sw} - pCO_{2,atm})$$
 (Eq. 3.41)

où K<sub>ex</sub> est calculé de la même façon que pour l'oxygène. Comme pour l'oxygène, des valeurs d'aération négatives représentent un puits (l'océan absorbe du CO<sub>2</sub> atmosphérique) et des valeurs positives d'aération représentent une source (l'océan relâche du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère).

La dynamique de la concentration en CaCO<sub>3</sub> est également représentée à l'aide d'une équation d'état. Elle est le résultat de la différence des termes de précipitation et dissolution décrits précédemment (Eq. 3.39 et 3.40).

#### 3.2.3.3. Calcul du pH et de la pCO<sub>2</sub>

...

Quand les valeurs pronostiques d'AT et DIC ont été calculées, le calcul des variables diagnostiques du pH et de la pCO<sub>2</sub> marine peut commencer. Le pH est calculé en premier, sur l'échelle totale. Son calcul est basé sur le principe de « *buffering value* » (abrégée B

ensuite) [Middelburg, 2019] définie comme étant la variation de pH induite par un ajout d'acide ou de base à la solution considérée [Van Slycke, 1922]. Dans le cas de l'eau de mer, le calcul de B peut être relié à AT :

$$B = \frac{\partial AT}{\partial p H_T} \Leftrightarrow \Delta p H = \frac{\partial AT}{\sum_{i=1}^n (B_i)}$$

(Eq. 3.42)

Dans Eco3M\_MIX-CarbOx, le calcul de  $\Delta$ pH (différence de pH entre deux itérations du modèle) est réalisé à l'aide d'une méthode itérative : tant que la valeur de  $\Delta$ pH est supérieure à une valeur seuil préalablement définie, une nouvelle itération est effectuée. Lorsque la valeur de  $\Delta$ pH est inférieure ou égale à la valeur seuil considérée, il y a convergence, les itérations s'arrêtent et la valeur obtenue est ajoutée à l'ancienne valeur de pH donnant ainsi la nouvelle valeur de pH. Pour diminuer le temps de calcul, une vérification est effectuée sur la valeur de  $\Delta$ pH, lorsqu'elle est supérieure à 1, elle est directement divisée par 2. Pour la première itération, une valeur initiale de 8 est appliquée. La différence d'AT est calculée de manière simplifiée en considérant les carbonates, borates et l'eau. La somme des B est calculée selon la formulation de Middelburg [2019].

Le calcul de la pCO<sub>2</sub> est effectué dans un second temps. Ce calcul est basé sur la valeur de DIC, la concentration en H<sup>+</sup> et les constantes K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> (respectivement solubilité du CO<sub>2</sub>, constante de dissociation du HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et constante de dissociation du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dépendantes de la salinité, de la température et de la pression. La méthode de calcul du pH et de la pCO<sub>2</sub> sont détaillée en Annexe A (formulation des constantes, implémentation dans le modèle...).

### 3.2.4. Configuration sans mixotrophes

En plus de la configuration de référence d'Eco3M\_MIX-CarbOx présentée précédemment, une autre configuration sans mixotrophes est également implémentée afin d'effectuer des tests sur la sensibilité à la mixotrophie. Dans cette configuration, les mixotrophes sont retirés et remplacés par des organismes aux régimes strictes autotrophes et hétérotrophes (configuration R dans la suite). Elle n'est utilisée qu'en 0D et permet, en la comparant à la configuration avec mixotrophes de quantifier l'impact des mixotrophes sur l'écosystème. Cette configuration est présentée en détail en annexe E.

# 3.3. Utilisation 0D d'Eco3M\_MIX-CarbOx

Le modèle Eco3M\_MIX-CarbOx a été utilisé dans un premier temps en 0D pour implémenter le trait fonctionnel de la mixotrophie (implémentation, ajustement des paramètres, évaluation de la représentation du trait) et conduire aux résultats du Chapitre 4. Dans cette section, les avantages du 0D, l'implémentation des forçages environnementaux et les améliorations de la représentation des nutriments et d'AT en 0D sont décrits.

## 3.3.1. Principe de l'utilisation 0D

L'utilisation du modèle biogéochimique en configuration 0D permet d'obtenir des résultats en un temps de simulation court (45 min environ pour modéliser trois années dans notre cas). Elle permet donc la réalisation de tests en un temps court comparé à l'utilisation en 3D. Utiliser Eco3M\_MIX-CarbOx en 0D nous a notamment permis d'orienter les tests qui devaient être menés en 3D et donc de travailler plus efficacement.

Lorsqu'Eco3M\_MIX-CarbOx est utilisé en 0D, on considère une boite homogène de volume 1m<sup>3</sup>, fermée, située à la surface, en un point de la baie de Marseille (SOLEMIO). Dans cette boite, les variables ne varient qu'en fonction du temps, la physique n'est pas considérée (pas de variations sur l'axe x ou y) (Fig. 3.3). En d'autres termes, seules les contributions autochtones sont considérées, les apports allochtones ne sont pas pris en compte. Les seuls échanges possibles avec l'extérieur de la boite sont les échanges de CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère.

Par exemple, lorsqu'une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône a lieu, elle n'est représentée dans le 0D qu'en salinité. Les nutriments, la matière organique, l'AT et le DIC qu'elle peut apporter ne sont initialement pas pris en compte, sauf modification du code et ajout de forçages.



*Figure 3.3 : Représentation conceptuelle du principe de modèle OD. Rhône : intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, S : salinité et T : température (Source : Lucille Barré).* 



### 3.3.2. Forçages environnementaux

Figure 3.4 : Série temporelle de (a) la vitesse du vent et (b) l'irradiance extraite du modèle WRF à SOLEMIO pour 2017.

Lorsqu'Eco3M\_MIX-CarbOx est utilisé en 0D, il est nécessaire de préciser les valeurs des forçages environnementaux suivants : température, salinité, irradiance, vitesse du vent et pCO<sub>2</sub> atmosphérique. Ces forçages peuvent être fixés constants, représentés à l'aide d'une fonction ou à l'aide d'un fichier de valeurs qui est lu par le modèle. Dans le cas d'Eco3M\_MIX-CarbOx, la troisième option est utilisée pour tous les forçages.

Le modèle vise à représenter l'année 2017. Pour la température, la salinité et la pCO<sub>2</sub>, des mesures effectuées à PLANIER, CARRY et CINQ AVENUES pour cette année sont utilisées (Fig. 2.2 et 2.6). L'irradiance et la vitesse du vent sont extraites du modèle météorologique WRF (*Weather Research and Forecasting*) [Yohia, 2017] pour la station SOLEMIO pour l'année 2017 (Fig. 3.4).

## 3.3.3. Forçage des variables d'état

Pour plus de réalisme, il est également possible de forcer la dynamique des variables d'état. Cette méthode a notamment été développée pour les nutriments et l'AT.

Dans le cas des nutriments, il est possible de simuler un apport de nutriments allochtones en utilisant les mesures effectuées à SOLEMIO (on représentera donc tous les apports de nutriments liés aux processus impactant la baie). Pour ce faire, ces données sont interpolées et réécrites dans un fichier qui est lu par le modèle. Dans ce cas précis, la représentation des nutriments est forcée, les valeurs sont lues dans le fichier et elles ne sont pas modifiées par les processus biogéochimiques inclus dans le modèle (Fig. 3.5). Cette représentation des nutriments pourra notamment être utilisée pour représenter des conditions typiques de la baie de Marseille dans les simulations.



Figure 3.5 : Séries temporelles des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$  et (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$  mesurées à SOLEMIO en surface et interpolées.

Similairement, il est possible de représenter l'AT en se basant sur les apports allochtones (principalement des apports du Rhône). L'élaboration de cette représentation a initialement été motivée par les résultats obtenus par Lajaunie-Salla et al. [2021] qui n'avait pas permis d'obtenir une représentation satisfaisante d'AT à SOLEMIO en 0D car les variations d'AT qui y étaient mesurées n'étaient pas représentées par le modèle en utilisant la formulation présentée en section 3.2.3.1 (Eq.3.37).



Figure 3.6 : (a) Relation AT-S pour l'environnement marin (S > 37.8), déterminée à l'aide des données d'AT et de salinité de surface à SOLEMIO, (b) relation AT-S pour les eaux dessalées (S  $\leq$  37.8) et relation AT-S pour l'environnement marin (S > 37.8), (c) données de salinité utilisées par le modèle en 0D (traits pleins) et valeur seuil S = 37.8 (pointillés), (d) AT calculée à partir des relations pour le milieu marin et les eaux dessalées (Eq. 3.43 et 44).

Dans cette nouvelle méthode de calcul, appelée formulation allochtone dans la suite, le calcul de la valeur d'AT est basé sur la salinité. Deux relations AT-S correspondant

à deux types d'environnement (marin et eaux dessalées venant du Rhône) sont déterminées (Fig. 3.6). Pour définir les deux types d'environnement, la valeur seuil de salinité de 37.8 permettant d'identifier les évènements de faible salinité (diminution de salinité rattachée aux eaux diluées provenant du Rhône) en baie de Marseille, est utilisée [Fraysse et al., 2014]. Par conséquent, la distinction des eaux a été faite de la manière suivante : toutes les eaux dont la salinité est inférieure ou égale à 37.8 appartiennent au type d'environnement eaux dessalées et les eaux dont la salinité est supérieure à 37.8 appartiennent au type d'environnement marin.

La première relation permet de représenter la variation d'AT pour l'environnement marin (salinité supérieure à 37.8). La relation AT-S est déterminée à l'aide des mesures d'AT et de salinité de surface ayant été effectuées à SOLEMIO [Wimart-Rousseau et al., 2020]. Parmi ces mesures, les valeurs d'AT associées à des salinités inférieures ou égales à 37.8 ne sont pas prises en compte.

AT = 110.3 \* S - 1633.7

où AT est calculé en μmol.kg<sup>-1</sup>.

La deuxième relation permet de représenter la variation d'AT associée aux eaux dessalées du Rhône (salinité inférieure ou égale à 37.8). Contrairement au milieu marin, une relation AT-S fiable ne peut être déterminée à l'aide des mesures d'AT et de salinité à SOLEMIO car trop peu de mesures d'AT sont associées à une valeur de salinité inférieure ou égale à 37.8. Pour déterminer une relation AT-S permettant de représenter la dilution résultant des eaux du Rhône, deux couples AT-S représentant les eaux du Rhône à l'embouchure (AT = 2885 µmol.kg<sup>-1</sup>; S = 0, [Schneider et al., 2007]) et les eaux à SOLEMIO lors d'un épisode de faible salinité significatif (AT = 2600.6 µmol.kg<sup>-1</sup> et S = 36.8) sont utilisés. Le couple AT-S représentant le Rhône est tiré de la publication de Schneider et al. [2007] et le couple représentant SOLEMIO correspond à une mesure effectuée à SOLEMIO le 15 mars 2017 [Wimart-Rousseau et al., 2020].

$$AT = -7.7 * S + 2885$$

(Eq. 3.44)

(Eq. 3.43)

où AT est calculé en μmol.kg<sup>-1</sup>.

Comme pour les nutriments, lorsque la formulation allochtone est utilisée pour représenter l'AT, les valeurs d'AT sont lues dans un fichier par le modèle et ne sont plus modifiées par les processus biogéochimiques. L'efficacité de cette représentation en 0D sera discutée dans le chapitre 4.

## 3.3.4. Stratégie de simulation 0D

Dans cette section, la stratégie de simulation adoptée pour comparer les différentes configurations 0D d'Eco3M\_MIX-CarbOx (configuration avec et sans mixotrophes (R)) est détaillée. Compte tenu de l'importance que peut prendre la mixotrophie dans des environnements pauvres en nutriments [Polovina et al., 2008 ; Zubkhov & Tarran, 2008 ; Hartmann et al., 2012], les deux configurations sont comparées en conditions typiques de la baie de Marseille (simulation de référence) et en conditions pauvres en nutriments (Tab. 3.2). Les conditions typiques visent à représenter des conditions de nutriments et de lumière typiques de la baie de Marseille. Les conditions pauvres en nutriments visent

à représenter un environnement oligotrophe non limité par la lumière. Le modèle étant développé pour la Méditerranée (écosystème planctonique habitué à de faibles concentrations en nutriments), les conditions oligotrophes sont volontairement accentuées, afin d'observer plus facilement les modifications de l'écosystème qui leurs sont associées. De plus, pour éviter une éventuelle limitation par la lumière et considérer uniquement l'impact des nutriments dans les conditions nutriments faibles, l'irradiance est doublée.

Table 3.2 : Description des deux types de conditions. Chaque configuration est lancée pour ces deux types d'environnement. DIN : azote inorganique dissous (somme du  $NO_3^-$  et du  $NH_4^+$ ), DIP : Phosphore inorganique dissous.

Type de conditions	DIN	DIP	Irradiance	
Typiques	Interpolation SOLEMIO	Interpolation SOLEMIO	WRF	
Nutriments faibles	7.5 × 10 <sup>-3</sup>	$4.5 \times 10^{-4}$	WRF × 2	

# **3.3.5.** Analyse des résultats du OD – Comparaison des configurations

La configuration avec mixotrophes d'Eco3M\_MIX-CarbOx a été comparée à une configuration sans mixotrophes : la configuration R, où les mixotrophes sont remplacés par des organismes à régimes trophiques strictes. On compare : (i) la composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone dans les deux types de conditions et pour chaque configuration, (ii) les flux de photosynthèse et de respiration moyens annuels, (iii) la dynamique du flux de production communautaire nette (NCP) sur une année (iv) la répartition de la prédation des copépodes sur les différentes proies et le flux de prédation par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes moyen annuel.

L'étude de la composition de l'écosystème permet d'évaluer l'impact des mixotrophes sur l'écosystème. En comparant les configurations avec et sans mixotrophes dans les deux types de conditions, et particulièrement en conditions « nutriments faibles », nous pourrons montrer comment les mixotrophes modifient la structure de l'écosystème lorsqu'ils sont considérés. La composition de l'écosystème est représentée en pourcentage de biomasse en carbone et en biomasse en carbone annuelle totale. Pour la composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone, le pourcentage d'écosystème occupé par chacun des organismes est calculé de la manière suivante :

$$B_{C,TOT}^{ORG} = \sum_{i=1}^{nb_{jours}} (ORG_{C_i})$$
$$B_{C,TOT} = \sum_{i=1}^{N} (B_{C,TOT}^{ORG_i})$$
$$P100^{ORG} = \frac{B_{C,TOT}^{ORG}}{B_{C,TOT}} * 100$$

(Eq.3.45)

où B<sup>ORG</sup>C,TOT représente la biomasse en carbone totale sur l'année de simulation pour l'organisme considéré, BC,TOT représente la biomasse en carbone totale de l'écosystème et

P100<sup>0RG</sup>, le pourcentage de l'écosystème occupé par l'organisme considéré en biomasse en carbone.

Les flux de photosynthèse, respiration et la NCP sont liés. La NCP [Platt et al., 1979] est un outil permettant d'évaluer le statut trophique d'un système en se basant sur le bilan de la consommation ou production nette de carbone organique (CO). Ce concept est défini comme la différence entre les termes de production primaire brute (GPP : *Gross Primary Production*) et de respiration (R = somme des termes de respiration autotrophe (RA) et hétérotrophe (RH)). Le signe de la NCP indique si l'écosystème étudié est dominé par les processus autotrophes (quantité de CO produite > quantité de CO consommée > quantité de CO produite ; signe de la NCP négatif). On calculera donc les flux de photosynthèse et de respiration annuels moyens (Eq. 3.46) et la valeur de NCP annuelle moyenne (Eq. 3.47) pour déterminer la nature trophique de la baie de Marseille dans le cas des deux configurations.

$$Process_{TOT} = \sum_{i=1}^{N} (Process_{ORG_i})$$
$$Process_{TOT}^{year} = \sum_{i=1}^{nb_{jours}} (Process_{TOT_i})$$
$$MProcess_{TOT}^{year} = \frac{1}{nb_{jours}} * Process_{TOT}^{year}$$

Process ∈ [Photo, Resp] (Eq. 3.46)

où N représente le nombre d'organismes, ORG  $\epsilon$  [NCM, CM, PICO, NMPHYTO] ou [MICROP, NANOP, PICO] selon la configuration étudiée (avec ou sans mixotrophes), pour la photosynthèse et ORG  $\epsilon$  [COP, NCM, CM, NMPHYTO, PICO, BAC] ou [COP, MICROZ, MICROP, NANOP, PICO, BAC] selon la configuration (avec ou sans mixotrophes) pour la respiration, MProcesstor<sup>year</sup> est la valeur moyenne annuelle du processus en mmol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est ensuite convertie en mgC.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> pour être comparable aux valeurs trouvées dans la littérature.

$$NCP^{year} = MPhoto_{TOT}^{year} - MResp_{TOT}^{year}$$

(Eq. 3.47)

On représentera également la dynamique de la NCP sur une année de simulation afin d'étudier son évolution au cours de l'année avec et sans mixotrophes.

Le flux de prédation par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes et la composition de leur nutrition sont des indicateurs intéressants car ils permettent de quantifier l'efficacité du transfert de carbone vers les plus hauts niveaux trophiques. Le flux de prédation moyen annuel est calculé selon l'équation 3.46. La composition de la nutrition du copépode est calculée selon le même principe que la composition de l'écosystème, en pourcentage de carbone que représente chaque proie dans la nutrition.

# 3.4. Couplage en 3D du modèle biogéochimique au modèle physique

Le terme couplage désigne l'association du modèle biogéochimique à un modèle hydrodynamique, cependant, dans notre cas, on parlera plutôt de forçage. En effet, le terme couplage implique qu'il y ait rétroaction de la biologie sur la physique, or, dans notre cas, cette rétroaction qui se fait par le biais du calcul du coefficient d'extinction, n'est pas activée. Le couplage ici est donc plutôt un forçage de la biologie par la physique.

Dans cette section, nous décrivons le couplage du modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx au modèle hydrodynamique MARS3D dans sa configuration RHOMA. À noter qu'une version d'Eco3M-CarbOx couplée est disponible et utilisée dans cette thèse pour obtenir les résultats présentés dans les sections suivantes. Cependant, le couplage d'Eco3M\_MIX-CarbOx ayant été réalisé au cours de cette thèse, celui-ci est présenté ici. Le couplage de la version d'Eco3M-CarbOx que nous utilisons dans cette thèse est identique au couplage d'Eco3M\_MIX-CarbOx, seul le modèle biogéochimique est modifié. Un résumé décrivant le couplage d'Eco3M-CarbOx est disponible à la fin de la section et une description de la version initiale d'Eco3M-CarbOx 3D est disponible dans Barré [2020].

# 3.4.1. Principe de l'utilisation en 3D



Figure 3.7 : Représentation schématique du modèle couplé et des forçages à considérer. STEP : station d'épuration, RU : rivières urbaines, T : température et S : salinité. Figure modifiée d'après Pinazo et al. [2022].

L'utilisation en 3D du modèle biogéochimique est bien plus complexe que l'utilisation en 0D décrite précédemment (Fig. 3.7 et 8). Contrairement au 0D qui ne permet d'obtenir la dynamique des variables biogéochimiques qu'en fonction du temps,

le 3D permet de décrire la variation des variables biogéochimiques en fonction du temps, et des trois dimensions de l'espace, sur l'horizontale et la verticale en fonction des conditions hydrodynamiques. Les variables biogéochimiques sont donc dispersées par les processus d'advection-diffusion selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial [VAR]}{\partial t} + u \frac{\partial [VAR]}{\partial x} + v \frac{\partial [VAR]}{\partial y} + (w - w_p) \frac{\partial [VAR]}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial [VAR]}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial [VAR]}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial [VAR]}{\partial z} \right) + TEND$$
(Eq. 3.48)

où [VAR] représente la variable biogéochimique transportée, u, v et w les vitesses de courant sur l'horizontale (zonales et méridiennes) et la verticale respectivement,  $w_p$  la vitesse de chute pouvant être appliquée à certaines variables biogéochimiques particulaires (organismes de plus grandes tailles ou POM), Kx, Ky et Kz les coefficients de diffusion horizontale (x, y) et verticale (z) due à la turbulence et TEND le terme de tendance (sources – puits) calculé pour la variable VAR.



Figure 3.8 : Représentation schématique du déroulement de l'exécution du modèle forcé. Figure modifiée de Fraysse [2014].

Le modèle biogéochimique et le modèle hydrodynamique communiquent tout au long de la simulation (couplage *on line*), le terme TEND est calculé par le modèle biogéochimique, il représente le résultat de la résolution temporelle des équations d'état (bilan entre termes sources et puits) énoncées pour chacune des variables biogéochimiques dans la section 3.2. Toutes les 20 minutes, le modèle biogéochimique

met à jour le terme TEND pour chaque variable biogéochimique et le transmet ensuite au modèle hydrodynamique qui l'utilise pour la résolution de l'équation de dispersion (Eq. 3.48) afin de représenter le transport et la variation des variables biogéochimiques dans la zone modélisée, ainsi que le terme de tendance biogéochimique (les variables biogéochimiques ne sont donc pas considérées comme des traceurs passifs). Le pas de temps du modèle hydrodynamique est beaucoup plus faible que le pas de temps du modèle biogéochimique (dt = 30s). L'équation 3.48 est donc calculée par le modèle hydrodynamique toutes les 30 secondes.

Comme pour le 0D, le 3D nécessite l'implémentation de forçages mais ces forçages sont plus complexes. Contrairement au 0D où seuls les apports autochtones sont considérés (boite fermée, Fig. 3.4), le 3D considère les apports allochtones du continent, océaniques du large et atmosphériques. Il est donc nécessaire de renseigner la paramétrisation des frontières continentales (apports d'eau douce, de nutriments, de matière organique et système des carbonates par les rivières urbaines, la station d'épuration et le Rhône), océaniques (température, salinité, courants, élévation de la surface libre et variables biogéochimiques en dehors de la zone d'étude) et les forçages atmosphériques (apports atmosphériques, pCO<sub>2</sub> atmosphérique et forçages météorologiques) (Fig. 3.7). Ces questions seront abordées dans les sections qui suivent.

Lorsque les modèles biogéochimique et hydrodynamique sont couplés et que tous les forçages ont été spécifiés, le déroulement de l'exécution est résumé par la figure 3.8.

## 3.4.2. Conditions aux frontières ouvertes

Les frontières ouvertes (ou frontières océaniques) désignent les frontières de la zone d'étude qui sont en contact avec le reste de la Méditerranée. Elles permettent les échanges entre la zone d'étude et le reste du bassin. Les étapes de la paramétrisation des frontières ouvertes sont décrites dans la figure 3.9. Les conditions aux frontières océaniques sont obtenues à l'aide du modèle MARS3D, dans sa configuration MENOR (Méditerranée nord, [Garnier et al., 2014]). Cette configuration couvre une zone plus étendue qui inclue la zone considérée par la configuration RHOMA. Sa maille est moins fine (résolution horizontale = 1200 m, 3 fois plus grande que celle de RHOMA) et la verticale est découpée en 60 niveaux sigma.

Les fichiers de paramétrisation (*namelist*) du modèle hydrodynamique permettent de choisir les variables d'état du modèle MENOR qui doivent être appliquées aux frontières ouvertes. L'élévation de la surface libre, la température, la salinité et les vitesses des courants sont données par le modèle à plus grande échelle. Il est possible, lorsque les variables sont très différentes dans le modèle à grande échelle, d'appliquer un coefficient de relaxation qui permet d'obtenir une valeur plus proche des valeurs de la configuration RHOMA et donc d'éviter d'avoir des valeurs aux frontières très différentes du reste du domaine, qui pourraient ne pas être supportées par le modèle. En parallèle, il est nécessaire de choisir un opérateur qui permettra de définir le type de conditions aux frontières considéré et donc la méthode de résolution à utiliser. Après avoir paramétré les frontières pour les variables physiques, il est nécessaire d'implémenter la manière dont sont gérées les variables biogéochimiques aux frontières ouvertes. Deux méthodes peuvent être utilisées : (i) les valeurs de la variable biogéochimique aux frontières ouvertes sont disponibles dans le fichier spécifié à l'étape 2 (Fig. 3.9) et sont donc lues, (ii) la variable n'est pas disponible dans le fichier spécifié à l'étape 2, il est donc possible de fixer sa valeur en précisant une constante qui sera utilisée à tous les points de la frontière, sur toute la profondeur (profil constant).



*Figure 3.9 : Etapes de la paramétrisation des frontières océaniques. SSH : élévation de la surface libre, coeff\_relax : temps de relaxation.* 

Dans la version couplée en 3D, il y a deux frontières ouvertes : au sud et à l'ouest. Le forçage des variables physiques est basé sur MENOR. Les variables température, salinité, élévation de la surface libre, et les courants sont lus dans le fichier contenant les champs des variables physiques calculés par MENOR. La « physique » de MENOR entre dans le domaine, la température et la salinité lues dans le fichier d'OBC ne sont donc pas seulement placées à la frontière mais également transportées par les courants de MENOR qui entrent dans le domaine. Les valeurs des variables physiques lues dans le fichier sont interpolées (temps de relaxation =  $7 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>) pour éviter que la différence avec les valeurs de RHOMA soit trop grande et mal gérée par le modèle. Les conditions aux frontières ouvertes sont de type Dirichlet ce qui implique que les valeurs des variables physiques sont prescrites aux frontières ouvertes. Les variables biogéochimiques sont des constantes, égales aux valeurs de conditions initiales (en x, y et  $\sigma$ , le profil vertical décrit en un point, situé sur une des frontières ouvertes est une constante), le test de la paramétrisation avec le modèle de plus grande échelle n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, particulièrement à la frontière sud où de fortes valeurs, trop différentes des valeurs modélisées dans le domaine, entraient.

# 3.4.3. Paramétrisation des fleuves et rivières urbaines

Dans le cas de la zone modélisée, les forçages agissant en certains points (ouverts) des frontières continentales (habituellement fermées) sont particulièrement importants par leurs apports. Parmi ces forçages on dénombrera, entres autres, les apports du Rhône,

de la station d'épuration de Marseille, du golfe de Fos-sur-Mer et des rivières urbaines marseillaises qui influencent la biogéochimie de la baie de Marseille en apportant en plus de l'eau douce, des nutriments, de la matière organique, de l'AT et du DIC (Section 2.1). Dans le modèle, 12 points de rejets (débits et concentrations en substances) sont considérés : le Rhône, séparé en 3 points de rejets (Rhône 43 à 45) permettant ainsi de considérer toute sa largeur et d'éviter la création d'instabilités en injectant une trop grande quantité d'eau douce en un point unique, la Darse 1 du GPMM (Grand Port Maritime de Marseille), le canal de Caronte, la STEP et ses deux émissaires, les ruisseaux des Aygalades, de Belvédère-Figuier, de Bonneveine, et l'Huveaune (Fig. 3.10).





Pour représenter les apports liés aux différents points, le débit en eau douce de la source étudiée, les concentrations en nutriments ( $NO_{3^{-,}}NH_{4^{+}}, PO_{4^{3^{-}}}$ ), DOM, POM, AT et DIC et le pH et la pCO<sub>2</sub> sont considérés. La paramétrisation des frontières continentales initiales est présentée en Annexe F. Dans la suite, nous présentons les améliorations ayant permis d'obtenir la paramétrisation actuelle. L'obtention de cette nouvelle paramétrisation a demandé de nombreux tests. Ils ne sont pas tous présentés et seule une simulation intermédiaire est présentée dans la suite. Ces tests ont permis de vérifier le réalisme des concentrations rejetées dans la baie.

La nouvelle paramétrisation est présentée dans les tableaux 3.3 et 4. La différence principale entre ancienne et nouvelle paramétrisation vient de l'obtention de nouvelles données pour les années 2017 à 2022. Ces nouvelles données nous ont donc permis d'actualiser les débits et substances rejetées pour certains points de rejets. Cette actualisation a été effectuée par étapes et a demandé de nombreux tests.

Points de	D(1);	Nutriments		DOM			РОМ			
rejets	Debits	NO <sub>3</sub> -	NH4+	PO43-	DOC	DON	DOP	POC	PON	POP
Rhône 43	Rhône 25%									
Rhône 43	Rhône 40%	MOOSE (2007 – 2022), DOM et POM semi-labile								
Rhône 43	Rhône 25%									
Darse	Rhône 3%					Rhône				
Caronte	20	0.75	2.72	0.4	45.72	3.73	0.11	45.72	1.36	0.08
STEP	SERAMM	:	SERAMN	1	135	17.06	3.02		SERAMM	1
	(STEP)	(2007 – 2022)			155 17.00	5.02	(2007 – 2022)			
Emiss 1	SERAMM	стер			5533	69 91	1237	STED		
	(ByPass)	SIEF			555.5	55.5 05.51 12.57		5111		
Emiss 2	Huveaune	Rhône			14 38	1 82	032	265 7	273	11 2
	(Aubagne)	Kilone		11.50	1.02	0.52	205.7	27.5	11.2	
Aygalades	SERAMM	Rhône		524	6.62	1 1 7	99.9	10.28	1.23	
(Aygalades)		Kilolie		52.4	0.02	1.17	)).)	10.20	4.23	
Bonneveine	SERAMM		Rhôno		524	6.62	1 1 7	6667	68 50	29 59
	(Littoral S)	Riione			52.4	0.02	1.17	000.7	00.57	27.57
Huveaune	SERAMM									
	(Gouffone -		Rhône		38.5	4.86	0.86	862.2	89.42	38.57
	Ramon)									
Belvédère	SERAMM		Dhôno		524	6.62	1 1 7	12 22	1 2 7	056
	(Belvédère)	Knone		52.4	0.02	1.1/	12.22	1.37	0.50	

Table 3.3 : Nouvelle paramétrisation des rejets (débits, nutriments et matière organique).

Table 3.4 : Nouvelle paramétrisation des rejets pour les variables du système des carbonates.

Dointe do roiote	Carbonates						
Fonnts de l'éjets	AT (μmol.kg <sup>-1</sup> ) DIC (μmol.kg <sup>-1</sup> )		pH (µmol.kg <sup>-1</sup> )	pCO <sub>2</sub> (µatm)			
Rhône 43	Naiades Calculé à partir		Naiades	Calculé à partir d'AT			
Rhône 44	(2018 – 2022) d'AT et pH		(2018 – 2022)	et pH			
Rhône 45	Constante en Constante en		Constante en	Constante en 2017			
	2017 (2885)	2017 (2877)	2017 (8.0)	(543)			
Darse	Rhône						
Caronte		F	Rhône				
STEP	Dh	ôno	SERAMM	4182			
	<b>NII</b>	one	(2007 – 2022)				
Emiss 1			STEP				
Emiss 2		R	Rhône				
Aygalades		R	Rhône				
Bonneveine		R	Rhône				
Huveaune		R	Rhône				
Belvédère		R	Rhône				

Les points correspondant au Rhône représentent 90% du débit du fleuve (10% sont rejetés dans le petit Rhône qui n'est pas représenté dans la configuration RHOMA), ces débits sont les mêmes que dans la paramétrisation initiale. Pour les substances, de nouvelles données mensuelles de concentrations en NO<sub>3</sub>-, NH<sub>4</sub>+, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, POC obtenues sur Naïades (<u>https://naiades.eaufrance.fr</u>) ont permis d'effectuer une première mise à jour des valeurs du Rhône jusqu'en 2021. Ces valeurs ont ensuite été remplacées par des valeurs journalières MOOSE qui contiennent également une mesure du DOC, DON, DOP, PON et POP jusqu'en 2022 pour plus de précisions et de réalisme (Fig. 3.11).



Figure 3.11 : Séries temporelles des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) DOC, DON et DON, et (e) POC, PON et POP, mesurées dans le Rhône à la station SORA sur la période 2017 – 2022 (données MOOSE).



Figure 3.12 : Séries temporelles (a) d'AT, (b) DIC, (c) pH et (d)  $pCO_2$  mesurés dans le Rhône sur la période 2018 – 2022 (données Naïades).

Les données Naïades ont de plus, permis d'obtenir des valeurs mensuelles pour le pH et l'AT (déduite du TAC) et de déduire les valeurs de DIC et pCO<sub>2</sub> (calculées à partir d'AT et pH avec CO2SYS) sur la période 2018 – 2022 (Fig. 3.12). En 2017, les constantes de la paramétrisation initiale sont toujours utilisées. Les rejets de la Darse dont le débit est également un pourcentage du débit total du Rhône, sont paramétrés de la même manière que le Rhône.

Dans le canal de Caronte, la paramétrisation initiale est toujours utilisée par manque de données plus récentes (Annexe F).

Le point situé dans la calanque de Cortiou regroupe trois points de rejets, la station d'épuration, l'émissaire 1 et l'émissaire 2. Le point station d'épuration rejette uniquement les eaux de la station d'épuration traitées. Pour représenter ces rejets, de nouvelles

données moyennées journalièrement, fournies par les partenaires Métropole Aix-Marseille Provence MAMP-SERAMM ont été utilisées (concentrations en NO<sub>3</sub>-, NH<sub>4</sub>+, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, POM et du pH pour la période 2017-2022) (Fig. 3.13).



Figure 3.13 : Séries temporelles (a) du débit, des concentrations en (b)  $NO_{3^{\circ}}$ , (c)  $NH_{4^{\circ}}$ , (d)  $PO_{4^{3^{\circ}}}$ , (e) POC, (f) PON, (g) POP et (h) du pH, rejetées par la STEP sur la période 2017 – 2022 (données MAMP-SERAMM).

La paramétrisation de l'émissaire 2 reste similaire à la paramétrisation initiale. Les eaux de l'Huveaune, déviée de son lit naturel, y sont rejetées. Les débits pour les années 2018 à 2022 ont donc été mis à jour en utilisant, comme pour la paramétrisation initiale, les mesures effectuées à Aubagne. Les concentrations en nutriments dans les eaux de l'Huveaune sont considérées comme similaires à celles du Rhône, de même pour les carbonates. Pour les valeurs de matière organique, les constantes issues de Fraysse [2014] sont toujours utilisées.

La dernière modification est effectuée sur les débits des rivières urbaines et de l'émissaire 1. Les nouvelles données fournies par la MAMP-SERAMM ont permis d'actualiser le débit des Aygalades, de Bonneveine et de Belvédère-Figuier. En considérant ces nouvelles données, l'organisation des rejets est légèrement modifiée. Le débit de l'émissaire 1 correspond maintenant aux eaux « bypassées » après traitement biologique, il n'est donc plus nul. Ces eaux ont les mêmes propriétés que celles de la STEP hors matière organique dissoute dont les valeurs restent celles fixées par Fraysse [2014]. Le débit du point Huveaune n'est également plus nul et permet maintenant de représenter les eaux de la Gouffonne qui ont les mêmes propriétés que le Rhône hors matière organique dont les valeurs restent celles fixées par Fraysse [2014].

## 3.4.4. Forçages atmosphériques

Les forçages atmosphériques désignent à la fois les forçages météorologiques et les apports atmosphériques. Dans le cas de la version couplée d'Eco3M\_MIX-CarbOx, les forçages météorologiques sont donnés par le modèle météorologique WRF [Yohia, 2017]. Ces forçages sont rassemblés dans un fichier qui est lu par le modèle. Ils contiennent les variables calculées par le modèle WRF qui forcent le modèle hydrodynamique : la pression

atmosphérique, la vitesse du vent à 10 m, la température de l'air à 2 m, l'humidité relative, le flux solaire, le flux infra-rouge et la pluie.

Les apports atmosphériques (secs et humides) peuvent être paramétrés à l'aide de fichiers de mesures. Dans la version couplée d'Eco3M\_MIX-CarbOx, la seule variable affectée par les apports atmosphériques est la pCO<sub>2</sub> car les tests de l'ajout d'apports atmosphériques secs n'ont pas montré de différences significatives (Annexe B). Il ne s'agit donc pas d'un apport à proprement parlé mais de la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphére. Pour l'implémenter, nous avons utilisé la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique mesurée toutes les heures à la station CINQ AVENUE sur la période 2017 – 2022. Cette concentration est convertie en pCO<sub>2</sub> selon la formulation suivante :

$$pCO_{2,atm} = \left(P_{atm} - \frac{H}{100} * P_{H_20}\right) * [CO_{2,atm}]$$
(Eq. 3.49)

où Patm représente la pression atmosphérique mesurée à la station MARIGNANE en atm, H l'humidité relative en pourcentage (100% ici) et PH<sub>2</sub>O la pression partielle de la vapeur d'eau calculée selon la formulation de Dean & Lange [1999] avec la température de l'eau mesurée à la station PLANIER.

Les valeurs sont ajoutées à un fichier qui sera lu par le modèle (Fig. 3.14). Elles seront ensuite appliquées à la totalité du domaine.



*Figure 3.14 : Valeurs de pCO*<sup>2</sup> *atmosphérique lues par le modèle sur la période 2017 – 2022.* 

# 3.5. Stratégie de simulation

La première version couplée a d'abord été évaluée en comparant les résultats obtenus aux mesures effectuées à SOLEMIO pour l'année 2017, puis exploitée. L'évaluation et l'exploitation en 3D d'Eco3M-CarbOx pour l'année 2017 ont été effectuées pendant mon stage de M2. Après avoir été évaluée, cette version a notamment permis d'obtenir les premières cartes de surface des variables du système des carbonates (DIC et AT pour la zone d'étude dans un premier temps, et pH et pCO<sub>2</sub> ensuite). Les résultats sont détaillés dans Barré [2020].

Comme dans toutes les versions, les valeurs des conditions aux frontières ouvertes pour les variables physiques sont tirées de la configuration MENOR [Garnier et al., 2014] du modèle MARS3D, et sont des constantes (en x, y et  $\sigma$ , le profil vertical décrit en un point, situé sur une des frontières ouvertes est une constante) pour les variables biogéochimiques. La paramétrisation des rivières urbaines (frontières continentales) utilisée dans cette version est décrite en détail dans Barré [2020] et dans l'annexe F (paramétrisation initiale). La comparaison a été effectuée pour toutes les variables modélisées, mesurées à SOLEMIO à l'exception du pH et de la pCO<sub>2</sub> dont la dynamique n'était décrite que par les processus hydrodynamiques à cette époque. Elle est effectuée de manière qualitative, en superposant les données aux séries temporelles des variables modélisées, et de manière quantitative, en calculant des indicateurs statistiques. Cette comparaison avait permis de montrer que cette première version reproduisait généralement bien la dynamique observée pour les variables modélisées en surface et au fond. Pour résumer, les résultats obtenus montraient que :

- La dynamique saisonnière des nutriments (fortes valeurs en hiver qui diminuent pour atteindre un minimum en été et réaugmentent peu à peu à partir de la fin de l'automne) était bien reproduite, à l'exception de quelques maximums modélisés qui n'étaient pas visibles sur les données compte tenu de leur faible couverture temporelle (une mesure tous les 15 jours)
- Les valeurs de chlorophylle modélisée appartenaient à la gamme de valeurs mesurée et reproduisaient généralement la dynamique observée à l'exception des valeurs extrêmes qui n'étaient pas reproduites.
- Les variations de salinité et notamment les diminutions résultant d'intrusions du Rhône étaient bien représentées.
- La dynamique saisonnière de la température était généralement bien représentée mais en été, le modèle reproduisait les épisodes d'*upwelling* mais les réaugmentation de température observées à la suite d'un épisode d'*upwelling* n'étaient pas assez fortes entrainant une sous-estimation des maximums de température estivaux.
- La dynamique du DIC était bien reproduite du point de vue temporel, mais sur la verticale, le modèle produisait des valeurs plus élevées en surface qu'en profondeur alors que le contraire était observé sur les mesures.
- Les valeurs d'AT étaient comprises dans la gamme des valeurs mesurées, cependant les variations modélisées étaient plus faibles que les variations mesurées.

Depuis, cette version a été modifiée durant la thèse. La représentation de la température a été de nouveau étudiée motivant ainsi la modification du type de conditions aux frontières ouvertes utilisées. Compte tenu du peu de variations observées sur AT, et des maximums modélisés sur les nutriments, les conditions aux frontières continentales ont été retravaillées. La nouvelle version couplée en 3D nous a permis d'effectuer de nombreux tests afin d'obtenir les paramétrisations des frontières ouvertes et des apports continentaux les plus réalistes possibles. Ces paramétrisations obtenues sont celles décrites et utilisées pour le couplage en 3D (section 3.4). Les deux versions couplées (Eco3M\_MIX-CarbOx et Eco3M-CarbOx) utilisent donc les mêmes types de conditions aux frontières ouvertes, continentales et la même représentation des apports atmosphériques. Ainsi, seul le modèle biogéochimique change entre les deux versions et il est donc possible de les comparer.

Le modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx est un modèle complexe (beaucoup de variables et un grand nombre de processus). Lorsqu'il est couplé, le temps de calcul est donc particulièrement long sur le calculateur local (cluster de calcul du SIP de l'OSU Institut Pytheas) : cinq jours CPU sur 48 cœurs de calcul équivalent à 20 jours simulés par le modèle. Le modèle MARS3D n'ayant pas pu être porté sur le calculateur régional CCAMU dans les temps impartis pour la thèse, nous avons surtout travaillé avec la version couplée d'Eco3M-CarbOx. Cette dernière a l'avantage d'être moins complexe (moins de variables et de processus puisqu'il n'y a pas de mixotrophes et le zooplancton y est représenté implicitement) et donc de simuler une année complète en un temps beaucoup plus court (deux jours CPU sur 48 cœurs de calcul de simulation équivalent à une année complète simulée par le modèle). Nous avons donc tenu compte de ces caractéristiques pour mettre en place la stratégie de simulation la plus efficace possible.

La version couplée d'Eco3M-CarbOx est utilisée pour déterminer les paramétrisations les plus réalistes des frontières océaniques et continentales qui seront utilisées à la fois pour cette version et la version couplée d'Eco3M MIX-CarbOx. Plusieurs tests ont été effectués pour évaluer l'impacts des modifications apportées à la version de base. Des comparaisons du choix des valeurs des conditions initiales, des paramétrisations des frontières ouvertes et des frontières continentales sont effectuées. Lorsque la paramétrisation finale est déterminée, la version couplée d'Eco3M-CarbOx est lancée sur une période de cinq années, de début 2017 à fin 2021. La version d'Eco3M-CarbOx avant été modifiée et uniquement évaluée pour l'année 2017 par le passé, les cinq années sont comparées qualitativement et quantitativement aux mesures effectuées à SOLEMIO à l'aide des outils statistiques décrits dans la section 3.6. Après avoir été validées, ces cing années sont étudiées. Les évènements ou périodes d'intérêt (intrusions du Rhône, périodes d'upwelling par exemple) sont repérés et deux évènements particuliers typiques de la baie de Marseille, sont détaillés : (i) un évènement d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, (ii) deux épisodes d'*upwelling* séparés par une intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est du domaine. Une comparaison des résultats est ensuite effectuée à SOLEMIO (séries temporelles et profils verticaux) et plus généralement dans la zone d'étude (cartes de surface) sur la période de chaque évènement.

La version couplée d'Eco3M\_MIX-CarbOx a été testée sur des cas académiques ne présentant pas toute la complexité des forçages réalistes décrits plus haut. Quand le couplage a été fonctionnel du point de vue technique, Eco3M\_MIX-CarbOx 3D a été lancé (i) sans la paramétrisation des fleuves et rivières urbaines, (ii) sans irradiance, (iii) en utilisant des conditions initiales constantes, sur de courtes périodes (20 jours du 1<sup>er</sup> au 21 janvier 2017 et 11 jours du 9 au 20 mars 2017) afin d'avoir une première idée du comportement du modèle en 3D (temps de simulation possible sur le cluster de l'OSU, temps de *spin-up*, vérification des écritures dans les différents fichiers, notamment pour les flux biogéochimiques, et des valeurs des biomasses et flux). Cette version pourra par la suite être également lancée pendant ces mêmes évènements réalistes (Annexe G pour le détail de la stratégie de simulation envisagée avec Eco3M\_MIX-CarbOx 3D) lorsque la configuration sera à même de supporter cette complexité. L'objectif de la comparaison des versions couplées d'Eco3M-CarbOx et d'Eco3M\_MIX-CarbOx sera alors de mettre en évidence l'éventuel effet des mixotrophes sur les autres variables et les flux en baie de Marseille, particulièrement pendant qu'un processus hydrodynamique affecte la baie.

# 3.6. Evaluation des simulations

Dans le cas de la baie de Marseille, le réalisme des simulations est évalué en comparant les données des simulations aux mesures effectuées à la station SOLEMIO du réseau SOMLIT. La comparaison des mesures effectuées à SOLEMIO aux résultats du modèle est effectuée qualitativement, en superposant ces mesures aux séries temporelles des variables modélisées et quantitativement, en calculant des indicateurs statistiques. Effectuer cette comparaison permet d'obtenir une indication sur la fiabilité de la représentation donnée par le modèle. La comparaison aux données SOLEMIO a été effectuée avec la configuration 0D, dans le cas de la chlorophylle et des carbonates (chapitre 4) et avec la configuration 3D pour la température, la salinité, les nutriments, la concentration en chlorophylle et les variables du système des carbonates. Dans la suite, nous définissons les indicateurs statistiques utilisés, détaillons leur calcul et nous exposons les tests de sensibilité réalisés pour obtenir la méthode de comparaison statistique la plus efficace.

## 3.6.1. Définition et calcul des indicateurs statistiques

Pour évaluer la représentation des variables modélisées, quatre indicateurs statistiques sont calculés [Allen et al., 2007] : (i) le biais du modèle en pourcentage (Pbias), (ii) la racine de l'écart quadratique moyen (RMSD, *root mean square deviation*), (iii) la fonction de coût (CF), (iv) le coefficient de corrélation (R).

Le biais du modèle en pourcentage permet d'indiquer si le modèle a tendance à sur- ou sous-estimer les observations. Plus sa valeur est proche de 0, plus la représentation donnée par le modèle est fiable. Cet indicateur est calculé selon la formulation :

Pbias = 
$$\frac{\sum_{n=1}^{N} (O_n - M_n)}{\sum_{n=1}^{N} (O_n)} * 100$$

(Eq. 3.50)

où O représente les observations, M les résultats du modèle, N le nombre d'observation. Si Pbias est inférieur à 0, O est inférieur à M, le modèle a donc tendance à surestimer les observations, et vice versa. La valeur de PBias est interprétée selon Marechal [2004] soit : si |PBias| < 10%, la représentation est excellente,  $10\% \le |PBias| < 20\%$  la représentation est très bonne,  $20\% \le |PBias| < 40\%$  la représentation est bonne, mauvaise sinon.

La RMSD permet de quantifier les différences entre modèle et observations. Plus la valeur est proche de 0, plus le modèle est fiable.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N} (O_n - M_n)^2}{N}}$$

(Eq. 3.51)

La fonction de coût est une mesure permettant de quantifier à quel point le modèle est erroné dans sa capacité à estimer la relation entre deux variables et est exprimée comme une différence entre observation et modèle. Cet indicateur est calculé selon la formulation :

$$CF = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \left( \frac{|O_n - M_n|}{\sigma_0} \right)$$

(Eq. 3.52)

où  $\sigma_0$  représente l'écart-type des observations. La fonction de coût est interprétée selon Moll & Radach [2003] soit : si CF < 1, la représentation est excellente,  $1 \le CF < 2$ , la représentation est bonne,  $2 \le CF < 3$ , la représentation est raisonnable, mauvaise sinon.

Le coefficient de corrélation permet de quantifier l'intensité de la corrélation entre deux variables. Plus le coefficient de corrélation se rapproche de 0, moins la relation entre les deux variables est forte. Cet indicateur est calculé selon la formulation :

$$R = \frac{\sum_{n=1}^{N} (O_n - \overline{O_n}) (M_n - \overline{M_n})}{\sqrt{\sum_{n=1}^{N} (O_n - \overline{O_n})^2 \sum_{n=1}^{N} (M_n - \overline{M_n})}}$$

(Eq. 3.53)

où  $\overline{O_n}$  et  $\overline{M_n}$  représentent la moyenne des observations et des résultats du modèle respectivement.

## 3.6.2. Description de la méthode

A SOLEMIO, les mesures sont effectuées tous les 15 jours, il faut donc considérer que ces mesures peuvent ne pas représenter (ou ne pas représenter complètement) un évènement étant donné leur faible couverture temporelle (Fig. 3.15). Le pas de temps de sortie des résultats du modèle peut être choisi (toutes les trois heures dans notre cas), il peut donc représenter plus facilement la totalité de la durée des évènements (Fig. 3.15), en revanche, il n'est pas obligatoirement juste (il ne pourra pas être validé sur ces évènements à haute fréquence par manque d'observation à cette même fréquence). Les mesures même avec une faible couverture temporelle permettent d'évaluer les résultats obtenus par modélisation et le modèle permet d'avoir une couverture temporelle plus grande donnant ainsi des indications sur les caractéristiques (durée, pic) des évènements observés. En considérant ces caractéristiques, nous avons choisi de comparer la mesure à une moyenne des valeurs modélisées sur une période de ± 5 jours autour de la mesure. Cette période nous permet de considérer la totalité des évènements modélisés avant lieu sur de courtes périodes (moins d'une semaine, *upwellings* ou intrusion du Rhône de type short par exemple) et la majeure partie des évènements ayant lieu sur de plus longues périodes (entre une et deux semaines : intrusion du Rhône de type *big* par exemple).

$$MVar_{t} = \frac{1}{Nb_{jours}} * \sum_{j=1}^{Nb_{jours}} (Var_{j})$$

(Eq. 3.53)

avec MVart la moyenne de la variable sur la période de 11 jours centrée sur la mesure.

Pour la configuration 0D, seule la caractéristique temporelle des mesures est à prendre en compte, les indicateurs statistiques ont donc été calculés en considérant les résultats moyennés sur une période de +/- 5 jours autour de la mesure. Dans la configuration 3D, il faut également considérer la dimension spatiale pour obtenir le calcul le plus fiable. Le modèle 3D permet d'avoir une couverture spatiale étendue, le domaine est séparé en 252\*120 mailles au centre desquelles sont calculées les valeurs des variables. Pour la comparaison, le point ayant les coordonnées les plus proches du point SOLEMIO, où les mesures sont effectuées, est utilisé. Il est cependant possible qu'un décalage spatial entre mesures et modèle soit observé. Il est donc intéressant d'effectuer un test sur le nombre de points considérés. Pour ce faire, nous avons utilisé d'une part, uniquement le point correspondant à SOLEMIO et d'autre part la moyenne des résultats

du modèle obtenus pour le point correspondant à SOLEMIO et les huit points qui l'entourent (Fig. 3.16a).

$$MVar_{x,y} = \frac{1}{Nb_{points}} * \sum_{p=1}^{Nb_{points}} (MVar_{t_p})$$

(Eq. 3.55)

avec MVar<sub>p</sub> la moyenne des résultats du modèle des neuf points déjà moyennés sur la période de 11 jours centrée sur la date de la mesure.



*Figure 3.15 : Représentation schématique de la couverture temporelle des mesures vs du modèle sur un évènement fictif.* 

Sur la verticale, le modèle découpe la colonne d'eau en 30 niveaux sigma. Ces niveaux sont fonction de l'élévation de la surface libre et de la position du fond et ont tendance à être plus resserrés aux abords de la surface. La couche la plus proche de la surface est donc très fine (de l'ordre de 2 cm) et ne correspond pas à la profondeur des mesures de surface qui est comprise entre 0 et 2m (généralement plus proche de 2m, on considère donc que cette profondeur est égale à 2m dans la suite). Il est donc intéressant d'effectuer un test sur le nombre de couches à considérer. Pour ce faire nous avons utilisé d'une part, uniquement les résultats du modèle obtenus pour le niveau sigma correspondant à la surface et d'autre part, la moyenne des résultats du modèle obtenus sur les niveaux sigma représentant les profondeurs comprises entre 0 et 2m (Fig. 3.16b).

$$MVar_{z} = \frac{1}{Nb_{couches}} * \sum_{c=1}^{Nb_{couches}} (MVar_{t_{p}})$$

(Eq. 3.56)

avec MVarz la moyenne des résultats du modèle pour les niveaux sigma correspondant aux profondeurs entre 0 et 2m, déjà moyennés sur la période de 11 jours centrée sur la date de la mesure.



Figure 3.16 : (a) Points de surface moyennés et (b) couches moyennées pour la comparaison aux données.

# 3.6.3. Analyse de sensibilité sur la méthode statistique

Finalement, les résultats donnés par les méthodes regroupées dans le tableau 3.5 ont été comparés. La comparaison est effectuée sur l'année 2017 pour trois variables : T, S et AT. Ces trois variables présentent des variations brutales au cours de l'année qui nous permettent d'observer au mieux les différences entre les méthodes. Nous comparons à la fois les valeurs des indicateurs statistiques (Tab. 3.6) et la représentation des résultats du modèle (valeurs et barres d'erreur basées sur l'écart-type) obtenues pour ces trois variables pour chacune des méthodes (Fig. 3.17).

Table 3.5 : Résumé des méthodes testées. t : temps, x, y : horizontale, z : verticale.

Dimensions	Points	Profondeurs	Période	
Test sur t	SOLEMIO	Couche de surface		
Test sur t, x et y	SOLEMIO + 8 points	Couche de surface	11 jours contrás sur	
Test sur t et z	SOLEMIO	Couches comprises entre 0 et 2m	la date de la mesure	
Test sur t, x, y et z	SOLEMIO + 8 points	Couches comprises entre 0 et 2m	la uate de la mesure	

Les valeurs des indicateurs obtenues pour chacune des méthodes sont très similaires. Toutes les méthodes donnent des moyennes équivalentes à l'exception du test sur t, x, y et z qui donne une salinité moyenne plus élevée de 0.1. Les écart-types donnés par les quatre méthodes restent très proches pour la température, en revanche, les valeurs obtenues pour chacune des méthodes sont un peu plus variables pour la salinité et l'AT. La méthode qui considère uniquement le point à SOLEMIO a tendance à donner un écart-type plus important que les autres méthodes (dans l'ordre de l'écart-type le plus fort au plus faible : test sur le temps (t) > test sur le temps et l'horizontale (t, x, y) > test sur le temps et la verticale (t, z) > test sur le temps, l'horizontale et la verticale (t, x, y, z)) indiquant une plus grande variation des valeurs de salinité et d'AT, se rapprochant donc plus des écart-types obtenus pour la série de données. Ces résultats indiquent que lorsqu'on considère les points alentours et les couches comprises entre 0 et 2 m, la gamme de variations obtenues sur la couche de surface. Cette observation est d'autant plus visible sur la figure 3.17. Peu de différences sont observées entre les représentations des quatre

méthodes pour la température (Fig. 3.17e-h). La comparaison des valeurs et écart-types obtenus pour chacune des méthodes de traitement sur la salinité (Fig. 3.17i-l) montrent les différences les plus importantes lors d'évènements associés à de fortes variations de salinité (mi-mars, début septembre et début novembre). Ces évènements sont associés à des écart-types plus importants lorsque le traitement des résultats ne tient compte que de SOLEMIO et de la couche de surface. Les fortes variations d'AT (Fig. 3.17a-d) enregistrées au mois de mars ont également tendance à être associées à un fort écart-type lorsqu'on considère cette méthode. Les valeurs de CF, RMSD, R et PBias obtenues avec chacune des méthodes sont très similaires.

		Moyenne	Ecart-type	CF	RMSD	R	PBias
	TEMP	16.5	3.0				
Observations	SAL	38.1	0.36				
	AT	2601.4	46.5				
	TEMP	15.2	1.78	0.46	2.0	0.85	7.3
Test sur t	SAL	38.2	0.36	0.54	0.28	0.72	-0.4
	AT	2591	3.87	0.51	45.5	0.31	0.4
Toct curt y	TEMP	15.2	1.76	0.46	2.02	0.85	7.3
iest sui t, x	SAL	38.2	0.33	0.51	0.28	0.72	-0.4
ety	AT	2591	3.71	0.51	45.5	0.33	0.4
	TEMP	15.2	1.76	0.48	2.0	0.85	7.3
Test sur t et z	SAL	38.2	0.31	0.50	0.28	0.72	-0.4
	AT	2591	3.55	0.51	45.4	0.35	0.4
Tost out ty y	TEMP	15.2	1.79	0.48	2.1	0.84	7.7
iest sul t, x, y	SAL	38.3	0.25	0.54	0.3	0.72	-0.5
el Z	AT	2591	3.27	0.52	45.4	0.39	0.4

Table 3.6 : Comparaison des méthodes statistiques testées sur les variables température (TEMP), salinité (SAL) et AT. t : temps, x, y : horizontale, z : verticale.

Finalement les quatre méthodes donnent des résultats très proches indiquant que les neuf points alentours et les couches comprises entre 0 et 2 m ont des valeurs similaires pour la majeure partie de l'année. Cependant, lors d'évènements spécifiques résultant en de fortes variations de la variable considérée, la méthode la plus simple (seul le point SOLEMIO et la couche de surface sont considérés) nous permet d'obtenir des écart-types plus importants donc plus représentatifs des variations observées lors de ces évènements. Cette méthode est donc retenue et sera utilisée pour réaliser les comparaisons entre résultats du modèle et mesures effectuées à SOLEMIO.



Figure 3.17 : Comparaison des représentations des résultats du modèle données par les différentes méthodes de traitement : (a, e, i) point SOLEMIO et couche de surface uniquement, (b, f, j) neuf points et couche de surface, (c, g, k) point SOLEMIO et couches de 0 à 2 m, (d, h, l) neuf points et couches de 0 à 2 m, pour (a-d) AT, (e-h) température et (i-l) salinité.
## 4. Approche par modélisation 0D avec Eco3M\_MIX-CarbOx

A la suite du développement du modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx, deux manuscrits ont été rédigés et soumis au journal *Geoscientific Model Development* (GMD). Le premier manuscrit : *Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions* ; a été accepté pour publication. Il se concentre sur la description de la représentation des organismes du modèle. La représentation des organismes mixotrophes, l'évaluation de cette représentation et l'étude de leur dynamique en baie de Marseille y sont détaillées. Cette étude nous a également permis de discuter de leur contribution au fonctionnement de l'écosystème.

La deuxième manuscrit : Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle ( $Eco3M_MIX$ -CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea  $CO_2$  fluxes ; est en discussion. Cette étude se concentre sur la description de la représentation des variables du système des carbonates et l'évaluation de la dynamique des flux air-mer de  $CO_2$  et des facteurs responsables des variations de p $CO_2$  au point SOLEMIO.

Ce chapitre comprend ces deux manuscrits en langue anglaise accompagnés d'un résumé en français. Pour le premier manuscrit, les résultats de la configuration sans mixotrophes sont également présentés. Une conclusion partielle sur les travaux de modélisation en 0D clôture ce chapitre.

# 4.1. Etude de la composition de l'écosystème en conditions limitées par la lumière et les nutriments

#### 4.1.1. Résumé de la publication

Les modèles biogéochimiques actuels sont majoritairement basés sur une représentation du réseau trophique opposant le phytoplancton photo-autotrophe (nutrition basée sur la photosynthèse) au zooplancton phago-hétérotrophe (nutrition basée sur l'ingestion de proies). Ces dernières années, un nombre croissant d'études remet en question cette approche jugée parfois trop simpliste compte tenu de l'observation d'organismes capables d'être à la fois autotrophes et hétérotrophes, simultanément ou en alternance, selon les conditions environnementales [Dolan, 1992; Stoecker, 1998]. La combinaison des modes de nutrition photo-autotrophe et phagohétérotrophe est un exemple de mixotrophie. L'objectif de cette étude est d'étudier l'impact des conditions environnementales (concentration en nutriments et lumière) sur la dynamique des mixotrophes et sur les processus biogéochimiques qui leur sont

associés (broutage, photosynthèse) à l'aide d'un modèle biogéochimique adimensionnel (les variables varient uniquement avec le temps, on ne considère pas de variations spatiales). Le modèle biogéochimique Eco3M\_MIX-CarbOx, contenant une représentation des organismes mixotrophes en plus des compartiments autotrophes et hétérotrophes classiques, est présenté. Nous commençons par décrire la formulation des différents organismes et types de matière en décrivant de manière plus détaillée la représentation des mixotrophes dans le modèle. Nous démontrons ensuite que le modèle reproduit bien les caractéristiques des mixotrophes que nous avons choisi de représenter (NCM Type IIIB et CM Type IIA selon la classification de Stocker [1998]). Pour ce faire, nous nous appuyons sur les modèles conceptuels de mixotrophes définis par Stoecker [1998]. Ces modèles permettent d'obtenir des caractéristiques propres aux types de mixotrophes choisis (quatre caractéristiques par type de mixotrophe). Il est considéré ici que si ces caractéristiques sont toutes reproduites par le modèle, alors la représentation des mixotrophes dans le modèle est fiable. Après avoir vérifié ces caractéristiques, plusieurs expériences numériques, visant à simuler un environnement typique de la baie de Marseille (forcages décrits dans la Section 3.3), pauvre en nutriments et à faible irradiance, ont été réalisées. La comparaison des différents environnements en utilisant la composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone et la composition de l'écosystème en biomasse en carbone totale annuelle a permis de mettre en évidence la dynamique des mixotrophes en baie de Marseille selon différentes conditions limitantes. L'étude des processus biogéochimiques qui leur sont associés a ensuite permis de quantifier la part représentée par chaque processus dans la nutrition, et plus généralement dans le fonctionnement des deux types de mixotrophes dans différents types de conditions limitantes. Cette étude nous a permis de démontrer que la mixotrophie pouvait représenter un réel avantage pour les organismes quand les concentrations en nutriments sont faibles en baie de Marseille.

# 4.1.2. Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions.

Cet article a été publié dans GMD le 21 novembre 2023 : <u>https://doi.org/10.5194/gmd-16-6701-2023</u>.

# Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions

Lucille Barré<sup>1</sup>, Frédéric Diaz<sup>1,†</sup>, Thibaut Wagener<sup>1</sup>, France Van Wambeke<sup>1</sup>, Camille Mazoyer<sup>1</sup>, Christophe Yohia<sup>2</sup>, Christel Pinazo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, UM 110, 13288, Marseille, France <sup>2</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, OSU Institut Pythéas, 13288, Marseille France <sup>†</sup>Deceased

## Abstract

Many current biogeochemical models rely on an autotrophic versus heterotrophic food web representation. However, in recent years, an increasing number of studies have begun to challenge this approach. Several authors have highlighted the importance of protists capable of combining photoautotrophic and heterotrophic nutrition in a single cell. These mixotrophic protists are known to play an important role in the carbon cycle. Here, we present a new biogeochemical model that represents the food web using variable stoichiometry. It contains the classic compartments such as zooplankton, phytoplankton and heterotrophic bacteria, and a newly added compartment to represent two types of mixotrophic protists: non constitutive mixotrophs (NCM) and constitutive mixotrophs (CM). We demonstrate that the model correctly reproduces the characteristics of NCM and CM and proceed to study the impact of light and nutrient limitation on planktonic ecosystem structure in a highly dynamic Mediterranean coastal area: the Bay of Marseille (BoM, France), paying special attention to the dynamics of mixotrophic protists in these limiting conditions. In addition, we investigate the carbon, nitrogen and phosphorus fluxes associated with mixotrophic protists and showed that: (i) the portion of the ecosystem in percentage of carbon biomass occupied by NCM decreases when resources (nutrient and prey concentrations) decrease, although their mixotrophy allows them to maintain a carbon biomass almost as significant as the copepods one (129.8 and 148.7 mmolC m<sup>-3</sup>, respectively), as photosynthesis increase as food source; (ii) the portion of the ecosystem in percentage of carbon biomass occupied by CM increases when nutrient concentrations decrease, due to their capability to ingest prey to supplement their N and P needs. In addition to provide new insights regarding the conditions that lead to the emergence of mixotrophs in the BoM, this work provides a new tool to perform long-term studies and prediction of mixotrophs dynamics in coastal environments, under different environmental forcings.

**Keywords:** Mixotrophy, Bay of Marseille, Modelling, Ecosystem composition, Carbon fluxes, Climate change

# 1. Introduction

Marine protists play a crucial role in biogeochemical cycles and food webs (Sherr et al., 2007) and are typically classified as either photoautotrophs, capable of (strict innate) photosynthesis for nutrition, or phago-heterotrophs which rely on (strict) phagocytose for nutrition. However, several studies have shown that this classification may be overly simplistic as various micro-organisms can be both autotrophic and heterotrophic, either simultaneously or alternately, depending on environmental conditions (Pratt and Cairns, 1985; Dolan, 1992, Stoecker, 1998).

This combination of photo-autotrophy and phago-heterotrophy among protists is one example of mixotrophy, which has been observed in most planktonic functional groups except diatoms (Flynn et al., 2012). Generally, mixotrophic protists are divided into two major subsets depending on the type of photosynthesis, namely into constitutive mixotrophs (CM, innate photosynthesis) and, non-constitutive mixotrophs (NCM, acquired photosynthesis). CM are photo-autotrophs capable of ingesting prey using phagocytose when environmental conditions are not favourable (e.g., when nutrients limit growth). This subset includes nanoflagellates and dinoflagellates such as *Prymnesium parvum* and *Prorocentrum minimum*, respectively (Stoecker, 1998; Stoecker et al., 2017). NCM are phago-heterotrophs capable of photosynthesis to complement carbon uptake. NCM temporarily acquire photosynthetic ability either by ingesting photosynthetic preys and sequestering their chloroplasts (kleptoplastidy) or by maintaining algal endosymbionts. NCM include ciliates and rhizaria such as *Laboea strobila, Strombidium capitatum* and *Collozoum spp* respectively (Stoecker, 1998; Mitra et al., 2016).

Mixotrophic protists play an important role in the marine carbon cycle. Due to their adaptability, these organisms are crucial for the transfer of matter and energy to the highest trophic levels, thus impacting the structure of planktonic communities by favouring the development of larger organisms (Ptacnick et al., 2004). Moreover, by switching the biomass maximum to larger organisms, carbon export increases in presence of mixotrophs. As instance, Ward and Follows (2016) compared the results from two food web models, only one accounted for mixotrophy, and showed that carbon export to depth increased by nearly 35% when mixotrophic protists were considered. By showing the significant effect of mixotrophic protists on the food web, these studies motivated their addition to current food web models (Jost et al., 2004; Mitra and Flynn, 2010).

In addition, mixotrophic protists are ubiquitous and can be found in various types of environments (Flynn et al., 2012; Hartmann et al., 2012; Stoecker et al., 2017). Some studies investigated mixotrophy in nutrient rich systems (eutrophized costal or estuarine systems) in the context of harmful algal blooms (HAB; Burkholder et al., 2008; Glibert et al., 2018). Typically, mixotrophy is studied in oligotrophic systems (Zubkhov and Tarran, 2008 ; Hartmann et al., 2012) including Mediterranean Sea. It was shown that Mediterranean Sea is highly oligotrophic especially in its Eastern Basin (Yacobi, 1995). Accordingly, some studies which aimed to investigate mixotrophy in protists have been conducted in the Mediterranean Sea. Several authors observed mixotrophic protists in both the Eastern and Western Basins, describe their distribution (Pitta and Giannakourou, 2000; Bernard and Rassoulzadegan, 1994) and quantify their effect on the ecosystem (Christaki et al., 1999; Dolan and Perez, 2000). However, few studies considered the effects of variable environmental parameters (i.e., temperature, salinity, pH, light and

nutrients) on the spatial and temporal structuring of mixotrophic protists in the Mediterranean Sea.

Here we used a newly developed biogeochemical model (Eco3M\_MIX-CarbOx, v1.0) to study the impact of light and nutrient limitations on the planktonic ecosystem structure in a Mediterranean coastal area, the Bay of Marseille (BoM) where we simulated a small volume of surface water (1 m<sup>3</sup>). Eco3M\_MIX-CarbOx contains a newly developed planktonic ecosystem model in which we consider mixotrophy. The mixotrophic compartment allow us to represent two types of mixotrophic protists: CM and NCM. We assessed it based on Stoecker's (1998) conceptual models of mixotrophy. Eco3m MIX-CarbOx uses variable cellular quotas which allowed us to determine the nutritional state of the cell by comparing it to a reference quota. We conducted three specific case studies: (i) phytoplankton composition under typical forcings (light and nutrient concentrations as observed in the BoM) and specific events which all affect nutrient concentrations (Rhône River intrusions, water discharges from a local wastewater treatment plant and winter mixing), (ii) planktonic ecosystem composition under low light or nutrient conditions, paying special attention to the dynamics of mixotrophic protists, and (iii) comparing mixotrophic protists' C, N and P fluxes under limiting and non-limiting nutrients conditions.

Eco3M\_MIX-CarbOx contains both a mixotrophy compartment and a representation of the carbonate system. The model description is split into two parts: (i) a description of how the organisms and their dynamics are represented in the model, with a particular focus on mixotrophic organisms, and (ii) a more detailed description of the carbonate module and the associated dynamics. While (i) is presented here, (ii) has been presented in a companion paper (Barré et al., 2023b).

## 2. Materials and methods



### 2.1 Study area

Figure 4.1 : Map of the study area showing the location of SOLEMIO station (SOL: 43°14.30' N, 5°17.30' E), Planier station (PLA: 43°11.96' N, 5°14.07' E), Carry buoy (CAR: 43°19.15' N, 5°09.64' E),

*Cinq Avenue station (CAV: 43°18.40' N, 5°23.70' E) and the Calanque de Cortiou (COR: 43°13.22' N, 5°25.40' E).* 

The BoM is located in the North-Western (NW) Mediterranean Sea, in the eastern part of the Gulf of Lion near Marseille (Fig. 4.1). Due to this proximity to urbanized areas (e.g., Fos-sur-Mer and Berre Lagoon to the west, Fig. 4.1), it receives significant quantities of anthropogenic nutrients (especially ammonia and phosphate), chemical products, and organic matter from terrestrial and riverine sources and through atmospheric deposition (Djaoudi et al., 2017; Millet et al., 2018). Usually, significant inputs occur near the Calanque de Cortiou where wastewaters are discharged into the sea. During flood events, riverine and terrestrial runoff lead to significant inputs (Oursel et al., 2014). The biogeochemistry of the bay is also affected by its proximity to the Rhône River delta, located 35km to the west, as the Rhône River plume can be pushed eastwards under specific wind conditions which increases local productivity (Gatti et al., 2006; Fraysse et al., 2013, 2014). Other relevant processes that affect the biogeochemical functioning of the bay and add to its complex dynamics include strong Mistral events (Yohia, 2017), upwelling events (Millot, 1990), eddies (Schaeffer et al., 2011) and intrusions of oligotrophic water masses via the Northern Current (Barrier et al., 2016; Ross et al., 2016).

In our model, environmental forcings are provided by in situ measurements of sea surface temperature (SST), salinity and atmospheric  $pCO_2$  in combination with simulation data of wind speed and solar irradiance (Table 4.1). SST data was collected at the Planier station (PLA, Fig. 4.1) by the regional temperature observation network T-MEDNET (www.tmednet.org, last access: 14 February 2023). Salinity data is from Carry buoy (CAR, Fig. 4.1) which forms part of the ROMARIN network (https://erddap.osupytheas.fr, last access: 14 February 2023). Atmospheric  $pCO_2$  is recorded at the terrestrial station of Cinq Avenue (CAV, Fig. 4.1) by the AtmoSud regional atmospheric survey network (https://www.atmosud.org, last access: 14 February 2023), and AMC project (Aixhttps://www.otmed.fr/research-projects-and-Marseille Carbon Pilot Study, results/result-2449, last access 14 February 2023). CAV station is located in the city Marseille and, the recorded  $pCO_2$  values are representative of a highly urbanized environment, exhibiting strong maxima and large variations. Solar irradiance and wind speed were extracted from the WRF meteorological model (Yohia, 2017) for SOLEMIO station (Fig. 4.1).

To evaluate our model results, we compared the modelled total chlorophyll concentration to in situ measurements by using a dataset from the Service d'Observation en Milieu LITtoral (SOMLIT, <u>https://www.somlit.fr/</u>, last access 14 February 2023) which includes fortnightly measurements of total surface chlorophyll concentrations at SOLEMIO station.

Table 4.1: Data types and their sources used to drive the environmental forcing during the 2017 model run..

	Data type	Location	Time resolution
SST	Measurements	Planier station	
Salinity	Measurements	Carry buoy	
Wind speed	WRF model results	SOLEMIO station	Hourly
Irradiance	WRF model results	SOLEMIO station	
Atmospheric pCO <sub>2</sub>	Measurements	Cinq Avenues station	

#### 2.2 Model description

We used the Eco3M MIX-CarbOx model (v1.0) to simulate the food web using variable stoichiometry to study the evolution of the BoM ecosystem composition under light and nutrient limited conditions. The Eco3M MIX-CarbOx model is a dimensionless (0D) model: we consider a volume of 1 m<sup>3</sup> of surface water at SOLEMIO station, in this volume the state variables only vary over time as the model is not coupled with a hydrodynamic model. Eco3M\_MIX-CarbOx was developed to represent the dynamics of both mixotrophic protists (henceforth referred to as mixotrophs) and the carbonate system in the BoM. To obtain the present version of the Eco3M\_MIX-CarbOx model, we developed a planktonic ecosystem model which contains mixotrophs, and added a modified version of the carbonate module from Lajaunie-Salla et al. (2021). The planktonic ecosystem model was developed using the Eco3M (Ecological Mechanistic and Molecular Modelling) platform (Baklouti et al., 2006a, b). The Eco3M platform allows the modelling of the first trophic levels by providing a process library used to build different model configurations. It was developed in Fortran 90/95 and we used an Euler method to solve sink-source equation of each state variable. Based on results of previous studies (Jost et al., 2004; Mitra et al., 2014; Ward and Follows, 2016), we decided to represent mixotrophy and the carbonate cycle in the same model assuming that this would provide a more realistic representation of the carbonate cycle. In what follows we provide a brief description of Eco3M\_MIX-CarbOx with a more detailed description of its mixotroph compartment. The carbonate system has been described in detailed in companion paper (Barré et al., 2023b).



Figure 4.2: Schematic representation of the Eco3M\_MIX-CarbOx model. Each box represents a model compartment (DIM: dissolved inorganic matter, DOM: labile dissolved organic matter, POM: detrital particulate organic matter). State variables are indicated in black (COP: copepods, PICO: picophytoplankton, NMPHYTO: nano+micro-phytoplankton, O<sub>2</sub>: dissolved oxygen, CO<sub>2</sub>: dissolved carbon dioxide, DIC: dissolved inorganic carbon, TA: total alkalinity, pCO<sub>2</sub>: partial pressure of CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>: calcium carbonate). Elements for which a state variable is expressed with a variable stoichiometry are shown in blue (C: carbon, N: nitrogen, P: phosphorus and, ChI: chlorophyll). Arrows represent processes between two state variables.

Eco3M\_MIX-CarbOx contains seven compartments, namely zooplankton, mixotrophs, phytoplankton, dissolved inorganic matter (DIM), labile dissolved organic matter (DOM), detrital particulate organic matter (POM) and heterotrophic bacteria, with a total of 37 variables (Fig. 4.2).

#### 2.2.1 Zooplankton

The zooplankton compartment represents copepod-type zooplankton (COP, organisms larger than 200  $\mu$ m, Fig. 4.3) whose biomass depends on prey ingestion, respiration, excretion, egestion (faecal pellets), and predation by higher trophic levels. Copepod prey ingestion is represented using the formulation by Auger et al. (2011). Copepods ingest smaller prey and grazing rates depend on prey type preference as well as on temperature and light due to their effect on prey abundance. Copepods feed with decreasing preference on NCM, nano+micro-phytoplankton (NMPHYTO), and CM (Verity and Paffenhofer, 1996) and release ammonium (NH4<sup>+</sup>), phosphate (PO4<sup>3-</sup>), and dissolved organic carbon (DOC) through excretion, contributing to the POM compartment through egestion and mortality. Mortality due to predation by higher trophic levels represents a closure term (Fig. 4.2).

#### 2.2.2 Phytoplankton

We considered two types of phytoplankton based on size (Fig. 4.3): picophytoplankton (PICO) and nano+micro-phytoplankton (NMPHYTO). PICO includes autotrophic prokaryotic organisms such as *Prochlorococcus spp*. and *Synechococcus spp* which are ubiquitous in the Mediterranean (Mella-flores et al., 2011). NMPHYTO aims to represent phytoplankton larger than 2  $\mu$ m and smaller than 200  $\mu$ m. It mainly includes diatoms and autotrophic nanoflagellates. As diatoms are an important component of Mediterranean spring blooms (Margalef, 1978, Leblanc et al., 2018) and cover wide size-range, we decided to consider them as representative of the NMPHYTO.

Both the NMPHYTO and PICO biomass are affected by photosynthesis, respiration, nutrient uptake, exudation, and grazing. Photosynthesis depends on light, nutrients, and temperature (based on Geider et al. (1998) formulation). Respiration depends on photosynthesis (a constant fraction of photosynthetically produced carbon) and nutrient uptake. Nutrient uptake is temperature dependent. NMPHYTO and PICO both consume nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> while PICO also consumes dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic phosphorus (DOP) (Duhamel et al., 2018). The uptake of DON and DOP depends on temperature and the cell's nutritional state. If the cell is replete in N (P), then DON (DOP) uptake is null. Both phytoplankton groups exude DOC, DON, and DOP proportionally to their internal content in carbon (C), nitrogen (N) and phosphorus (P) (Fig. 4.2).



Figure 4.3: Repartition of modelled organisms (COP: copepods, PICO: picophytoplankton, NMPHYTO: nano+micro-phytoplankton, and BAC: heterotrophic bacteria) in size classes and trophic interactions between them. Preference values are indicated in grey for copepods (Verity and Paffenhofer, 1996) and NCM (Epstein, 1992; Price & Turner, 1992; Christaki, 2009) and CM (Christaki et al., 2002; Zubkhov & Tarron, 2008, Millette et al., 2017; Livanou et al., 2019).

#### 2.2.3 Heterotrophic bacteria

Heterotrophic bacterial biomass results from balancing growth/losses due to bacterial production, respiration, nutrient uptake, remineralization, predators grazing and natural mortality (Kirchman, 2000 ; Faure et al., 2006). Bacterial production depends on DOC and particulate organic carbon (POC) and is limited by temperature and substrate availability. Heterotrophic bacteria consume particulate organic nitrogen (PON), particulate organic phosphorus (POP), DON, DOP, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> which they remineralize to NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. They contribute to the DOM pool through natural mortality which depends on temperature (Fig. 4.2).

#### 2.2.4 Dissolved inorganic matter

The DIM compartment consists of the nutrients  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , and  $PO_4^{3-}$  as well as dissolved oxygen (O<sub>2</sub>) and the carbonate system variables (total alkalinity: TA, dissolved inorganic carbon: DIC, pH<sub>T</sub>, partial pressure of  $CO_2 : pCO_2$ , and calcium carbonate: CaCO<sub>3</sub>). Nutrient concentrations are affected by heterotrophic bacterial remineralization, uptake, and excretion of organisms (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> only), and nitrification (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> only). Nitrification (i.e., NO<sub>3</sub><sup>-</sup> production from NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) is temperature and O<sub>2</sub> dependent. O<sub>2</sub> concentration is calculated from photosynthesis, respiration, nitrification, and air-sea exchanges. The other variables included in the DIM compartment are the carbonate system variables (see Barré et al., 2023b for details).

#### 2.2.5 Particulate and dissolved organic matter

In Eco3M\_MIX-CarbOx, we only considered detrital POM and labile DOM. The POM and DOM compartments are affected by zooplankton, mixotrophs, phytoplankton and heterotrophic bacteria (see above and Fig. 4.2).

The state equations, process formulations, and associated parameters values for all compartments can be found in Appendices B to E.

#### 2.3 Implementation of mixotrophs

NCM (type IIIB) are defined as photosynthetic protozoa, i.e., they are primarily phagotrophic, but can complement their carbon uptake through photosynthesis (Stoecker, 1998). In Eco3M\_MIX-CarbOx the NCM are based on ciliates and belong to microplankton (Esteban et al. 2010, Fig. 4.3). Their dynamics are governed by the following set of balance equations (see Appendix D for a more detailed description of each term).

$$\frac{\partial NCM_{C}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{NCM_{C}}^{PHY_{C_{i}}} \right) + Gra_{NCM_{C}}^{CM_{C}} + Gra_{NCM_{C}}^{BAC_{C}} + Photo_{NCM_{C}}^{DIC} - Resp_{NCM_{C}}^{DIC} - Exu_{NCM_{C}}^{DOC} - Gra_{NCM_{C}}^{COP_{C}} \right)$$

$$\frac{\partial NCM_{N}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{NCM_{N}}^{PHY_{N_{i}}} \right) + Gra_{NCM_{N}}^{CM_{N}} + Gra_{NCM_{N}}^{BAC_{N}} - Exu_{NCM_{N}}^{DON} - Excr_{NCM_{N}}^{NH_{4}} - Gra_{NCM_{N}}^{COP_{N}} \right)$$

$$\frac{\partial NCM_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{NCM_{P}}^{PHY_{P_{i}}} \right) + Gra_{NCM_{P}}^{CM_{P}} + Gra_{NCM_{P}}^{BAC_{P}} - Exu_{NCM_{P}}^{DOP} - Excr_{NCM_{P}}^{PO_{4}} - Gra_{NCM_{P}}^{COP_{P}} \right)$$

$$\frac{\partial NCM_{CHL}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( Gra_{NCM_{Chl}}^{PHY_{Chl_{i}}} \right) + Gra_{NCM_{Chl}}^{CM_{Chl}} - Degrad_{NCM_{Chl}} - Gra_{NCM_{Chl}}^{COP_{C}} - Gra_{NCM_{Chl}}^{COP_{C}} \right)$$
(Eq. 4.1)

Being primarily phagotrophic, NCM grazing is implemented in a similar way to zooplankton grazing in that they can ingest preferentially smaller prey items while having certain preferences for different prey types. From most to least preferred prey, NCM feed on heterotrophic bacteria, picophytoplankton, CM and nano+micro-phytoplankton (Epstein, 1992; Price & Turner, 1992; Christaki, 1999). By ingesting photosynthetic prey, NCM acquire the capacity to photosynthesize by temporarily sequestering chloroplasts (Putt, 1990). This process is modelled as a grazing flux between the chlorophyll concentrations of photosynthetic prey and NCM (Eq. 4.2). The NCM capacity to

photosynthesize degrades over time unless fresh chloroplasts are sequestered (Eq. 4.3, based on Leles et al., 2018).

$$Gra_{NCM_{Chl}}^{PREY_{Chl}} = G_{MAX} * \frac{(\Phi * PREY_{C}^{2})}{K_{NCM} * \sum_{i=1}^{4} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}}) + \sum_{i=1}^{4} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}})} * NCM_{C} * \frac{PREY_{Chl}}{PREY_{C}}$$
(Eq. 4.2)

$$Degrad_{NCM_{Chl}} = \left( \left( Gra_{NCM_{Chl}}^{PREY_{Chl}} * dt \right) + NCM_{Chl} \right) * k_{MORT,Chl}$$
(Eq. 4.3)

where PREY  $\epsilon$  [CM, NMPHYTO, PICO], G<sub>MAX</sub>, K<sub>NCM</sub>,  $\Phi$  and k<sub>MORT,Chl</sub> represent the maximum grazing rate, the grazing half saturation constant, the NCM preference for a specific prey type, and the loss rate of captured photosystems, respectively (see appendix D for details). NCM<sub>X</sub> and PREY<sub>X</sub> are the NCM and PREY concentrations of element X, respectively. Gra<sup>PREY</sup><sub>Chl</sub> and Degrad<sub>NCM<sub>Chl</sub> are in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.</sub>

As NCM photosynthesis depends on the sequestered chloroplasts from prey, we created a prey dependent formulation to represent it (Eq. 4.4). We based our formulation on Geider et al. (1998) which provide a photosynthesis flux nutrient, temperature, and light dependant. In this formulation, a maximum photosynthetic rate is first calculated ( $P_{MAX}^{C}$ ) based on the C-specific photosynthetic rate at a reference temperature of the photosynthetic organism ( $P_{REF}^{C}$ ). This rate is nutrient and temperature dependant and is next multiplied by light limitation function. We applied parameters of the prey except for the nutrient limitation which is calculated based on NCM internal content in N and P as the process takes place inside the NCM cells albeit using the prey's chloroplasts.

$$P_{MAX,NCM}^{C} = P_{REF,PREY}^{C} * f_{PREY}^{T} * f_{Q,NCM}^{G}$$

$$Photo_{NCM_{C},PREY_{C}}^{DIC} = P_{MAX,NCM}^{C} * limI_{PREY} * NCM_{C}$$
(Eq. 4.4)

where PREY  $\epsilon$  [CM, NMPHYTO, PICO],  $P_{MAX}^{C}$  is the maximum photosynthetic rate in s<sup>-1</sup>, and Photo\_{NCM\_{C},PREY\_{C}}^{DIC} is the NCM photosynthetic flux associated to the chloroplast from the considered prey in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.  $P_{REF}^{C}$  is the C-specific photosynthetic rate at a reference temperature (see Appendix D for values for each prey). f<sup>T</sup>, and limI are temperature and light limitation functions respectively (see Appendix D for detailed formulations). f<sub>Q</sub><sup>G</sup> is a nutrient limitation function which express the nutritional state of the cell and is based on X (X  $\epsilon$  [N, P]) to C ratio (i.e., NCM<sub>X</sub> to NCM<sub>C</sub> in this case).

$$f_Q^G = \min\left(\frac{Q_C^N - Q_{C,min}^N}{Q_{C,max}^N - Q_{C,min}^N}, \frac{Q_C^P - Q_{C,min}^P}{Q_{C,max}^P - Q_{C,min}^P}\right)$$
(Eq. 4.5)

 $f_Q^G$  is dimensionless.  $Q_{c,\min}^N$ ,  $Q_{c,\min}^P$ ,  $Q_{c,\max}^N$ , and  $Q_{c,\max}^P$  represent the minima and maxima of the X to C ratios (see appendix D for values used for NCM). When the cellular C content is high relative to other elements, then  $f_Q^G$  value approaches 0 and vice versa.

The photosynthetic fluxes from each prey type were weighted by NCM prey preference and summed according to:

$$Photo_{NCM_{C}}^{DIC} = \sum_{i=1}^{3} (\Phi * Photo_{NCM_{C}, PREY_{Ci}}^{DIC})$$

(Eq. 4.6)

Where PREY  $\epsilon$  [CM, NMPHYTO, PICO], Photo<sup>DIC</sup><sub>NCM<sub>c</sub></sub> is the NCM photosynthetic flux in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>,  $\Phi$  is the NCM prey type preference (values in appendix D).

Finally, respiration, exudation, and excretion are based on grazing fluxes and nutrient limitations. Grazed C is consumed through respiration and excess C is exuded as DOC. The amount of respired or exuded C is determined by the cell's nutritional state. Respiration and exudation fluxes are high when NCM C content is high relative to N or P and vice-versa. We used the same reasoning for grazed N (P) which is exuded as DON (DOP) or excreted as NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) when NCM N (P) content is high (see Appendix D for details).

#### 2.3.2 Implementation of CM

CM (type IIA) are defined as phagotrophic algae i.e., they are primarily phototrophic, but can ingest prey to obtain limiting nutrients (Stoecker, 1998). CM are based on dinoflagellates which belong mainly to nanoplankton but can also be found in microplankton (Stoecker, 1999, Fig. 4.3). Their dynamics are governed by the following set of balance equations (see Appendix D for details).

$$\frac{\partial CM_{C}}{\partial t} = Gra_{CM_{C}}^{PICO_{C}} + Gra_{CM_{C}}^{BAC_{C}} + Photo_{CM_{C}}^{DIC} - Resp_{CM_{C}}^{DIC} - Exu_{CM_{C}}^{DOC} - Gra_{CM_{C}}^{NCM_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}} - Gra_{CM_{N}}^{COM_{C}} - Gra_{CM_{N}}^{COM_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COM_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COM_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COM_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}} - Gra_{CM_{P}}^{COP_{N}} - Gra_{CM_{P}}^{COP_{N}} + Gra_{CM_{P}}^{BAC_{P}} + Upt_{CM_{P}}^{PO_{4}} + Upt_{CM_{P}}^{DOP} - Exu_{CM_{P}}^{DOP} - Gra_{CM_{P}}^{NCM_{P}} - Gra_{CM_{P}}^{COP_{P}} - Gra_{CM_{P}}^{COP$$

CM photosynthesis is temperature, light and nutrient dependent following Geider et al. (1998):

$$P_{MAX,CM}^{C} = P_{REF,CM}^{C} * f_{CM}^{T} * f_{Q,CM}^{G}$$

$$Photo_{CM_{C}}^{DIC} = P_{MAX,CM}^{C} * limI_{CM} * CM_{C}$$

(Eq. 4.8)

where  $P_{MAX}^{C}$  is the maximum photosynthetic rate in s<sup>-1</sup>, Photo<sub>CMc</sub><sup>DIC</sup> is the CM photosynthetic flux in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>,  $P_{REF}^{C}$  is the C-specific photosynthetic rate at a reference temperature (see Appendix D for CM value). f<sup>T</sup>, f<sup>G</sup><sub>Q</sub> and limI are temperature, nutrient and light limitation functions respectively (see Appendix D for detailed formulations of f<sup>T</sup> and limI, and Eq. 4.5 for the formulation of f<sup>G</sup><sub>Q</sub>).

Like picophytoplankton, CM assimilate dissolved inorganic nutrients (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) and DOM (DON and DOP). Uptake fluxes are calculated by using a Michaelis-Menten

equation and are limited by temperature. DOM uptake also depends on the nutritional state of the cell in that the higher cell's N (P) content the lower the DON (DOP) uptake.

When DIN and/or DIP is limiting the growth, CM can ingest smaller prey to supplement their N and/or P needs (Stoecker, 1997). CM feed on heterotrophic bacteria (preferred) and picophytoplankton (less preferred, Christaki et al., 2002 ; Zubkhov & Tarron, 2008, Millette et al., 2017 ; Livanou et al., 2019) and the same grazing formulation as for zooplankton and NCM is used except that CM grazing is limited by DIN (DIP) concentration and light (Stoecker, 1997, 1998; Eq. 4.9).

$$\begin{aligned} Gra_{CM_{C}}^{PREY_{C}} &= G_{MAX} * \frac{\Phi * PREY_{C}}{K_{CM} * \sum_{i=1}^{2} \left( \Phi_{i} * PREY_{C_{i}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \Phi_{i} * PREY_{C_{i}} \right)} * CM_{C} * f_{I,inhib}^{CM} * f_{NUT,inhib}^{CM} * \left( 1 - f_{Q,CM}^{G} \right) \\ f_{I,inhib}^{CM} &= 1 - \exp\left( \frac{-\alpha_{C}hl * Q_{C}^{Chl} * E_{PAR}}{P_{REF}^{C}} \right) \\ f_{NUT,inhib}^{CM} &= \min\left( 1 - \max\left( \frac{[NO_{3}^{-}]}{K_{NO_{3}^{-}} + [NO_{3}^{-}]}, \frac{[NH_{4}^{+}]}{K_{NH_{4}^{+}} + [NH_{4}^{+}]} \right), \frac{[PO_{4}^{3-}]}{K_{PO_{4}^{3-}} + [PO_{4}^{3-}]} \right) \end{aligned}$$

where PREY  $\epsilon$  [BAC, PICO], Gra<sup>PREY</sup><sub>C</sub> is in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. f<sup>CM</sup><sub>L,inhib</sub> and f<sup>CM</sup><sub>NUT,inhib</sub> are the (dimensionless) inhibitions of grazing by light and nutrients, respectively. G<sub>MAX</sub>, K<sub>CM</sub>,  $\phi$ ,  $\alpha_{Chl}$ , P<sup>C</sup><sub>REF</sub>, and K<sub>NUT</sub> represent the maximum grazing rate, the grazing half saturation constant, the CM prey preference, the chlorophyll-specific light absorption coefficient, the C-specific photosynthesis rate at a reference temperature, and the half saturation constant for the considered nutrient (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> or PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), respectively (values in Appendix D). Q<sup>Chl</sup><sub>C</sub> is the chlorophyll-to-carbon ratio and E<sub>PAR</sub> the irradiance value. The grazing is also affected by CM internal content in N and P (f<sup>G</sup><sub>Q</sub> term, Eq. 4.5).

(Eq. 4.9)

CM ingest prey to supplement their needs in N and P only, exuding grazed C as DOC (Stoecker, 1998; Eq. 4.10). Hence, DOC is released through two metabolic pathways exudation of carbon acquired via : (i) photosynthesis, and (ii) grazing.

$$Exu_{CM_{C}}^{DOC} = (1 - frac_{resp}) * (Photo_{CM_{C}}^{DIC} * (1 - f_{Q,CM}^{G})) + \sum_{i=1}^{2} (Gra_{CM_{C}}^{PREY_{C_{i}}})$$
(Eq. 4.10)

where PREY  $\epsilon$  [BAC, PICO], Exu<sup>DOC</sup><sub>CMc</sub> is in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Photo<sup>DIC</sup><sub>CMc</sub> is the photosynthetic flux in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Eq. 4.8) and Gra<sup>PREY</sup><sub>CMc</sub> is the grazing flux for the considered prey in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Eq. 4.9). frac<sub>resp</sub> represents the fraction of respired carbon from photosynthesis (values and units in Appendix D).

The formulations for DON and DOP exudation are similar. Exudation only occurs on the N and P obtained from nutrient uptake. In other words, neither N nor P obtained from grazing are released through exudation. When DIN (DIP) concentration is limiting CM will ingest prey in addition to the uptake of nutrient. As their internal content in N (P) is particularly low, exudation of DON (DOP) is not allowed (equal to 0). When DIN (DIP) concentration is high, CM only perform nutrient uptake (no grazing as it only supplements N and P needs in limiting conditions). Then, all the N (P) from uptake is exuded as the cell is already loaded in N (P) and as no grazing is performed, no N (P) from grazing is exuded

in these conditions. Respiration uses the same formulation as phytoplankton i.e., a constant fraction of photosynthesis and nutrient uptake is respired (Section 2.2.2 and Appendix D).

#### 2.4 Designing numerical experiments

#### 2.4.1 Assessment of mixotrophs

To be considered as correctly represented by the model, NCM and CM must verify the properties listed in Table 4.2. These properties have been stated by Stoecker (1998) to provide conceptual models to represent the different types of mixotrophs.

Table 4.2: Summary of NCM and CM properties based on Stoecker (1998). DIN represents the sum of  $NO_{3^-}$  and  $NH_{4^+}$  and DIP represents  $PO_{4^{3^-}}$ . Food is represented by preys concentration.

NCM properties (Type IIIB, Stoecker, 1998)			
Property number	Property description		
NCMP1	Grazing and DIN (DIP) concentration are independent		
NCMP2	Photosynthesis and DIN (DIP) concentration are independent		
NCMP3	Grazing and irradiance are independent		
NCMP4	Photosynthesis increases when food concentration increases		
CM properties (Type IIA, Stoecker, 1998)			
Property number Property description			
CMP1	Photosynthesis increases when food concentration increases		
CMP2	Photosynthesis increases when DIN (DIP) concentration increases		
CMP3	Grazing decreases when DIN (DIP) concentration increases		
CMP4	Grazing increases when irradiance increases		

To verify these properties, we designed several numerical experiments (Table 4.3 and 4.4) in which we modify one of the following features: prey biomass, DIN and DIP concentrations or irradiance. We first ran a reference simulation (referred as Replete in Table 4.3) in which we set all the previous features to a maximum value during the entire simulation. Maximum prey biomass was obtained by multiply the initial condition by 2 (sum of the initial carbon prey biomass multiply by 2), maximum DIN and DIP concentrations were chosen based on high values observed at SOLEMIO (Pujo-Pay et al., 2011) and maximum irradiance correspond to the mean value of simulated irradiance for the SOLEMIO station by the meteorological model WRF (Yohia, 2017). Next, we ran low nutrients (low nutrients values observed at SOLEMIO multiply by 0.1, low-nut simulation in Table 4.3 for NCM and CM), low prey concentration (maximum prey concentration multiplied by 0.5, low-food simulation in Table 4.3 for NCM and CM) and low light (maximum value multiplied by 0.05, low-light simulation in Table 3 for CM only). For NCM, to verify the light dependant property (NCMP3), it is also necessary to set the NCM concentration to a constant during the entire simulation, we performed another reference simulation and a low-light simulation in which NCM concentration is constant (initial condition, NCM replete with constant and NCM low light with constant in Table 4.4, respectively). Finally, we compare the simulations to their associated reference simulation.

Table 4.3: Summary of the simulations performed to check NCM and CM properties (excluding NCMP3). For NCM, [PREY] stands for the sum of CM, nano+micro-phytoplankton, picophytoplankton and heterotrophic bacterial biomasses. For CM, [PREY] stand for the sum of picophytoplankton and heterotrophic bacterial biomasses.

NCM properties (Type IIIB, Stoecker, 1998)						
Simulation name	[PREY] (mmol C m <sup>-3</sup> )	[DIN] (mmol N m <sup>-3</sup> )	[DIP] (mmol P m <sup>-3</sup> )	Irradiance (W m <sup>-2</sup> )	Tested property	
NCM Replete	1.5	1.5	0.09	120	Reference simulation	
NCM Low-Nut	1.5	7.5×10 <sup>-3</sup>	4.5×10-4	120	NCMP1 and NCMP2	
NCM Low-Food	0.75	1.5	0.09	120	NCMP4	
CM properties (Type IIA, Stoecker, 1998)						
Simulation name	[PREY] (mmol C m <sup>-3</sup> )	[DIN] (mmol N m <sup>-3</sup> )	[DIP] (mmol P m <sup>-3</sup> )	Irradiance (W m <sup>-2</sup> )	Tested property	
CM Replete	0.92	1.5	0.09	120	<b>Reference simulation</b>	
CM Low-Nut	0.92	7.5×10 <sup>-3</sup>	4.5×10-4	120	CMP2 and CMP3	
CM Low-Light	0.92	1.5	0.09	3	CMP4	
CM Low-Food	0.46	1.5	0.09	120	CMP1	

Table 4.4: Summary of the simulations performed to NCMP3. Prey stands for the sum of CM, nano+micro-phytoplankton, picophytoplankton and heterotrophic bacterial biomasses.

Simulation name	[NCM] (mmol C m <sup>-3</sup> )	[PREY] (mmol C m <sup>-3</sup> )	[DIN] (mmol N m <sup>-3</sup> )	[DIP] (mmol P m <sup>-3</sup> )	Irradiance (W m <sup>-2</sup> )	Tested property
NCM Replete with constant	0.4	1.5	1.5	0.09	120	Reference simulation
NCM Low- light with constant	0.4	1.5	1.5	0.09	3	NCMP3

#### 2.4.2 Typical vs limited conditions

After verifying mixotrophs properties, we simulated three types of light and nutrient regimes for the BoM: typical, nutrient limited, and light limited (Table 4.5). With these three regimes, we aim to reproduce typical and limited conditions (i.e., nutrient and light limited) in the BoM. Simulations are run for 2017, at SOLEMIO station. Eco3M\_MIX-CarbOx spin-up period is about 3 months. To avoid initial conditions impact on our results, we ran three years of simulation (i.e., repetition of 2017 three times) and we present the results for the second year of simulation.

For the typical scenario, light was modelled using the solar irradiance from the WRF meteorological model for SOLEMIO station (Table 4.1) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> concentrations were based on in situ observations at SOLEMIO during 2017 (values from SOMLIT) using a linear interpolation between fortnightly data points (Fig. 4.4). In these conditions, we also performed two simulations without mixotrophs as control simulations. These simulations correspond to two configurations of Eco3M\_MIX-CarbOx without mixotrophs: a first one in which mixotrophs and their associated biogeochemical processes are simply deleted (D configuration in Table 4.5), and a second one in which we replaced mixotrophs by organisms with strict diets (R configuration in Table 4.5). These configurations and their results are presented in the supplementary material (Appendices E and J).

In the nutrient limited scenario, the ecosystem is limited by DIN and DIP concentrations only, using values 10 times lower than the minima observed at SOLEMIO, keeping both DIN (sum of  $NO_{3}$ - and  $NH_{4}$ +,  $6.75 \times 10^{-3}$  mmol m<sup>-3</sup> and  $7.5 \times 10^{-4}$  mmol m<sup>-3</sup>, respectively) and

DIP constant for the duration of the simulation. The Eco3M\_MIX-CarbOx model was initially developed to be run with low nutrient concentrations, representative of the Mediterranean Sea (Morel & Andre, 1991). To ensure that organisms were not limited by light, we multiplied the typical irradiance by 2.

In the light limited scenario, we only applied 5 % of the typical irradiance while DIN ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1.35 mmol m<sup>-3</sup>, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 0.15 mmol m<sup>-3</sup>) and DIP concentrations were set to winter values at SOLEMIO.

For the three simulations, we used typical values of the BoM to represent temperature, salinity, wind speed and atmospheric  $pCO_2$  as described in Table 4.1.

Table 4.5: Summary of simulation properties. Configurations without mixotrophs are detailed in Appendices E and J.

Simulation name	Mixotrophs	[DIN]	[DIP]	Irradiance
D configuration	Absent	SOLEMIO interpolation	SOLEMIO interpolation	WRF
<b>R</b> configuration	Absent	SOLEMIO interpolation	SOLEMIO interpolation	WRF
Typical	Present	SOLEMIO interpolation	SOLEMIO interpolation	WRF
<b>Nutrient limited</b>	Present	$7.5 \times 10^{-3} \text{ mmol N m}^{-3}$	$4.5 \times 10^{-4} \text{ mmol P m}^{-3}$	WRF × 2
Light limited	Present	1.5 mmol N m <sup>-3</sup>	0.09 mmol P m <sup>-3</sup>	WRF × 0.05

#### 2.5 Ecosystem and phytoplankton composition

We used the total carbon biomass which is calculated by summing daily average biomass of each organism to assess the ecosystem composition and its dynamics during different scenarios over a full year.



Figure 4.4: Time series of interpolated surface (a)  $PO_{4^{3-}}$  concentration, (b)  $NO_{3^{-}}$  concentration, and (c)  $NH_{4^{+}}$  concentration (lines) from fortnightly measurements at SOLEMIO data (markers) during 2017. The studied events are shaded in grey.

We used the total phytoplanktonic carbon biomass which is calculated by summing daily average carbon biomass of each phytoplanktonic organism, to assess the phytoplankton composition (given as percentages of nano+micro-phytoplankton, picophytoplankton and CM). We chose to include CM in phytoplankton composition since they are primarily phototrophic. The phytoplankton composition was examined for the typical scenario (see previous section) over a full year and during three specific events: (i) winter mixing, (ii) Rhône River intrusion, and (iii) Cortiou water intrusion (Fig. 4.4). Each of these events is associated with a nutrient maximum. The winter mixing event is associated with a peak in  $PO_{4^{3-}}$  on 1 February (Fig. 4.4a), the Rhône River intrusion with a  $NO_{3^-}$  maximum on 15 March (Fig. 4.4b), and the intrusion of Cortiou water with a  $NH_{4^+}$  maximum (Fig. 4.4c). During these events, phytoplankton composition is calculated for a period of 11 days (day of the maximum and ± 5 days).

## 3. Results

#### 3.1 Representation of mixotrophs

To assess whether the mixotrophs were correctly represented in the model we compared the properties emerging during the simulation to those listed in Table 4.2 for the simulation described in Tables 4.3 and 4.4. Here, we present the yearly time-series of daily averaged grazing and photosynthesis fluxes (Fig. 4.5). Yearly mean values of grazing and photosynthesis for each simulation are presented in appendix H.

The results show that, throughout the year, NCM grazing fluxes obtained in low and high DIM (DIN + DIP) conditions remained constant (Fig. 4.5a) and seem independent of irradiance levels (Fig. 4.5c). Similarly, NCM photosynthesis in the model does not depend on DIM concentration (Fig. 4.5b). However, doubling the food led to an increase in NCM photosynthesis (Fig. 4.5d).

For the CM the picture is different. CM photosynthesis slightly increases when food concentration increases while increasing DIM concentrations led to significantly increases in photosynthesis (Fig. 4.5e,f). Also, CM grazing depends on DIM concentration and light (Fig. 4.5g,h), although the effect of the latter is less pronounced. Under low DIM concentrations, CM grazing was about one order of magnitude higher than with high DIM concentrations (maxima of  $2.3 \times 10^{-7}$  mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> vs  $5.0 \times 10^{-8}$  mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) (Fig. 4.5g). Increasing in light also led to significant increases in grazing (maxima of  $5 \times 10^{-8}$  mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> vs  $1 \times 10^{-9}$  mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; Fig. 4.5h).



Figure 4.5: Assessment of mixotrophs representation in the model. Each frame represents the test of a property stated by Stoecker (1998) for NCM Type IIIB: grazing is independent of (a) DIM concentration (NCMP1), (c) irradiance (NCMP3), and photosynthesis (b) is independent of DIM concentration (NCMP2), (d) increases with food concentration (NCMP4) ; and CM Type IIA: photosynthesis increases with (e) food concentration (CMP1), (f) DIM concentration (CMP2), and grazing (g) decreases when DIM concentration increases (CMP3), (h) increases with irradiance (CMP4). Properties are detailed in Table 2 and associated simulations are detailed in Tables 3 and 4. Plotted values represent daily averaged grazing and photosynthesis. DIM: dissolved inorganic matter (sum of dissolved inorganic nitrogen and dissolved inorganic phosphorus).

# 3.2 Phytoplankton composition under typical forcings conditions and during specific events

We studied the phytoplankton composition throughout the entire year of 2017 (Fig. 4.6a) and during specific events, namely winter mixing event (Fig. 4.6b), a Rhône River

intrusion (Fig. 4.6c), and a Cortiou water intrusion (Fig. 4.6d). The formulations used to describe the limitation status are presented in Appendix D.



Figure 4.6: Phytoplankton composition as percentages of C biomass during (a) 2017, (b) a winter mixing event, (c) a Rhône River intrusion, and (d) a Cortiou water intrusion. Time series of daily averages of the three phytoplankton groups: (e) chlorophyll concentrations, (f) nutrient limitation status, and (g) light limitation status (a value of 1 means no limitation). The black line in each panel show (e) total chlorophyll concentration (sum of daily average CM, NMPHYTO and PICO chlorophyll concentrations), (f) sum of nutrients ( $[NO_{3}\cdot]+[NH_{4}+]+[PO_{4}\cdot]$ ), and (g) daily average irradiance, with the corresponding axes shown on the right. The markers in (f) represented in situ SOLEMIO data. Sections shaded in grey show when the three events occurred in time.

#### 3.2.1 Annual scale

Through the year of 2017, phytoplankton biomass was dominated by CM, closely followed by PICO and at some distance by NMPHYTO (Fig 4.6a).

CM and PICO chlorophyll concentrations show similar patterns with values varying between 0.1 (on 18 February) and 0.3 mg Chl m<sup>-3</sup> (on 24 May). The highest variability occurred between May and October. NMPHYTO chlorophyll concentrations varied between 0.01 (on 25 June) and 0.16 mg Chl m<sup>-3</sup> (on 20 March), with the lowest values occurring between May and July (Fig. 4.6e). The in situ values reached a maximum of 1.71 mg Chl m<sup>-3</sup> on 15 March, linked to the Rhône River intrusion event. Between June and November, in situ values were generally lower compared to the other months and a minimum of 0.1 mg Chl m<sup>-3</sup> was reached on 11 October. The modelled chlorophyll concentration shows less variations than the in situ data, especially since the model was unable to reproduce the maximum related to the Rhône intrusion on 15 March nor the

minimum on 11 October. Nevertheless, the modelled values, ranging from 0.25 and 0.64 mg Chl m<sup>-3</sup>, are generally of the same order of magnitude as in situ observation. Both the model results and in situ data yielded the same mean chlorophyll concentrations of 0.4 mg Chl m<sup>-3</sup>.

Total nutrients (Fig. 4.6f) varied between 0.08 mmol m<sup>-3</sup> (in summer and autumn) and 5.6 mmol m<sup>-3</sup> (reached on 15 March). CM and PICO nutrient limitation status remained fairly stable near the mean value of 0.71, however, organisms are more limited in late spring and summer (between May and July). NMPHYTO nutrient limitation status is more variable, showing higher limitations in late spring and summer (between late April and July) and lesser limitation in early spring and late summer.

The light limitation status clearly reflects the diurnal and seasonal variations in incident irradiance (Fig. 4.6g). Throughout the year, all the three phytoplankton groups show nearly identical levels of limitation.

#### 3.2.2 Winter mixing event

During the winter mixing event, a  $PO_{4^{3-}}$  maximum was recorded at SOLEMIO station (0.21 mmol m<sup>-3</sup>, Fig. 4.4a). In terms of C biomass, CM was most dominant, followed by NMPHYTO and PICO (Fig. 4.6b).

CM and PICO chlorophyll decreased slightly, while NMPHYTO chlorophyll remained constant (Fig. 4.6e). The decrease in CM and PICO chlorophyll is also visible in the total chlorophyll which dropped from 0.41 mg Chl m<sup>-3</sup> to 0.28 mg Chl m<sup>-3</sup> (Fig. 4.5e).

The nutrient limitation remained fairly stable for all phytoplankton groups (Fig 4.6.f).

During the event, irradiance was low (< 40 W m<sup>-2</sup>, Fig. 4.6g) and decreased at the end of January due to bad weather. CM, NMPHYTO and PICO light limitation status remained similar throughout this event and at a relatively low value (0.3).

#### 3.2.3 Rhône River intrusion

The Rhône River intrusion resulted in a  $NO_{3}$ - maximum at SOLEMIO station (5.48 mmol m<sup>-3</sup>, Fig. 4.4b). Model results indicate that during the event, phytoplankton was dominated by NMPHYTO followed by CM and PICO (Fig. 4.6c).

All three chlorophyll concentrations increased with the most significant increase occurring for NMPHYTO (from 0.11 to 0.15 mg Chl m<sup>-3</sup>) which surpassed PICO at the beginning of the event (Fig. 4.6e).

The intrusion also led to a significant increase in modelled total nutrients (reaching 5.5 mmol m<sup>-3</sup>). Nutrient limitation status was similar for all groups and remained between 0.67 and 0.75, showing no significant variations during the event (Fig. 4.5f).

While irradiance levels were moderate (around 60 W m<sup>-2</sup>) all the three groups were still light limited (values of about 0.5, Fig. 4.6g).

#### 3.2.4 Cortiou water intrusion

During the Cortiou water intrusion, in situ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration reached a maximum of 1.06 mmol m<sup>-3</sup> (Fig. 4.4c) at SOLEMIO station. In the model, phytoplankton composition was dominated by PICO and CM with NMPHYTO a distant third (Fig. 4.6d).

Chlorophyll increased in all groups resulting in an increase of total chlorophyll from 0.36 to 0.52 mg Chl m<sup>-3</sup> (Fig. 4.6e).

During the event, the sum of nutrients reached  $1.53 \text{ mmol m}^{-3}$  with a clear NH<sub>4</sub><sup>+</sup> maximum. Nutrient limitation status was similar across groups and remained stable around 0.7 (Fig. 4.6f).

Irradiance levels were moderate (between 70 and 112 W m<sup>-2</sup>) leading only to slight light limitation (values between 0.58 and 0.62, Fig. 4.6g).

# **3.3 Ecosystem composition under light and nutrient limitation**

#### **3.3.1 Nutrient limited conditions**

In nutrient limited conditions, the modelled yearly total C biomass i.e., sum of daily C biomass of each organism, was 349.5 mmol C m<sup>-3</sup>, divided between copepods (148.7 mmol C m<sup>-3</sup>), NCM (129.8 mmol C m<sup>-3</sup>) and heterotrophic bacteria (26.2 mmol C m<sup>-3</sup>), followed by the three phytoplankton groups, of which NMPHYTO had the lowest biomass (4.5 mmol C m<sup>-3</sup>, Fig. 4.7a).

Copepods and NCM dominated the ecosystem with copepods being more abundant between October to June, while NCM dominating during the other months of the year. In early June, NCM biomass started to increase and reached a maximum of 0.56 mmol C m<sup>-3</sup> on 18 July. Copepods biomass peaked shortly after (0.44 mmol C m<sup>-3</sup> on 1 September). Heterotrophic bacteria biomass also started to increase in June and reaching a maximum of 0.12 mmol C m<sup>-3</sup> on 29 June. CM and PICO biomasses show similar dynamics, starting to increase in April and reaching a maximum in mid-June, before decreasing toward into September. NMPHYTO biomass remained low and close to its mean value of 0.01 mmol C m<sup>-3</sup> throughout the year (Fig. 4.7c).

#### 3.3.2 Light limited conditions

In light limited conditions, the modelled yearly total C biomass was about 3 times higher than with nutrient limitation (1192.5 mmol C m<sup>-3</sup>). NCM dominated the ecosystem (462.3 mmol C m<sup>-3</sup>) followed by copepods (417.3 mmol C m<sup>-3</sup>). NMPHYTO biomass was the lowest (59.2 mmol C m<sup>-3</sup>, Fig. 4.7b).

Between late autumn and late spring copepods dominate while NCM become dominant in terms of biomass between mid-February and September. During this period, NCM biomass appears more variable compared to copepods and reaches a maximum of 2.2 mmol C m<sup>-3</sup> on 14 June. Also heterotrophic bacteria showed a high variability particularly in summer, while remaining close to 0.15 mmol C m<sup>-3</sup> during the rest of the year. CM and PICO showed similar dynamics with their biomass starting to increase in early March before decreasing from mid-April and increasing again from mid-May till summer. They also showed their highest variability in summer. NMPHYTO biomass oscillated between 0.12 and 0.2 mmol C m<sup>-3</sup> showing a similar overall behaviour to CM and PICO except that the NMPHYTO maximum was reached on 23 April and not in summer (Fig. 4.7d).



Figure 4.7: Yearly ecosystem C biomass composition and dynamics for copepods (COP), NCM, nano+micro-phytoplankton (NMPHYTO), CM, picophytoplankton (PICO) and heterotrophic bacteria (BAC). Yearly totals under (a) nutrient, and (b) light limited conditions. Time series of daily averages under (c) nutrient and (d) light limited conditions. Note the different scales on panels (a) and (b) as well as (c) and (d).

# 3.4 Carbon, nitrogen, and phosphorus fluxes of mixotrophs

#### 3.4.1 Carbon fluxes

In typical and nutrient limited conditions, NCM can meet their metabolic needs by ingesting prey and by photosynthesizing using sequestered chloroplasts. In typical conditions (Fig. 4.8a), NCM obtained about three quarters of their C through prey ingestion (74.2 %) and the remaining quarter through photosynthesis (25.8 %). The most significant loss terms are, in descending order, grazing by copepods, exudation of DOC, and respiration. In nutrient limited conditions (Fig. 4.8b), C uptake by photosynthesis and predation are more balanced (43.4% and 56.6 %, respectively) while the losses are similar to the typical scenario.

In contrast, when CM find themselves in typical conditions, they meet their metabolic needs almost through photosynthesis while grazing is almost negligible (Fig. 4.8c). The most important loss terms are grazing, followed by respiration, and DOC exudation. In nutrient limited conditions the role of grazing increases but only slightly and photosynthesis remains the dominant source of C (Fig. 4.8d). Interestingly, C loss terms change considerably under nutrient limitation: predation decreased significantly to become the least important loss term while more than half losses now occur via DOC exudation, while respiration decreased slightly.



Figure 4.8: Sankey diagrams showing the carbon (C) fluxes for NCM (a, b) and CM (c, d) in typical (a, c) and nutrient limited (b, d) scenarios. Numbers represent the yearly averaged C fluxes. PS prey: photosynthetic prey, InPrey: ingested prey, SChlo: sequestered chloroplast, Chlo: chloroplast.

#### 3.4.2 Nitrogen and phosphorus fluxes

CM can complement their normal N and P uptake, i.e., DIM and DOM uptake (referred as total N or P uptake in Figure 4.9), by grazing. In typical conditions, grazing is insignificant to both N and P uptake (Fig. 4.9a, c), while losses occur predominantly through exudation of DON and DOP with predation representing only about one third.

In nutrient limited conditions (Fig. 4.9b, d), the role of grazing has increased substantially and now provides about 40 % of the N and a quarter of the P requirements. Also the loss terms have changed considerably, with N losses occurring almost exclusively due to grazing (Fig. 4.9b) while P losses appear equally split between DOP exudation and grazing (Fig. 4.9d).



Figure 4.9: Sankey diagrams showing (a, b) nitrogen (N), and (c, d) phosphorus (P) fluxes for CM in (a, c) typical and (b, d) nutrient limited conditions. Numbers represent the yearly averaged fluxes. InPrey: ingested prey and Chlo: chloroplast. Total N (P) represents the sum of DIN (DIP) and DON (DOP) uptakes.

# 4. Discussion

Our results allowed us to determine the conditions which lead to the emergence of mixotrophs in the BoM. We show that mixotrophs are significantly impacted by nutrient limited conditions. In addition, the biogeochemical fluxes associated with NCM and CM, showed that grazing and photosynthesis are strongly dependent on environmental conditions and can provide them with real competitive advantages.

In the following discussion, we decided to focus on CM as they are significant contributors to overall primary production (33 % of the total photosynthesis is performed by CM). Moreover, CM mixotrophy can significantly modify C, N, and P fluxes depending on environmental conditions.



Figure 4.10: Yearly (a) ecosystem and (b) phytoplankton composition in percentages of C biomass, in light limited, typical and nutrient limited conditions. The term resources stands for both nutrients and preys.

#### 4.1 Mixotrophs representation assessment

As biomass measurements were not available for our location, we performed the assessment of these organisms based on properties listed in Table 4.2. We showed that NCM and CM properties were all well reproduced by the model (Fig. 4.5). The third NCM property : grazing and irradiance are independent (NCMP3, Table 4.2), required a constant NCM concentration to be verified (Table 4.4). When irradiance increases, the NCM concentration increases. This feature is only due to the photosynthesis process which become less limited by light. NCM photosynthesis includes a prey dependant (i.e., based on preys' parameters) light limitation function (the closer the function is to 1, the less limited the organisms) which tends to 1 when irradiance increases. Grazing formulation does not include a term of direct dependence on light but includes NCM biomass which explains the increase of grazing when NCM biomass is not set to a constant. It seems difficult to avoid this feature as photosynthesis is known to increase up to a certain value of irradiance which depends on species (Platt et al., 1980; Geider, 2013).

Regardless of the simulation we modelled close percentage of C biomass for NCM (ciliates) and copepods (difference maximum of 6% Fig. 4.10a). These percentages are always significantly higher than phytoplankton and heterotrophic bacteria ones. Even if, in the Gulf of Lion and especially in low salinity water from the Rhône River, oligotrich ciliates have been found abundant (Christaki et al., 2009), we do not exclude that, by only considering copepods as predator of NCM, we can underestimate the grazing that occurs on this type of organisms. In the actual model, we do not consider strict heterotrophs

which belong to the nano and micro size classes. These organisms can be important competitors of ciliates, and certain species can even consume ciliates (Stoecker and Capuzzo, 1990; Johansson et al., 2004). The adding of these organisms could improve the representation of NCM dynamics and, accordingly, of the ecosystem and then, will be considered for an improved version of the model. Moreover, we do not consider a mortality term for NCM. Montagnes (1996) showed that mortality rates for two species of the genus *Strombidium* and two species of the genus *Strombidium* were rapid. Accordingly, adding this term to the model could allow to represent a more realistic NCM biomass.

Regardless of the simulation, CM percentage in C biomass remains close to the phytoplankton one (Fig. 4.10a). We performed the assessment of phytoplankton for the typical simulation, by using SOLEMIO chlorophyll measurements (Fig. 5e, statistical analysis presented in Appendix I). According to statistic indicators, Eco3M\_MIX-CarbOx reproduced well measured chlorophyl (cost function below 1 and RMSD close to 0). Especially, the model provided values in the same range than observations with relatively close mean (0.40 for the model and 0.39 for observations). Observed chlorophyll reached a maximum value in mid-March, linked to the Rhône River intrusion which is not reproduced by the model. This maximum can be linked to an input of allochthonous chlorophyll (i.e., phytoplankton development near the nutrients loaded Rhône River plume, which is brought to SOLEMIO by currents, Fraysse et al., 2014). As Eco3M\_MIX-CarbOx is dimensionless (only time derivation), we do not represent this input which can explain that we are not able to reproduce this chlorophyll maximum. However, during this event, we reproduced the development and dominance of large cells (NMPHYTO) commonly observed in these cases (Fraysse et al., 2014).

# 4.2 Impact of limiting factors on ecosystem and phytoplankton composition

#### 4.2.1 Light

In our light limited scenario, nutrient levels were kept artificially elevated throughout the year to prevent nutrients from becoming limiting and affecting the results. Light limitation had a considerable effect on total C biomass which was almost halved under low light compared to typical conditions (1192.5 mmol C m<sup>-3</sup> vs 2016.3 mmol C m<sup>-3</sup>).

Ecosystem composition remained almost identical between light limited and typical conditions (Fig. 4.10a). In fact, light limitation only directly impacts the three phytoplankton groups, while copepods and NCM are only impacted indirectly through the effect of light on their prey. Heterotrophic bacteria do not become light limited in our model (Appendix D).

Considering that nutrients were kept artificially elevated in the light limited scenario, it is not surprising CM nutrition is almost entirely based on photosynthesis (99 %, result not shown), i.e., they behaved like strict autotrophs and their mixotrophy did not represent a competitive advantage in this case. As instance, Stoecker et al. (1997) showed that in low light and high nutrient conditions, the CM *Prorocentrum minimum*, tend to photosynthesize rather than feed on prey as this latter mechanism only becomes relevant

when inorganic nutrients are limiting. Thus, in light limited conditions, the phytoplankton arrangement only depends on the organism's ability to photosynthesize.

Although CM biomass remains high in low light, its share of the pie decreases in favour of NMPHYTO which seem to gain a slight edge. While the share of NMPHYTO increases slightly under low light PICO appears to be unaffected (Fig. 4.10a, b). In this simulation nutrient levels were kept artificially high to prevent nutrient limitation. By lifting the nutrient limitation NMPHYTO which is particularly sensitive to nutrients concentration, can grow more easily. In addition, NMPHYTO includes mainly diatoms which are known to be advantaged in low light environment (Fisher and Halsey, 2016). CM are more affected by low light and are not able to use mixotrophy in these conditions (nutrient concentration is high). The low effect of light on PICO agrees with observations by Timmermans et al. (2005) who showed that when nutrients are not co-limiting picophytoplankton still developed well.

The winter mixing event is a useful example that illustrates the impact of light on phytoplankton. During this event, the weather was particularly cloudy yielding low levels of ambient light and several decreases. These decreases in light level are reflected in the three phytoplankton groups limitation status which also decreased (which indicates an increase in limitation) (Fig. 4.6g).

#### 4.2.2 Nutrients concentration

When nutrients are limiting, the shares of NCM, CM, PICO, and NMPHYTO decrease while copepods and heterotrophic bacteria show a relative increase (Fig. 4.10a). We found that when nutrient concentration was low, the ability of NCM to photosynthesize was particularly useful as it provided nearly half their C uptake (Fig. 4.8). Nevertheless, NCM yearly total biomass do not exceed the copepods one (Figs 4.7a, 4.10a). In fact, despite their ability to photosynthesize, NCM remained highly dependent on prey abundance. To prove this strong dependence of NCM on their prey, Mitra et al. (2016) performed several simulations involving different planktonic communities such as heterotrophic bacteria, phytoplankton, and NCM. They found that NCM biomass quickly increased but once the available prey was consumed, it dropped just as quickly. Due to this strong prey dependency, NCM cannot dominate the ecosystem throughout the year. Instead, we found that NCM biomass increased in summer (even exceeding copepods, Fig. 4.7c), right after CM and PICO biomass had increased, which in turn replenished the prey concentration.

Our modelled phytoplankton showed significant reactions to changes in nutrient concentration. While low nutrients led to an almost complete disappearance of NMPHYTO (Fig. 4.10a), CM and PICO appeared to handle low nutrient concentrations more easily. On the one hand, PICO are known to be able to cope with nutrient limited environments more efficiency than larger cells, mainly due to their small size which results in higher nutrient affinity (Agawin et al., 2000). On the other hand, nutrient limitation allowed CM to take full advantage of mixotrophy, which allows them to compensate a lack in DIN and DIP by grazing. Thus, by using two different competitive strategies, both PICO and CM can tolerate low nutrient conditions allowed them to become the dominant phytoplankton groups in this scenario. Leles et al. (2018) also found relative increase in CM when nutrient concentration decreased.

The Rhône River and Cortiou water intrusions are useful examples that illustrate the impact of nutrient concentrations on the ecosystem and phytoplankton compositions. The

Rhône River intrusion led to high NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations which in turn led to increased NMPHYTO growth, illustrating their high sensitivity to nutrient concentrations. NCM also fared well in this scenario and reached a dominant 39 % of the total C biomass (results not shown). In these conditions, NCM nutrition is mainly based on grazing (75.3 %) due to the high prey concentration but photosynthesis still represents a high percentage of the nutrition. In fact, some mixotrophic ciliates (e.g., Laboea strobila) are known to be highly dependent on photosynthesis (Stoecker et al., 1988; Sanders, 1991; Esteban et al., 2010). Stoecker et al. (1988) calculated that, in this case, photosynthesis via sequestered chloroplasts could contribute up to 37 % of the ciliate's total carbon demand in resourcesrich conditions. The Cortiou water intrusion led to high NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations, alleviating the nutrient limitation for the three phytoplankton groups, particularly in NMPHYTO (Fig. 4.6f). In fact, immediately before this intrusion event, the ambient nutrient concentration was very low which explains the sudden response of phytoplankton. However, NMPHYTO still only represented 15 % of the total phytoplanktonic C biomass at the time (Fig. 4.6d), indicating that other factors are at play as well. As the Cortiou water intrusion took place during the summer upwelling period, we can hypothesize that temperature also have played a role in shaping the phytoplankton composition.

# 4.3 Mixotrophy as a strategy to overcome nutrient limitation in highly limited environments

Several authors studied the functioning of food webs in oligotrophic environments, including subtropical gyres which cover about 40 % of the planet's surface and exhibit low production rates (Polovina et al., 2008). Mixotrophy is commonly observed in these gyres and has been recognized as crucial for plankton to survive in these environments (Zubkov and Tarran, 2008; Hartmann et al., 2012; Stoecker et al., 2017). Focusing on the Mediterranean Sea, several authors remarked the omnipresence of mixotrophic organisms (Pitta and Giannakouru, 2000; Christaki et al., 1999; Unrein et al., 2010), highlighting its importance in nutrient depleted areas. Using observations, Oikomonou et al. (2020) emphasized that mixotrophy was crucial in P-limited conditions and showed that mixotrophic flagellates grazed more on heterotrophic bacteria than the heterotrophic flagellates in these conditions. Moreover, both Oikomonou et al. (2020) and Christaki et al. (1999) observed that adding P to areas with P-limitation led to an immediate and pronounced reduction of grazing by mixotrophs. Livanou et al. (2021) drew similar conclusions using a modelling approach showing that, in a P-limited environment, organisms can meet about 90 % of their P requirements through grazing. This percentage drops to 17 % after P addition, as the organisms switch to uptake of DIP.

In agreement with these earlier studies, our model results indicated that the grazing component of mixotrophy increased when nutrients became limiting. This increase was significant for N and P as the percentage of grazing in the nutrition of CM was 40-fold higher for N and 25-fold higher for P. Despite these increases, the grazing percentages for P predicted by our model were still 3.5 times below the values in Livanou et al. (2021). In fact, in our nutrient limited simulation, CM were mainly limited by N which explains why limitation had an even more pronounced effect on N fluxes. We can assume that when CM are mainly limited by P, the effect on P fluxes is more pronounced. Moreover, while we defined mixotrophy as the capability of a cell to use photo- and phagotrophy, other forms of mixotrophy exist in the ocean, e.g., osmotrophy which denotes an organism's ability to

feed on dissolved organic compounds. Osmotrophy has been observed in a large variety of organisms and appears ubiquitous among phagotrophic phytoplankton (Sanders, 1991; Burkholder et al., 2008). Our model can account for two forms of CM mixotrophy namely prey ingestion and DON/DOP uptake when DIN/DIP become limiting. In the nutrient limited simulation, CM osmotrophy represented a significant part of their N uptake as 43 % originated from DON. In typical sceanrio, this percentage dropped to 20 % which highlight the importance of osmotrophy as a source of N in low nutrients conditions. These results agree with observations which showed that osmotrophy can be a significant source of N and P for some microorganisms (Graneli et al., 1999; Lewitus, 2006). Also some HAB species obtained about 35 % of their N uptake from DON (Glibert and Legrand, 2006). In contrast to the increase in grazing to supplement N and P nutrition in nutrient limited conditions, C uptake due to grazing remained low but still CM grazing fluxes on heterotrophic bacteria and PICO remained in the same ranges as observed by Livanou et al. (2019) for the ultra-oligotrophic Eastern Mediterranean Sea (Table 4.6). Other fluxes in C and especially DOC exudation were affected by the change in nutrient concentrations. DOC exudation reached about 56 % of the total C losses in nutrient limited conditions which is close to the percentage obtained by Livanou et al. (2021) for DOC exudation before P addition (59%). In low nutrient conditions, a small part of the C taken by CM was provided by grazing on heterotrophic bacteria. This C is released to the environment as DOC, as CM are unable to use organic C from their prey. The remaining C is provided by photosynthesis, but due to the low internal N:C and P:C ratios, CM release a large part to the environment as DOC. This released DOC can be used by heterotrophic bacteria unless they are limited by N and/or P (Thingstad et al., 1997).

Table 4.6: Comparing modelled yearly CM grazing rates from the typical and nutrient limited scenarios to observations obtained by Livanou et al. (2019).

	Typical	Nutrient limited	Livanou et al. (2019)
Grazing by CM on heterotrophic bacteria (BAC CM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0.03	0.1	[0.04; 0.65]
Grazing by CM on picophytoplankton (PICO CM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0.02	0.03	[0.006; 0.104]

#### 4.4 Why is it important to consider mixotrophy ?

An increasing number of studies has been investigating the impact of mixotrophs on their environment and were able to highlight the crucial role played by these organisms in the food web (Mitra et al., 2016; Ward and Follows, 2016; Ghyoot et al., 2017 ; Stoecker et al., 2017). For instance, once Ward and Follows (2016) started to consider mixotrophs in their food web model, the biomass maximum switched to larger organisms which in turn led to an increase in carbon export to depth due to the production of larger carbonenriched detritus. Still using a modelling approach (MIRO model), Ghyoot and al. (2017) investigated the impact of the introduction of three forms of mixotrophy (osmotrophy, non-constitutive mixotrophy and constitutive mixotrophy) on trophic dynamics in the Southern North Sea. They showed that these three types of mixotrophy have different impact on system dynamics: while results showed that constitutive mixotrophy did not significantly affect the functioning of the ecosystem, osmotrophy increased gross primary production (GPP), sedimentation and bacterial production and non-constitutive mixotrophy also increased remineralisation and transfer to higher trophic level under high irradiance. Mixotrophy was also shown to play an important role in harmful algal blooms (Kempton et al., 2002 ; Burkholder et al., 2008). Accordingly, the need of developing models which include mixotrophy to represent and predict such events has been raised by several authors (Burkholder et al., 2008 ; McGillycuddy, 2010 ; Mitra & Flynn, 2010 ; Flynn & McGillicuddy, 2018). Moreover, as climate and anthropogenic changes could disrupt ecosystem functioning, some authors have highlighted that mixotrophs would occupy a central place in future ecosystems. Mitra et al. (2014) indicated that in future conditions of increased water column stability, and changed nutrient regimes, mixotrophs would have an increasing competitive advantage over strict autotrophs and heterotrophs.

Despite the central role that mixotrophs could play in ecosystems of the future, only few studies have investigated the impact of environmental forcings on these organisms. While some authors used in situ observations, mainly mesocosm experiments, to study the impact of light (Ptacknick et al., 2016), temperature (Wilken et al., 2013) or of a specific nutrient such as PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Oikonomou et al., 2020) others, have chosen modelling approach to be able to study a wider range of parameters. For instance, Leles et al. (2018) investigated the impact of light and nutrient on mixotrophs and on their strict autotrophic and heterotrophic competitors modelling. They showed that changes in light and nutrients resulted in significant changes in ecosystem composition: while strict autotrophs and heterotrophs increased in relative importance in the transition from nutrient to light limitation, nutrient poor conditions favoured the development of mixotrophs. Still using modelling, Schneider et al. (2021) investigate the hypothesis that biogeochemical gradient of inorganic nutrient and suspended sediment the concentrations drives the observed occurrence of constitutive mixoplankton in the Dutch Southern North Sea. They showed that dissolved inorganic phosphate and silica concentration drive the occurrence of constitutive mixoplankton. Due to the scarcity of measurements and lack of spatial coverage, modelling approaches appear a viable and necessary alternative to gain further insight of mixotroph activity (particularly photosynthesis and grazing rates) and abundance as well as more detailed descriptions of mixotrophs characteristics which can be used for model validation, as was done here.

In the present work, we provided a relatively simple model (reduced number of compartments, 0D reasoning) to represent mixotrophy in the BoM. Even though we showed that we reproduced well the two types of mixotrophs modelled (all properties from Stoecker, 1998 were verified), Eco3M MIX-CarbOx could still be improved. When developing Eco3M\_MIX-CarbOx, we considered a simplify food web with a reduced number of compartments, consequently we made the choice to not consider strict heterotrophs which belong to the nano and micro size classes. This choice can affect the representation of NCM biomass as these organisms are known to compete with ciliates for resources. Some species can even ingest ciliates (Stoecker and Capuzzo, 1990; Johansson et al., 2004). Moreover, in the current version of the model, we do not take into account the possible increasing metabolic cost associated with mixotrophy (i.e., maintenance of both autotrophic and heterotrophic apparatus). Raven (1997) suggested that the cost of maintaining phagotrophic apparatus for a primarily phototrophic organism remain low, but the cost of maintaining a phototrophic apparatus for a primarily phagotrophic organism can be significant and often resulting in lower growth rates than strict heterotrophs. It might be interesting to consider it as it could improve the representation of the NCM biomass.

For the particular location studied here, the Bay of Marseille (BoM), Eco3M\_MIX-CarbOx is the first biogeochemical model to include an explicit compartment for mixotrophy in its representation of the food web. Eco3M\_MIX-CarbOx used variable stoichiometry which allowed us to determine the nutritional state of the cell including potential nutrient limitation. This feature is even more important in the BoM where nutrient limitation has been shown to alternate between N and P several times during the year (Fraysse et al., 2013). We provided new insights regarding the conditions that lead to the emergence of mixotrophs in the BoM. Especially, we showed that, in the BoM, mixotrophy could represent a significant advantage when nutrients were limiting, particularly for CM. Even though Eco3M\_MIX-CarbOx was developed and used in the BoM, it is easily adaptable to other coastal environments if environmental forcings are provided. This feature makes it a particularly suitable tool to perform long term studies and prediction of mixotrophy dynamics in coastal environments.

In this study, we focussed on the representation of mixotrophs in the model and on elucidating how different nutrient and light regimes affected the balance between mixotrophic uptake processes. However, other factors such as temperature and pH could also affect mixotrophs (Wilken et al., 2013; Razzak et al., 2015). Considering the effect of global change on these environmental forcings, it seems imperative to gain a better understanding of their effects on mixotrophs. Moreover, a modelling approach is particularly relevant to conduct when it comes to long-term studies and especially forecasts. As a next step, Eco3M\_MIX-CarbOx will be coupled to a 3D hydrodynamic model which will allow us to study the effect of mixotrophs on the carbonate system as well as the impact of changes in the carbonate system on the emergence of mixotrophs. More generally, the coupled model should enable us to study the impacts of climate change on coastal ecosystem composition and on C fluxes.

# 5. Conclusion

Here we developed a new dimensionless biogeochemical model, Eco3M MIX-CarbOx v1.0 to simulate the food web using variable stoichiometry in order to investigate the impact of light and nutrient limitations on the structuring of the planktonic ecosystem in a Mediterranean coastal area: the Bay of Marseille, France (BoM). In addition to the typical compartment for zooplankton, phytoplankton, and heterotrophic bacteria, Eco3M\_MIX-CarbOx also contains a newly developed compartment to represent two types of mixotrophs: non-constitutive mixotrophs (NCM) and constitutive mixotrophs (CM). Due to the scarcity of actual measurements, we used the conceptual models from Stoecker (1998) to assess whether our model successfully reproduced the defining characteristics of mixotrophs. This could be demonstrated through a series of simulations involving changing light, nutrient and prey regimes in which the physiological traits of NCM and CM, were well reproduced by our model. We also ran a set of simulations to investigate (i) the evolution of phytoplankton composition in typical light and nutrient conditions for the BoM, and especially during winter mixing, a Rhône River and Cortiou water intrusion, (ii) the evolution of the ecosystem composition under light and nutrient limited conditions and (iii) the evolution of C, N and P fluxes of NCM and CM once nutrients became limiting.

During the Rhône River and the Cortiou water intrusions, phytoplankton composition was mostly affected by changes in nutrient concentrations associated to these events. During the winter mixing event, variability in nutrients and light availability affected the organisms. Comparing the effects of light and nutrient limitation, nutrients had a more significant effect on ecosystem composition than light, although the limitation of either resource resulted in a decrease in overall C biomass. Regarding mixotrophs dynamic, the following trends emerged: (i) the portion of the ecosystem in percentage of C biomass occupied by NCM decreased when resources (prey and nutrients) decreased, (ii) the portion of the ecosystem in percentage of C biomass occupied by CM increased when nutrients decreased. We showed that when resource concentrations decreased, the contribution of photosynthesis to the C uptake of NCM increased, allowing them to maintain a carbon biomass almost as significant as the copepods one despite limiting conditions. When nutrients decreased, CM strongly increased the grazing component of their N and P uptake (by factors of 40 and 25, respectively). These results agree with previous studies which have shown that mixotrophy can represent a real competitive advantage in low nutrient (resource) conditions.

This work also provided new insights regarding the conditions that lead to the emergence of mixotrophs in the BoM. On a more general note, the model represents a new tool to perform long-term studies and predictions of mixotroph dynamics in coastal environments, particularly under different environmental forcings caused by global change where mixotrophs are expected to play a central role in future ecosystems. It is therefore important to gain a better understanding of how these organisms will respond to future light, nutrient, temperature, and pH scenario for example.

# Code availability

The current version of Eco3M\_MIX-CarbOx is available from the Zenodo website (https://zenodo.org/record/7669658#.Y\_dAJONKg2w, last access: 23 February 2023) under the Creative Commons Attribution 4.0 international licence. The exact version of the model used to produce the results in this paper is archived on Zenodo (Barré Lucille, Diaz Frédéric, Wagener Thibaut, Van Wambeke France, Mazoyer Camille, Yohia Christophe, & Pinazo Christel. (2022). Eco3M\_MIX-CarbOx (v1.0). Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.7669658) as are input data and scripts to run the model and produce the plots for all the simulation presented in this paper.

## Data availability

Surface total chlorophyll concentration data are available on request on <u>https://www.somlit.fr/</u>. Temperature data is available on <u>www.t-mednet.org</u> by filling out the request form for station and years pre-selected. Salinity data is available on <u>https://erddap.osupytheas.fr</u>. The non-processed atmospheric  $pCO_2$  data can be found on <u>https://servicedata.atmosud.org/donnees-stations</u>. Request for processed atmospheric  $pCO_2$  data should be addressed to <u>alexandre.armengaud@airpaca.org</u> and <u>irene.xueref-remy@imbe.fr</u>.

## Acknowledgements

We thank the National Service d'Observation en Milieu LITtoral (SOMLIT) for its permission to use SOLEMIO data. We would like to thank the crew members of the RV

Antedon II, operated by the DT-INSU, for making these samplings possible, the team of the SAM platform (Service Atmosphère Mer) of the MIO for help with the field work. We also thank Michel Lafont and Véronique Lagadec of the PACEM (Plateforme Analytique de Chimie des Environnements Marins) platform of the MIO. We acknowledge the TMEDNet team for its permission to use the Planier-Souquet temperature data. We thank the ROMARIN network team for its permission to use the salinity data from Carry buoy. We thank the observatoire de la qualité de l'air en Région Sud Provence-Alpes-Côte d'Azur (ATMOSUD) in particular, Alexandre Armengaud, and the AMC (Aix-Marseille Carbon Pilot Study) project leaders, Irène Xueref-Remy and Dominique Lefèvre for providing the atmospheric CO<sub>2</sub> data at the Cinq Avenue station. We acknowledge the staff of the "Cluster de calcul intensif HPC" platform of the OSU Institut PYTHEAS (Aix–Marseille Université, INSU-CNRS) for providing the computing facilities. We would like to thank Julien Lecubin from the Service Informatique de l'OSU Institut Pytheas for its technical assistance. We thank XpertScientific team for the manuscript correction. We thank the two anonymous reviewers for their helpful comments to improve this paper.

# Fundings

This work takes part of the IAMM project (Évaluer l'Impact de la métropole Aix-Marseille sur l'Acidification de la baie de Marseille et les conséquences sur les microorganismes marins, approche par Modélisation) funded by the public establishment of the Ministry of the Environment, l'Agence de l'eau Rhône Mediterranée Corse.

# References

Agawin, N. S. R., Duarte, C. M. and Agusti, S.: Nutrient and temperature control of the contribution of picoplankton to phytoplankton biomass and production, Limnology & Oceanography, 45(3), 591-600, <u>https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.3.0591</u>, 2000.

Auger, P. A., Diaz, F., Ulses, C., Estournel, C., Neveux, J., Joux, F., Pujo-Pay, M., and Naudin, J. J.: Functioning of the planktonic ecosystem on the Gulf of Lions shelf (NW Mediterranean) during spring and its impact on the carbon deposition: a field data and 3-D modelling combined approach, Biogeosciences, 8, 3231–3261, <u>https://doi.org/10.5194/bg-8-3231-2011</u>, 2011.

Baklouti, M., Diaz, F., Pinazo, C., Faure, V. and Queguiner, B.: Investigation of mechanistic formulations depicting phytoplankton dynamics for models of marine pelagic ecosystems and description of a new model, Prog. Oceanogr., 71, 1-33, https://doi.org/doi:10.1016/j.pocean.2006.05.002, 2006a.

Baklouti, M., Faure, V., Pawlowski, L., and Sciandra, A.: Investigation and sensitivity analysis of a mechanistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3M) dedicated to biogeochemical modelling, Prog. Oceanogr., 71, 34–58, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.05.003, 2006b.

Banaru, D., Diaz, F., Verley, P., Campbell, R., Navarro, J., Yohia, C., Oliveros-Ramos, R., Mellon-Duval, C. and Shin, Y. J.: Implementation of an end-to-end model of the Gulf of Lions ecosystem (NW Mediterranean Sea). I. Parametrization, calibration and evaluation. Ecological Modelling, 401, 1-19, <u>https://doi.org/ff10.1016/j.ecolmodel.2019.03.005</u>, 2019. Barré, L., Diaz, F., Wagener, T., Mazoyer, C., Yohia, C. and Pinazo, C.: Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes, submitted to GMD, 2023b.

Barrier, N., Petrenko, A. A. and Ourmières, Y.: Strong intrusions of the Northern Mediterranean Current on the eastern Gulf of Lion: insights from in-situ observations and high-resolution numerical modelling, Ocean Dynamics, 66, 313–327, https://doi.org/10.1007/s10236-016-0921-7, 2016.

Bernard, C. and Rassoulzadegan, F.: Seasonal variations of mixotrophic ciliates in the northwest Mediterranean Sea, Marin Ecology Progress Series, 108, 295-301, 1994.

Burkholder, J. M., Glibert, P. M. and Skelton, H. M.: Mixotrophy, a major mode of nutrition for harmful algal species in eutrophic waters, Harmful Algae, 8, 77-93, <u>https://doi.org/10.1016/j.hal.2008.08.010</u>, 2008.

Campbell, R., Diaz, F., Hu, Z., Doglioli, A., Petrenko, A. and Dekeyser, I.: Nutrients and plankton spatial distributions induced by a coastal eddy in the Gulf of Lion. Insights from a numerical model, Progress in Oceanography, 109, 47-69, http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2012.09.005, 2013.

Christaki, U., Van Wambeke, F. and Dolan, J. R.: Nanoflagellates (mixotrophs, heterotrophs and autotrophs) in the oligotrophic eastern Mediterranean: standing stocks, bacterivory and relationships with bacterial production, Marine Ecology Progress Series, 181, 297-307, 1999.

Christaki, U., Courties, C., Karayanni, H., Giannakourou, A., Maravelias, C., Kormas, K. and Lebaron, P.: Dynamic characteristics of *Prochlorococcus* and *Synechococcus* consumption by bacterivorous nanoflagellates, Microbial Ecology, 43, 341-352, 2002.

Christaki, U., Courties, C., Joux, F., Jeffrey, W. H., Neveux, J. and Naudin, J. J.: Community structure and trophic role of ciliates and heterotrophic nanoflagellates in Rhone River diluted mesoscale structures (NW Mediterranean Sea), Aquatic Microbial Ecology, 57(3), 263-277, <a href="https://doi.org/10.3354/ame01339">https://doi.org/10.3354/ame01339</a>, 2009.

Djaoudi, K., Van Wanbeke, F., Barani, A., Nunige, S. H., Sempere, R. and.Pulido-Vilena, E.: Atmospheric fluxes of soluble organic C, N, and P to the Mediterranean Sea: Potential biogeochemical implications in the surface layer, Progress in Oceanography, 163, 59-69, <u>https://doi.org/ff10.1016/j.pocean.2017.07.008ff</u>, 2018.

Dolan, J. R.: Mixotrophy in ciliates: a review of Chlorella symbiosis and chloroplast retention, Marine Microbial Food Webs, 6(2), 115–132, 1992.

Dolan, J. R. and Perez, M. T.: Costs, benefits, and characteristics of mixotrophy in marine oligotrichs, Freshwater Biology, 45, 227-238, 2000.

Duhamel, S., Van Wambeke, F., Lefevre, D., Benavides, M. and Bonnet, S.: Mixotrophic metabolism by natural communities of unicellular cyanobacteria in the western tropical South Pacific Ocean, environmental microbiology, 00, 00–00, https://doi.org/10.1111/1462-2920.14111, 2018.

Eppley, R.W.: Temperature and phytoplankton growth in the sea. Fishery Bulletin. U.S. 70, 1063–1085, 1972.

Epstein, S. S., Burkovsky, I. V. and Shiaris, M. P.: Ciliate grazing on bacteria, flagellates, and microalgae in a temperate zone sandy tidal flat: ingestion rates and food niche partitioning, Journal of experimental marine Biology and Ecology, 165(1), 103-123, https://doi.org/10.1016/0022-0981(92)90292-I, 1992.

Esteban, G. F., Fenchel, T. and Finlay, B. J.: Mixotrophy in ciliates, Protists, 161, 621-641, https://doi.org/10.1016/j.protis.2010.08.002, 2010.

Faure, V.: Modélisation couplée physique-biogéochimique tridimensionnelle : étude de l'écosystème pélagique du lagon Sud-Ouest de NouvelleCalédonie, Université d'Aix-Marseille, 2006.

Fisher, N. L. and Halsey, K. H.: Mechanisms that increase the growth efficiency of diatoms in low light, Photosynthesis research, 129, 183-197, 2016.

Flynn, K. J., Stoecker, D. K., Mitra, A., Raven, J., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Graneli, E. and Burkholder, J. M.: Misuse of the phytoplankton– zooplankton dichotomy: the need to assign organisms as mixotrophs within plankton functional types, Journal of Plankton Research, 35(1), 3-11, <u>https://doi.org/10.1093/plankt/fbs062</u>, 2012.

Flynn, K. J. and McGillicuddy, D. J.: Modeling marine harmful algal blooms: Current status and future prospects, Harmful Algal Blooms: A Compendium Desk Reference, 115-134, 2018.

Fraysse, M., Pinazo, C., Faure, V. M., Fuchs, R., Lazzari, P., Raimbault, P. and Peyraud, I.: Development of a 3D Coupled Physical-Biogeochemical Model for the Marseille Coastal Area (NW Mediterranean Sea): What Complexity Is Required in the Coastal Zone? PLoS ONE, 8(12): e80012, <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080012</u>, 2013.

Fraysse, M., Pairaud, I., Ross, O. N., Faure, V. M. and Pinazo, C.: Intrusion of Rhone River diluted water into the Bay of Marseille: Generation processes and impacts on ecosystem functioning, Journal of Geophysical Research: Oceans, 119, https://doi.org/10.1002/2014JC010022, 2014.

Gatti, J., Petrenko, A., Devenon, J. -L., Leredde, Y. and Ulses, C.: The Rhone River dilution zone present in the northeastern shelf of the Gulf of Lion in December 2003, Continental Shelf Research, 26, 1794-1815, <u>https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.05.012</u>, 2006.

Gaudy, R. and Thibault-Botha, D.: Metabolism of Centropages species in the Mediterranean Sea and the North Atlantic Ocean, Progress in Oceanography, 72, 151-163, <u>https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.01.005</u>, 2007.

Gehlen, M., Gangstø, R., Schneider, B., Bopp, L., Aumont, O. and Ethe, C.: The fate of pelagic CaCO3 production in a high CO<sub>2</sub> ocean: a model study, Biogeosciences, 4, 505–519, <u>https://doi.org/10.5194/bg-4-505-2007</u>, 2007.

Geider, R., MacIntyre, H. L. and Kana T. M.: A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature, Limnology & Oceanography, 43(3), 679-694, 1998.

Geider, R., Algal photosynthesis, Vol. 2, Springer Science & Business Media, 2013.

Ghyoot, C., Flynn, K. J., Mitra, A., Lancelot, C. and Gypens, N.: Modeling Plankton Mixotrophy: A Mechanistic Model Consistent with the Shuter-Type Biochemical Approach, Frontiers in Ecology and Evolution, 5-78, <u>https://doi.org/10.3389/fevo.2017.00078</u>, 2017.
Glibert, P. M. and Legrand, C., The Diverse Nutrient Strategies of Harmful Algae: Focus on Osmotrophy, Ecology of harmful algae, 163-175, <u>https://doi.org/10.1007/978-3-540-32210-8 13</u>, 2006.

Glibert, P. M., Al-Azri, A., Allen, J. I., Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., Burford, M. A., Harrison, P. J. and Zhou, M.: Key Questions and Recent Research Advances on Harmful Algal Blooms in Relation to Nutrients and Eutrophication, Global Ecology and Oceanography of Harmful Algal Blooms, Ecological Studies 232(12), 229-258, https://doi.org/10.1007/978-3-319-70069-4 12, 2018.

Goldman, J. C. and McGillicuddy, D. J.: Effect of large marine diatoms growing at low light on episodic new production, Limnology & Oceanography, 48(3), 1176-1182, <u>https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.3.1176</u>, 2003.

Gorsky, G., Dallot, S., Sardou, J., Fenaux, R., Carré, C. and Palazzoli, I.: C and N composition of some northwestern Mediterranean zooplankton and micronekton species. Journal of Experiment Marine Biology and Ecology, 124, 133-144, <u>https://doi.org/10.1016/0022-0981(88)90116-5</u>, 1988.

Graneli, E., Carlsson, P. and Legrand, C.: The role of C, N and P in dissolved and particulate organic m atter as a nutrient source for phytoplankton growth, including toxic species, Aquatic Ecology, 33, 17-27, 1999.

Grzebyk, D. and Berland, B.: Influences of temperature, salinity and irradiance on growth of Prorocentrum minimum (Dinophyceae) from the Mediterranean Sea, Journal of Plankton Research, 18(10), 1837-1849, 1996.

Hartmann, M., Grob, C., Tarran, G. A., Martin, A. P., Burkill, P. H., Scanlan, D. J. and Zubkova, M. V.: Mixotrophic basis of Atlantic oligotrophic ecosystems, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109(15), 5756-5760, https://doi.org/10.1073/pnas.1118179109, 2012.

Ingebrigtsen, R. A., Hansen, E., Hammer Andersen, J. and Eilertsen, H. C.: Lights and temperature effects on bioactivity in diatoms, Journal of Applied Phycology, 28, 939-950, <u>https://doi.org/10.1007/s10811-015-0631-4</u>, 2016.

Johansson, M., Gorokhova, E. and Larsson, U. L. F.: Annual variability in ciliate community structure, potential prey and predators in the open northern Baltic Sea proper, Journal of Plankton Research, 26(1), 67-80, <u>https://doi.org/10.1093/plankt/fbg115</u>, 2004.

Jones, R. I. and Rees, S.: Influence of temperature and light on particle ingestion by the freshwater phytoflagellate Dinobryon, Archiv für Hydrobiologie, 132(2), 203-211, https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/132/1994/203, 1994.

Jost, C., Lawrence, C. A., Campolongo, F., Van de Bund, W., Hill, S. and DeAngelis, D. L.: The effects of mixotrophy on the stability and dynamics of a simple planktonic food web model, Theoretical Population Biology, 66, 37–51, <u>https://doi.org/10.1016/j.tpb.2004.02.001</u>, 2004.

Kempton, J. W., Lewitus, A. J., Deeds, J. R., Law, J. M. and Place, A. R.: Toxicity of Karlodinium micrum (Dinophyceae) associated with a fish kill in a South Carolina brackish retention pond, Harmful Algae, 1(2), 233-241, <u>https://doi.org/10.1016/S1568-9883(02)00015-X</u>, 2002.

Kirchman, D. L. and Gasol, J.M (eds), Microbial Ecology of the Oceans, John Wiley & Sons, 2018.

Lacroix, G. and Grégoire, M.: Revisited ecosystem model (MOD-ECOGeL) of the Ligurian Sea: seasonal and interannual variability due to atmospheric forcing, Journal of Marine System, 37, 229–258, <u>https://doi.org/10.1016/S0924-7963(02)00190-2</u>, 2002.

Lajaunie-Salla, K., Diaz, F., Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Lefevre, D., Yohia, C., Xueref-Remy, I., Nathan, B., Armengaud, A., and Pinazo, C.: Implementation and assessment of a carbonate system model (Eco3m-CarbOx v1.1) in a highly dynamic Mediterranean coastal site (Bay of Marseille, France), Geoscience Model Developpment, 14, 295–321, https://doi.org/10.5194/gmd-14-295-2021, 2021.

Leblanc, K., Quéguiner, B., Diaz, F., Cornet, V., Michel-Rodriguez, M., Durrieu de Madron, X., Bowler, C., Malviva, S., Thyssen, M., Grégori, G., Rembauville, M., Grosso, O., Poulain, J., de Vargas, C., Pujo-Pay, M. and Conan, P.: Nanoplanktonic diatoms are globally overlooked but play a role in spring blooms and carbon export, Nature communications, 9, 953-964, https://doi.org/10.1038/s41467-018-03376-9, 2018.

Leles, S. G., Bruggeman, L. P. J., Blackford, J., Ciavatta, S., Mitra, A. and Flynn, K. J.: Modelling mixotrophic functional diversity and implications for ecosystem function, Journal of Plankton Research, 40, 627-642, <u>https://doi.org/10.1093/plankt/fby044</u>, 2018.

Lewitus, A. J: Osmotrophy in marine microalgae, Algal cultures, analogues of blooms and applications, Volume 1, Subba Rao D. V., Science publishers Inc., USA, 2006.

Litchman, E., Klausmeier, C. A., Schofield, O. M. and Falkowski, P. G.: The role of functional traits and trade-offs in structuring phytoplankton communities: scaling from cellular to ecosystem level, Ecology Letters, 10, 1170-1181, <u>https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01117.x</u>, 2007.

Livanou E., Lagaria, A., Santi, I., Mandalakis, M., Paylidou, A., Lika, K. and Psarra, S.: Pigmented and heterotrophic nanoflagellates: Abundance and grazing on prokaryotic picoplankton in the ultra-oligotrophic Eastern Mediterranean Sea, Deep Sea Research Part II, 164, 100-111, <u>https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2019.04.007</u>, 2019.

Livanou, E., Oikonomou, A., Psarra, S. and Konstadia, L.: Role of mixotrophic nanoflagellates in the Eastern Mediterranean microbial food web, Marine Ecology Progress Series, 672, 15-32, <u>https://doi.org/10.3354/meps13782</u>, 2021.

Lomas, M. W. and Glibert, P. M.: Temperature regulation of nitrate uptake: A novel hypothesis about nitrate uptake and reduction in cool-water diatoms, Limnology and Oceanography, 44(3), 556-572, <u>https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.3.0556</u>, 1999.

Margalef, R.: Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment, edited by: Gauthier-Villars, Oceanol. Acta, 1, 493–509, available at: https://archimer.ifremer.fr/doc/00123/23403/ (last access: July, 2023), 1978.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M.-D. and Avril, B.: Seasonaland interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time series station (1991–1999), Deep-Sea Research Pt. II, 49, 1965–1985, https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00022-X, 2001.

McGillicuddy Jr, D. J., Models of harmful algal blooms: conceptual, empirical, and numerical approaches, Journal of marine systems: journal of the European Association of Marine Sciences and Techniques, 83(3-4), 105, 2010.

Mella-Flores, D., Mazard, S., Humily, F., Partensky, F., Mahé, F., Bariat, L., Courties, C., Marie, D., Ras, J., Mauriac, R., Jeanthon, C., Mahdi Bendif, E., Ostrowski, M., Scanlan, D. J. and

Garczarek, L.: Is the distribution of Prochlorococcus and Synechococcus ecotypes in the Mediterranean Sea affected by global warming?, Biogeosciences, 8, 2785–2804, <u>https://doi.org/10.5194/bg-8-2785-2011</u>, 2011.

Millet, B., Pinazo, C., Banaru, D., Pagès, R., Guiart, P. and Pairaud, I.: Unexpected spatial impact of treatment plant discharges induced by episodic hydrodynamic events: Modelling lagrangian transport of fine particles by Northern Current intrusions in the Bays of Marseille (France), Édité par João Miguel Dias, PLoS ONE, 13 (4), https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195257, 2018.

Millette, N. C., Pierson, J. J., Aceves, A. and Stoecker, D. K.: Mixotrophy in Heterocapsa rotundata: a mechanism for dominating the winter phytoplankton, Limnology and Oceanography, 62(2), 836-845, <u>https://doi.org/10.1002/lno.10470</u>, 2017.

Millot, C.: The Golf of Lions' hydrodynamic, Continental Shelf Research, 10, 885-894, 1990.

Mitra, A. and Flynn, K. J.: Modelling mixotrophy in harmful algal blooms: More or less the sum of the parts? Journal of Marine Systems, 83, 158-169, <u>https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.04.006</u>, 2010.

Mitra, A., Flynn, K. J., Burkholder, J. M., Berge, T., Calbet, A., Raven, J. A., Granéli, E., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Stoecker, D. K., Thingstad, F., Tillmann, U., Vage, S., Wilken, S. and Zubkhov, M. V.: The role of mixotrophic protists in the biological carbon pump, Biogeoscience, 11, 995-1005, <u>https://doi.org/10.5194/bg-11-995-2014</u>, 2014.

Mitra, A., Flynn, K. J., Tillmann, U., Raven, J. A., Caron, D., Stoecker, D. K., Not, F., Hansen, P. J., Hallegraeff, G., Sanders, R., Wilken, S., McManus, G., Johnson, M., Pitta, P., Våge, S., Berge, T., Calbet, A., Thingstad, F., Jin Jeong, H., Burkholder, J. -A., Glibert, P. M., Granéli, E. and Lundgren, V.: Defining planktonic protist functional groups on mechanisms for energy and nutrient acquisition: Incorporation of diverse mixotrophic strategies, Protist, 167, 106–120, https://doi.org/10.1016/j.protis.2016.01.003, 2016.

Montagnes, D. J.: Growth responses of planktonic ciliates in the genera Strobilidium and Strombidium, Marine Ecology Progress Series, 130, 241-254, <u>https://doi.org/10.3354/meps130241</u>, 1996.

Morel, A. and André, J. -M.: Pigment distribution and primary production in the western Mediterranean as derived and modelled from coastal zone colour scanner observations, 96(C7), 12685-12698, https://doi.org/10.1029/91JC00788, 1991.

Nielsen, L. P., Christensen, P. B., Revsbech, N, P. and Sorensen, I.: Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and wholecore techniques, Limnology and Oceanography, 35, 1135-1144, https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.5.1135, 1990.

Oikomonou, A., Livanou, E., Mandalakis, M., Ligaria, A. and Psarra, S.: Grazing effect of flagellates on bacteria in response to phosphate addition in the oligotrophic Cretan Sea, NE Mediterranean, FEMS Microbiology Ecology, 96(6), https://doi.org/10.1093/femsec/fiaa086, 2020.

Oursel, B., Garniera, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Pairaud, I., Omanovic, D., Cossab, D. and Lucas, Y.: Flood inputs in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: Dynamic and fate of trace metals, Marine Chemistry, 167, 44-56, https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.08.005, 2014.

Pitta, P. and Giannakourou, A.: Planktonic ciliate in the oligotrophic Eastern Mediterranean: vertical, spatial distribution and mixotrophy, Marine Ecology Progress Series, 194, 269-282, 2000.

Platt, T. G. C. L., Gallegos, C. L. and Harrison, W. G.: Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton, 1980.

Polovina, J. J., Howell, E. A. and Abecassis, A.: Ocean's least productive waters are expanding, Geophysical Research Letters, 35(3), https://doi.org/10.1029/2007GL031745, 2008.

Pratt, J. R. and Cairns, J.: Functional groups in the protozoa, Roles in differing ecosystems, Journal of Protozoology Research, 32(3), 415-423, 1985.

Price, R. W. and Turner, J. T.: Ecology of planktonic ciliates in marine food webs, Reviews in Aquatic Sciences, 6(2), 139-181, 1992.

Ptacnik, R., Sommer, U., Hansen, T. and Martens, V.: Effects of microzooplankton and mixotrophy in an experimental planktonic food web, Limnology, and oceanography, 49(4), 1435-1445, 2004.

Ptacnik, R., Gomes, A., Royer, S-J., Berger, S. A., Calbet, A., Nejstgaard, J. C., Gasol, J. M., Isari, S., Moorthi, S. D., Ptacnikova, R., Striebel, M., Sazhin, A. F., Tsagaraki, T. M., Zervoudaki, S., Altoja, K., Dimitriou, P. D., Laas, P., Gazihan, A., Martinez, R. A., Schabhuttl, S., Santi, I., Sousoni, D. and Pitta, P.: A light-induced shortcut in the planktonic microbial loop, Scientific Reports, 6:29286, https://doi.org/10.1038/srep29286, 2016.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J. F., Goyet, C., Moutin, T. and Prieur, L.: Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea, Biogeosciences, 8, 883-899, https://doi.org/10.5194/bg-8-883-2011, 2011.

Putt, M.: Metabolism of photosynthate in the chloroplast-retaining ciliate Laboea strobila, Marine ecology progress series. Oldendorf, 60(3), 271-282, 1990.

Raven, J. A.: Phagotrophy in phototrophs, Limnology and Oceanography, 42, 198-205, 1997.

Razzak, S. A., Ilyas, M., Ali, S. A. M. and Hossain, M. M.: Effects of CO2 Concentration and pH on Mixotrophic Growth of Nannochloropsis oculate, Applied Biochemistry and Biotechnology, 176, 1290–1302, <u>https://doi.org/10.1007/s12010-015-1646-7</u>, 2015.

Riemann, B., Havskum, H., Thingstad, F. and Bernard, C.: The role of mixotrophy in pelagic environments, Molecular Ecology of Aquatic Microbes, NATO ASI Series, 38, Joint, I. Springer, Berlin, Heidelberg, <u>https://doi.org/10.1007/978-3-642-79923-5\_6</u>, 1995.

Ross, O. N., Fraysse, M., Pinazo, C. and Pairaud, I.: Impact of an intrusion by the Northern Current on the biogeochemistry in the Eastern Gulf of Lion, NW Mediterranean, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 170, 1-9, 2016.

Sanders, R.: Mixotrophic Protists in Marine and Freshwater Ecosystems, The Journal of Protozoology, 38(1), 76-81, 1991.

Sarthou, G., Timmerman, K. R., Blain, S. and Tréguer, P.: Growth physiology and fate of diatoms in the ocean: a review, Journal of Sea Research, 53, 25-42, <u>https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.01.007</u>, 2005.

Schaeffer, A., Molcard, A., Forget, P., Fraunié, P. and Garreau, P.: Generation mechanisms for mesoscale eddies in the Gulf of Lions: radar observation and modelling, Ocean Dynamics, 61, 1587-1609, <u>https://doi.org/10.1007/s10236-011-0482-8</u>, 2011.

Schneider, L. K., Gypens, N., Troost, T. A. and Stolte, W., Modeling mixoplankton along the biogeochemical gradient of the Southern North Sea, Ecological Modelling, 459, 109690, <u>https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2021.109690</u>, 2021.

Sherr, B. F., Sherr, E. B., Caron, D. A., Vaulot, D. and Worden, A. Z.: Oceanic protists, Oceanography, 20, 130–134, <u>https://doi.org/10.5670/oceanog.2007.57</u>, 2007.

Stickney, H. L., Hood, R. R. and Stoecker, D. K.: The impact of mixotrophy on planktonic marine ecosystems, Ecological Modelling, 125, 203-230, <u>https://doi.org/10.1016/S0304-3800(99)00181-7</u>, 2000.

Stoecker, D. K., Silver, M. W., Michaels, A. E. and Davis, L. H.: Obligate mixotrophy in Laboea strobila, a ciliate which retains chloroplasts, Marine Biology, 99, 415-423, 1988.

Stoecker, D. K. and Capuzzo, J. M.: Predation on protozoa: its importance to zooplankton, Journal of Plankton Research, 12(5), 891-908, 1990

Stoecker, D. K., Li, A., Coats, D. W., Gustafson, D. E. and Nannen, M. K.: Mixotrophy in the dinoflagellate Prorocentrum minimum, Marine Ecology Progress Series, 152, 1-12, 1997.

Stoecker, D. K.: Conceptual models of mixotrophy in planktonic protists and some ecological and evolutionary implications, European Journal of Protistology, 34(3), 281-290, https://doi.org/10.1016/S0932-4739(98)80055-2, 1998.

Stoecker, D. K.: Mixotrophy among Dinoflagellates 1, Journal of Eukaryotic Microbiology, 46(4), 397-401, 1999.

Stoecker, D. K., Hansen, P. J., Caron, D. A. and Mitra, A.: Mixotrophy in marine plankton, Annual Review of Marine Science, 9(3), 11–35, <u>https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010816-060617</u>, 2017.

Tett, P.: A three-layer vertical and microbiological processes model for shelf seas, Report No. 14. Proudman Oceanographic Laboratory, Birkenhead, UK, 85 pp., 1990.

Thingstad, T. F., Hagström, A. and Rassoulzadegan, F.: Accumulation of degradable DOC in surface waters: Is it caused by a malfunctioning microbialloop ? Limnology and Oceanography, 42(2), 398-404, <u>https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.2.0398</u>, 1997.

Timmermans, K. R., van der Wagt, B., Veldhuis, M. J. W., Maatman, A. and de Baar, H. J. W.: Physiological responses of three species of marine pico-phytoplankton to ammonium, phosphate, iron and light limitation, Journal of Sea Research, 53, 109-120, https://doi.org/10.1016/j.seares.2004.05.003, 2005.

Thornley, J. H. M. and Cannell, M. G. R.: Modelling the component of plant respiration: Representation and realism, Annals of Botany, 85, 55-67, <u>https://doi.org/10.1006/anbo.1999.0997</u>, 2000.

Unrein, F., Gasol, J. M. and Massana, R.: Dinobryon faculiferum (Chrysophyta) in coastal Mediterranean seawater: presence and grazing impact on bacteria, Journal of Plankton Research, 32, 559-564, <u>https://doi.org/10.1093/plankt/fbp150</u>, 2010.

Verity, P. G. and Paffenhofer, G. A.: On assessment of prey ingestion by copepods, Journal of Plankton Research, 18(10), 1767-1779, 1996.

Vrede, K., Heldal, M., Norland, S. and Bratbak, G.: Elemental Composition (C, N, P) and Cell Volume of Exponentially Growing and Nutrient-Limited Bacterioplankton, American Society for Microbiology Journal, 68, 2965-2971, https://doi.org/10.1128/AEM.68.6.2965-2971.2002, 2002.

Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited, Limnology and Oceanography: Methods, 12 (6), 351-362, https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351, 2014.

Ward, B. A. and Follows M. J.: Marine mixotrophy increases trophic transfer efficiency, mean organism size, and vertical carbon flux, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113, 2958–2963, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1517118113, 2016.

Wilken, S., Huisman, J., Naus-Wiezer, S. and Van Donk, E.: Mixotrophic organisms become more heterotrophic with rising temperature, Ecology Letters, 16, 225-233, <u>https://doi.org/10.1111/ele.12033</u>, 2013.

Yacobi, Y. Z., Zohary, T., Kress, N., Hecht, A., Robarts, R. D., Waiser, M., Wood, A. M. and Li, W. K. W.: Chlorophyll distribution throughout the southeastern Mediterranean in relation to the physical structure of the water mass, Journal of Marine Systems, 6(3), 179-190, https://doi.org/10.1016/0924-7963(94)00028-A, 1995.

Yohia, C.: Genèse du mistral par interaction barocline et advection du tourbillon potentiel, Climatologie, 13, 24–37, <u>https://doi.org/10.4267/climatologie.1182</u>, 2017.

Zubkov, M. V. and Tarran, G. A.: High bacterivory by the smallest phytoplankton in the North Atlantic Ocean, Nature, 455, 224-226, <u>https://doi.org/10.1038/nature07236</u>, 2008.

# 4.1.3. Comparaison des configurations avec et sans mixotrophes

La configuration avec mixotrophes d'Eco3M\_MIX-CarbOx a également été comparée à la configuration R, où les mixotrophes sont remplacés par des organismes à régime strict (détaillée en Annexe E). Les configurations avec et sans mixotrophes sont lancées en conditions typiques et limitées en nutriments (Tab. 3.2) et (i) la composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone dans les deux types de conditions et pour chaque configuration, (ii) la composition de l'écosystème en biomasse en carbone annuelle totale, (iii) les flux de photosynthèse, respiration moyens annuels, (iv) la dynamique du flux de production communautaire nette (NCP) sur une année (v) la répartition de la prédation des copépodes sur les différentes proies et le flux de prédation par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes moyen annuel (calculs détaillés dans la section 3.3), des deux configurations sont comparés pour les deux types de conditions.

#### 4.1.3.1. Composition de l'écosystème

L'étude de la composition de l'écosystème a pour objectif d'évaluer l'impact des mixotrophes sur la structuration de l'écosystème. En comparant les configurations avec et sans mixotrophes dans des conditions typiques et limitées en nutriments (conditions dans lesquelles les mixotrophes sont le plus avantagés selon les précédentes études), nous pourrons montrer comment les mixotrophes modifient la structure de l'écosystème.

La figure 4.11 représente la composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone. Une représentation de la composition de l'écosystème en biomasse en carbone totale est également disponible en Annexe K. Les compositions de l'écosystème en conditions typiques et limitées en nutriments pour la configuration avec mixotrophes ont été largement décrites et discutées dans la section 4.1.2. Dans cette partie nous nous concentrons sur les compositions de l'écosystème obtenues pour la configuration sans mixotrophes (configuration R).

En conditions typiques, le microzooplancton domine le milieu suivi par les copépodes, le nano- et picophytoplancton, les bactéries hétérotrophes et le microphytoplancton. Lorsque les concentrations en nutriments (plus généralement en ressources pour englober les proies) diminuent, les proportions des copépodes, bactéries et picophytoplancton augmentent et les proportions du microzooplancton et du micro- et nanophytoplancton diminuent.

La première différence visible entre les deux configurations concerne la dynamique du zooplancton. Ainsi, les organismes zooplanctoniques, de plus grande taille, ont tendance à être plus nombreux lorsque les mixotrophes sont considérés. Cette observation est valable pour les deux types de conditions : en conditions typiques, la configuration avec mixotrophes indique que les organismes zooplanctoniques (COP et NCM) occupent 75 % du milieu contre 66 % pour la configuration sans mixotrophes. En conditions limitées en nutriments, cette différence est encore plus marquée : le milieu est occupé à 80 % par les organismes zooplanctoniques dans le cas de la configuration avec mixotrophes, contre 64 % lorsque les mixotrophes ne sont pas considérés. Les proportions plus importantes de zooplancton dans la configuration avec mixotrophes impliquent que les organismes phytoplanctoniques ont tendance à être moins présents

dans cette configuration, quel que soit le type de conditions considéré (20 % du milieu pour la configuration avec mixotrophes contre 26 % pour la configuration sans en conditions typiques et 13 % contre 25 % en conditions limitées en nutriments).



Figure 4.11 : Composition de l'écosystème en pourcentage de biomasse en carbone, pour la configuration (a, c) avec mixotrophes et (b, d) sans mixotrophes (configuration R) en conditions (a, b) typiques et (c, d) limitées en nutriments.

L'étude de Ward & Follows [2016] utilisant la modélisation pour représenter le réseau trophique avec et sans mixotrophes a déjà démontré le décalage de la classe de taille la plus représentée vers les plus grandes classes de tailles lorsque les organismes mixotrophes étaient considérés dans la représentation du réseau trophique. Dans notre cas, les NCM occupent une portion de l'écosystème plus importante que le MICROZ quel que soit le type de conditions considéré grâce à l'avantage que leur confère la mixotrophie. En ayant la possibilité de modifier leur mode de nutrition, ils peuvent s'adapter plus facilement aux différents types de milieu. Ils restent dépendants de la concentration en proie (leur proportion diminue malgré tout lorsque la concentration en ressource diminue) mais moins que le MICROZ qui ne peut se nourrir que par broutage strict. De plus, en maintenant une biomasse importante, le NCM soutient la biomasse des copépodes qui est également plus élevée pour les deux types de conditions étudiées, dans la configuration avec mixotrophes. Une conséquence directe de la proportion plus importante de zooplancton est l'obtention d'une proportion de phytoplancton plus faible dans la configuration avec mixotrophes. En effet, si le zooplancton de plus grande taille est plus nombreux, la pression qu'il exerce sur le phytoplancton par broutage est également plus forte, la proportion obtenue est donc plus faible.

La deuxième différence entre les deux configurations concerne la dynamique du picophytoplancton. Si les tendances observées lors d'une diminution de la concentration en ressources dans le milieu restent assez similaires pour la plupart des organismes entre

les deux configurations, le comportement du picophytoplancton n'est pas le même. Dans la configuration avec mixotrophes, la proportion du picophytoplancton diminue lorsque la concentration en ressource diminue et reste égale à la proportion de CM. En revanche, dans la configuration sans mixotrophes, lorsque la concentration en ressource diminue, la proportion de picophytoplancton augmente au détriment de la proportion des autres types de phytoplancton qui diminuent. Cette différence peut s'expliquer par le fait que lorsque la concentration en nutriments diminue, les modèles qui considèrent uniquement des organismes à régimes stricts ont tendance à favoriser les plus petits organismes dont l'assimilation est facilitée grâce à leur taille [Edward et al., 2012]. C'est ce qui est observé dans la configuration R lorsque la proportion du picophytoplancton augmente en conditions limitées en nutriments. L'assimilation du picophytoplancton est facilitée par sa taille et son taux de croissance, rapide pour de faibles concentrations en nutriments, sa photosynthèse peut donc être effectuée mais pour les plus grands organismes, ils ne restent plus assez de nutriments pour effectuer la photosynthèse. Cependant, lorsque les mixotrophes sont ajoutés, et plus précisément les CM, cette augmentation n'est pas visible car, grâce à leur capacité à modifier leur mode de nutrition les CM peuvent compenser les faibles quantités de nutriments apportées par l'assimilation à l'aide du broutage. Ils sont donc plus compétitifs et maintiennent une biomasse similaire à celle du picophytoplancton malgré la diminution de la concentration en nutriments. Cette observation est également une illustration du décalage de la classe de taille dominante dans le phytoplancton. Lorsque la concentration en nutriments diminue, la classe de taille pico domine le phytoplancton dans la configuration sans mixotrophes, en revanche, dans la configuration avec mixotrophes les classes de taille nano et pico dominent le phytoplancton dans ces conditions.

# 4.1.3.2. Flux de photosynthèse, respiration et production communautaire nette

L'étude des flux de photosynthèse, de respiration et par extension de la production communautaire nette, permet de déterminer si un système est dominé par les processus hétérotrophes, autotrophes ou à l'équilibre. La comparaison des valeurs de photosynthèse, respiration et NCP obtenues pour les deux configurations en conditions typiques et limitées en nutriments nous permettent de déterminer l'impact des mixotrophes sur le statut trophique de la baie de Marseille.

	Condition	s typiques	Conditions limitées en nutriments		
	Avec mixotrophes	Sans mixotrophes	Avec mixotrophes	Sans mixotrophes	
Respiration (mgC.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )	6.6	8.2	0.2	0.4	
Photosynthèse (mgC.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )	6.8	8.3	0.4	0.5	
NCP (mgC.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )	0.2	0.1	0.2	0.1	

Table 4.7: Flux de photosynthèse et respiration moyens annuels pour les configurations avec et sans mixotrophes (configuration R) en conditions typiques et limitées en nutriments.

Le tableau 4.7 regroupe les valeurs moyennes des flux de respiration, photosynthèse et NCP pour les configurations avec et sans mixotrophes en conditions typiques et limitées en nutriments. Quelles que soient les conditions, les flux de photosynthèse et de respiration modélisés sont toujours plus élevés dans le cas de la configuration sans mixotrophes. En revanche, la tendance s'inverse pour le flux de NCP

qui est légèrement plus élevé pour la configuration avec mixotrophes. Les deux configurations ont tendance à modéliser des environnements majoritairement autotrophes dans les deux types de conditions.

En conditions typiques, les séries temporelles de NCP pour les deux configurations sont assez similaires (Fig. 4.12a). Entre mi-octobre et mi-mai, la NCP est globalement supérieure à 0 indiquant la dominance des processus autotrophes sur la période. Pendant cette période, la valeur de NCP a tendance à être plus élevée entre les mois d'avril et mai correspondant à la période pendant laquelle le développement du NMPHYTO est le plus fort. Pendant la période estivale (de mi-mai à mi-octobre), de fortes variations de la NCP sont observées. Ces variations sont à relier aux phénomènes d'*upwelling* observés à cette période. Ainsi, les diminutions de température ont tendance à être associées à des valeurs positives de NCP indiquant des environnements dominés par les processus autotrophes alors que les augmentations de température sont associées à des valeurs de NCP négatives indiquant la dominance des processus hétérotrophes (Fig. 4.12a et c).

En conditions limitées par les nutriments (Fig. 4.12b), les différences entre les deux configurations sont plus visibles. La configuration sans mixotrophes conserve la tendance observée en conditions typiques, des valeurs généralement proches de 0 sont observées en début et fin d'année et la NCP devient plus variable en été pendant la période d'*upwelling*. Ces variations sont cependant moins marquées qu'en conditions typiques et les rares valeurs négatives modélisées restent proches de 0. La configuration avec mixotrophes est associée à une NCP systématiquement positive, des valeurs plus fortes sont observées en été et les variations observées pendant cette période en conditions typiques ne sont que très peu reproduites : il n'y a pas de changement de signe de la NCP, seulement de légères diminutions qui coïncident avec les périodes d'augmentation de la température (Fig. 4.12c).



Figure 4.12 : Série temporelle de la production communautaire nette (NCP) pour les configurations avec et sans mixotrophes (configuration R) dans des conditions (a) typiques et (b) limitées en nutriments et de (c) la température de surface.

En conditions typiques, il y a donc peu de différence entre les flux de NCP calculés pour les deux configurations. Ce résultat s'explique principalement par le fait que les mixotrophes, particulièrement les CM, ont tendance à privilégier leur mode de nutrition initial en conditions typiques car il leur permet d'obtenir les ressources nécessaires à leur développement. Leur comportement est donc très proche du comportement des organismes aux régimes stricts les remplaçant dans la configuration R. En revanche, lorsque les ressources diminuent, les mixotrophes ont tendance à modifier leur mode de nutrition, en particulier, le carbone fourni aux NCM par la photosynthèse augmente (Fig. 4.8) indiquant donc une augmentation de leur contribution au flux de photosynthèse totale qui n'est pas contrebalancée par la respiration.

#### 4.1.3.3. Transferts de matière vers les plus hauts niveaux trophiques

Le flux de prédation par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes et la composition de leur nutrition sont des indicateurs intéressants car ils permettent de quantifier l'efficacité du transfert de carbone vers les plus hauts niveaux trophiques. Ils sont présentés pour les configurations avec et sans mixotrophes pour les deux types de conditions dans le tableau 4.8. Pour les deux types de conditions considérés, ce flux est toujours plus fort pour la configuration avec mixotrophes indiquant que le transfert de carbone vers les plus hauts niveaux trophiques semble plus efficace quand les mixotrophes sont considérés.

Table 4.8 : Flux de prédation (mgC.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) par les plus hauts niveaux trophiques sur les copépodes pour les configurations avec et sans mixotrophes en conditions typiques et limitées en nutriments.

	Avec mixotrophes	Sans mixotrophes
Typiques	1.44	1.32
Limitées en nutriments	0.09	0.06

Ce résultat a également été obtenu par Ghyoot et al. [2017] et relié à un type précis de mixotrophes : les NCM. En faisant partie intégrante du régime alimentaire des copépodes, ces organismes permettent un transfert de carbone plus efficace vers les niveaux trophiques supérieurs. Pour le démontrer, nous avons décomposé la nutrition des copépodes afin d'obtenir un pourcentage correspondant à la contribution de chaque proie consommée (Tab. 4.9). Dans la configuration sans mixotrophes, le régime des copépodes est dominé par le microzooplancton qui représente plus de 90% des proies consommées par les copépodes. Dans la configuration avec mixotrophes, les copépodes consommées par les copépodes. Dans la configuration de 95 % des proies consommées par le copépode. L'étude de la composition de l'écosystème nous a permis de démontrer que la biomasse des NCM dans les deux types de conditions était plus importante que le pourcentage de biomasse du microzooplancton (Fig. 4.11) ce qui leur permet donc de mieux soutenir le broutage et le développement des copépodes et donc de permettre un transfert de carbone plus efficace vers les plus hauts niveaux trophiques.

Table 4.9 : Composition de la nutrition des copépodes en pourcentage de chaque proie pour les configurations avec et sans mixotrophes (configuration R) en conditions typiques et limitées en nutriments.

	Avec mixotrophes			Sans mixotrophes		
	NCM	NMPHYTO	СМ	MICROZ	MICROP	NANOP
Typiques	96.4	1.2	2.4	92.2	2.6	5.2
Limitées en nutriments	98.4	0.1	1.5	94.3	0.7	5.0

# 4.2. Amélioration de la représentation de l'alcalinité totale et étude de la dynamique des variables du système des carbonates et des flux air-mer de CO<sub>2</sub>

#### 4.2.1. Résumé de la publication

La majeure partie des auteurs ayant utilisé la modélisation pour étudier la dynamique du système des carbonates ont utilisé des modèles couplés 3D et se sont concentrés sur de grandes zones [Artioli et al., 2014 ; Bourgeois et al., 2016]. Lorsque l'étude est effectuée sur de plus petites zones, une résolution spatiale et temporelle plus importante que dans le cas précédent est nécessaire pour représenter les processus impactant la zone avec plus de réalisme [Bourgeois et al., 2016]. Cependant, une résolution spatiale et temporelle plus élevée entraîne souvent une augmentation significative du temps de calcul qui rend plus difficile la répétition d'expériences numériques, une étape importante pour mieux comprendre le fonctionnement global de la zone et sa réaction aux forçages environnementaux. Une solution pour éviter que le temps de calcul devienne trop important est d'utiliser un modèle 0D. Ce type de modèle permet d'effectuer une grande quantité de tests amenant ainsi une meilleure compréhension du fonctionnement de la zone d'étude, en un temps relativement faible comparé au 3D. Une étude utilisant un modèle 0D (Eco3M-CarbOx) pour représenter la dynamique des variables du système des carbonates a déjà été menée en baie de Marseille par Lajaunie-Salla et al. [2021]. Cette étude a permis d'obtenir une première représentation des variables du système des carbonates en baie de Marseille. Si la représentation du DIC, de la pCO<sub>2</sub> et du pH étaient satisfaisantes, Eco3M-CarbOx avait tendance à minimiser la gamme de variation d'AT au cours de l'année, résultant en une AT quasi-constante tout au long de l'année [Lajaunie-Salla et al., 2021].

Dans cette étude, nous cherchons à proposer un nouvel outil permettant d'obtenir une représentation réaliste du système des carbonates en baie de Marseille, de la manière la plus simple possible, c'est-à-dire, en utilisant un modèle 0D, facile à manipuler, à adapter et qui a pour avantage de donner des résultats fiables en peu de temps. Nous avons donc cherché à obtenir une représentation plus réaliste des variables du système des carbonates à l'aide du modèle 0D, Eco3M\_MIX-CarbOx. Le DIC, le pH et la pCO<sub>2</sub> étant déjà bien représentés par Eco3M-CarbOx, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration de la représentation d'AT. Pour ce faire, deux formulations d'AT sont testées : (i) une formulation autochtone considérant uniquement les variations dues aux processus biologiques et (ii) une formulation allochtone qui dépend uniquement de la salinité et qui prendra donc en compte la contribution des apports d'eau douce des rivières environnantes. En améliorant la formulation d'AT, nous proposons une représentation plus réaliste des variables du système des carbonates à haute résolution temporelle.

Cette résolution nous a permis d'étudier les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et les facteurs responsables des variations de pCO<sub>2</sub> au point SOLEMIO pendant deux processus hydrodynamiques typiques de la baie de Marseille : une intrusion du Rhône et la période estivale d'*upwellings*. Nous avons pu montrer que les évènements d'intrusion du Rhône sont généralement associés à une diminution de la pCO<sub>2</sub> résultant de la diminution de la salinité et de l'augmentation de l'AT associées à ce type d'évènement, similairement, les

évènements d'*upwelling* sont associés à une diminution de la pCO<sub>2</sub> qui résulte dans ce cas de la diminution de température qui leur est associée. Si le modèle parvient à représenter de manière satisfaisante la gamme de variations journalières des flux air-mer et le statut puits de CO<sub>2</sub> de la baie de Marseille, nous ne parvenons pas à estimer correctement le flux annuel total de CO<sub>2</sub> air-mer, la couche de surface considérée étant trop fine et ne permettant pas de prendre en compte la totalité des processus affectant la colonne d'eau et donc ce flux (mélange notamment). Ce dernier résultat nous permet également de mettre en évidence les limitations de l'utilisation d'une configuration OD dans la représentation de tel processus.

4.2.2. Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea  $CO_2$  fluxes.

Cet article est en cours de discussion pour une publication dans GMD, la version *preprint* est disponible sur GMDD : <u>https://doi.org/10.5194/gmd-2023-34</u>

# Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes

Lucille Barré<sup>1</sup>, Frédéric Diaz<sup>1,†</sup>, Thibaut Wagener<sup>1</sup>, Camille Mazoyer<sup>1</sup>, Christophe Yohia<sup>2</sup>, Christel Pinazo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, UM 110, 13288, Marseille, France <sup>2</sup>Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IRD, OSU Institut Pythéas, 13288, Marseille France <sup>†</sup>Deceased

#### Abstract

The Bay of Marseille (BoM), located in the north-western Mediterranean Sea, is affected by various hydrodynamic processes (e.g., Rhône River intrusion and upwelling events) that result in a highly complex local carbonate system. In any complex environment, the use of models is advantageous since it allows to identify the different environmental forcings, thereby facilitating a better understanding. By combining approaches from two biogeochemical ocean models and improving the formulation of total alkalinity, we develop a more realistic representation of the carbonate system variables at high temporal resolution which enables us study air-sea  $CO_2$  fluxes and seawater  $pCO_2$  variations more reliably. We apply this new formulation to two particular scenarios, typical for the BoM: (i) summer upwelling and (ii) Rhône River intrusion events. In both scenarios, our model was able to correctly reproduce the observed patterns of pCO<sub>2</sub> variability. Summer upwelling events are typically associated with  $pCO_2$  decrease that mainly results from decreasing near-surface temperatures. Furthermore, Rhône River intrusion events are typically associated with  $pCO_2$  decrease, although in this case the  $pCO_2$  decrease results from a decrease in salinity and an overall increase in total alkalinity. While our model was able to correctly represent the daily range of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes, we were unable to correctly estimate the yearly total air-sea CO<sub>2</sub> flux. Although the model consistent with observations, predicted the BoM to be a sink of CO<sub>2</sub> on a yearly basis, the magnitude of this  $CO_2$  sink was underestimated which may be an indication of the limitations inherent in dimensionless models for representing air-sea CO<sub>2</sub> fluxes.

**Keywords:** Carbonate system, Bay of Marseille, Total alkalinity, Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes, Modelling, Acidification

# 1. Introduction

Since the industrial revolution, atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations have constantly increased (Mauna Loa Observatory: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/). By absorbing large amounts of CO<sub>2</sub>, the global ocean acts as an important sink of anthropogenic CO<sub>2</sub>. Recent estimates suggest that this absorption corresponds to roughly 25 % of annual emissions (Friedlingstein et al., 2022). During this absorption process, CO<sub>2</sub> undergoes a series of acid-base reactions that eventually lead to the formation of carbonate ions ( $CO_3^{2-}$ ). Initially, dissolved CO<sub>2</sub> reacts with water to form carbonic acid (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) which then, dissociates into bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and hydronium (H<sup>+</sup>) ions. In turn, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dissociates into CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and H<sup>+</sup> ions. Increased uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> modifies this acid-base reaction chain, thus affecting the associated species concentrations, particularly of H<sup>+</sup> ions which increase significantly resulting in a decrease in seawater pH. This phenomenon, known as ocean acidification (OA), is ubiquitous as confirmed through global observations (Feely et al., 2009; Dore et al., 2009; Gonzales-Dávila et al., 2010; Bates et al., 2012). The increased uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> not only results in lower pH but also modifies the overall carbonate equilibrium which is slowly shifting toward higher HCO<sub>3</sub>and H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentrations and lower CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentrations, which makes it more difficult for marine calcifiers to form their calcium carbonate shells (Orr et al., 2005).

Coastal oceans (depth < 200 m, Gattuso et al., 1998) accounts for over 10 % (0.18 to 0.45 PgC per year, Laruelle et al., 2010; 2014) of the total oceanic CO<sub>2</sub> uptake (Thomas et al., 2004) and are therefore particularly impacted by OA, generally exhibiting more pronounced localized decreases in pH (e.g., Kapsenberg et al., 2017; Luchetta et al., 2010). Nonetheless, coastal environments are highly complex mainly due to their high spatial and temporal variability, which makes their response to changes difficult to predict (Carstensen et al., 2018). Their proximity to the land means they are particularly exposed to anthropogenic pressures (run off and riverine input of anthropogenic nutrients and other chemical products, and organic matter rejects). Moreover, they are affected by strong physical forcings (e.g., tides, salinity gradients, wind induced currents) and account for about 30 % of all oceanic primary production which typically results in rich and diverse ecosystems (Gattuso et al., 1998).

The Mediterranean Sea is comparatively small and semi-enclosed; it receives nutrients through several pathways including Saharan dust depositions (Guerzoni et al., 1997) and numerous riverine inputs (e.g., Hopkins, 1992; Salat et al., 2002; Pujo-Pay et al., 2006). Considering that the Mediterranean Sea is mostly oligotrophic (Morel & Andre, 1991), these inputs are highly significant for phytoplankton growth (Revelante & Gillmartin, 1976; Ludwig et al., 2009). These features render the biogeochemistry of the Mediterranean Sea particularly complex, especially regarding the carbonate system. Several studies have investigated the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in these areas, typically using point measurements from various locations including, the Ligurian Sea (De Carlo et al., 2013; Kapsenberg et al., 2017), the Bay of Marseille (BoM; Wimart-Rousseau et al., 2020). Overall, these studies agree with findings by Roobaert et al. (2019) who showed that coastal systems mostly act like CO<sub>2</sub> sinks on a yearly basis, although the CO<sub>2</sub> uptake shows a significant intra-annual variability.

Most modelling approaches to investigate carbonate system variables typically employ 3D coupled physical-biogeochemical models and focus on larger coastal areas (e.g., Artioli et

al., 2014; Bourgeois et al., 2016). If the focus is on smaller areas this requires higher spatial and temporal resolution to correctly represent the relevant processes (Bourgeois et al., 2016). Lajaunie-Salla et al. (2021) used the dimensionless Eco3M-CarbOx model, which contains a carbonate module performing the resolution of the carbonate system based on total alkalinity (TA) and dissolved inorganic carbon (DIC). Even if the DIC, oceanic partial pressure of  $CO_2$  ( $pCO_2$ ) and total pH ( $pH_T$ ) representations look reliable, Eco3M-CarbOx tends to minimize the range of TA variations during the year, resulting in a near constant TA (Lajaunie-Salla et al., 2021).

Here we try to provide a more realistic representation of carbonate system variables in the BoM. As a starting point, we used the concept of the dimensionless Eco3M-CarbOx model (Lajaunie-Salla et al., 2021), which aims to represent a small volume of surface water (i.e.,  $1 m^3$ ) in the BoM. We developed a planktonic ecosystem model which contains, among others, mixotrophic organisms, modified the carbonate module described by Lajaunie-Salla et al. (2021) and added it to our newly developed planktonic ecosystem model to obtain the Eco3M\_MIX-CarbOx model (v1.0). We implemented two types of TA formulation and compared the simulation results to in situ observations to identify which formulation was capable to deliver the more realistic results: (i) a formulation that only considers biological processes (referred to as autochthonous formulation) and (ii) a new TA formulation that depends only on salinity (referred to as allochthonous formulation). Furthermore, we simulate air-sea CO<sub>2</sub> fluxes to determine whether the BoM act as a sink or a source of CO<sub>2</sub> and provide a detailed analysis of drivers of seawater *p*CO<sub>2</sub> variations for two specific hydrodynamic processes typical for the BoM: (i) Rhône River intrusion and (ii) summer upwelling events.

Eco3M\_MIX-CarbOx model contains both a mixotrophy compartment and a representation of the carbonate system. The model description is split in two parts: (i) a description of how the organisms and their dynamics are represented in the model, with a particular focus on mixotrophic organisms, and (ii) a more detailed description of the carbonate module and the associated dynamics. While (ii) is presented here, (i) has been presented in a companion paper (Barré et al., 2023a).

## 2. Materials and methods

#### 2.1 Study area

The BoM is located in the NW Mediterranean Sea, in the eastern part of the Gulf of Lion near Marseille (Fig. 4.13). Due to its proximity to Marseille, the second biggest city in France, and to other urbanized areas along the coast (e.g., Fos-sur-Mer and Berre Lagoon to the west, Fig. 4.13), the BoM is strongly affected by anthropogenic forcings which results in significant inputs of anthropogenic nutrients as ammonia and phosphate, chemical products, and organic matter (Millet et al., 2018) through urban rivers. Significant quantities of nutrients and freshwater are also provided by the Rhône River (Pont et al., 2002) of which the delta is located 35 km to the west of the bay. In specific wind conditions, Rhône River plume can be pushed eastwards, supplying the bay with nitrate which tend to boost the productivity of the area (Gatti et al., 2006; Fraysse et al., 2013, 2014). In addition to these inputs, the biogeochemical functioning of the BoM is affected by various hydrodynamic processes including strong Mistral events (Yohia, 2017), upwelling events (Millot, 1990) which generally take place in specific locations: the

Calanques of Marseille and the Côte Bleue (Fig. 4.13), development of eddies (Schaeffer et al., 2011) and intrusions of oligotrophic water masses via the Northern Current (Barrier et al., 2016; Ross et al., 2016).



Figure 4.13 : Map of the study area showing the location of SOLEMIO station (SOL: 43°14.30' N, 5°17.30' E), Planier station (PLA: 43°11.96' N, 5°14.07' E), Carry buoy (CAR: 43°19.15' N, 5°09.64' E) and Cinq Avenue station (CAV: 43°18.40' N, 5°23.70' E) (based on Barré et al.,2023a; modified).

In Eco3M\_MIX-CarbOx, environmental forcings are provided by in situ measurements of sea surface temperature (referred as temperature in the following), salinity and atmospheric  $pCO_2$  in combination with simulation data of wind speed and solar irradiance. Environmental forcings has already been described in detail in Barré et al. (2023a), their main characteristics are reminded in Table 4.10.

Table 4.10 : Data types and their sources used to drive the environmental forcing during the 2017 model run (based on Barré et al., 2023a).

	Data type	Location	Time resolution
Sea surface temperature	Measurements	Planier station	
Salinity Measurements		Carry buoy	Hourdy
Wind	Wind WRF model results		пошту
Irradiance	WRF model results	SOLEMIO station	
Atmospheric pCO <sub>2</sub>	Measurements	<b>Cinq Avenues station</b>	

To evaluate our representation of carbonate system variables, we compared our model results to in situ measurements by using a carbonate parameters data set which includes TA, DIC, pH,  $pCO_2$  and salinity data (<u>https://www.seanoe.org</u>, last access: 14 February 2023). Measurements are performed fortnightly at SOLEMIO station.

#### 2.2 Model description

In this study, we used the Eco3M\_MIX-CarbOx model (v1.0) which was developed to represent the dynamics of the seawater carbonate system and mixotrophs in the BoM and was implemented using the Eco3M (Ecological Mechanistic and Molecular Modelling) platform (Baklouti et al., 2006a, b). In the following, we provide a detailed description of the carbonate system module. A detailed description of other compartments, especially of

mixotrophs compartment can be found in Barré et al. (2023a). Equations and parameters used by the model are also explained in this previous study. The Eco3M MIX-CarbOx model includes seven compartments: zooplankton, mixotrophs, phytoplankton, heterotrophic bacteria, labile dissolved organic matter, detritic particulate organic matter, and dissolved inorganic matter with the following carbonate system variables: dissolved inorganic carbon (DIC), total alkalinity (TA), pH calculated on total scale (pH<sub>T</sub>), and oceanic partial pressure of  $CO_2$ : ( $pCO_2$ ). The carbonate system resolution required knowledge of at least two from among the four main variables of TA, DIC,  $pH_T$  and  $pCO_2$ . As TA and DIC are conserved, a requirement to solve the source-sinks state equations, we used those variables to perform the system resolution. To provide a more realistic representation of the carbonate system, we modified the carbonate module described by Lajaunie-Salla et al. (2021) by focusing mainly on the state equations of TA and DIC, as a realistic implementation of TA and DIC state variables is crucial to obtain reliable estimates of the diagnostic variables pH<sub>T</sub>, and pCO<sub>2</sub>. In addition to a modified carbonate module, Eco3M\_MIX-CarbOx contains a mixotroph compartment which is crucial for a reliable representation of TA and DIC, as the presence of mixotrophs affects total photosynthesis, total respiration, as well as uptake and precipitation fluxes.

#### 2.2.1 TA formulation

In Eco3m-CarbOx, the TA representation lacks variations during the year. Eco3m-CarbOx did not account for TA inputs by rivers, especially by the Rhône River which has an average alkalinity of 2885  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> (Schneider et al., 2007). To remedy this shortcoming, we decided to express TA in two ways. In the first one, we considered only autochthonous TA variations. In the second one, we considered allochthonous TA variations. We then compared the outputs from each formulation to in situ data to determine which formulation delivered the more realistic results.



Figure 4.14: (a) TA-S correlation (black line) based on SOLEMIO surface data excluding low salinities  $\leq$  37.8 (b) TA-S dilution (for  $S \leq$  37.8) and TA-S correlation (for S > 37.8) (c) Salinity data used by the model (solid line) and S = 37.8 (dashed line) (d) TA calculated from TA-S correlation (Eq. 4.11) and TA-S dilution (Eq. 4.12).

For the autochthonous formulation, we relied on the Eco3M-CarbOx TA state equation which we modified to fit our modelled planktonic ecosystem. We first added a term of

phosphate remineralisation by heterotrophic bacteria. By considering that the uptake of one mole of phosphate by phytoplankton increases TA by one mole, and vice versa, for one mole of phosphate released during remineralisation, TA decreases by one mole (Wolf-Gladrow et al., 2007a). As a last term we included the mixotrophic uptake of nutrients which yields the following state equation for TA :

$$\frac{\partial TA}{\partial t} = 2.Diss_{TA}^{CaCO_3} + \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{NO_3}^{Phy_{N_i}} \right) + Upt_{NO_3}^{CM_N} + \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{PO_4}^{PHY_{P_i}} \right) + Upt_{PO_4}^{CM_P} + Remin_{NH_4}^{BAC_N} - \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{NH_4}^{PHY_{N_i}} \right) - Upt_{NH_4}^{CM_N} - Remin_{PO_4}^{BAC_P} - 2.Prec_{TA}^{CaCO_3} - 2.Nitrif_{TA}$$

(Eq. 4.10)

where *i* represents the number of classes of organisms. In this formulation, TA only depends on biogeochemical processes (i.e., TA riverine inputs are excluded).

For the allochthonous formulation, we first determined an oceanic TA-S correlation (Eq. 4.11; Fig. 4.14a) using the measurements of carbonate system parameters at SOLEMIO station (see Sect. 2.1). We only considered the TA values associated to salinity values > 37.8 as 37.8 was used as a threshold value to identify low salinity events (LSE), associated to Rhone River plume intrusions in the BoM (Fraysse et al 2014).

$$TA = 110.3 * S - 1633.7$$

where TA has units of µmol kg<sup>-1</sup>. Second, using only those TA values associated with LSEs, we determined a separate TA-S formulation to quantify river water dilution (Eq. 4.12; Fig. 4.14b).

$$TA = -7.7 * S + 2885$$

(Eq. 4.12)

(Eq. 4.11)

where TA is again in units of  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup>. The carbonate data set did not contain sufficient LSE data to create a reliable TA-S fit. Eq. 4.12 was therefore derived based on two TA-S data pairs: TA = 2885.0  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> and S = 0, representative of water masses near Rhône River mouth (Schneider et al., 2007), and TA = 2600.6  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> and S = 36.82, recorded at SOLEMIO station during a major LSE on March 15, 2017. Unlike Eq. 4.11, the TA-S dilution shows a negative slope typical of low salinity river water (Fig. 4.14b).

We implemented both TA-S formulations in our Eco3M\_MIX-CarbOx model, and the formulation to be used was chosen based on the salinity : if salinity value used by the model for the time step considered  $\leq$  37.8, the TA-S dilution (Eq.4.11) was applied; else for salinity value > 37.8 the TA-S correlation was applied (Fig. 4.14c,d). With this method, TA only depends on salinity (i.e., biological processes are neglected).

#### 2.2.2 DIC formulation

The DIC formulation used in our Eco3M\_MIX-CarbOx model is very similar to the formulation used in Eco3M-CarbOx except that we added the mixotroph organisms' processes to our equation. As a results, DIC depends on phytoplankton, mixotrophs,

zooplankton and bacterial respiration, air-sea CO<sub>2</sub> fluxes (aeration process), dissolution of CaCO<sub>3</sub>, phytoplankton and mixotrophs photosynthesis and precipitation of CaCO<sub>3</sub> (Eq.4.13).

$$\frac{\partial DIC}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( Resp_{DIC}^{PHY_{C_i}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( Resp_{DIC}^{MIX_{C_i}} \right) + Resp_{DIC}^{ZOOC} + BR_{DIC}^{BACC} + Aera_{DIC} + Diss_{DIC}^{CaCO_3} - \sum_{i=1}^{2} \left( Photo_{DIC}^{PHY_{C_i}} \right) - \sum_{i=1}^{2} \left( Photo_{DIC}^{MIX_{C_i}} \right) - Prec_{DIC}^{CaCO_3}$$

$$(Eq. 4.13)$$

where *i* represents the number of classes of organisms. As an additional modification, we use a more recent version of the gas transfer velocity calculation introduced by Wanninkhof (2014). The air-sea  $CO_2$  fluxes are determined according to :

$$Aera = \frac{K_{ex}}{H} * \alpha * \left( pCO_{2,sw} - pCO_{2,atm} \right)$$
(Eq. 4.14)

where Aera is in mmol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. K<sub>ex</sub> represents the gas transfer velocity (Wanninkhof, 2014) in cm h<sup>-1</sup>,  $\alpha$  the CO<sub>2</sub> solubility coefficient (Weiss, 1974) in mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>, *p*CO<sub>2,sw</sub> the seawater *p*CO<sub>2</sub> modelled at the previous time step in µatm, *p*CO<sub>2,atm</sub> the atmospheric *p*CO<sub>2</sub> from CAV in µatm and H the magnitude of the impacted layer in meters (in Eco3M\_MIX-CarbOx, H = 1 m). K<sub>ex</sub> is calculated using :

$$K_{ex} = 0.251 * U_{10}^2 * \left(\frac{660}{Sc}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}$$
(Eq. 4.15)

where  $U_{10}$  is the wind speed in m s<sup>-1</sup> and Sc the Schmidt number calculated with the coefficients from Wanninkhof (2014). By convention, we will consider negative aeration values (i.e.,  $pCO_{2,atm} > pCO_{2,sw}$ ) to represent fluxes from the atmosphere into the ocean and vice versa. Furthermore, we will express air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the more frequently used units of mmol m<sup>-2</sup> per unit time.

#### 2.2.3 $pH_T$ and $pCO_2$ calculation

Solving the equations of the carbonate system requires knowledge of TA and DIC. Depending on the TA formulation used, the steps followed by the model to issue the new  $pH_T$  and  $pCO_2$  are described on Fig. 4.15.



Figure 4.15: Flow diagram illustrating the steps needed to calculate  $pH_T$  and  $pCO_2$  (a) using the autochthonous formulation (Eq. 4.10) and (b) with the allochthonous formulation (Eq. 4.11 and 12). Physical forcings include temperature (T), salinity (S), solar irradiance (IR R), wind speed (Wind) and atmospheric  $pCO_2$  ( $pCO_{2,ATM}$ ).

If TA is calculated using the Eq. (4.10), biogeochemical and aeration processes are applied as described in Eqs. (4.10) and (4.13) in order to deliver new ([t] time step) TA and DIC : Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes are calculated from temperature, salinity, wind speed, atmospheric  $pCO_2$  and seawater  $pCO_2$ , and biogeochemical processes required, at least, temperature to be computed and solar irradiance. When calculated, processes are applied in the form of fluxes to the previous TA and DIC ([t-1] time step values) to solve their respective state equation. The pH<sub>T</sub> and  $pCO_2$  calculation is, then, performed using in addition to TA and DIC, temperature and salinity data.  $pH_T$  is calculating using a buffering value (B) defined as the pH variation induced by an addition of acid or base to a specific solution (Van Slycke, 1922). In seawater, B can be expressed in terms of TA (Middelburg, 2019) which yields:

$$B = \frac{\partial TA}{\partial pH_T} \Leftrightarrow \Delta pH_T = \frac{\partial TA}{\sum_{i=1}^n B_i}$$
(Eq. 4.16)

where *i* represents a chemical species contributing to TA. *p*CO<sub>2</sub> is obtained using:

$$pCO_2 = \frac{DIC * [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 * [H^+] + K_1 * K_2} * \frac{10^6}{K_0 * FugFac}$$
(Eq. 4.17)

where  $pCO_2$  is in µatm and FugFac represents the fugacity factor. A more detailed description of the calculation is provided in Appendix B. At the end of the time step, TA, DIC, pH<sub>T</sub> and  $pCO_2$  are written to file (Fig. 4.15a).

When TA is calculated using Eqs. (4.11) and (4.12), the biogeochemical and aeration fluxes computed during the first stage are only applied to DIC from the preceding time step, while TA is calculated after DIC based on the salinity data from the current time step. All subsequent steps are unchanged (Fig. 4.15b).

Simulations were conducted using both formulations (autochthonous and allochthonous) for the year 2017 (Table 4.11, SIMC0 and SIMC1).

Simulation name	Total Temperature Alkalinity		Salinity	Air-sea CO <sub>2</sub> fluxes	Biology
SIMC0-Modelled TA					
(autochthonous	Modelled	Temperature file	Salinity file	Allowed	Yes
formulation)					
SIMC1-Calculated TA	Calculated:				
(allochthonous	TA = f(S)	Temperature file	Salinity file	Allowed	Yes
formulation)					
SIMC2-Aeration effect	Calculated: TA = f(S)	Temperature file	Salinity file	Not allowed	Yes
SIMC3-Biology effect	Calculated: TA = f(S)	Temperature file	Salinity file	Not allowed	No
SIMC4-Solubility effect	Calculated: TA = f(S)	Constant: T = 16.4°C	Constant: S = 38.1	Not allowed	No

Table 4.11: Summary of simulation properties.

#### 2.3 $\Delta pCO_2$ decomposition

To determine the drivers of temporal variability of  $pCO_2$ , we use two types of  $\Delta pCO_2$  decomposition. The first is based on Lovenduski et al. (2007) and evaluates TA, DIC, temperature, and salinity contributions to  $pCO_2$  variations, while the second is based on Turi et al. (2014) and consider the contributions of biology, air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and solubility.

#### 2.3.1 TA, DIC, T and S drivers

Following the reasoning presented in Lovenduski et al. (2007), pCO<sub>2</sub> variations can be

expressed as the sum of variations generated by changes in TA, DIC, temperature and salinity as follow:

$$\Delta pCO_{2} = \Delta pCO_{2}^{TA} + \Delta pCO_{2}^{DIC} + \Delta pCO_{2}^{T} + \Delta pCO_{2}^{S}$$
  
$$\Delta pCO_{2} = \frac{\partial pCO_{2}}{\partial TA} * (TA - \overline{TA}) + \frac{\partial pCO_{2}}{\partial DIC} * (DIC - \overline{DIC}) + \frac{\partial pCO_{2}}{\partial T} * (T - \overline{T}) + \frac{\partial pCO_{2}}{\partial S}$$
  
$$* (S - \overline{S})$$
(Eq. 4.18)

where  $\Delta pCO_2$  is in µatm. The overbar in  $\overline{TA}$ ,  $\overline{DIC}$ ,  $\overline{T}$  and  $\overline{S}$  denotes the annual mean. Freshwater inputs can induce changes in TA and DIC. Though, we isolate the changes of TA and DIC due to variations in freshwater inputs using the salinity-normalised TA (nTA =  $\overline{S}/S \times TA$ ) and DIC (nDIC =  $\overline{S}/S \times DIC$ ) and adding another term to regroup them. For simplicity, we only use one term to designate salinity and freshwater inputs (i.e., S+Fw term). Eq. (4.18) can thus be rewritten as:

$$\begin{aligned} \Delta p \text{CO}_2 &= \Delta p \text{CO}_2^{\text{nTA}} + \Delta p \text{CO}_2^{\text{nDIC}} + \Delta p \text{CO}_2^{\text{s+Fw}} + \Delta p \text{CO}_2^{\text{T}} \\ \Delta p \text{CO}_2 &= \text{rS} * \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{TA}} * (\text{nTA} - \overline{\text{nTA}}) + \text{rS} * \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{DIC}} * (\text{nDIC} - \overline{\text{nDIC}}) + \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{S}} * (\text{S} - \overline{\text{S}}) \\ &+ \left[ \text{rSTA} * \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{TA}} * (\text{S} - \overline{\text{S}}) + \text{rSDIC} * \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{DIC}} * (\text{S} - \overline{\text{S}}) \right] + \frac{\partial p \text{CO}_2}{\partial \text{T}} * (\text{T} - \overline{\text{T}}) \\ \text{rS} &= \frac{\text{S}}{\overline{\text{S}}} \mid \text{rSTA} = \frac{\overline{\text{TA}}}{\overline{\text{S}}} \mid \text{rSDIC} = \frac{\overline{\text{DIC}}}{\overline{\text{S}}} \end{aligned}$$
(Eq. 4.19)

See Appendix A in Lovenduski et al., (2007) for more details about the computation. Derivatives are obtained using the approach suggested by Sarmiento and Gruber, (2006).

#### 2.3.2 Contributing processes

The second decomposition (Turi et al., 2014) aims to estimate the contribution of air-sea  $CO_2$  exchanges, biological processes, and solubility effects to  $pCO_2$  variations:

$$\Delta pCO_2 = \Delta pCO_2^{Aeration} + \Delta pCO_2^{Biology} + \Delta pCO_2^{Solubility}$$
(Eq. 4.20)

With the modelling approach used here, we can easily identify the individual processes and evaluate their effect on  $pCO_2$  variations. Several simulations are required to identify and separate the effects of the underlying processes (see Table 4.11, SIMC2 to SIMC4). SIMC2 aimed to quantify the effect of aeration process on  $pCO_2$  variations. Starting from SIMC1, we disabled the air-sea CO<sub>2</sub> exchanges. SIMC3 aimed to estimate the effects of biology. Using the above reasoning, we deactivated all biological processes, i.e., neither the biology nor aeration was activated in SIMC3. Finally, SIMC4 aimed to evaluate the effect of solubility on  $pCO_2$  variations. This was achieving by keeping both temperature and salinity constant, using their annual means. The first three terms of the Eq. (4.20) can be calculated as follow:

$$\Delta pCO_2^{process_i} = pCO_2^{SIMC(i-1)} - pCO_2^{SIMC(i)}$$

(Eq. 4.21)

where *i* is the simulation number for the process considered ( $2 \le i \le 4$ ). The order in which the simulations are run is particularly important. For instance, we quantified the aeration effect (by deactivating aeration) before examining the effect of biological processes (also by deactivating them) because of the impact the biology can have on seawater *p*CO<sub>2</sub> and on aeration fluxes. Using similar reasoning, the impact of the biology is assessed before the impact of solubility (obtained by setting temperature and salinity constant) temperature itself has a significant effect on the biology (Lajaunie-Salla et al., 2021).

#### 2.4 Statistical indicators

We used three statistical indicators for the comparison between simulation and SOLEMIO data: the percent bias (%BIAS), the cost function (CF) and the root mean square deviation (RMSD). These indicators were used with two Eco3M\_MIX-CarbOx simulations (SIMCO and SIMC1) and the reference Eco3M-CarbOx simulation (Lajaunie-Salla et al., 2021).

%BIAS is calculated according to Allen et al. (2007) and allows to quantify the model's tendency to under- or overestimate the observations. In our case, a positive %BIAS means that the model underestimated the in situ observations and vice versa. %BIAS is interpreted according to Marechal (2004). We use the absolute values of %BIAS, to assess the overall agreement between the model results and observations. The agreement is considered: excellent if %BIAS < 10 %, very good if  $10 \% \le \%$ BIAS < 20 %, good if 20 %  $\le \%$ BIAS < 40 % and poor otherwise.

The cost function is calculated based on Allen et al. (2007). It is a dimensionless indicator that quantifies the goodness of fit between the model and observations. According to Radach and Moll (2006), CF < 1 is considered very good,  $1 \le CF < 2$  is good,  $2 \le CF < 3$  is reasonable, while  $CF \ge 3$  is poor.

RMSD quantifies the difference between model results and observations (Allen et al., 2007). The closer RMSD is to 0, the more reliable the model.

All statistical indicators are calculated using surface SOLEMIO data from 2017. The model data is averaged using the mean of the output from the date in question ± five days. Using temporal mean and standard deviation of model results allowed us to better account of variability at SOLEMIO station. By comparing the statistical indicators obtained for SIMC0, SIMC1 and Eco3M-CarbOx we also obtained an indication of how changes in the carbonate formulation affected the results.

# 3. Results

#### 3.1 Carbonate system variables

We performed an initial qualitative evaluation of Eco3M\_MIX-CarbOx, comparing the output of SIMC0 (using the autochthonous TA formulation) and SIMC1 (using allochthonous TA formulation) for TA, DIC,  $pCO_2$  and  $pH_T$  to the corresponding SOLEMIO surface data for 2017 (Figs. 4.16a-d). The different TA formulations yielded very different model outputs for DIC,  $pCO_2$  and  $pH_T$  (Figs. 4.16f-h).

TA observations varied between 2560.8 and 2623.9  $\mu mol~kg^{\text{-}1}$ , with no apparent seasonal pattern (Fig. 4.16a). This variability is successfully represented by SIMC1, but not SIMC0

(SIMC1 range: 2540 to 2635  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup>). SIMC0 produces TA values that show a gradual and near-linear decrease from 2578  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> in early January to 2572  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> at the end of the year. The differences between SIMC0 and SIMC1 are most pronounced between August and December where SIMC1 delivers systematically higher TA values compared to SIMC0 (Fig. 4.16e).



Figure 4.16: (a-d) Comparison of model outputs from the SIMCO (autochthonous formulation) and SIMC1 (allochthonous formulation), model runs showing daily averages of (a) TA, (b) DIC, (c) seawater  $pCO_2$  and CAV atmospheric  $pCO_2$  and (d) pHT. (e-h) Differences between SIMCO and SIMC1 outputs for each variable (VARCO – VARC1).

With regard to DIC, both SIMC0 and SIMC1 are capable of reproducing the seasonal variability present in the in situ data. From November to April, DIC has higher values (around 2320 µmol kg<sup>-1</sup> in both simulations), with lower values during the rest of the year (both have a minimum August, SIMC0: 2234µmol kg<sup>-1</sup> and SIMC1: 2254 µmol kg<sup>-1</sup>; Fig. 4.16b). At the beginning of the year, SIMC1 seems to be closer to the observations than SIMC0 which shows fewer variations (e.g., SIMC1 appears to be better at reproducing the decrease visible at the end of April). Differences between SIMC0 and SIMC1 for DIC are similar to those observed for TA (Fig. 4.16e,f) although in absolute terms, they are only about half of what we observed for TA. Nevertheless, these results show that the choice of the TA formulation strongly affects the DIC model results (Fig. 4.16f).

The in situ  $pCO_2$  data exhibits strong variations throughout the year, especially from May to November which are well represented in both simulations (Fig. 4c). Between January and April, both simulations overestimate the in situ  $pCO_2$  values: while the simulations both predict  $pCO_2$  values close to the CAV atmospheric  $pCO_2$  of about 415 µatm,  $pCO_2$  observed at SOLEMIO is lower indicating under-saturation. Both simulations yield a strong decrease of  $pCO_2$  on March 15<sup>th</sup>, in response to a Rhône River intrusion in the BoM. This event is particularly marked in the SIMC1 model results which show a decrease from 450 to 300 µatm (compared to a decrease from 415 to 358 µatm with SIMC0). While this decrease is also visible in the in situ data it is more moderate (392 to 367 µatm).

Regarding  $pH_T$ , both simulations produced similar dynamics as for  $pCO_2$  (Figs. 4.16d vs 4.16c). Both simulations deliver good representations of the observed  $pH_T$  variations

between May and November while from January to April both simulations underestimate the in situ (in situ: 8.12 vs simulations: 8.07). The Rhône River intrusion is also visible in the pH<sub>T</sub> data which exhibits a sudden increase. While both simulations show this increase, it is more pronounced in the SIMC1 results (increase from 8.04 to 8.21) compared to SIMC0 (8.07 to 8.14), but in both cases larger than in the observations (8.09 to 8.12).

		ТА	DIC	<b>pCO</b> 2	рНт
Observations	Ν	20	20	20	20
Observations -	Mean ± SD	2591.2 ± 19.4	2294.9 ± 24.0	391.0 ± 31.0	8.09 ± 0.030
SIMC0		2576.1 ± 1.5	2293.6 ± 25.1	413.5 ± 16.5	$8.07 \pm 0.015$
SIMC1	Mean ± SD	2588.6 ± 16.4	2301.1 ± 24.5	409.1 ± 21.4	$8.07 \pm 0.020$
CarbOX		2574.5 ± 3.6	2292.5 ± 26.0	413.9 ± 15.9	$8.07 \pm 0.010$
SIMC0		0.96	0.85	1.16	1.20
SIMC1	CF	0.84	0.71	1.12	1.11
CarbOx		1.03	0.88	1.14	1.18
SIMC0		0.58	0.05	-5.75	0.29
SIMC1	%BIAS	0.09	-0.27	-4.61	0.21
CarbOx		0.64	0.1	-5.86	0.29
SIMC0		24.90	24.26	38.75	0.04
SIMC1	RMSD	20.03	21.83	40.27	0.04
CarbOx		26.56	24.90	38.29	0.04

Table 4.12 : Comparing the different model results to surface observations at SOLEMIO station for TA, DIC, seawater  $pCO_2$ , and  $pH_T$ . N represents the number of observations.

The differences between both simulations for  $pCO_2$  and  $pH_T$  do not exhibit any noticeable trend (Fig. 4.16g,h). However, looking at the annual average, SIMC1 produces lower (higher)  $pCO_2$  ( $pH_T$ ) values compared to SIMC0 with a mean difference of 2.3 µatm (-5×10<sup>-3</sup>). Moreover, for both variables, the differences between SIMC0 and SIMC1 are more pronounced at the beginning of the year.

Regarding the coast function, simulations yielded CF < 2 for all variables which is considered very good (CF < 1) or good ( $1 \le CF < 2$ ) (Table 3). The %BIAS parameter yielded "excellent" results for all variables (using the interpretation form Marechal, 2004, i.e., %BIAS < 10 %). The highest values for %BIAS (in absolute terms) were obtained for  $pCO_2$  with ~6 % while the remaining variables had values < 1 %. Similarly,  $pCO_2$  had the highest RMSD which suggests that this parameter is not as well represented in the model as the other variables.

Furthermore, SIMC1 produced the best TA representation yielding the lowest values for CF, %BIAS and RMSD (Table 4.12). Moreover, SIMC1 produced an annual mean-TA that was closest to the observations. While the SIMC0 and Eco3m-CarbOx results are fairly similar. SIMC0 produced a slightly better representation of TA compared to Eco3m-CarbOx. Similar conclusions can be drawn for pH<sub>T</sub> where SIMC1 also outperformed SIMC0 based on CF and %BIAS (Table 4.12). For studying DIC and  $pCO_2$ , the situation is less clear as the simulations performed differently for different indicators, making it difficult to pick a clear winner. Still SIMC1 shows the best CF and RMSD values for DIC, and the best CF and %BIAS for  $pCO_2$ . In conclusion, SIMC1 shows the best overall indicator values for the examined variables (more specifically, it outperformed the other simulations in 9 of 12 indicator comparisons).

#### 3.2 Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes

Throughout 2017 temperature varied from 13.3 to 25.9 °C (Fig. 4.17a) with the highest variability visible during the summer upwelling period (SUP) (Fig. 4.17e). Apart from four low salinity events in March, May, June, and September (all corresponding to the Rhône River intrusions) the salinity remained close to its mean value of 38.1 (Fig. 4.17a).

Wind speed was highly variable with several strong gusts, especially during winter when wind speeds often exceeded 10 m s<sup>-1</sup> (Fig. 4.17b). Wind speed tends to be lower during summer and SUP, although these periods also show numerous strong wind events (> 10 m s<sup>-1</sup>) (Fig. 4.17f).

The sea-air  $pCO_2$  difference exhibits the same seasonality as temperature, with high positive values during summer while oscillating about zero during the rest of the year. In general, the sea-air  $pCO_2$  difference combines the patterns from temperature, salinity and wind speed which are the main underlying forcings. The local minimum in March, corresponds to an extremely low salinity event (Fig. 4.17c). However, during the SUP the sea-air  $pCO_2$  difference is mostly driven by temperature (Fig. 4.17g) as seen by the high variability between May and October which coincide with the largest temperature variations.

In contrast, air-sea CO<sub>2</sub> fluxes do not show any seasonality, with values oscillating about zero throughout the year (Fig. 4.17d) yielding an integrated total of -0.21 mmol m<sup>-2</sup> per year. Maximum positive values are obtained from November to March when wind speeds are highest. Extreme negative value (-13 mmol m<sup>-2</sup> per day) can be seen in July coinciding with high wind speed, negative sea-air  $pCO_2$  difference and a significant drop in temperature.



Figure 4.17: Time series of (a, e) in situ daily average sea surface temperature (black line) and salinity (grey line) (b, f) SIMC1 daily average wind speed (c, g) the difference between SIMC1 daily average seawater pCO<sub>2</sub> and in situ daily average atmospheric pCO<sub>2</sub> (d, h) SIMC1 daily average airsea CO<sub>2</sub> fluxes (aeration process). (a-d) show the entire year of 2017 while (e-h) focus on the summer upwelling period (SUP), from 1 May to 1 October.

#### 3.3 Main drivers of pCO<sub>2</sub> dynamics

#### 3.3.1 Annual scale



Figure 4.18: Time series for 2017 of daily average (a) in situ temperature and salinity (b) modelled nDIC and nTA (c) modelled seawater and in situ atmospheric  $pCO_2$  (d)  $pCO_2$  anomalies generated by DIC, TA, Fw+S and temperature based on the approach in Lovenduski et al. (2007) (Note: the dark blue line is sometimes obscured by the black line, especially in March) (e, j)  $pCO_2$  anomalies generated by aeration, solubility, and biological processes based on the approach in Turi et al. (2014). LSEs and an upwelling event have been highlighted. The summer upwelling period (SUP) is indicated by yellow shading.

Following the approach from Lovenduski et al. (2007), we used temperature (Fig. 4.18a), as well as salinity (S), freshwater inputs (Fw), nTA and nDIC (Fig. 4.18b) contributions to

identify the underlying dynamics in the observed  $pCO_2$  variations (Fig. 4.18c). Seasonal variations in temperature (Fig. 4.18a) produce seasonal anomalies in  $pCO_2$  with negative anomalies dominating from November to May and mostly positive anomalies throughout the remainder of the year (Fig. 4.18d). Anomalies generated by S+Fw do not exhibit any seasonality but remain close to zero throughout the year, unless there is an LSE, during which the anomalies turn negative (-101 µatm, -30 µatm, -40 µatm and -20 µatm for the four LSEs). Anomalies generated by nDIC show the opposite seasonal trend compared to the anomalies are positive and negative during the rest of the year. The four LSEs are also clearly visible in the nDIC-generated anomalies which exhibit sharp increases (increase of 506 µatm, 253 µatm, 243 µatm and 152 µatm respectively). Also, nTA does not produce any seasonality in the anomalies but exhibits sharp decrease during the four LSEs (decrease of 548 µatm, 242 µatm, 239 µatm and 90 µatm respectively).

Following the approach by Turi et al. (2014), we examined the effects of aeration, biological processes, and solubility on  $pCO_2$  variability (Fig. 4.18e). Aeration produced anomalies very similar to those observed for nDIC (Fig. 4.18d): positive from November to May and negative during the rest of the year. Since  $CO_2$  solubility is controlled by temperature and salinity, solubility-generated anomalies essentially follow the trends and seasonality seen in temperature and S+Fw-generated anomalies (Fig. 4.18d): negative from November to May and mostly positive during the rest of the year (mean of +9.2  $\mu$ atm).

The four LSEs are also visible in the solubility-generated anomalies generating strong decreases. However, only two LSEs are easily identifiable (15 March with a drop from -41  $\mu$ atm to -163  $\mu$ atm and 6 May with a drop from 8  $\mu$ atm to -75  $\mu$ atm) while the other two appear to be obscured by temperature-related counter-movements. Since aeration- and solubility-generated anomalies show opposite seasonality, they partly cancel each other out. While aeration seems to dominate from November to May, (apart from LSE), solubility appears to dominate from May to November and during LSE. Biological processes are never the dominant driver of  $pCO_2$  variations as they are systematically smaller (by a factor of 2 to 3) than aeration and solubility-generated anomalies. Biology-induced anomalies are always negative, providing evidence that biological processes always decrease  $pCO_2$ .

#### **3.3.2** During the summer upwelling period (SUP)

The SUP is characterized by significant temperature variations (Fig. 4.18a) due to periodic upwelling events. During the 2017 SUP, there were three LSEs which will be excluded here as we discuss them in the following section. nTA is nearly constant during the SUP while nDIC shows marked variations (Fig. 4.18b) that are directly linked to variations in DIC (see Section 3.1).  $pCO_2$  is also highly variable during the SUP (Fig. 4.18c). Using the approach from Lovenduski et al. (2007) (Fig. 4.18d), the SUP is characterized by a strong contribution of temperature which shows strong positive anomalies (maximum of 170 µatm reached on 5 August), and nDIC which shows strong negative anomalies (minimum of -142 µatm reached on 24 July). S+Fw and nTA do not represent significant drivers with anomalies remaining close to zero. Using the approach in Turi et al. (2014) (Fig. 4.18e), we can see that solubility is a major driver producing large amplitude variations in the  $pCO_2$  anomalies connected to similar variations in temperature (a drop in temperature causes the anomaly to change from positive to negative and vice versa) (Fig. 4.18a).

Aeration, which mostly generates negative anomalies, counteracts solubility. During the SUP, we also observed an increase of biological processes contribution since associated anomalies further decrease at the beginning of the period (from -22  $\mu$ atm on 1 May to -40  $\mu$ atm on 31 May).

Focusing on the upwelling event that took place between 23-27 July, we observe a sharp decrease in temperature (from 24.6 °C to 16.9 °C; Fig. 4.18a), no variation in nTA, and a slight increase in nDIC (from 2242 µmol kg<sup>-1</sup> to 2269 µmol kg<sup>-1</sup>; Fig. 4.18b). The event is also associated with a strong  $pCO_2$  decrease (from 438 µatm to 353 µatm; Fig. 4.18c). Using the approach in Lovenduski et al., (2007) we observed a decrease of the temperature-generated anomaly (from 148 µatm at the beginning of the event to 5 µatm at the peak of the event). At the same time, the nDIC-generated anomaly become less negative (from -142 µatm at the beginning of the event to -79 µatm at the peak of the event). Neither nTA nor S+Fw seem to have any significant impact on  $pCO_2$  anomalies. Using the approach in Turi et al. (2014) (Fig. 4.18e), the upwelling event is characterized by decrease of solubility-generated anomalies (from 79 µatm at the beginning of the event to -24 µatm at the end of the event). Anomalies generated by aeration and biological processes tend to respectively become positive and less negative at the end of the event (aeration: -45 µatm to 3 µatm; biological processes: -30 µatm to -20 µatm).

#### 3.3.3 During a low salinity event (LSE)

There were four LSEs during 2017: on 15 March, 6 May, 15 June, and 5 September. All four LSEs show similar patterns, namely a strong decrease in salinity (Fig. 4.18a) which in turn leads to an increase in both nTA and nDIC (Fig. 4.18, Table 4.13). Apart from the 5 September LSE which shows an increase in  $pCO_2$ , the remaining LSEs coincide with significant  $pCO_2$  decreases (Fig. 4.18c, Table 4.13).

	S	nTA (µmol kg <sup>-1</sup> )	nDIC (µmol kg <sup>-1</sup> )	pCO2 (µatm)
15 March	38.3 to 32.5	2570 to 3110	2320 to 2750	450 to 300
6 May	37.8 to 36.7	2560 to 2700	2308 to 2420	420 to 401
15 June	38.1 to 36.0	2580 to 2760	2273 to 2409	504 to 340
5 September	38.3 to 37.1	2583 to 2658	2241 to 2327	348 to 396

Table 4.13: Change in S, nTA, nDIC and  $pCO_2$  from before to during a LSE.

When using the approach of Lovenduski et al., (2007), LSEs that do not take place immediately after an upwelling event (i.e., 15 March and 6 May) exhibit similar combinations of driver contributions, e.g., nTA and S+Fw create strong negative anomalies in both LSEs (with combined (nTA+S+Fw) contributions of: -614  $\mu$ atm on 15 March and -211  $\mu$ atm on 6 May), which are partially cancelled out by nDIC opposite contribution (547  $\mu$ atm on 15 March and 235  $\mu$ atm on 6 May). While temperature-generated anomalies showed no change during either event, it is still negative and by adding its effect to those obtained for nTA and S+Fw, we obtain a combined effect of -656  $\mu$ atm on 15 March and -241  $\mu$ atm on 6 May.

LSEs that take place immediately after a summer upwelling event (i.e., 15 June and 5 September), show similar variations of salinity, nTA, nDIC and  $pCO_2$  but also show an increase of temperature (from 16.5 °C to 20.5 °C on 15 June and 17.5 °C to 19.8 °C on 5 September; Fig. 4.18a). Also, the factors driving the anomalies are similar to those for the non-upwelling related LSEs discussed in the previous paragraph. The combined nTA and S+Fw anomalies (-260 µatm on 15 June and -108 µatm on 5 September) are partially

compensated by nDIC contribution (171  $\mu$ atm and 22  $\mu$ atm respectively). Unlike for the previous events, we do see a significant temperature effect for the upwelling-related LSEs: temperature-generated anomalies are positive (45  $\mu$ atm on 15 June and 53  $\mu$ atm on 5 September) and support nDIC contribution.

When following Turi et al. (2014) (Fig. 4.18e), all LSEs, with the exception of the 5 September LSE, are characterized by strong negative solubility-generated anomalies (-163 µatm on 15 March, -78 µatm on 6 May and -55 µatm on 15 June) partially compensated by positive aeration-generated anomalies (65 µatm, 97 µatm and 8 µatm respectively). The odd one out which take place on 5 September shows positive solubility-generated anomaly (27 µatm) and negative aeration-generated anomaly (-30 µatm). In all the four LSEs, biological processes did not have any significant impact on  $pCO_2$  variations (anomalies generated by biological processes are 2 to 3 times lower than those generated by aeration or solubility).

### 4. Discussion

#### 4.1 Impact of Rhône River inputs on TA variations

Due to its location near the Rhône River mouth, the BoM is particularly affected by freshwater inputs. In 2017, there were four LSEs in the BoM. Apart from being low in salinity, the Rhone River water entering the BoM also contains organic matter, nutrients, DIC and alkalinity, with a mean TA of 2885  $\mu$ mol kg<sup>-1</sup> (Schneider et al., 2007). This input adds up to the effect of biological processes. We have seen that TA measurements in the BoM exhibit significant variability throughout the year (Fig. 4a), although no obvious seasonality. By considering autochthonous (i.e., dependant on biological processes only) and allochthonous (i.e., dependant on rivers inputs only) formulations of TA, we were able to isolate the effects of the biology and riverine inputs and quantify their relative importance for the TA variations seen in the BoM.

With the autochthonous formulation, TA remained fairly constant throughout the year, which is similar to the results obtained by Lajaunie-Salla et al. (2021). In contrast, the allochthonous formulation yielded a much high variability in TA that was close to in situ observations. Several authors suggested that biological processes could have a large effect on TA dynamics in coastal areas (Krumins et al., 2013; Gustafsson et al., 2014). These findings are not confirmed by our model results where changes in TA due to biology did not exceed 5 µmol kg-1 (Fig. 4.16a), which is insignificant compared to the changes attributed to other drivers, including riverine inputs. This suggests that TA variations in the BoM are mostly driven by allochthonous factors. The importance of allochthonous contributions to TA variations have already been highlighted by several authors at the Mediterranean Sea scale (Copin-Montegut, 1993; Schneider et al., 2007; Hassoun et al., 2015). Other important drivers in the Mediterranean include TA exchanges with the Atlantic Ocean and Black Sea, as well as TA inputs from sediments and rain. For the particular location of our study area, we only considered river contributions. Having neglected other allochthonous drivers seems to be justified by the results which yielded a close match to observations and a generally better representation of the other carbonate system variables since DIC, pCO<sub>2</sub> and pH<sub>T</sub> are all closely related to TA (Fig. 4.16 and Table 4.12). Several studies of TA variations in the Mediterranean Sea have been conducted at the sub-basins scale yielding different TA-S correlation for different study areas (Cossarini et al., 2015; Hassoun et al., 2015). For instance, the correlation proposed for the northwestern Mediterranean Sea, suggests that local TA dynamics are mainly controlled by evaporation. We did not include this in our study as the BoM is strongly impacted by the Rhône River. By focussing on a smaller area, we cloud provide a TA formulation that represents this particular part of the Mediterranean very well.

While our results seem to provide a realistic representation of TA dynamics in the BoM, we could have included other factors such as sediments, which have been shown to be important for TA dynamics, particularly in coastal areas (Brenner et al., 2016; Gustafsson et al., 2014). We plan to add TA supplies by sediments in our future work.

# 4.2 Impact of hydrodynamic processes on pCO<sub>2</sub> variations

#### 4.2.1 Low salinity events (LSEs)

The four LSEs observed in 2017 had several common characteristics: a salinity decrease (Fig. 4.18a) and apparent nTA and nDIC increases (Fig. 4.18b). Three of the four LSE resulted in a pCO<sub>2</sub> decrease (15 March, 6 May, and 15 June, Fig. 4.18c). Rhône River intrusion events are often associated with a  $pCO_2$  decrease since the introduced nutrients stimulate phytoplanktonic growth (Fraysse et al., 2014; Lajaunie-Salla et al., 2021). However, in our case, the decrease of pCO<sub>2</sub> observed on 15 March, 6 May and 15 June was entirely caused by nTA and solubility effects (Figs. 4.18d,e). Generally, a TA increase is associated with a  $pCO_2$  decrease that is proportional to the buffering state of the considered water mass (for high TA:DIC ratios, changes in *p*CO<sub>2</sub> are lower since the water mass is well buffered; Middelburg et al., 2020), which explains the negative  $pCO_2$ anomalies associated with these three LSEs. Solubility depends on both salinity and temperature. Depending on the size and the duration of the Rhône River intrusion, salinity effect to solubility can vary. When salinity is decreasing, the solubility of CO<sub>2</sub> in seawater also decreases, which results in a decrease in  $pCO_2$  (Middelburg, 2019). The effects of temperature to solubility vary throughout the year. For instance, during the 15 March and 6 May LSEs, temperatures were low and fairly constant (Fig. 4.18a) and therefore only contributed a small amount to the negative anomaly (Fig. 4.18d). In contrast, the 15 June, temperature cause a positive *p*CO<sub>2</sub> anomaly (Fig. 4.18d). This difference can be explained by the fact that the 15 June LSE took place right after an upwelling event, probably facilitated by the Marseille eddy presence near the BoM, which tend to be observed just after Mistral events (Fraysse et al., 2014). While the temperature dropped as a result of the upwelling, once the event was over the temperature increased again which caused the observed positive  $pCO_2$  anomaly. Despite this positive temperature-related anomaly, the overall anomaly remained negative due to the strong effects of salinity and nTA during the LSE (Fig. 4.18c).

The 5 September LSE was associated with a  $pCO_2$  increase (Fig. 4.18c), caused by nDIC and solubility effects (Figs. 4.18d,e): as salinity and nTA contributions remain weak, they are completely counterbalanced by nDIC and temperature contribution, resulting in an increase of  $pCO_2$ . During September 5th LSE, observed salinity and temperature showed opposite patterns: the decrease of salinity is associated to an increase of temperature, and the increase of salinity after the peak of the LSE, is associated to a temperature decrease

(Fig. 4.18a). Unlike for the 15 June LSE, the temperature increase seen during the 5 September event was not caused by the end of the upwelling event preceding as the temperature was decreasing right after the LSE peak (Fig. 4.18a). We assume that this temperature increase was instead caused by the intruding Rhône River water, which brought about the observed  $pCO_2$  increase ( $pCO_2$  increases exponentially with temperature; Middelburg, 2019).

In all four LSEs, biological processes did not have any significant impact on  $pCO_2$  variations (Fig. 4.18e). While we only considered TA inputs, Rhône River intrusion can also bring nutrients (Fraysse et al., 2014). Lajaunie-Salla et al. (2021) showed that these nutrient inputs led to an increase in chlorophyll concentration. This phytoplankton growth leads to further decrease in  $pCO_2$ , which means that by neglecting nutrient inputs we possibly underestimated the importance of biological processes, and especially of autotrophic processes during Rhône River intrusions.

Moreover, the high DIC concentrations observed in Rhône River waters (2995 ± 575  $\mu$ M on average, Sempere et al., 2000) could also affect *p*CO<sub>2</sub> variations by increasing the nDIC contribution during intrusion events which counteract the overall of *p*CO<sub>2</sub> that is typically observed during these events.

#### 4.2.2 Summer upwelling period (SUP)

During the SUP, regardless of whether there is an LSE, *p*CO<sub>2</sub> variations mostly depend on temperature and nDIC which tend to produce anomalies of opposite signs (Fig. 4.18d). Temperature was highly variable during the SUP due to the succession of upwelling events which explains its significant contribution to  $pCO_2$  variations. nDIC contribution can be defined as the sum of aeration and biological processes contributions. During the SUP, biological processes represent 29 % of DIC variations (with 14 % attributed to primary production and 15 % to respiration; results not shown). The remaining 71 % are contributions by aeration. While the contribution of aeration decreased during summer, this decrease was compensated by a 9 % increase in the contribution by biological processes (Fig. 4.18e). The maximum negative anomaly generated by biological processes occurred at the beginning of the SUP, on 31 May (Fig. 4.18e), evidence that biological processes and more precisely autotrophic processes are enhanced during late spring. This feature is explained by the change in organisms' limitations. At the end of spring, organisms are less limited by temperature and light. Nevertheless, the overall contribution of biological processes was low compared to aeration and temperature ones. This agrees with observations by Wimart-Rousseau et al. (2020) and Lajaunie-Salla et al. (2021) who showed that,  $pCO_2$  variations and associated  $CO_2$  fluxes are mostly driven by temperature in the BoM.

We showed that upwelling events were associated with strong decreases in  $pCO_2$  (Fig. 4.18c) mostly as a result of temperature changes. The associated decrease in temperature further decreased  $pCO_2$ . This feature is only observed during upwelling events in summer when both temperatures and  $pCO_2$  are high (Figs. 4.18a,c), stressing the importance of upwelling events for these variables. During upwelling events, aeration-generated anomalies change sign and become positive (Fig. 4.18e). The observed decrease in temperature resulted in a decrease in seawater  $pCO_2$  to below atmospheric levels, thereby facilitating the absorption of atmospheric CO<sub>2</sub> which caused the reversal sign of aeration-generated anomaly. During upwelling events, the contribution by biological processes is

low compared to temperature and aeration which both varied significantly (Fig. 4.18e). While upwelling events only occur at very specific locations (Côte Bleue and Calanques de Marseille, Fig. 4.13) in our study area, they impact the temperature of the entire BoM (Pairaud et al., 2011). Although upwelling events also bring nutrients and DIC to the surface, these effects are not represented in the Eco3M\_MIX-CarbOx model. We can therefore only assume that the nutrient inputs by promoting primary production (Fraysse et al., 2013), would increase the contribution of biological processes (especially of autotrophic processes) resulting in a stronger decrease in  $pCO_2$ . However, while DIC inputs would increase the importance of nDIC thereby reducing the decrease of  $pCO_2$  associated with these events.

#### 4.3 Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes

We have shown that air-sea CO<sub>2</sub> fluxes oscillated between -13 and 15 mmol m<sup>-2</sup> per day (Fig. 5d) which is a range similar to the one obtained by Wimart-Rousseau et al. (2020) (-15 and 10 mmol m<sup>-2</sup> per day) suggesting that our model correctly represents the range of variations of air-sea CO<sub>2</sub> daily fluxes values during the year. CO<sub>2</sub> sinks associated to upwelling events (Lajaunie-Salla et al., 2021) are reproduced by our model. By calculating the daily mean value of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes during the SUP, we obtained a positive value of 0.15 mmol m<sup>-2</sup> per day (or 24.2 mmol m<sup>-2</sup> for the entire SUP). To examine this result in more detail, we performed a sensitivity analysis of our air-sea CO<sub>2</sub> flux calculation (see Appendix M for details) which allowed us to identify the contributions of all relevant parameters (Table 4.14).

*Table 4.14: Results of the sensitivity analysis showing the effect of varying the relevant parameters by 10%.* 

	Temperature		Salinity		Wind	Wind speed		<i>p</i> CO <sub>2</sub> difference	
	+10 %	-10 %	+10 %	-10 %	+10 %	-10 %	+10 %	-10 %	
Air-sea CO <sub>2</sub>	0.016	-0.017	0.044	-0.045	-0.440	0 398	-0.210	0.210	
$(\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1})$	0.010	-0.017	0.044	-0.045	-0.440	0.398	-0.210	0.210	

On average, air-sea CO<sub>2</sub> fluxes values during the SUP were mostly driven by wind speed term followed by sea-air pCO<sub>2</sub> difference, salinity and finally temperature. According to Eq. (4.14), wind speed, salinity, and temperature only affect the magnitude of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes while their sign is determined by the sea-air pCO<sub>2</sub> difference which also impacts their magnitude significantly (Table 4.14). We have shown that, during the SUP, this difference is mostly driven by temperature since seawater pCO<sub>2</sub> variations are controlled by temperature at this time (Figs. 4.18d,e). A realistic representation of seawater pCO<sub>2</sub> is crucial to calculate air-sea CO<sub>2</sub> fluxes. Since seawater pCO<sub>2</sub> variations were correctly represented by the model during the SUP (Fig. 4.16c), the modelled air-sea CO<sub>2</sub> fluxes during the SUP should be reliable.

Over the entire year, air-sea  $CO_2$  fluxes in the BoM essentially evened out yielding only a slightly negative balance of -0.21 mmol m<sup>-2</sup> per year. This is much lower than the -803 mmol m<sup>-2</sup> per year suggested by Wimart-Rousseau et al. (2020). The reason for this discrepancy may be related to the fact that our model overestimates seawater *p*CO<sub>2</sub> during winter, yielding a sea-air difference close to zero (Fig. 5d). As a result, despite strong winds and low temperatures which would favour CO<sub>2</sub> absorption (Middelburg, 2019), the winter CO<sub>2</sub> sink is not well represented.

Seawater  $pCO_2$ , air-sea  $CO_2$  fluxes and DIC are closely connected (Appendix A, Fig. 4.15). In Eco3M\_MIX-CarbOx, aeration is simulated by applying Eq. (4.14) to 1 m<sup>3</sup> of surface water at SOLEMIO station which tends to overestimate the impact of aeration process on DIC and, due to the close link between DIC and  $pCO_2$ , also on  $pCO_2$ . A simple solution to overcome this problem would be to increase the volume in which aeration process is simulated. However, to be consistent with the representation of other fluxes and the dimensionless concept, increasing the volume would require switching from a OD to a 1D model minimum, which is planned for our future work.

Most studies that investigated air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and other carbonate system variables in various Mediterranean locations at different locations (Ligurian Sea, North Adriatic Sea, BoM) were based on measurements only and concluded that their study areas acted as CO<sub>2</sub> sinks during their study periods (e.g., Begovic, 2003; De Carlo et al., 2013; Ingrosso et al., 2016; Urbini et al., 2020; Wimart-Rousseau et al., 2020). To the best of our knowledge, the only other study examining air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the BoM using a modelling approach was conducted by Lajaunie-Salla et al. (2021) using Eco3m-CarbOx model, which is also dimensionless and based on a 1 m<sup>3</sup> volume like Eco3M\_MIX-CarbOx and therefore also tend to underestimate the yearly fluxes. Most modelling studies have focussed on larger scales and employed at least 1D models. For instance, D'Ortenzio et al. (2008), used a coupled 1D model, and found that the Mediterranean Sea, as a whole, was nearly balanced as the western and eastern basins act as CO<sub>2</sub> sink and a source, respectively, and therefore cancel each other out. Using a 3D coupled model and looking at even larger scales, Bourgeois et al. (2016) provided a complete analysis of the air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in various coastal environments and have shown that they represent 4.5 % of the anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake of the global ocean. 3D models typically allow more realistic representations of the water column, they would allow us to (i) consider a more realistic water volume to perform our air-sea CO<sub>2</sub> fluxes calculation, (ii) consider autochthonous and allochthonous contributions to TA variations, (iii) consider the effects of nutrients and DIC inputs from the Rhône River intrusions and local upwellings. Nevertheless, dimensionless model also offers some advantages such as short simulation time, easy adaptability to as only the forcings need to be modified.

## 5. Conclusion

Using the concept of the dimensionless Eco3M-CarbOx biogeochemical model as a starting point, we developed a new planktonic ecosystem model which contains, in addition to mixotroph organisms, a modified version of the carbonate module described by Lajaunie-Salla et al. (2021), to represent the carbonate system variables more realistically. First, we improved the parametrisation of TA by developing two different formulations: (i) an autochthonous formulation that only considers biological contributions to TA variations and (ii) an allochthonous formulation that only depends on salinity, thus considers riverine contributions to TA variations. A comparison of both TA formulations. Then, we adapted the allochthonous formulation for modelling TA variations in the BoM which, yielded a helpful tool to complement the low frequency in situ measurements. We use this new formulation to study air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and seawater  $pCO_2$  variations at SOLEMIO station in 2017, focussing on two hydrodynamic processes that are typical for the BoM: (i) Rhône River intrusions and (ii) summer upwelling events.
During the SUP, our model represented the CO<sub>2</sub> sinks generated by summer upwelling events which are suggested by Lajaunie-Salla et al., (2021), and identified the underlying drivers of CO<sub>2</sub> variability. Furthermore, our model was able to simulate the expected decrease in  $pCO_2$  associated with summer upwelling events (Lajaunie-Salla et al., 2021). This decrease was mainly generated by temperature effects on  $pCO_2$ . LSEs were also represented by the model. They often generated a decrease in  $pCO_2$  as a result of the decreasing salinity and increasing TA, especially when those two contributions were not counterbalanced by temperature effects. However, in winter, the model was unable to reproduce the undersaturation seen in seawater  $pCO_2$  measurements at SOLEMIO station and rather overestimate it. As a result, the commonly observed seasonality of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the north-western Mediterranean was not reproduced by our model which directly impacted our estimates of the overall yearly air-sea CO<sub>2</sub> flux. While correctly identifying the BoM as an overall sink of CO<sub>2</sub>, our model significantly underestimated the magnitude (our model : -0.21 mmol m<sup>-2</sup> per year, Wimart-Rousseau et al., (2020): -803 mmol m<sup>-2</sup> per year).

The present work clearly highlighted the limitations of dimensionless models. Although this type of model possesses some advantages that facilitate an improved understanding of complex coastal systems, it has clear limitations when it comes to the representation of specific processes or variables with obvious impacts on the results. The accuracy could be improved by employing a 3D coupled model which would allow us to (i) improve our representation of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes by applying them to the whole water column, (ii) improve our representation of TA by considering autochthonous and other allochthonous sources and (iii) improve our representation of LSEs and upwelling events by allowing us to consider the inputs of nutrients and DIC.

## **Code availability**

The current version of Eco3M\_MIX-CarbOx is available from the Zenodo website (https://zenodo.org/record/7669658#.Y\_dAJ0NKg2w, last access: 23 February 2023) under the Creative Commons Attribution 4.0 international licence. The exact version of the model used to produce the results in this paper is archived on Zenodo (Barré Lucille, Diaz Frédéric, Wagener Thibaut, Van Wambeke France, Mazoyer Camille, Yohia Christophe, & Pinazo Christel. (2022). Eco3M\_MIX-CarbOx (v1.0). Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.7669658), as are input data and scripts to run the model and produce the plots for all the simulation presented in this paper.

## Data availability

SOLEMIO time serie data is available on <u>https://www.seanoe.org</u>,. Temperature data is available on <u>www.t-mednet.org</u> by filling out the request form for station and years preselected. Salinity data is available on <u>https://erddap.osupytheas.fr</u>. The non-processed atmospheric  $pCO_2$  data can be found on <u>https://servicedata.atmosud.org/donneesstations</u>. Request for processed atmospheric  $pCO_2$  data should be addressed to <u>alexandre.armengaud@airpaca.org</u> and <u>irene.xueref-remy@imbe.fr</u>.

## Acknowledgements

We thank the National Service d'Observation en Milieu LITtoral (SOMLIT) for its permission to use SOLEMIO data. We would like to thank the crew members of the RV Antedon II, operated by the DT-INSU, for making these samplings possible, the team of the SAM platform (Service Atmosphère Mer) of the MIO for help with the field work. We also thank Michel Lafont and Véronique Lagadec of the PACEM (Plateforme Analytique de Chimie des Environnenments Marins) platform of the MIO and the SNAPO-CO<sub>2</sub> at LOCEAN, Paris. The SNAPO-CO<sub>2</sub> service at LOCEAN is supported by CNRS-INSU and OSU Ecce-Terra. We acknowledge the TMEDNet team for its permission to use the Planier-Souquet temperature data. We thank the ROMARIN network team for its permission to use the salinity data from Carry buoy. We thank the observatoire de la qualité de l'air en Région Sud Provence-Alpes-Côte d'Azur (ATMOSUD) in particular, Alexandre Armengaud, and the AMC (Aix-Marseille Carbon Pilot Study) project leaders, Irène Xueref-Remy and Dominique Lefèvre for providing the atmospheric CO<sub>2</sub> data at the Cing Avenue station. We acknowledge the staff of the "Cluster de calcul intensif HPC" platform of the OSU Institut PYTHEAS (Aix-Marseille Université, INSU-CNRS) for providing the computing facilities. We would like to thank Julien Lecubin from the Service Informatique de l'OSU Institut Pytheas for its technical assistance. We thank XpertScientific team for the manuscript correction.

## Fundings

This work takes part of the IAMM project (Évaluer l'Impact de la métropole Aix-Marseille sur l'Acidification de la baie de Marseille et les conséquences sur les microorganismes marins, approche par Modélisation) funded by the public establishment of the Ministry of the Environment, l'Agence de l'eau Rhône Mediterranée Corse.

## References

Allen, J. I., Holt, J. T., Blackford, J. and Proctor, R.: Error quantification of a high-resolution coupled hydrodynamicecosystem coastal-ocean model: Part 2. Chlorophyll-a, nutrients and SPM, Journal of Marine Systems, 68, 381-404, https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007.01.005, 2007.

Artioli, Y., Blackford, J. C., Nondal, G., Bellerby, R. J. G., Wakelin, S. L., Holt, J. T., Butenschön, M. and Allen, I. J.: Heterogeneity of impacts of high CO<sub>2</sub> on the North-western European Shelf, Biogeosciences, 11, 601-612, <u>https://doi.org/10.5194/bg-11-601-2014</u>, 2014.

Baklouti, M., Faure, V., Pawlowski, L., and Sciandra, A.: Investigation and sensitivity analysis of a mechanistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3M) dedicated to biogeochemical modelling, Prog. Oceanogr., 71, 34–58, <u>https://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.05.003</u>, 2006a.

Baklouti, M., Diaz, F., Pinazo, C., Faure, V. and Queguiner, B.: Investigation of mechanistic formulations depicting phytoplankton dynamics for models of marine pelagic ecosystems and description of a new model, Prog. Oceanogr., 71, 1-33, https://doi.org/doi:10.1016/j.pocean.2006.05.002, 2006b.

Barré, L., Diaz, F., Wagener, T., Van Wambeke, F., Mazoyer, C., Yohia, C. and Pinazo, C.: Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions, submitted to GMD, 2023.

Barrier, N., Petrenko, A. A. and Ourmières, Y.: Strong intrusions of the Northern Mediterranean Current on the eastern Gulf of Lion: insights from in-situ observations and high-resolution numerical modelling, Ocean Dynamics, 66, 313–327, https://doi.org/10.1007/s10236-016-0921-7, 2016.

Bates, N. R., Best, M. H. P., Neely, K., Garley, R., Dickson, A. G. and Johnson, R. J.: Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean, Biogeosciences, 9, 2500-2522, <u>https://doi.org/10.5194/bg-9-2509-2012</u>, 2012.

Begovic, M.: Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal, Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie -Paris VI, 2001.

Bourgeois, T., Orr, J. C., Resplandy, L., Terhaar, J., Ethé, C., Gehlen, M. and Bopp, L.: Coastalocean uptake of anthropogenic carbon, Biogeosciences, 13, 4167-4185, <u>https://doi.org/10.5194/bg-13-4167-2016</u>, 2016.

Brenner, H., Braeckman, U., Le Guitton, M. and Meysman, F. J. R.: The impact of sedimentary alkalinity release on the water column CO<sub>2</sub> system in the North Sea, Biogeosciences, 13, 841-863, <u>https://doi.org/10.5194/bg-13-841-2016</u>, 2016.

Carstensen, J., Chierci, M., Gustafsson, B. G. and Gustfasson, E.: Long-term and seasonal trends in estuarine and coastal carbonate systems, Global Biogeochemical Cycles, 32, 497–513, <u>https://doi.org/10.1002/2017gb005781</u>, 2018.

Copin-Montegut, C.: Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea, Global Biogeochemical Cycles, 7, 915-925, <u>https://doi.org/10.1029/93GB01826</u>, 1993.

Cossarini, G., Lazzari, P. and Solidoro, C.: Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea, Biogeosciences, 12, 1645-1658, <u>https://doi.org/10.5194/bg-12-1647-2015</u>, 2015.

Crossland, C. J., Baird, D., Ducrotoy, J.-P. and Lindeboom, H. J.: The coastal zone, a domain of global interactions, Coastal Fluxes in the Anthropocene, Global Change – The IGBP Series, Springer-Verlag, pp 1-38, 2005.

De Carlo, E. H., Mousseau, L., Passafiume, O., Drupp, P. S. and Gattuso, J. -P.: Carbonate Chemistry and Air–Sea CO<sub>2</sub> Flux in a NW Mediterranean Bay Over a Four-Year Period: 2007–2011, Aquatic Geochemistry, 19, 399-442, <u>https://doi.org/10.1007/s10498-013-9217-4</u>, 2013.

Dickson, A. G.: Standard potential of the reaction:  $AgCl(s) + 1/2 H_2(g) = Ag(s) + HCl(aq)$ , and the standard acidity constant of the ion  $HSO_{4^-}$  in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K, Journal of Chemical Thermodynamics, 22, 113-127, 1990a.

Dickson, A. G.: Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K, Deep-Sea Research, 37, 755–766, https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90004-F, 1990b.

Dickson, A. G. and Riley, J. P.: The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of water – KW, Marine Chemistry, 7, 89-99, 1979a.

Dickson, A. G. and Riley, J. P.: The estimation of acid dissociation constants in sea-water media from potentiometric titrations with strong base. II. The dissociation of phosphoric acid, Marine Chemistry, 7, 101–109, <u>https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90002-1</u>, 1979b.

DOE (U.S. Department of Energy): Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater; version 2. A.G. Dickson, and C. Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74, 1994.

Dore, J. E., Lukas, R., Sadler, D. W., Church, M. J. and Karl, D. M.: Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, 12235-12240, <u>https://doi.org/10.1073/pnas.0906044106</u>, 2009.

D'Ortenzio, F., Antoine, D. and Marullo, S.: Satellite-driven modeling of the upper ocean mixed layer and air-sea CO2 flux in the Mediterranean Sea, Deep Sea Research, 55 (4), 405-434, <u>https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.12.008</u>, 2008.

Feely, R. A., Doney, S. C. and Cooley, S. R.: Ocean Acidification: Present conditions and future changes in a high-CO<sub>2</sub> world, Oceanography, 22(4), 36-47, 2009.

Fraysse, M., Pinazo, C., Faure, V. M., Fuchs, R., Lazzari, P., Raimbault, P. and Peyraud, I.: Development of a 3D Coupled Physical-Biogeochemical Model for the Marseille Coastal Area (NW Mediterranean Sea): What Complexity Is Required in the Coastal Zone? PLoS ONE, 8(12): e80012, <u>https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080012</u>, 2013.

Fraysse, M., Pairaud, I., Ross, O. N., Faure, V. M. and Pinazo, C.: Intrusion of Rhone River diluted water into the Bay of Marseille: Generation processes and impacts on ecosystem functioning, Journal of Geophysical Research: Oceans, 119, https://doi.org/10.1002/2014JC010022, 2014.

Friedlingstein, P., Jones, M. W., O'Sullivan, M., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., Le Quéré, C., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Anthoni, P., Bates, N. R., Becker, M., Bellouin, N., Bopp, L., Chau, T. T. T., Chevallier, F., Chini, L. P., Cronin, M., Currie, K. I., Decharme, B., Djeutchouang, L. M., Dou, X., Evans, W., Feely, R. A., Feng, L., Gasser, T., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gurses, O., Harris, I., Houghton, R. A., Hurtt, G. C., Iida, Y., Ilyina, T., Luijkx, I. T., Jain, A., Jones, S. D., Kato, E., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J. I., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, J., Marland, G., McGuire, P. C., Melton, J. R., Munro, D. R., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., Ono, T., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T. M., Schwinger, J., Schwingshackl, C., Séférian, R., Sutton, A. J., Sweeney, C., Tanhua, T., Tans, P. P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F., van der Werf, G. R., Vuichard, N., Wada, C., Wanninkhof, R., Watson, A. J., Willis, D., Wiltshire, A. J., Yuan, W., Yue, C., Yue, X., Zaehle, S. and Zeng, J.: Global Carbon Budget 2021, Earth System Science Data, 14, 1917-2005, <a href="https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022">https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022</a>, 2022.

Gatti, J., Petrenko, A., Devenon, J. -L., Leredde, Y. and Ulses, C.: The Rhone River dilution zone present in the northeastern shelf of the Gulf of Lion in December 2003, Continental Shelf Research, 26, 1794-1815, <u>https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.05.012</u>, 2006.

Gattuso, J. -P., Frankignoulle, M. and Wollast, R.: Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems, Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, 29, 405–34, <u>https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.405</u>, 1998.

Gonzales-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M., Rueda, M. J. and Llinás, O.: The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004, Biogeosciences, 7, 3067-3081, <u>https://doi.org/10.5194/bg-7-3067-2010</u>, 2010.

Guerzoni, S., Molinaroli, E. and Chester, R.: Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 44(3-4), 631-654, https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00096-3, 1997.

Gustafsson, E., Wällstedt, T., Humborg, C., Mörth, C. -M. and Gustafsson, B. G.: External total alkalinity loads versus internal generation: The influence of nonriverine alkalinity sources in the Baltic Sea, Global Biogeochemical Cycles, 28, 1358–1370, https://doi.org/10.1002/2014GB004888, 2014.

Hassoun, A. E. R, Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Ziveri, P., Touratier, F., Guglielmi, V. and Flaco, C.: Modeling of the Total Alkalinity and the Total Inorganic Carbon in the Mediterranean Sea, Journal of Water Resources and Ocean Science, 4(1), 24-32, <u>https://doi.org/10.11648/j.wros.20150401.14</u>, 2015.

Hopkins, T. S.: The structure of Ionian and Levantine Seas, Rep. Meteorol. Oceanogr., 41(II), pp. 35 – 56, Harvard Univ., Cambridge, Mass, 1992.

Ingrosso, G., Giani, M., Cibic, T., Karuza, A., Kralj, M. and Del Negro, P.: Carbonate chemistry dynamics and biological processes along a river–sea gradient (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea), Journal of Marine Systems, 155, 35-49, https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.10.013, 2016.

Kapsenberg, L., Alliouane, S., Gazeau, F., Mousseau, L. and Gattuso, J. -P.: Concomitant Ocean acidification and increasing total alkalinity at a coastal site in the NW Mediterranean Sea (2007-2015), Ocean Science, 13, 411-426, https://doi.org/10.5194/os-13-411-2017, 2017.

Krumins, V., Gehlen, M., Arndt, S., Van Cappellen, P. and Regnier, P.: Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: Model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change, Biogeosciences, 10, 371–398, <u>https://doi.org/10.5194/bg-10-371-2013</u>, 2013.

Lajaunie-Salla, K., Diaz, F., Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Lefevre, D., Yohia, C., Xueref-Remy, I., Nathan, B., Armengaud, A., and Pinazo, C.: Implementation and assessment of a carbonate system model (Eco3m-CarbOx v1.1) in a highly dynamic Mediterranean coastal site (Bay of Marseille, France), Geoscience Model Developpment, 14, 295–321, https://doi.org/10.5194/gmd-14-295-2021, 2021.

Laruelle, G. G., Dürr, H. H., Slomp, C. P. and Borges, A. V.: Evaluation of sinks and sources of CO<sub>2</sub> in the global coastal ocean using a spatially explicit typology of estuaries and continental shelves, Geophysical Research Letters, 37, L15607, <u>https://doi.org/10.1029/2010GL043691</u>, 2010.

Laruelle, G. G., Lauerwald, R., Pfeil, B. and Regnier, P.: Regionalized global budget of the CO<sub>2</sub> exchange at the air-water interface in continental shelf seas, Global Biogeochemical Cycles, 28-11, 1199-1214, <u>https://doi.org/10.1002/2014GB004832</u>, 2014.

Lewis, E. and Wallace, D. W. R.: Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations, 1998.

Lovenduski, N. S., Gruber, N., Scott, C. D. and Lima, I. D.: Enhanced CO<sub>2</sub> outgassing in the Southern Ocean from a positive phase of the Southern Annular Mode, Global Biogeochemical Cycles, 21, <u>https://doi.org/10.1029/2006GB002900</u>, 2007.

Luchetta, A., Cantoni, C. and Catalano, G.: New observations of CO<sub>2</sub>-induced acidification in the northern Adriatic Sea over the last quarter century. Chemistry and Ecology, 26, 1-17, <u>https://doi.org/10.1080/02757541003627688</u>, 2010.

Ludwig, W. E., Dumont, M., Meybeck, M. and Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? Progress in Oceanography, 80(3-4), 199–217, https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.

Lueker, T. J., Dickson, A. G. and Keeling, C. D.: Ocean  $pCO_2$  calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K1 and K2: Validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium, Marine Chemistry, 70, 105–119, <u>https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00022-0</u>, 2000.

Maréchal, D.: A soil-based approach to rainfall-runoff modelling in ungauged catchments for England and Wales, Ph.D. Thesis, Cranfield University, 157pp, 2004.

Middelburg, J. J.: Marine carbon biogeochemistry, A primer for earth system scientists, Springer Briefs in Earth System Sciences, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland, 2019.

Middelburg, J. J., Soetaert, K. and Hagens, M.: Ocean alkalinity buffering and biogeochemical processes, Reviews of Geophysics, 58 (3), e2019RG000681, https://doi.org/10.1029/2019RG000681, 2020.

Millet, B., Pinazo, C., Banaru, D., Pagès, R., Guiart, P. and Pairaud, I.: Unexpected spatial impact of treatment plant discharges induced by episodic hydrodynamic events: Modelling lagrangian transport of fine particles by Northern Current intrusions in the Bays of Marseille (France), Édité par João Miguel Dias, PLoS ONE, 13 (4), https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195257, 2018.

Millero, F. J.: Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans, Geochimica Cosmochimica Acta, 59, 661–677, <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00354-0</u>, 1995.

Millot, C.: The Golf of Lions' hydrodynamic, Continental Shelf Research, 10, 885-894, 1990.

Morel, A. and André, J. -M.: Pigment distribution and primary production in the western Mediterranean as derived and modelled from coastal zone colour scanner observations, 96(C7), 12685-12698, <u>https://doi.org/10.1029/91JC00788</u>, 1991.

Morris, A. W. and Riley, J. P.: The bromide/chlorinity and sulphate/ chlorinity ratio in sea water, Deep-Sea Research, 13, 699-705, 1966.

Mucci, A.: The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure, American Journal of Science, 283, 780–799, <u>https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.780</u>, 1983.

Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A. and Joos, F.: Anthropogenic Ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms, Nature, 437(7059), 681-686, https://doi.org/10.1038/nature04095, 2005. Pairaud, I., Gatti, J., Bensoussan, N., Verney, R., and Garreau, P.: Hydrology and circulation in a coastal area off Marseille: Validation of a nested 3D model with observations, J. Marine Syst., 88, 20–33, https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.02.010, 2011.

Pont, D., Simonnet, J.-P., and Walter, A. V.: Medium-term changes in suspended sediment delivery to the Ocean: Consequences of catchment heterogeneity and river management (Rhône River, France), Estuarine, Coastal and Shelf Science, 54, 1–18, https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0829, 2002.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Joux, F., Oriol, L., Naudin, J. -J. and Cauwet, G.: Impact of phytoplankton and bacterial production on nutrient and DOM uptake in the Rhône River plume (NW Mediterranean), Marine Ecology Progress Series, 315, 43-54, <u>https://doi.org/10.3354/meps315043</u>, 2006.

Radach, G. and Moll, A.: Review of three-dimensional ecological modelling related to the North Sea shelf system. Part II: model validation and data needs, Oceanography and Marine Biology, 44, 1–60, 2006.

Revelante, N. and Gilmartin, M.: The effect of Po River discharge on phytoplankton dynamics in the Northern Adriatic Sea, Marin Biology, 34, 259-271, <u>https://doi.org/10.1007/BF00388803</u>, 1976.

Riley, J. P.: The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic, Deep-Sea Research 12, 219-220,1965.

Riley, J. P. and Tongudai. M.: The major cation/chlorinity ratios in sea water, Chemical Geology, 2, 263-269, 1967.

Roobaert, A., Laruelle, G. G., Landschützer, P., Gruber, N., Chou, L. and Regnier, P.: The Spatiotemporal Dynamics of the Sources and Sinks of CO<sub>2</sub> in the Global Coastal Ocean, Global Biogeochemical Cycles, 33, 1693-1714, <u>https://doi.org/10.1029/2019GB006239</u>, 2019.

Ross, O. N., Fraysse, M., Pinazo, C. and Pairaud, I.: Impact of an intrusion by the Northern Current on the biogeochemistry in the Eastern Gulf of Lion, NW Mediterranean, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 170, 1-9, 2016.

Salat, J., Garcia, M. A., Cruzado, A., Palanques, A., Arin, L., Gomis, D., Guillen, J., De Leon, A., Puigdefàbregas, J., Sospedra, J. and Velasquez, Z. R.: Seasonal changes of water mass structure and shelf slope exchanges at the Ebro Shelf (NW Mediterranean), Continental Shelf Research, 22, pp. 327-348, <u>https://doi.org/10.1016/S0278-4343(01)00031-0</u>, 2002.

Schaeffer, A., Molcard, A., Forget, P., Fraunié, P. and Garreau, P.: Generation mechanisms for mesoscale eddies in the Gulf of Lions: radar observation and modelling, Ocean Dynamics, 61, 1587-1609, <u>https://doi.org/10.1007/s10236-011-0482-8</u>, 2011.

Schneider, A., Douglas, W. R. W. and Körtzinger, A.: Alkalinity of the Mediterranean Sea, Geophysical Research Letters, 34, <u>https://doi.org/10.1029/2006GL028842</u>, 2007.

Sempere, R., Charrière, B., Van Wambeke, F. and Cauwet, G.: Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications, Global Biogeochemical Cycles, American Geophysical Union, 14(2), 669-681, https://doi.org/10.1029/1999GB900069, 2000. Sharp, J. D., Pierrot, D., Humpbreys, M. P., Epitalon, J. -M., Orr, J. C., Lewis, E. R. and Wallace, D. W. R.: CO2SYSv3 for MATLAB (v3.0.1). Zenodo [code] <u>https://doi.org/10.5281/zenodo.3952803</u>, 2020.

Thomas, H., Bozec, Y., Elkalay, K. and De Baar, H. J. W.: Enhanced Open Ocean Storage of CO<sub>2</sub> from Shelf Sea Pumping, Science, 304-5673, 1005-1008, <u>https://doi.org/10.1126/science.1095491</u>, 2004.

Turi, G., Lachkar, Z. and Gruber, N.: Spatiotemporal variability and drivers of pCO<sub>2</sub> and airsea CO<sub>2</sub> fluxes in the California Current System: an eddy-resolving modeling study, Biogeosciences, 11, 671-690, <u>https://doi.org/10.5194/bg-11-671-2014</u>, 2014.

Uppstrom, L. R.: The boron/chloronity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean, Deep-Sea Research, 21, 161-162, 1974.

Urbini, L., Ingrosso, G., Djakovac, T., Piacentino, S. and Giani, M.: Temporal and Spatial Variability of the CO<sub>2</sub> System in a Riverine Influenced Area of the Mediterranean Sea, the Northern Adriatic, Frontiers in Marine Science, 7-679, <u>https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00679</u>, 2020.

Van Slyke, D. D.: On the measurement of buffer values and on the relationship of buffer value to the dissociation constant of the buffer and the concentration and reaction of the buffer solution, Journal of Biological Chemestry, 52, 525–570, 1922.

Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited, Limnology and Oceanography: Methods, 12 (6), 351-362, <u>https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351</u>, 2014.

Weiss, R. F.: Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, Marine Chemistry, 2(3), 203-215, <u>https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2</u>, 1994.

Wimart-Rousseau, C., Lajaunie-Salla, K., Marrec, P., Wagener, T., Raimbault, P., Lagadec, V., Lafont, M., Garcia, N., Diaz, F., Pinazo, C., Yohia, C., Garcia, F., Xueref-Remy, I., Blanc, P. E., Armengaud, A., and Lefèvre, D.: Temporal variability of the carbonate system and air–sea CO<sub>2</sub> exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site, Estuar. Coast. Shelf S., 236, <u>https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106641</u>, 2020.

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A. and Dickson, A. G.: Total Alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes, Marine Chemistry, 106, 287-300, <u>https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.006</u>, 2007.

Yohia, C.: Genèse du mistral par interaction barocline et advection du tourbillon potentiel, Climatologie, 13, 24–37, <u>https://doi.org/10.4267/climatologie.1182</u>, 2017.

#### 4.3. Conclusion intermédiaire sur les études en 0D

L'approche 0D a initialement été adoptée dans le but d'implémenter le trait fonctionnel de la mixotrophie au modèle d'écosystème planctonique. Cette implémentation demandant de nombreux tests pour confirmer que ces organismes étaient bien reproduits, l'utilisation en 0D était la plus adaptée car elle présente l'avantage de donner des résultats calculés rapidement concernant la dynamique des variables mais également des flux biogéochimiques, indispensables à la validation des traits caractéristiques des organismes mixotrophes représentés. Après l'implémentation et la vérification de la représentation des mixotrophes, le 0D a été largement exploité et nous a permis d'obtenir des indications à la fois sur les conditions d'émergence du plancton mixotrophes, sur leur impact sur le fonctionnement de l'écosystème mais aussi sur la dynamique des variables du système des carbonates en baie de Marseille.

La configuration 0D a été particulièrement adaptée dans le cas de l'étude des mixotrophes car elle nous a permis de tester de nombreux types d'environnement, avec des régimes de lumière, nutriments et proies très différents afin de déduire les conditions les plus propices au développement de mixotrophes, celles qui les rendraient les plus compétitifs. La possibilité d'utiliser des fichiers de mesures pour représenter les forçages de température, salinité et nutriments nous a permis d'obtenir une représentation réaliste des forcages dans la zone et donc d'étudier des évènements typiques de la baie de Marseille, afin de comprendre comment ceux-ci affectent l'écosystème et. particulièrement, les mixotrophes. Enfin, la configuration 0D a permis de tester une configuration modifiée d'Eco3M\_MIX-CarbOx, dans laquelle les mixotrophes ont été remplacés par des organismes de la même taille, à régimes stricts afin de comprendre et quantifier l'impact des mixotrophes sur le fonctionnement de l'écosystème. Effectuer tous ces tests n'aurait sûrement pas été aussi efficace en 3D car beaucoup plus chronophage. La publication se concentrant sur les mixotrophes illustre donc parfaitement l'intérêt de l'utilisation d'un modèle 0D.

En revanche, dans le cas de l'étude du système des carbonates, l'utilisation d'une configuration 0D semble moins adaptée. Les variables du système des carbonates sont fortement influencés par des forçages allochtones. Nous avons par exemple pu le démontrer avec l'AT dont les variations étaient mieux représentées par une formulation tenant compte de la contribution des rivières. Ces forçages ne sont initialement pas reproductibles en 0D. En effet, si le principe du 0D est appliqué à la lettre, seuls les processus ayant lieu dans la boite fermée considérée homogène (processus autochtones) peuvent être pris en compte dans le calcul de la dynamique des variables d'état. Considérer la contribution des rivières pour AT revient donc à faire un premier pas vers une configuration 3D qui permet de considérer les contributions allochtones pour toutes les variables d'état. Similairement, pour les flux air-mer de CO<sub>2</sub>, il est difficile d'obtenir une dynamique saisonnière et une valeur moyenne annuelle réaliste en considérant le concept de 0D. Finalement, la réalisation de cette étude en 0D nous permet de mettre en évidence les limites d'une telle configuration lorsque des variables et des processus fortement impactés par des apports allochtones sont représentés.

## 5. Approche par modélisation 3D avec Eco3M-CarbOx

Dans ce chapitre nous commençons par présenter les résultats des tests de sensibilité du modèle au conditions initiales et aux paramétrisations des frontières ouvertes et des apports continentaux, réalisés dans le but d'obtenir une simulation finale la plus réaliste possible. L'évaluation de cette simulation finale à l'aide des outils statistiques présentés en Section 3.6 est ensuite présentée pour la surface. Une étude des flux air-mer de CO<sub>2</sub> et de la NCP sur les cinq années de simulation est réalisée. Les résultats obtenus pour les deux évènements typiques de la baie de Marseille ciblés (une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône et deux *upwellings* estivaux séparés par une intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est du domaine) sont ensuite présentés.

### 5.1. Sensibilité du modèle aux conditions initiales et aux paramétrisations des frontières ouvertes et apports continentaux

L'obtention de la simulation finale d'Eco3M-CarbOx 3D a demandé la réalisation de nombreux tests de sensibilité visant à améliorer la version initiale. Dans cette partie, les principaux tests sont présentés. Ces tests concernent : (i) le choix des conditions initiales, (ii) la paramétrisations des frontières ouvertes et (iii) la paramétrisation des apports continentaux.

#### 5.1.1. Choix des conditions initiales et spin-up du modèle

Le test des conditions initiales a pour objectif de choisir le type de conditions initiales le plus réaliste pour la première année de simulation, 2017. Ce test nous permettra d'évaluer l'impact des conditions initiales sur la simulation et particulièrement le temps dont le modèle a besoin pour ne plus dépendre de ces conditions (temps de *spin-up*). La comparaison est donc effectuée sur l'année 2017 entre une première simulation qui utilise des valeurs de conditions initiales constantes (Tab. 5.1) et une simulation qui utilise un fichier de sauvegarde de décembre 2017. Ce fichier, appelé « *save* », est généré à la fin de la première simulation (celle qui utilise des constantes) et permet à la deuxième simulation de débuter avec des conditions hivernales.

Table 5.1 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact du type de conditions initiales utilisé. Les constantes pour les variables testées sont indiquées dans le Tableau 5.2.

Simulations	<b>Conditions initiales</b>	Période
2017-CIcstes	Constantes	2017
2017-CIsave	Save, décembre 2017	2017
	bave, accembre 2017	2017

Nous nous concentrons sur quatre variables : les concentrations en chlorophylle totale, en  $NO_{3^-}$ ,  $NH_{4^+}$  et  $PO_{4^{3^-}}$ . Nous avons choisi de comparer les variables

biogéochimiques car elles peuvent être particulièrement variables et impactées par de nombreux processus, elles mettent donc plus de temps à se stabiliser que les variables physiques.

Table 5.2 : Valeurs et unités des constantes utilisées au début de la simulation 2017-CIcstes pour les variables étudiées.

Variables	Description	Valeur	Unité
СһІтот	Somme des concentrations en chlorophylle de PICO et DIA	0.1	mg.m <sup>-3</sup>
NO3 <sup>-</sup>	Concentration en NO <sub>3</sub> -	0.7	mmolN.m <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> +	Concentration en NH <sub>4</sub> +	0.06	mmolN.m <sup>-3</sup>
PO43-	Concentration en PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.03	mmolP.m <sup>-3</sup>

Pour les concentrations en nutriments, le *spin-up* est d'environ trois mois et demi (Fig. 5.1). Un mois de plus est nécessaire pour la stabilisation de la chlorophylle. Il est important de noter qu'au mois de mars, un évènement d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône peut avoir un impact sur la stabilisation des conditions de nutriments. Ce forçage est très fort (apport de fortes valeurs de nutriments) et peut donc amener les deux simulations à converger plus rapidement. L'intrusion n'étant associée qu'à un apport de nutriments, cet effet n'est pas visible sur la chlorophylle et sa stabilisation est donc plus longue.



Figure 5.1 : Séries temporelles des concentrations de surface en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$  et (d) chlorophylle totale ( $Chl_{TOT}$ ) à SOLEMIO modélisées pour les simulations 2017-CIcstes et 2017-CIsave.

Pour illustrer l'impact de la différence de conditions initiales, des cartes de la concentration de surface en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et chlorophylle pour toute la zone d'étude sont présentées pour le 15 janvier, date se trouvant dans la période de *spin-up* du modèle (Fig 5.2). L'impact des conditions initiales est donc visible sur toute la zone (Fig. 5.2). L'utilisation de la sauvegarde « *save* » donne généralement des conditions de nutriments plus élevées et des conditions de chlorophylle plus faibles. L'année 2017 étant la première année de simulation, il est important de savoir comment les conditions initiales affecteront la simulation. En effectuant cette comparaison nous avons donc pu déterminer que les conditions initiales peuvent affecter les résultats de la simulation jusqu'à quatre mois et que les valeurs constantes utilisées pour initialiser les nutriments semblent trop faibles. En hiver, la baie est généralement soumise à l'action du mélange hivernal qui fait

remonter des nutriments en surface, il semble donc plus adapté de considérer des conditions en nutriments plus élevées en début d'année. Pour la chlorophylle, il y a moins de différence et c'est le fait de repartir avec des conditions de chlorophylle plus proches de l'équilibre vers lequel tend Eco3M-CarbOx 3D qui motive l'utilisation du fichier de sauvegarde pour initialiser la simulation de 2017. Pour ces raisons, l'initialisation par fichier de sauvegarde « *save* » est privilégiée pour lancer l'année 2017. Pour les années suivantes, il est primordial d'utiliser le fichier de sauvegarde enregistré en fin d'année précédente pour assurer la continuité entre les années.



Figure 5.2 : Cartes de la concentration de surface en (a, e) chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (b, f)  $NO_{3^{-}}$ , (c, g)  $NH_{4^{+}}$  et (d, h)  $PO_{4^{3^{-}}}$  pour la simulation (a-d) 2017-CIsave et (e-h) 2017-CIcstes pour le 15 janvier 2017. La station SOLEMIO est indiquée par le point noir.

#### 5.1.2. Paramétrisation des frontières ouvertes

Le test sur la paramétrisation des frontières ouvertes est lancé sur l'année 2019. Dans l'ancienne version d'Eco3M-CarbOx 3D, les valeurs de T et S aux frontières ouvertes étaient tirées de la configuration MENOR (modèle OGCM). Cependant, la physique du modèle MENOR (élévation et courants) n'était pas utilisée pour calculer les courants entrant dans le domaine modélisé. Une telle paramétrisation peut influencer la représentation de la température et de la salinité du domaine, il était donc important d'évaluer l'impact de la physique entrante du modèle MENOR sur la température et la salinité du domaine modélisé lorsque celle-ci peut entrer dans le domaine. Pour ce faire, deux simulations, l'une considérant la physique entrante de la configuration MENOR dans le domaine modélisé (2019-CarbOx\_OGCM) et l'autre non (2019-CarbOx), sont lancées et comparées (Tab. 5.3).

Table 5.3 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact du changement de la paramétrisation des conditions aux frontières ouvertes pour les variables physiques.

Simulations	Frontières ouvertes	Période	
2019-CarbOx	MENOR, le flux n'entre pas dans le domaine (obc_ogcm = false)	2019	
2019-CarbOx_OGCM	MENOR, le flux entre dans le domaine (obc_ogcm = true)	2019	

La comparaison des deux simulations est effectuée pour la température et la salinité à SOLEMIO, sur l'année 2019. La température et la salinité de surface sont comparées aux mesures effectuées à SOLEMIO (Fig. 5.3a, b).



Figure 5.3 : Séries temporelles de la (a) température de surface et (b) salinité de surface modélisées pour les simulations 2019-CarbOx et 2019-CarbOx\_OGCM et mesurées à SOLEMIO.

Dans la simulation 2019-CarbOx (flux de MENOR qui n'entre pas dans le domaine), la température de surface est plus faible (Fig. 5.3a). La différence entre les deux simulations est principalement visible à partir de mi-juin, où les températures de surface résultant de la simulation 2019-CarbOx sont plus faibles d'1.5°C en moyenne. Même si elle ne parvient pas toujours à reproduire les températures mesurées à SOLEMIO, particulièrement en été, la simulation 2019-CarbOx\_OGCM donne des résultats plus proches des mesures.

Dans la simulation 2019-CarbOx\_OGCM, qui laisse entrer le flux de MENOR dans le domaine, la salinité de surface est généralement plus élevée (Fig. 5.3b) et plus proche des valeurs des mesures effectuées à SOLEMIO. Au contraire, la simulation 2019-CarbOx peine à produire des salinités supérieures à 38 ce qui peut être problématique en Méditerranée. La différence entre les simulations est également visible sur la reproduction des évènements de faible salinité. Compte tenu de la résolution temporelle des mesures (15 jours) il est difficile de dire quelle simulation reproduit le mieux ces évènements, les mesures n'étant pas toujours disponibles lorsque le modèle décrit une baisse de salinité (début juillet par exemple). Cependant, fin octobre, les mesures décrivent une diminution de salinité qui est bien reproduite par la simulation 2019-CarbOx\_OGCM alors que la

simulation 2019-CarbOx décrit une augmentation. Généralement, les variations de salinité sont plus marquées pour la simulation 2019-CarbOx\_OGCM.

En considérant les résultats obtenus, nous avons décidé de conserver la paramétrisation OGCM qui nous permet de représenter la température et la salinité de manière plus réaliste (la température sans cette paramétrisation est trop faible et la salinité ne dépasse pas 38). Les simulations qui suivent utilisent cette paramétrisation pour les frontières océaniques.

#### 5.1.3. Paramétrisation des apports continentaux

	Apports	continentaux	
Simulations	Débits	Concentrations	Période
2019-CarbOx_OLDRIV	Ancienne paramétrisation	Ancienne paramétrisation	2019
2019- CarbOx_Carbonates	Ancienne paramétrisation + (i) Actualisation du débit de la STEP jusqu'en 2022	Ancienne paramétrisation + (i) Actualisation des fichiers STEP [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , POC, PON, POP, pH] (ii) Actualisation des concentrations en nutriments et POC dans le Rhône et les rivières urbaines utilisant les mêmes concentrations en nutriments que le Rhône (iii) Ajout de valeurs de carbonates variables dans le Rhône et les rivières urbaines utilisant les mêmes concentrations que le Rhône	2019
2019-CarbOx_NEWRIV	Paramétrisation 2019- Carbonates + (i) Actualisation des débits des rivières urbaines jusqu'en 2022	Paramétrisation 2019-Carbonates + (i) Actualisation des concentrations en nutriments et matière organique dans le Rhône et les rivières urbaines utilisant les mêmes concentrations que le Rhône	2019

*Table 5.4 : Résumé des simulations effectuées pour évaluer l'impact des modifications apportées à la paramétrisation initiale des apports continentaux.* 

Au regard de l'importance des apports de matière par les rivières et les fleuves dans un système côtier comme la baie de Marseille, de nombreuses modifications ont été apportées sur la paramétrisation des frontières continentales au cours de cette étude. Une évaluation de l'impact de ces modifications sur la zone modélisée est effectuée. L'obtention de la paramétrisation finale des frontières continentales a demandé le nombre de test le plus important. Dans cette partie, trois simulations principales (ancienne paramétrisation (Annexe F), paramétrisation intermédiaire (Tab. 5.4) et paramétrisation finale (Section 3.4.3) sont présentées et comparées. Ces simulations ont été lancées sur l'année 2019 (Tab. 5.4). La première simulation (2019-CarbOx\_OLDRIV) inclue l'ancienne paramétrisation des frontières continentales. Dans la deuxième simulation (2019-CarbOx\_Carbonates), nous avons actualisé les débits et les concentrations en NO3<sup>-</sup>, NH4<sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, matière organique et le pH de la STEP en utilisant les données journalières de la MAMP-SERAMM. Nous avons également actualisé les concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et POC et les rejets de carbonates du Rhône à l'aide des données mensuelles Naïades. Des mesures pour les autres concentrations rejetées dans le Rhône n'étant pas disponibles, les constantes utilisées dans l'ancienne paramétrisation sont toujours utilisées. Enfin, la dernière simulation (2019-CarbOx\_NEWRIV) utilise la paramétrisation Carbonates à laquelle sont ajoutés les débits actualisés des rivières urbaines basés sur les données MAMP-SERAMM, les concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et matière organique du Rhône actualisées grâce aux données MOOSE.



Figure 5.4 : Localisation des trois points utilisés pour effectuer les comparaisons.

Pour effectuer les comparaisons, trois points sont utilisés : un point situé à l'entrée du Rhône (Rejets Rhône RR, 43°18'9.36"N, 4°51'2.16"E, Fig.5.4), un point situé dans la calangue de Cortiou (Rejets Step RS, 43°12'18"N, 5°24'4.679"E, Fig.5.4) et le point SOLEMIO. En utilisant ces trois points nous pouvons évaluer l'impact des modifications effectuées à la fois dans le panache du Rhône, les eaux de Cortiou et plus généralement dans la baie. Les simulations sont comparées deux par deux dans l'ordre suivant : la simulation OLDRIV est comparée à la simulation Carbonates afin d'évaluer l'impact de l'actualisation des données de la STEP et du Rhône. Les concentrations en NO<sub>3</sub>-, NH<sub>4</sub>+, PO<sub>4</sub><sup>3</sup>, POC et les rejets en carbonates sont comparés pour les deux simulations au point RR, afin de déterminer les modifications apportées par l'actualisation des concentrations du Rhône avec les données Naïades. Au point RS, nous comparons les concentrations en NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, POC, PON, POP et pH des deux simulations afin de déterminer les modifications apportées par l'actualisation des fichiers de la STEP. Au point SOLEMIO, les carbonates, les nutriments et la POM sont comparés pour les deux simulations. La simulation Carbonates est ensuite comparée à la simulation NEWRIV, afin d'évaluer l'impact de l'actualisation des débits des rivières urbaines et des concentrations du Rhône. Les concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et matière organique des deux simulations sont comparées au point RR afin de déterminer l'impact de la modification des concentrations du Rhône (passage des données Naïades à MOOSE pour nutriments et POC, et de constantes à MOOSE pour PON, POP, DOC, DON et DOP). Au point SOLEMIO, les concentrations en nutriments et matière organique sont comparées pour les deux Aucune comparaison n'est effectuée au point CORTIOU, car la simulations. paramétrisation de la STEP n'a pas été modifiée entre ces deux dernières simulations.



5.1.3.1. Comparaison des simulations OLDRIV et Carbonates

Figure 5.5 : Séries temporelles de l'année 2019 des concentrations de surface au point RR en nutriments (a)  $NO_{3^{\circ}}$ , (b)  $NH_{4^{\circ}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{\circ}}}$ , des variables du système des carbonates (d) AT, (e) DIC, (f) pH, (g) pCO<sub>2</sub> et des concentrations de surface de (h) POC, pour les simulations OLDRIV et Carbonates.

Dans la simulation OLDRIV, les concentrations en nutriments, POC et les variables du système des carbonates pour l'année 2019 sont constantes dans le Rhône donc seul le débit permet d'obtenir des variations. Dans la simulation Carbonates, les concentrations en nutriments, POC et les variables du système des carbonates pour l'année 2019 sont données par un fichier contenant les mesures Naïades. Ces mesures sont mensuelles. Le modèle ayant une fréquence plus élevée, il effectue une interpolation entre deux valeurs mensuelles pour pouvoir utiliser une valeur à chaque pas de temps. La comparaison des deux simulations au point RR permet d'évaluer l'impact du passage de concentrations constantes à mensuelles. L'utilisation des mesures mensuelles Naïades pour le Rhône est associée à des valeurs de NO<sub>3</sub>- plus faibles (divisées par deux), particulièrement en milieu d'année (Fig. 5.5a). À cette même période, les valeurs de NH<sub>4</sub>+ sont également plus faibles pour la simulation utilisant les valeurs Naïades (Fig. 5.5b). Les concentrations en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sont assez similaires sauf en fin d'année, où celles-ci augmentent fortement pour la simulation Carbonates (Fig. 5.5c). Les différences les plus importantes entre les deux simulations sont observées pour l'AT et le DIC qui décrivent plus de variations lorsque les mesures Naïades sont considérées. Pour AT des valeurs comprises entre 2090 et 3220 µmol.kg<sup>-1</sup> sont modélisées au point Rhône lorsque les mesures Naïades sont utilisées vs 2600 et 2830 µmol.kg<sup>-1</sup> lorsqu'elles ne le sont pas. Pour DIC, les valeurs sont comprises entre 2010 et 3035 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation Carbonates vs 2325 et 2780 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation OLDRIV. Les deux variables décrivent la même saisonnalité : les valeurs sont élevées en début d'année, la valeur maximale est atteinte en avril, une diminution est ensuite observée jusqu'en aout où la valeur minimale est atteinte et les valeurs augmentent de nouveau. Les variable pH et pCO<sub>2</sub> (Fig. 5.5f, g) sont calculées à partir d'AT et de DIC, elles sont donc affectées par leur modification, cependant les différences entre les simulations sont moins marquées que pour AT et DIC. La gamme de variation du pH est plus étendue pour la simulation Carbonates (8.26 – 7.81 vs 8.15 – 7.90) mais les pCO<sub>2</sub> ont des valeurs assez similaires (comprises entre 400 et 1200 µatm), elles sont cependant moins variables pour la simulation Carbonates. Enfin, les valeurs de POC ont tendance à être généralement plus élevées lorsque les concentrations Naïades sont considérées (Fig. 5.5).



Figure 5.6 : Séries temporelles de l'année 2019 des concentrations de surface au point RS (a) en  $NO_{3^-}$ , (b)  $NH_{4^+}$ , (c)  $PO_{4^{3^-}}$ , (d) POC, (e) PON, (f) POP, et (g) pH pour les simulations OLDRIV et Carbonates.

Dans le cas du point Cortiou, des valeurs constantes sont utilisées pour l'année 2019 pour les nutriments, la matière organique particulaire et le pH dans la simulation OLDRIV. Dans la simulation Carbonates, ces constantes sont remplacées par les mesures journalières de la MAMP-SERAMM pour la STEP. Nous comparons ces simulations au point RS pour évaluer l'impact de ces modifications. Pour les nutriments, l'utilisation des données de la MAMP-SERAMM est associée à une plus forte variabilité des nutriments, avec des pics plus marqués et plus nombreux (Fig. 5.6a-c). La plus grande différence entre les deux simulations est observée pour la matière organique particulaire. Les concentrations en POC, PON et POP avaient tendance à être largement surestimés quand les valeurs constantes étaient utilisées (Fig. 5.6d-f) car ces valeurs dataient de 2007, avant l'installation de l'étage biologique de traitement de l'effluent de la STEP. Les pH (Fig. 5.6g) des deux simulations sont assez similaires, principalement parce que cette variable est systématiquement recalculée à partir d'AT et de DIC au point.

Le point SOLEMIO permet d'obtenir une indication de l'impact des modifications effectuées, sur la baie. Les concentrations en nutriments, matière organique et les variables du système des carbonates sont comparées. Les résultats obtenus pour les nutriments et la matière organique pour les deux simulations sont assez similaires (comparaison disponible en Annexe N). Ici, nous nous concentrons sur les variables pour lesquelles les différences sont les plus marquées : les variables du système des carbonates et particulièrement, AT et DIC (Fig. 5.7). La période surlignée en rouge sur la figure 5.7 représente la période pendant laquelle AT et DIC sont les plus différents entre les simulations. Pendant cette période, la simulation OLDRIV est associée à deux augmentations successives d'AT et de DIC alors que la simulation Carbonates est associée à des diminutions des deux variables. La date du 27 juin, correspondant à la première augmentation/diminution est utilisée pour comparer l'AT et le DIC de surface sur toute la zone et donc mettre en évidence l'origine de ce qui est observé (Fig. 5.8).



Figure 5.7 : Séries temporelles de l'année 2019, de surface au point SOLEMIO des variables du système des carbonates (a) AT, (b) DIC, (c) pH, (d) pCO<sub>2</sub> pour les simulations OLDRIV et Carbonates. La période pendant laquelle les différences sont les plus importantes est indiquée en rouge.



Figure 5.8 : Cartes de surface, le 27 juin 2019, (a, c) d'AT et (b, d) de DIC, pour les simulations (a - b)OLDRIV et (c - d) Carbonates. Les trois points étudiés (RR, RS et SOLEMIO) sont indiqués par les points noir, rose et bleu, respectivement. Les échelles utilisées pour les deux simulations sont différentes.

La figure 5.8 nous permet d'identifier la source des différences observées à SOLEMIO pour AT et DIC. Dans le sud de la zone d'étude les deux simulations donnent des valeurs de DIC et AT similaires (2300 µmol.kg<sup>-1</sup>et 2590 µmol.kg<sup>-1</sup> respectivement), en revanche au nord de la zone d'étude, les valeurs obtenues pour les deux simulations sont très différentes (AT = 2640 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation OLDRIV vs 2520 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation Carbonates et DIC = 2350 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation OLDRIV vs 2270 µmol.kg<sup>-1</sup> pour la simulation Carbonates). Ces différences sont encore plus marquées dans le panache du Rhône. On déduit donc que ce sont les modifications des valeurs de DIC et AT dans le Rhône qui résultent en une augmentation de l'AT et du DIC pour la simulation

OLDRIV et une diminution pour la simulation Carbonates. À cette période estivale, les valeurs d'AT et de DIC utilisées pour le Rhône dans la simulation OLDRIV sont plus élevées que celles de la simulation Carbonates (Fig. 5.5d, e). Cette différence s'explique par le fait que les données Naïade capturent une diminution estivale d'AT et DIC (Fig. 3.12) alors qu'en utilisant des constantes, nous ne reproduisons pas cette saisonnalité. Ces valeurs plus faibles sont ensuite advectées par les courants et atteignent SOLEMIO (Fig. 5.8) ce qui explique la différence observée pour ces variables à ce point.



5.1.3.2. Comparaison des simulations Carbonates et NEWRIV

Figure 5.9 : Séries temporelles de l'année 2019 des concentrations de surface, au point RR en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) DOC, (e) DON, (f) DOP, (g) POC, (h) PON, (i) POP, pour les simulations Carbonates et NEWRIV.

Dans la simulation Carbonates, les concentrations en nutriments et POC sont données par les mesures mensuelles Naïades, les concentrations en matière organique dissoute et PON et POP sont des constantes dont les variations sont seulement le reflet de changement de débits du Rhône. Dans la simulation NEWRIV, les concentrations pour ces variables dans le Rhône sont données par les mesures journalières MOOSE. La comparaison des simulations Carbonates et NEWRIV au point RR permet de quantifier l'impact du passage de constantes à des mesures journalières pour la matière organique dissoute et le PON et POP et de l'augmentation de la fréquence des mesures pour les nutriments et le POC.

L'utilisation de concentrations journalières de NO<sub>3</sub>- permet d'accentuer les variations en début d'année mises en évidences seulement de manière lissée par les mesures mensuelles (Fig. 5.9a). La même observation peut être faite pour le NH<sub>4</sub>+, les variations sont plus importantes tout au long de l'année, en début d'année les valeurs mesurées journalièrement sont plus élevées (entre 2 et 4 mmol.m<sup>-3</sup> vs entre 0 et 2 mmol.m<sup>-3</sup>) que les mesures mensuelles (Fig. 5.9b). Pour le PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, la principale différence entre les deux simulations est observée en fin d'année. En utilisant des mesures journalières, le modèle ne produit plus d'augmentation brutale du PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en fin d'année sans doute dues à des valeurs mensuelles surestimées (Fig. 5.9c). L'utilisation de mesures

journalières va également accentuer les variations de la concentration en matière organique (Fig. 5.9d-f). Enfin, pour la matière particulaire, l'utilisation de données journalières est associée à l'accentuation de pics de POC, PON et POP en début et fin d'année, qui n'étaient pas visibles en utilisant des constantes ou des valeurs mensuelles (Fig. 5.9g-i).

A SOLEMIO, les différences entre les deux simulations sont moins visibles. Les variables les plus fortement impactées sont  $NH_{4^+}$  (moins de fortes valeurs de  $NH_{4^+}$ ), DOP (plus de variations à partir de juin) et  $PO_{4^{3-}}$  (maximum en décembre moins marqué) (Fig. 5.10).



Figure 5.10 : Séries temporelles de l'année 2019 en surface au point SOLEMIO, des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) DOC, (e) DON, (f) DOP, (g) POC, (h) PON, (i) POP, pour les simulations Carbonates et NEWRIV.

Finalement, les différences les plus marquées entre les trois simulations sont principalement notées aux points RR et RS, soit près des points de rejets. Ces différences s'estompent lorsqu'on s'éloigne des points de rejets, comme en témoigne les comparaisons effectuées au point SOLEMIO qui est assez peu affecté par les changements de paramétrisation la majeure partie de l'année. Une bonne paramétrisation des rejets est cependant indispensable pour bien représenter les rivières environnantes et leur impact sur la zone d'étude. L'exemple le plus marquant est celui de l'AT et du DIC étudiés le 27 juin 2019. Ainsi, pour des évènements d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône ou de Cortiou dans la baie de Marseille, une bonne paramétrisations des rejets permet une représentation plus réaliste du phénomène.

# 5.2. Evaluation des cinq années de simulation (2017 – 2021) effectuées avec Eco3M-CarbOx 3D

Les tests précédents nous ont permis d'obtenir la paramétrisation des conditions initiales, des frontières océaniques et des apports continentaux décrite dans la section 3.4, plus réaliste que la précédente.

Avec cette nouvelle paramétrisation, la version couplée d'Eco3M-CarbOx est lancée sur une période de cinq années. Elle inclue donc : la paramétrisation OGCM aux frontières océaniques (flux de MENOR qui peut entrer dans le domaine) et la paramétrisation NEWRIV des frontières continentales. Pour les conditions initiales, comme précisé précédemment, il est indispensable d'utiliser des sauvegardes effectuées en fin d'année n-1 pour assurer une continuité entre les années. Nous avons également choisi d'utiliser une sauvegarde pour initialiser l'année 2017, les résultats obtenus pour les premiers mois avec une sauvegarde étant plus proche de l'équilibre vers lequel tend Eco3M-CarbOx 3D.

Les variables TEMP, SAL, AT, DIC, pH, pCO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et chlorophylle totale sont comparées aux mesures effectuées à SOLEMIO pour la surface à l'aide de la méthode décrite dans la section 3.6. Les analyses statistiques sont présentées par groupe de variables : (i) les variables physiques (T et S), (ii) les variables du système des carbonates (AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub>) et (iii) les variables biogéochimiques (NO<sub>3</sub>-, NH<sub>4</sub>+, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et chlorophylle totale). Dans chaque cas, la moyenne, l'écart-type, la gamme de valeurs et les valeurs des indicateurs statistiques présentés dans la section 3.6 sont donnés, deux types de représentations graphiques sont présentées : (i) une représentation des résultats du modèle moyennés sur la journée pour les cinq années de simulations avec la gamme de variations des mesures et (ii) une représentation avec des barres d'erreur sur les résultats du modèle moyennés ± 5 jours autour de la mesure avec les mesures. Ces deux représentations nous permettent d'effectuer une comparaison générale, afin de savoir si les résultats du modèle sont bien dans la gamme de variation des observations et une comparaison point à point afin de vérifier si le modèle reproduit bien la valeur observée à la date de la mesure. Une étude similaire pour les variables au fond est également disponible en Annexe O.

#### 5.2.1. Variables physiques

Sur les cinq années de simulation, le modèle reproduit plutôt bien les variations saisonnières de température de surface. Les températures modélisées sont généralement comprises dans les gammes de variations des observations (Fig. 5.11a, b). En hiver, le modèle parvient à reproduire les faibles valeurs de température observées. En été, les augmentations et diminutions successives de température (dues aux phénomènes d'*upwelling*) sont également reproduites, cependant le modèle rencontre des difficultés à reproduire les fortes valeurs estivales de température observées. En d'autres termes, lors d'une diminution de température en été, le modèle parvient à reproduire la dynamique de diminution et d'augmentation. Il parvient également à reproduire les minimums atteints lors des diminutions, cependant le réchauffement des eaux de surface n'est pas assez important pour obtenir la valeur maximum mesurée lors d'une ré-augmentation de la température en été est bien visible sur la valeur moyenne de température de surface modélisée qui est 1.4°C inférieure à la moyenne des observations et sur la valeur de PBias, positive (Tab. 5.5).

Table 5.5 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulations pour la température et la salinité en surface à SOLEMIO. Obs : observation, Mod : modèle. La température est exprimée en °C.

		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
Température	Obs	17.2	3.57	[12.4 - 25.1]	0.45	2 2 1	0.00	7 7 2
(N = 116)	Mod	15.8	2.22	[12.8 – 21.6]	0.45	2.51	0.00	1.12
Salinité	Obs	38.0	0.36	[36.3 – 38.3]	0.05	0 5 2	0.22	0.22
(N = 116)	Mod	38.1	0.52	[35.2 – 38.4]	0.85	0.53	0.33	-0.22

La salinité ne présente pas de grandes variations saisonnières mais est modifiée épisodiquement par des apports d'eau douce provenant du Rhône (Fig. 5.11c, d). Les valeurs moyennes de salinité du modèle et des observations sont très proches, de plus, excepté lors d'épisodes de fortes dessalures la salinité du modèle est bien comprise dans la gamme de variations des observations. Les valeurs des indicateurs statistiques témoignent également d'une bonne représentation par le modèle, malgré une légère surestimation (Pbias négatif), excepté pour R qui est assez faible (Tab. 5.5). Cette faible valeur est sûrement due aux dessalures qui sont plus nombreuses et souvent plus prononcées pour le modèle.



Figure 5.11 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) la température et (c, d) la salinité de surface. (a, c) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations. (b, d) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période  $\pm$  5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours  $\pm$  écart-type sur les 11 jours) et comparés aux mesures.

#### 5.2.2. Variables du système des carbonates

AT ne présente pas de dynamique saisonnière claire (Fig. 5.12a). Comme la salinité, elle n'est modifiée qu'épisodiquement par les apports des rivières et varie entre 2571  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> et 2619.5  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup>. Les observations semblent plus variables et sont associées à une gamme de valeurs plus étendue (valeurs comprises entre 2520.7  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> et 2624.9  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup>) contenant la gamme de valeurs modélisées. En 2017, l'AT modélisée est bien

dans la gamme de variation des observations, mais manque de variation. A partir de 2018, les valeurs des observations diminuent (Fig. 5.12b). Le modèle ne reproduit pas cette diminution et l'AT modélisée est systématiquement supérieure à celle mesurée. La diminution des valeurs mesurées n'a pas encore été expliquée, mais elle affecte les résultats de la comparaison. Ainsi, la moyenne du modèle est plus élevée que celle des observations (2592.8 µmol.kg<sup>-1</sup> vs 2566.8 µmol.kg<sup>-1</sup>, respectivement), et les valeurs de CF et RMSD sont élevées. Le PBias montre également la surestimation d'AT par le modèle en donnant une valeur négative (Tab. 5.6).

La dynamique saisonnière du DIC est assez bien reproduite par le modèle (Fig. 5.12c). En hiver, des valeurs élevées sont modélisées. Elles commencent à diminuer au printemps, atteignent un minimum en été et augmentent en fin d'automne pour atteindre de nouveau les fortes valeurs hivernales. Comme pour l'AT, le DIC est assez bien reproduit en 2017, mais pour les années suivantes une diminution des valeurs des observations, qui n'est pas reproduite par le modèle, est observée (Fig. 5.12d). Les valeurs modélisées sont donc systématiquement supérieures aux valeurs mesurées comme en témoigne la moyenne, plus élevée pour le modèle que pour les observations. Cette différence affecte la valeur des indicateurs statistiques, une forte valeur de CF, de RMSD et un biais négatif montrant la surestimation du modèle sont calculés (Tab. 5.6).



Figure 5.12 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) AT, (c, d) DIC, (e, f) pH et (g, h)  $pCO_2$  de surface. (a, c, e, g) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations. (b, d, f, h) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période  $\pm$  5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours  $\pm$  écart-type sur les 11 jours) et comparés aux mesures.

Malgré les surestimations d'AT et DIC, le pH et la pCO<sub>2</sub> semblent bien reproduits par le modèle (Fig. 5.12.e-h). La dynamique saisonnière, principalement induite par la température, est bien visible pour les deux variables. Le pH (la pCO<sub>2</sub>) présente des valeurs élevées (faibles) en hiver et diminue pour atteindre des minimums (maximums) en été. Les valeurs estivales sont très variables et les augmentations et diminutions successives observées sont plutôt bien reproduites par le modèle. Cependant, comme pour la température les valeurs estivales de pH (pCO<sub>2</sub>) les plus faibles (élevées) ne sont pas reproduites par le modèle. Le pH et la pCO<sub>2</sub> présentent des moyennes assez proches de celle des observations et une valeur de CF < 1. Une légère surestimation du pH, sûrement due au fait que le modèle ne parvient pas à reproduire les faibles valeurs estivales atteintes lors des diminutions, est décrite par la valeur de PBias, négative (Tab. 5.6). La valeur de PBias de la pCO<sub>2</sub> est assez élevée, il s'agit de la valeur la plus élevée parmi les quatre variables du système des carbonates, qui montre une sous-estimation de la variable par le modèle. Similairement au pH, le fait que le modèle ne parvienne pas à représenter les fortes valeurs de pCO<sub>2</sub> atteintes en été après une augmentation peut expliquer ce résultat. De plus les valeurs de pCO<sub>2</sub> modélisées semblent globalement moins variables (gamme de variation moins étendue et écart-type plus faible) que les valeurs dérivées des mesures.

µтоі.ку <sup>1</sup> еі	$\mu$ mol.kg <sup>1</sup> et pco <sub>2</sub> en $\mu$ utm.							
		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
AT	Obs	2566.8	20.04	[2520.7 – 2624.9]	1 40	22.2	0.002	1 01
(N = 100)	Mod	2592.8	5.16	[2571.0 – 2619.5]	1.49	55.2	-0.005	-1.01
DIC	Obs	2279.4	26.3	[2228.3 – 2359.9]	1 1 0	257	0.4	1 1 6
(N = 100)	Mod	2305.9	9.24	[2283.4 – 2351.7]	1.10	55.7	0.4	-1.10
рН	Obs	8.07	0.04	[7.95 – 8.17]	0 5 4	0.02	0.71	0 1 2
(N = 100)	Mod	8.09	0.02	[8.0 – 8.12]	0.54	0.05	0.71	-0.15
pCO2	Obs	407.7	47.3	[331.4 – 557.8]	0 5 1	22.0	0.72	226
(N = 100)	Mod	398.1	27.6	[361 9 - 492 7]	0.51	33.8	0.73	2.30

Table 5.6 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulation, pour AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> en surface à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. DIC et AT sont exprimés en  $\mu$ mol.kg<sup>-1</sup> et pCO<sub>2</sub> en  $\mu$ atm.

#### 5.2.3. Variables biogéochimiques

La dynamique saisonnière du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est reproduite par le modèle : des concentrations élevées (> 1 mmol.m<sup>-3</sup>) sont observées du début de l'hiver au début du printemps, elles chutent ensuite en été et deviennent proche de la limite de détection (0,05 mmol.m<sup>-3</sup> [Aminot & Kerouel. 2007]). Le modèle a tendance à produire plusieurs maximums, sûrement dus à un apport par les rivières environnantes, au cours des cinq années mais ils ne peuvent pas tous être confirmés par les mesures qui n'ont pas forcément été effectuées au moment de ces apports (fréquence des mesures de 15 jours sur le site de SOLEMIO) (Fig. 5.13a, b). Ces forts maximum 2 fois plus forte que la valeur mesurée et influencent la valeur de PBias, fortement négative, qui indique une surestimation des concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par le modèle (Tab. 5.7).

De même, les concentrations observées en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Fig.5.13c-f) sont élevées en début d'année, diminuent fortement au printemps pour atteindre des valeurs proches de la limite de détection en été (respectivement 0,05 et 0,006 mmol m<sup>-3</sup> [Aminot & Kerouel. 2007]), puis augmentent dès la fin de l'automne. Le modèle reproduit cette dynamique, néanmoins, comme pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, d'autres maximums sont simulés tout au long de l'année. Cependant, dans les deux cas, la valeur de PBiais est fortement positive, indiquant que le modèle a plutôt tendance à sous-estimer la valeur des concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> au cours des cinq années de simulation (Tab. 5.7). En effet, les figures 5.13d et f montrent bien que les valeurs extrêmes pour les deux types de nutriments ne sont pas reproduites par le modèle, qui a tendance à être moins variable, ce qui peut expliquer cette sous-estimation globale.



Figure 5.13 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour les concentrations de surface en (a, b)  $NO_{3^{\circ}}$ , (c, d)  $NH_{4^{+}}$ , (e, f)  $PO_{4^{3^{\circ}}}$  et (g, h) chlorophylle totale ( $ChI_{TOT}$ ). (a, c, e, g) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations. (b, d, f, h) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période  $\pm$  5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours  $\pm$  écart-type sur les 11 jours) et comparés aux mesures.

Table 5.7 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les 5 années de simulation, pour  $NO_{3^{\circ}}$ ,  $NH_{4^{+}}$ ,  $PO_{4^{3^{\circ}}}$  et la chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>) en surface à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. Les concentrations en nutriments sont exprimés en mmol.m<sup>-3</sup> et la concentration en chlorophylle totale en mg.m<sup>-3</sup>.

		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
NO <sub>3</sub> -	Obs	0.72	1.03	[0 - 5.48]	0 72	1 /	0.41	25.0
(N = 116)	Mod	0.98	1.44	[0.06 – 11.03]	0.72	1.4	0.41	-33.0
NH4 <sup>+</sup>	Obs	0.22	0.5	[0.005 – 2.83]	045	0 5 2	0.2	176
(N = 116)	Mod	0.12	0.08	[0.003 – 0 .41]	0.45	0.55	-0.2	42.0
PO43-	Obs	0.04	0.04	[0 – 0.27]	0.76	0.04	0.05	4 4 E
(N = 116)	Mod	0.02	0.02	[0.001 – 0.11]	0.76	0.04	0.05	44.5
Chltot	Obs	0.37	0.32	[0.04 – 2.25]	0.64	0.26	0.25	16.0
(N = 116)	Mod	0.19	0.07	[0.06 – 0.54]	0.04	0.50	0.25	40.9

Le modèle semble plutôt bien reproduire la dynamique de la concentration en chlorophylle de surface observée (Fig. 5.13g, h) : en début d'année, les valeurs sont faibles, elles augmentent au printemps, et diminuent en été. Le modèle parvient donc à reproduire la tendance saisonnière observée, cependant, de fortes valeurs de chlorophylle (> 1 mg.m<sup>-</sup> <sup>3</sup>) épisodiques sont observées à SOLEMIO et ne sont pas reproduite par le modèle. Le modèle a également tendance à globalement sous-estimer la concentration en chlorophylle de surface à la station (PBias positif et moyenne du modèle très inférieure à celle des observation) (Tab. 5.7).

# 5.3. Etude des cinq années de simulation (2017 – 2021) effectuées avec Eco3M-CarbOx 3D

Une étude à SOLEMIO en surface est d'abord effectuée pour les flux et valeurs moyennes annuelles de NCP (définition et méthode de calcul présentées en section 3.3) et d'aération (flux air-mer de CO<sub>2</sub>). Nous nous concentrons ensuite sur l'étude de processus hydrodynamiques spécifiques : une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône et deux épisodes d'*upwelling* séparés par une intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est du domaine. Pendant ces évènements, nous étudions l'évolution des variables du système des carbonates et des variables biogéochimiques dans la zone d'étude.

## 5.3.1. Etude des flux air-mer de CO<sub>2</sub> et de la NCP à l'échelle des cinq années de simulations

Au cours des cinq années de simulation, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> décrivent une dynamique saisonnière (Fig.5.14a) : ils sont négatifs en début d'année, changent de signe à la fin du printemps, sont majoritairement positifs en été et changent de signe à la fin de l'automne pour atteindre de nouveau les valeurs fortement négatives modélisées en hiver. Ainsi la baie se comporte majoritairement comme un puits de CO<sub>2</sub> en hiver et devient une source en été. Le modèle estime que la valeur du puits hivernal sur les cinq années de simulation est en moyenne de -4.4 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> (moyenne des valeurs négatives sur la période du puits hivernal, soit tant que deux valeurs positives qui se suivent ne sont pas détectées), alors que la source estivale est plus faible (0.98 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, moyenne des valeurs négatives qui se suivent ne sont pas détectées). Sur les cinq années de simulation, la baie se comporte majoritairement comme un puits de CO<sub>2</sub> (valeur moyenne de -958.2 mmol.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>) (Tab. 5.8).

Table 5.8 :	Valeurs de flux d	air-mer de CO2 et	de NCP jour	nalières et	annuelles	pour les cin	nq années de
simulatior	1.						

	2017	2018	2019	2020	2021
Flux air-mer de CO <sub>2</sub> (mmol.m <sup>-2</sup> .yr <sup>-1</sup> )	-1001.9	-588.8	-1090.2	-1030.8	-1079.3
NCP (mgC.m <sup>-2</sup> .yr <sup>-1</sup> )	-13.5	-15.5	-12.4	-11.7	

Cette simulation sur cinq années, permet de s'intéresser à la variabilité interannuelle des flux air-mer de CO<sub>2</sub>. Le puits le plus important est modélisé en 2019 et le puits le plus faible est modélisé en 2018 (Tab. 5.8). Ces résultats s'expliquent principalement par la durée de la période pendant laquelle la baie se comporte comme une source de CO<sub>2</sub> pendant ces deux années. Cette période est plus longue en 2018 (137 jours en 2018 et 106 en 2019) et les valeurs hivernales sont également plus faibles. Les températures modélisées en 2018 sont généralement plus fortes (moyenne de 16.25°C sur l'année 2018 vs 16°C sur l'année 2019), résultant en des pCO<sub>2</sub> marines également plus fortes qu'en 2019 (413.5  $\mu$ atm vs 401.3  $\mu$ atm respectivement), donc plus susceptibles de générer une source de CO<sub>2</sub>, les valeurs de pCO<sub>2</sub> atmosphériques moyennes étant assez similaires pour les deux années (415.6  $\mu$ atm vs 415.9  $\mu$ atm). Des vents moins forts en 2018 (Tab 2.2), expliquent les valeurs hivernales plus faibles.



Figure 5.14 : Séries temporelles des flux (a) air-mer de CO<sub>2</sub> en surface à SOLEMIO pour les cinq années de simulation et (b) NCP modélisés en surface à SOLEMIO entre 2017 et 2021.

Pour la NCP, les cinq années de simulation ont été étudiées mais la NCP obtenue pour l'année 2021 est faussée par les fichiers de rejets du point Belvédère-Figuier qui présentent des valeurs de nutriments extrêmes pour certaines dates. Après vérification auprès de la MAMP-SERAMM, une erreur a été insérée dans le fichier de rejets. Nous présentons donc uniquement les quatre premières années de simulation pour la NCP, la figure pour les cinq années est disponible en Annexe P.

Les quatre premières années de simulation sont assez similaires du point de vue de la NCP (Fig. 5.14b). Une dynamique saisonnière est observée : la NCP est négative en hiver, augmente au printemps jusqu'à devenir positive et diminue en été et automne pour revenir aux valeurs hivernales les plus négatives. Sur ces quatre années, la baie est majoritairement dominée par les processus hétérotrophes (valeur moyenne de NCP de - 13.3 mgC.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>) (Tab. 5.8).

#### 5.3.2. Intrusion du Rhône (13 mars 2017)

Les évènements d'intrusion d'eau dessalée provenant du Rhône sont intéressants car ils ont un impact visible à la fois sur la salinité et les concentrations en  $NO_3^-$  et  $PO_4^{3-}$  mesurées à SOLEMIO. Pour repérer les évènements correspondant possiblement à une intrusion du Rhône un critère de salinité est utilisé sur les mesures de salinité effectuées à SOLEMIO. Nous considérons que l'épisode peut correspondre à une intrusion du Rhône si la salinité enregistrée dans la baie est inférieure à 37.8 [Fraysse et al., 2014]. Durant les cinq années de simulations, 10 évènements pouvant correspondre à une intrusion du Rhône peuvent être observées (Fig. 5.15).



Figure 5.15 : Evènements (surlignés en rouge) pouvant correspondre à un évènement d'intrusion du Rhône en baie de Marseille repérés sur (a) la salinité de surface, (b) la concentration en  $NO_3^-$  et (c)  $PO_4^{3-}$  de surface, mesurée à SOLEMIO, en utilisant le critère de salinité défini par Fraysse et al. [2014].

#### 5.3.2.1. Mise en place et dissipation de l'évènement

Les dates pouvant correspondre à une intrusion du Rhône sont isolées et étudiées afin de déterminer si elles correspondent bien à une intrusion du Rhône reproduite par le modèle en salinité et en nutriments. Après comparaison des évènements, nous avons choisi d'étudier l'épisode d'intrusion enregistré le 15 mars 2017 sur les mesures de salinité de surface effectuées à SOLEMIO. La version couplée d'Eco3M-CarbOx modélise cet évènement entre le 9 et le 19 mars 2017 avec un pic le 13 mars (valeur de salinité la plus faible modélisée à SOLEMIO et panache du Rhône le plus développé sur la période) (Figure 5.16).



Figure 5.16 : (a - d) Cartes de surface de salinité et de courants modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx (a) avant la période d'intrusion, le 9 mars 2017, (b) pendant la mise en place de l'évènement, le 11 mars 2017, (c) au pic de l'évènement, le 13 mars 2017, et (d) en fin d'évènement, le 18 mars 2017. SOLEMIO est indiqué par le point noir.

- Avant l'évènement, le 9 mars, le panache du Rhône est bien développé, il impacte une partie importante de l'ouest de la zone. La circulation est principalement orientée vers le sud-sud-ouest.
- Quand le vent faibli, le 11 mars, le Marseille *eddy* se développe jusqu'en surface, le bord est du panache du Rhône commence à être transporté vers la baie où la salinité commence à diminuer.
- Le 13 mars, le panache du Rhône atteint la baie de Marseille. Il affecte plus de la moitié de la zone d'étude dont la salinité est majoritairement < 36. Seule la partie est conserve une salinité élevée (38.5).
- La fin de l'évènement est marquée par la reprise du Mistral qui détruit l'intrusion. La salinité dans la baie augmente de nouveau mais l'ouest de la zone d'étude est encore fortement impacté par les eaux dessalées du panache du Rhône.

#### 5.3.2.2. Impact à l'échelle de l'ensemble de la zone d'étude

Les concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, chlorophylle totale et les variables du système des carbonates sont étudiées en surface dans le domaine au pic de l'évènement afin d'évaluer son impact sur la zone d'étude.



Figure 5.17 : Carte de surface de la concentration en (a)  $NO_{3^{\circ}}$ , (b)  $PO_{4^{3^{\circ}}}$  et (c) chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>) modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx, au pic de l'évènement, le 13 mars 2017. Les courants de surface sont également représentés en noir. SOLEMIO est indiqué par le point noir.

L'évènement impacte la majeure partie de la zone d'étude. Le panache du Rhône, très développé, est associé à de fortes concentrations en  $NO_{3^-}$  (> 30 mmol.m<sup>-3</sup>) de l'ouest au centre du domaine. Les apports de  $PO_{4^{3^-}}$  sont plus concentrés aux alentours de l'embouchure où les valeurs sont supérieures à 1, plus à l'est dans le panache, les concentrations diminuent rapidement (Fig. 5.17a, b). Il y a peu de chlorophylle marine dans le panache du Rhône, le développement phytoplanctonique semble plutôt avoir lieu aux limites du panache, en zone frontale (Fig. 5.17c), où les concentrations en chlorophylle sont un peu plus élevées (0.3 mg.m<sup>-3</sup>).



Figure 5.18 : Cartes de surface (a) d'AT, (b) DIC, (c) pH et (d)  $pCO_2$  modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx, au pic de l'évènement, le 13 mars 2017. Les courants de surface sont également représentés en noir. SOLEMIO est indiqué par le point noir.

A la date de l'épisode d'intrusion, le panache du Rhône est également associé à des valeurs d'AT, DIC et pH (Fig. 5.18a-c) plus fortes que les valeurs environnantes. De fortes valeurs de pCO<sub>2</sub> sont également modélisées à l'embouchure associées aux fortes valeurs de DIC mais elles diminuent rapidement lorsque la distance à l'embouchure augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 380 et 400 µatm (Fig. 5.18d). La pCO<sub>2</sub> dans le Rhône est élevée (543 µatm) et explique donc la forte valeur modélisée à l'embouchure. Plus généralement, pendant cet évènement, les rejets du Rhône sont associés à de fortes valeurs d'AT et de DIC (AT = 2885 µmol.kg<sup>-1</sup>, DIC = 2877 µmol.kg<sup>-1</sup>) ce qui explique les fortes valeurs modélisées. Les fortes valeurs d'AT et DIC sont ensuite diluées plus ou moins rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'embouchure et affectent le calcul de pH et pCO<sub>2</sub> en conséquence.

#### 5.3.2.3. Dynamique des variables à SOLEMIO pendant l'évènement

L'intrusion étant particulièrement marquée, celle-ci affecte directement le site SOLEMIO. Les variables étudiées précédemment ainsi que les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et la NCP sont représentés pour la surface à SOLEMIO pendant le mois de mars (Fig. 5.19). Au pic de l'intrusion, le 13 mars 2017, un minimum de salinité est modélisé à SOLEMIO (34.25). Les concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> atteignent un maximum (15.8 et 0.23 mmol.m<sup>-3</sup> respectivement) et des augmentations significatives d'AT, DIC et pH (2592 à 2610 µmol.kg<sup>-1</sup>, 2323 à 2365 µmol.kg<sup>-1</sup> et 8.09 à 8.1, respectivement) sont modélisée à SOLEMIO pendant l'évènement. Les concentrations en chlorophylle et la pCO<sub>2</sub> de surface ont au contraire tendance à diminuer pendant l'évènement (0.34 à 0.22 mg.m<sup>-3</sup> et 397 à 394 µatm) à

SOLEMIO. Pendant l'évènement, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> sont négatifs, ils sont cependant très proches de 0. La NCP est également négative et la valeur la plus négative (-0.08 mgC.m<sup>-</sup> <sup>2</sup>.d<sup>-1</sup>) est modélisée au pic de l'évènement indiquant que SOLEMIO est dominé par les processus hétérotrophes.



Figure 5.19 : Séries temporelles de (a) la salinité, (b) la concentration en  $NO_3^{-}$  et  $PO_4^{3-}$ , (c) AT et DIC, (d) la concentration en chlorophylle totale ( $Chl_{TOT}$ ), (e) pH et pCO<sub>2</sub>, et (f) flux air-mer de CO<sub>2</sub> et NCP de surface, modélisées à SOLEMIO, pour le mois de mars 2017. La période de l'évènement étudié est surlignée en bleu, le pic de l'évènement est indiqué par la croix rouge. La mesure effectuée à SOLEMIO pendant la période (si disponible) est indiquée par une étoile.

Dans la suite nous étudions les variations sur la profondeur des variables représentées précédemment (Fig. 5.20) afin de quantifier l'épaisseur de la couche impactée par l'épisode d'intrusion du Rhône au point SOLEMIO. Les profils verticaux sont présentés avant l'évènement, le 9 mars et au pic de l'évènement, le 13 mars 2017. Des profils verticaux pour la date du 15 mars 2017 (date de la mesure effectuée à SOLEMIO) sont également réalisés pour comparer les tendances données par le modèle, à celles des mesures et sont disponibles en Annexe Q.



Figure 5.20 : Profils verticaux de (a) salinité, (b) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (c) concentration en  $NO_{3^{-}}$ , (d) concentration en  $PO_{4^{-3}}$ , (e) AT, (f) DIC, (g) pH, (h) pCO<sub>2</sub> modélisés à SOLEMIO avant l'évènement (9 mars 2017) et au pic de l'évènement (13 mars 2017).

L'épisode d'intrusion étudié étant particulièrement marqué, il semble visible sur les 20 premiers mètres de la colonne d'eau (Fig. 5.20). Avant l'évènement, la salinité à SOLEMIO est élevée et assez homogène dans la colonne d'eau (38.3) et les concentrations en nutriments sont faibles (1.02 et 0.03 mmol.m<sup>-3</sup> pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> respectivement). Lorsque l'intrusion a lieu, des valeurs de salinité inférieures à 37.8 sont obtenues jusqu'à 7 m de profondeur et la salinité ne retrouve sa valeur d'origine qu'à partir de 20 m de profondeur. Similairement, de fortes valeurs de NO<sub>3</sub>- (supérieures à 1) sont modélisées jusqu'à 15 m de profondeurs. Au fond, une ré-augmentation des concentrations en NO3<sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est également modélisée pendant l'intrusion. Cette augmentation est le résultat de l'apport de nutriments par le fond et la frontière sud. Dans le modèle, un flux de nutriments, représentant l'apport par les sédiments résultant des processus de reminéralisation est implémenté, de plus une forte valeur de nutriments entre en un point de la frontière sud (point situé au sud-ouest du domaine) et est ensuite transportée par les courants de fond au centre du domaine. Avant l'évènement, les concentrations en chlorophylle sont comprises entre 0.3 et 0.35 mg.m<sup>-3</sup> avec les valeurs les plus élevées modélisées en surface et au fond. Pendant l'intrusion, les valeurs de chlorophylle les plus faibles sont observées en surface, cependant, la chlorophylle augmente fortement sur les premiers mètres de la colonne d'eau. Entre 0 et 2 m de profondeur, la concentration en chlorophylle est doublée (0.44 mg.m<sup>-3</sup> à 2 m de profondeur), elle diminue ensuite légèrement (diminution de -0.05 mg.m<sup>-3</sup>) et augmente de nouveau sur les 12 derniers mètres pour atteindre une valeur maximale au fond (0.59 mg.m<sup>-3</sup>). La forte valeur modélisée au fond est le résultat d'un apport par les courants de fond, d'une forte valeur modélisée dans le golfe de Fos-sur-Mer. En revanche à 2 m, l'augmentation de la chlorophylle est bien le résultat de l'intrusion. Cette augmentation coïncide notamment avec les diminutions des concentrations en nutriments ce qui peut dénoter une consommation des nutriments par le phytoplancton.

Avant l'intrusion, les variables du système des carbonates varient assez peu sur la profondeur. Pendant l'intrusion, l'augmentation d'AT et de DIC impacte les 20 premiers mètres de la colonne d'eau. La valeur de pH obtenue pour la première couche de surface est plus élevée que la valeur pré-intrusion, et une forte diminution est modélisée sur les deux premiers mètres (8.102 à 8.08). Le pH augmente de nouveau entre 2 et 20 m, diminue entre 20 et 40 m et réaugmente au fond. La valeur de pCO<sub>2</sub> de surface avant l'intrusion est faible et diminue avec la profondeur. Quand l'intrusion a lieu, la pCO<sub>2</sub> augmente fortement en surface, diminue sur les 10 premiers mètres de la colonne d'eau et augmente de nouveau jusqu'au fond.

#### 5.3.3. Upwellings (26 août 2018)

Les épisodes d'*upwellings* estivaux sont nombreux au cours des cinq années de simulation (Fig. 5.21). Ces évènements peuvent impacter la totalité de la baie notamment du point de vue de la température [Pairaud et al., 2011]. Les périodes d'*upwelling* estivales sont repérées en vert sur la figure 5.21 pour les cinq années. Nous nous concentrerons ensuite sur un épisode précis mais cette figure nous permet de faire l'observation suivante : si les *upwellings* sont bien enregistrés en température à SOLEMIO (des diminutions et augmentations successives de température sont mesurées à SOLEMIO, Fig. 5.21a), ils ne sont pas forcément associés à une augmentation de la concentration en nutriments à la station (Fig. 5.21b, c). La remontée de nutriments semble donc majoritairement concentrée au niveau du foyer des *upwellings* et n'est pas forcément visible jusqu'à SOLEMIO.



Figure 5.21 : Périodes d'upwelling enregistrées à SOLEMIO (surlignées en vert) sur (a) la température, la concentration en (b)  $NO_3^{-}$  et (c)  $PO_4^{3-}$  de surface, mesurées à SOLEMIO.

#### 5.3.3.1. Mise en place et dissipation de l'évènement

Dans la suite, nous avons décidé de travailler sur l'*upwelling* représenté le 28 août 2018 par les données. La version couplée d'Eco3M-CarbOx modélise cet évènement entre le 22 et le 29 aout 2018 au niveau des deux foyers d'*upwelling* (côte Bleue et Calanques) sur les cartes de température et de courant de surface (Fig 5.22a-d). Le pic de cet épisode est représenté le 26 aout à SOLEMIO et plus généralement dans la zone d'étude, par le modèle (valeur de température la plus faible modélisée à la station et dans la zone d'étude).



Figure 5.22 : (a - d) Cartes de température et de courants de surface modélisées par la version couplée d'Eco3M-CarbOx (a) avant la période d'upwelling, le 22 août 2018, (b) pendant la mise en place de l'évènement, le 24 août 2018, (c) au pic de l'évènement, le 26 août 2018, et (d) en fin d'évènement, le 29 août 2018. Les foyers des upwellings sont indiqués par les rectangles rouges et les points utilisés pour l'étude des caractéristiques des foyers en orange et rouge. SOLEMIO est indiqué par le point noir.

L'évènement se met en place de la façon suivante :

- Le 22 août, au début de la période, la température de surface dans la zone d'étude est élevée (≥ 22°C dans presque toute la zone d'étude). Une circulation orientée vers le sud-est commence à être visible. Cette circulation peut correspondre à un début d'épisode de Mistral (Fig. 5.22a).
- Le 24 août, toute la circulation de la zone d'étude est modifiée et homogène, elle est orientée sud-est. Le Mistral souffle sur la zone et la refroidit (températures de surface comprises entre 17 et 20°C). Ce refroidissement est le résultat de deux processus : la remontée des premières eaux de fond, plus froide, en surface (processus qui provoque le refroidissement le plus important) et l'évaporation. Les zones les plus froides correspondent aux foyers des *upwellings* qui sont donc déjà visibles à cette date (Fig. 5.22b).
- Le 26 aout, les températures les plus froides sont modélisées dans toute la zone pour la période étudiée. Il s'agit donc du pic de l'évènement. Le minimum de température de la zone est modélisé au niveau des foyers des *upwellings* (< 14°C). La circulation étant toujours orientée sud-est, les eaux froides remontées par le processus d'*upwelling* impactent une grande partie de la zone d'étude (toute la partie est) (Fig. 5.22c).
- Le 29 aout, la circulation est de nouveau modifiée, le Mistral faibli et les températures remontent peu à peu marquant la fin de cet épisode d'*upwelling* (Fig. 5.22d).

Cet épisode d'*upwelling* est donc particulièrement marqué et impacte une grande partie de la zone d'étude (toute la partie est). Dans la suite, les caractéristiques des foyers d'*upwelling* sont étudiées.

#### 5.3.3.2. Caractéristiques des foyers d'upwelling

Nous étudions les deux foyers afin de comparer leurs caractéristiques sur cet évènement, en particulier pour les variables du système des carbonates qui n'ont pas encore été étudiées en ces points. Pour ce faire, deux points : côte Bleue et Calanques (Fig. 5.22) représentant les foyers des *upwellings* sont utilisés pour réaliser des profils verticaux de température, concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO4<sup>3</sup>-, chlorophylle totale, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> avant (22 août 2018) et au pic de l'évènement (26 août 2018) (Fig. 5.23, 24). Ces variables sont choisies car elles sont susceptibles d'être modifiées par l'upwelling, les valeurs aux foyers sont donc propres à l'évènement. Nous avons déjà pu voir que la température de la zone a été modifiée par l'évènement mais les *upwellings* sont également associés à des apports de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO4<sup>3-</sup> et DIC. Les apports de nutriments pourront soutenir la production de la zone [Fraysse, 2014]. Si les concentrations en DIC et la production sont modifiées, pH et pCO<sub>2</sub> pourront être affectés. Les profils verticaux nous permettent d'obtenir des valeurs de surface pour ces évènements à chaque foyer d'*upwelling* et par extension, d'étudier la dynamique des variables dans la colonne d'eau.



Figure 5.23 : Profils verticaux de (a) température, (b) concentration en  $NO_{3^{-}}$ , (c) concentration en  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (e) DIC, (f) pH et (g) pCO<sub>2</sub>, modélisés au point Calanques, au début et au pic de l'évènement, le 22 et le 26 aout 2018.

Avant l'évènement, le profil de température modélisé au point Calanques (Fig. 5.23a) est caractéristique d'un profil estival en Méditerranée [Levitus et al., 1994]. La température diminue avec la profondeur pour atteindre au fond une valeur minimale de 13.3°C. En période estivale, s'il n'y a pas d'*upwelling*, la colonne d'eau est stratifiée et cette stratification semble bien reproduite par le modèle. Le profil de NO<sub>3</sub>- décrit une diminution de la concentration sur les 17 premiers mètres de la colonne d'eau (valeur minimale de 0.5 mmol.m<sup>-3</sup>) et une ré-augmentation progressive est ensuite observée jusqu'à atteindre une valeur maximale au fond (0.95 mmol.m<sup>-3</sup>) (Fig. 5.23b). Les
concentrations en  $PO_4^{3-}$  suivent une dynamique similaire (Fig. 5.23c). Le profil de chlorophylle décrit une dynamique inverse à celle des nutriments. En surface, la valeur de chlorophylle est faible (0.06 mg.m<sup>-3</sup>), elle augmente en profondeur et atteint un maximum (*deep chlorophyll maximum*, DCM) aux alentours de 20 mètres de profondeur (0.38 mg.m<sup>-3</sup>) (Fig. 5.23d). On déduit donc que la diminution des nutriments observée sur les 20 premiers mètres de la colonne d'eau correspond à une consommation par le phytoplancton. Le profil de pH décrit une dynamique inverse à la pCO<sub>2</sub> (Fig. 5.23f, g). Pour ces deux variables, la dynamique en profondeur est principalement liée à la dynamique de la température. Enfin, le DIC (Fig. 5.23e) varie assez peu avec la profondeur. Des valeurs légèrement plus fortes sont modélisées au fond (2302.5 µmol.kg<sup>-1</sup>).

Quand l'*upwelling* à lieu, la colonne d'eau s'homogénéise, les variables présentent donc moins de variations sur la profondeur. La température (Fig. 5.23a) est toujours plus faible au fond mais elle varie peu sur la colonne d'eau (températures entre 13.4 et 13.8°C). Le refroidissement provoqué par l'upwelling au fover est bien visible sur les profils. L'évènement est associé à un refroidissement de 7.75°C (Tab. 5.9) en surface. Les profils décrits pour les nutriments (Fig. 5.23b, c) sont également modifiés. Les valeurs sont maintenant plus faibles en surface (0.6 mmol.m<sup>-3</sup> pour NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et 0.015 mmol.m<sup>-3</sup> pour PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ) qu'au fond (0.83 mmol.m<sup>-3</sup> et 0.023 mol.m<sup>-3</sup> respectivement). Cette dynamique est à relier avec celle de la concentration en chlorophylle totale (Fig. 5.23d). Les valeurs de chlorophylle les plus élevées sont modélisées en surface, où les valeurs de nutriments sont les plus faibles reflétant ainsi la consommation par le phytoplancton, des nutriments apportés par l'upwelling. L'upwelling est donc associé à une diminution des concentrations de surface de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3</sup><sup>-</sup>, et à une augmentation importante de la chlorophylle de surface (+0.28 mg.m<sup>-3</sup>). Comme avant l'évènement, le DIC varie peu avec la profondeur, une augmentation de 4 µmol.kg<sup>-1</sup> est cependant modélisée entre le début et le pic de l'évènement (Fig. 5.23e). L'évènement est responsable d'une augmentation du pH (+0.1) et d'une forte diminution de la pCO<sub>2</sub> (-120.5 µatm), vraisemblablement associées à la diminution de la température (Fig. 5.23f, g).

L'upwelling de la côte Bleue présente un fonctionnement similaire à celui des Calanques pour la température, le pH et la pCO<sub>2</sub> (Fig. 5.24a, f, g). Avant l'évènement, une forte stratification de la colonne d'eau est visible. Les valeurs de pCO<sub>2</sub> les plus fortes sont modélisées en surface, et sont plus élevées que dans les Calanques (497 µatm), une diminution est ensuite observée avec la profondeur. Le pH décrit une dynamique inverse. Le DIC est peu variable sur la profondeur (augmentation de 4 µmol.kg<sup>-1</sup> entre la surface et le fond) (Fig. 5.24e). Quand l'évènement a lieu, la colonne d'eau s'homogénéise, les profils de température, pCO<sub>2</sub> et pH présentent donc peu de variations avec la profondeur. Le DIC est toujours assez homogène sur la colonne d'eau. Comme dans les Calanques, l'évènement est associé à un refroidissement (un peu plus important, -8.1°C), à une diminution de pCO<sub>2</sub> (similaire, -122.5 µatm), à une augmentation du pH (identique, +0.1) et de DIC (similaire, +6 µmol.kg<sup>-1</sup>).

Avant l'*upwelling*, les concentrations en NO<sub>3</sub>- et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sont plus fortes en surface qu'en profondeur exceptée pour la valeur du fond qui est presque égale à la valeur de surface (Fig. 5.24b, c). La chlorophylle suit le schéma inverse, de faibles valeurs sont modélisées en surface et une légère augmentation est obtenue en profondeur. Les valeurs maximales de chlorophylle coïncident avec les valeurs minimales de nutriments témoignant de la consommation des nutriments par le phytoplancton. Comme pour les nutriments, une valeur maximale de chlorophylle est obtenue au fond (Fig. 5.24d). Les fortes valeurs de nutriments obtenues au fond sont dues à un apport, implémenté dans le modèle afin de représenter les nutriments apportés par le sédiment. Compte tenu de la faible profondeur du point côte Bleue, ces valeurs peuvent soutenir un développement phytoplanctonique et donc être associées à une augmentation de la chlorophylle en profondeur. Le 22 aout 2018, de fortes concentrations en  $NO_3$ <sup>-</sup>,  $PO_4$ <sup>3-</sup> et chlorophylle sont modélisées au fond dans toute la zone, elles viennent principalement de la frontière sud du domaine. Au pic de l'évènement, la concentration de surface en  $NO_3$ <sup>-</sup> reste identique (+0.01 mmol.m<sup>-3</sup>), la concentration de surface en  $PO_4$ <sup>3-</sup> diminue (- 0.015 mmol.m<sup>-3</sup>) et la chlorophylle augmente (+ 0.47 mg.m<sup>-3</sup>).



Figure 5.24 : Profils verticaux de (a) température, (b) concentration en  $NO_{3^{-}}$ , (c) concentration en  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (e) DIC, (f) pH et (g) pCO<sub>2</sub>, modélisés au point côte Bleue, au début et au pic de l'évènement, le 22 et le 26 aout 2018.

Les deux foyers d'*upwelling* ont des fonctionnements assez similaires sur l'évènement étudié. Lorsque l'*upwelling* a lieu, ils sont tous les deux associés à une diminution de la température, de la concentration en  $PO4^{3-}$  et de la  $pCO_2$  et à une augmentation de la concentration en chlorophylle, du DIC et du pH en surface. Les principales différences observées entre les deux foyers sont : (i) la dynamique de la concentration de surface en  $NO_3^-$  qui diminue fortement dans les Calanques lorsque l'*upwelling* a lieu, alors qu'elle reste identique à la côte Bleue, (ii) l'intensité du développement phytoplanctonique associé à l'évènement qui est deux fois plus fort à la côte Bleue que dans les Calanques, les concentrations de surface en chlorophylle sont donc plus fortes à la côte Bleue (2 fois plus élevées) que dans les Calanques pendant l'évènement (iii) les concentrations en nutriments, même si consommés, sont plus importantes dans les Calanques qu'à la côte Bleue et (iv) les eaux associées à l'*upwelling* des Calanques sont légèrement plus froides que celles de la côté Bleue (13.7 vs 14°C respectivement).

	Calanques	Côte Bleue
Température (°C)	-7.75	-8.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol.m <sup>-3</sup> )	-0.25	+0.01
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mmol.m <sup>-3</sup> )	-0.04	-0.015
Chlorophylle totale (mg.m <sup>-3</sup> )	+0.28	+0.47
DIC (µmol.kg <sup>-1</sup> )	+4	+6
рН	+0.1	+0.1
pCO <sub>2</sub> (µatm)	-120.5	-122.5

Table 5.9 : Différences entre les valeurs de surface modélisées le 26 et le 22 août 2018 pour les deux foyers d'upwelling.

## 5.3.3.3. Impacts à l'échelle de l'ensemble de la zone d'étude

La section précédente a permis d'étudier les caractéristiques des deux foyers d'*upwelling* pour l'évènement étudié. Dans cette section nous nous intéressons à l'influence que les foyers peuvent avoir sur la totalité de la zone d'étude (Fig. 5.25).



Figure 5.25 : Carte de surface de la concentration en (a) chlorophylle totale  $(Chl_{TOT})$ , (b)  $NO_{3}$ , (c)  $PO_{4^{3}}$ , (d) de DIC, (e) pH et (f)  $pCO_{2}$ , modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx, au pic de l'évènement, le 26 août 2018. Les courants de surface sont également représentés en noir. SOLEMIO et les points côte Bleue est Calanques sont indiqués par les points noir, orange et rouge respectivement.

Pour le DIC, le pH et la pCO<sub>2</sub>, les *upwellings* impactent principalement l'est de la zone d'étude avec une augmentation sensible des valeurs de DIC (Fig. 5.25d-f). L'augmentation de pH et la diminution de pCO<sub>2</sub> sont associées à la diminution de température. L'effet des *upwellings* sur les concentrations en chlorophylle est moins marqué et l'augmentation de chlorophylle se limite principalement aux foyers et au large des Calanques (Fig. 5.25a). L'impact est encore moins visible pour les nutriments qui semblent être rapidement consommés aux abords des foyers et n'ont pas le temps d'être dispersés. Ainsi, seuls les foyers et une petite zone au large des Calanques semblent affectés par les nutriments apportés lors de l'évènement (Fig. 5.25b, c).

De plus, selon le foyer considéré, l'étendue de la zone affectée est variable. Cet effet est particulièrement visible pour la chlorophylle et les nutriments pour lesquels l'*upwelling* des Calanques semble impacter une zone plus importante que celui de la côte Bleue. La baie de Marseille est principalement affectée par l'*upwelling* de la côte Bleue en raison du transport des masses d'eau vers le sud-est mais avec un impact modéré sur les variables étudiées.

### 5.3.3.4. Dynamique des variables à SOLEMIO pendant l'évènement

Toutes les variables étudiées précédemment, la NCP et les flux air-mer de CO<sub>2</sub> sont ici représentés à SOLEMIO, à la surface, pendant la période de l'évènement (Fig. 5.26). Une mesure effectuée le 28 août 2018 à SOLEMIO est également représentée même si celle-ci n'a pas été effectuée au moment du pic de l'évènement modélisé (température minimale).



Figure 5.26 : Séries temporelles de (a) la température, (b) la concentration en  $NO_3^{-}$  et  $PO_4^{3-}$ , (c) DIC, (d) la concentration en chlorophylle totale ( $Chl_{TOT}$ ), (e) pH et pCO<sub>2</sub> marine et atmosphérique, et (f) flux air-mer de CO<sub>2</sub> et NCP de surface, modélisés à SOLEMIO, entre le 15 août et le 15 septembre 2018. La période de l'évènement étudié est surlignée en bleu, le pic de l'évènement est indiqué par la croix rouge. La mesure effectuée à SOLEMIO pendant la période (si disponible) est indiquée par une étoile.

A SOLEMIO, l'impact des *upwellings* est bien visible sur la température qui diminue fortement à partir du 23 et atteint un minimum de 14.9°C le 26. Les *upwellings* sont également associés à une diminution de la concentration en  $NO_3^-$  et  $PO_4^{3-}$  qui atteignent un minimum sur la période de l'évènement (0.09 mmol.m<sup>-3</sup> et < 0.01 mmol.m<sup>-3</sup>, respectivement) et une augmentation de la chlorophylle totale et du DIC.

L'épisode d'*upwelling* est associé à une diminution conséquente de la pCO<sub>2</sub> (diminution d'environ 100 µatm), entrainant un changement de signe des flux air-mer de CO<sub>2</sub> qui deviennent négatifs. Au pic de l'évènement, la valeur la plus négative (-1.7 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) de flux air-mer de CO<sup>2</sup> est modélisée. Cet évènement est aussi associé à une augmentation de la NCP qui se rapproche de 0 (-5 × 10<sup>-3</sup> mgC.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>).

### 5.3.3.5. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est

A la fin de l'épisode d'*upwelling*, lorsque le Mistral faibli, l'intrusion d'une eau provenant de la frontière sud est observée dans la zone sud-est du domaine. Cet épisode est visible sur les cartes de température de surface (Fig 5.27).



Figure 5.27 : Cartes de température et de courants de surface modélisées par la version couplée d'Eco3M-CarbOx (a) avant l'intrusion, le 26 août 2018, (b) en début d'intrusion, le 28 août 2018 (c) pendant l'intrusion, le 29 août 2018, (d) en fin d'intrusion, le 30 août 2018. La zone impactée est encadrée en rouge et les points SE et SOLEMIO sont indiqués par les points rouge et noir respectivement.

Le 26 aout 2018, la zone d'étude est affectée par les *upwellings* étudiés précédemment. La circulation de surface est dictée par le Mistral, elle est donc majoritairement orientée sud-sud-est. La température de la zone est faible (comprise entre 14 et 18°C). Les valeurs les plus faibles sont modélisées aux foyers des *upwellings* et plus généralement à l'est de la zone d'étude (Fig. 5.27a). Le 28 aout, le Mistral s'est affaibli marquant ainsi la fin de la période d'*upwelling*. La température de surface ré-augmente. À l'est de la zone d'étude, près des Calanques, une circulation majoritairement orientée nord-ouest est modélisée. Cette circulation advectant de l'eau froide issue de l'*upwelling*, présente une température plus faible que le reste de la zone d'étude qui est affectée par le

panache du Rhône, plus chaud (15°C vs 19°C pour la partie ouest de la zone d'étude) (Fig. 5.27b). Le 29 août, la circulation à l'est du domaine est orientée nord-nord-ouest et atteint presque le centre du domaine. La température des eaux transportés par cette circulation, venant donc de la frontière sud-est du domaine, augmente mais reste plus froide que celle des eaux du reste de la zone influencé par le Rhône. À cette date, le Mistral semble de nouveau affecter l'ouest de la zone, la circulation de surface modélisée dans le panache du Rhône est majoritairement orientée sud-est (Fig. 5.27c). Le 30 août, la circulation orientée nord-ouest, modélisée dans la zone sud-est du domaine se décale vers l'ouest et s'étale. Elle rejoint progressivement, une circulation majoritairement orientée vers le sud-ouest provenant de la côte Bleue et du Rhône. À cette date, la zone ouest est refroidie en surface (température d'environ 15°C sur la majorité du domaine). Le 1<sup>er</sup> septembre les *upwellings* sont de nouveaux visibles dans les Calanques et à la côte Bleue.

Afin de visualiser l'effet de cette circulation sur la distribution verticale des variables, des profils verticaux sont tracés au point SE (localisé sur la figure 5.27) le 26 aout (premier épisode d'*upwelling*), le 29 août (circulation étudiée bien définie) et le 1<sup>er</sup> septembre (deuxième épisode d'*upwelling*).



Figure 5.28 : Profils verticaux de (a) température, (b) salinité, (c) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (d) concentration en  $NO_{3^{\circ}}$ , (e) concentration en  $PO_{4^{3^{\circ}}}$ , (f) AT, (g) DIC, (h) pH, (i) pCO<sub>2</sub> modélisés à SOLEMIO avant l'évènement, pendant le premier épisode d'upwelling (26 août 2018), pendant l'évènement d'intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est (29 août 2018) et après, pendant le deuxième épisode d'upwelling (1<sup>er</sup> septembre 2018) au point SE.

Ces profils nous permettent d'observer que :

• Pour les deux épisodes d'*upwelling*, la température modélisée en surface est proche de la température modélisée au fond avec une thermocline restant visible. Pendant l'évènement d'intrusion, la température de surface augmente significativement (14.5°C pendant l'*upwelling*, 15.4°C pendant l'intrusion), la température au fond est également plus élevée (13.3°C vs 14.2°C respectivement)

jusqu'à plus de 80 m de fond (caractéristique d'une advection sur une large couche verticale, qui pourrait être attribuée au courant Nord) (Fig. 5.28a).

- Une diminution de salinité de surface pendant l'intrusion est modélisée (Fig. 5.28b).
- Pour les deux *upwellings*, les valeurs de chlorophylle les plus fortes sont modélisées en surface et la concentration diminue en profondeur, alors que pendant l'évènement, la chlorophylle de surface diminue, une augmentation est ensuite modélisée en profondeur (Fig. 5.28c).
- Pour les nutriments, les *upwellings* présentent des nutriclines marquées. Des profils plus homogènes sont modélisés lors de l'intrusion (Fig. 5.28d, e).
- L'AT varie peu entre les évènements et sur la profondeur avec cependant une augmentation de la valeur associée aux eaux de l'intrusion (Fig. 5.28f).
- Il y a peu de variations sur la valeur de DIC entre le premier *upwelling* et l'évènement. Cependant, une légère ré-augmentation de DIC est modélisée lors du deuxième *upwelling* (Fig. 5.28g).
- Les profils de pH et pCO<sub>2</sub> pour les deux épisodes d'*upwelling* sont très similaires, largement influencés par la température. Ils présentent tous deux des valeurs de surface et de fond de pCO<sub>2</sub> (pH) plus faibles (plus fortes) que l'intrusion (Fig. 5.28h, i).

## 5.4. Discussion des résultats du 3D

# 5.4.1. Reproduction des dynamiques des variables étudiées par le modèle

Les variables étudiées sont généralement bien reproduites par le modèle en surface. Quelques biais sont cependant à souligner :

- La température du modèle est généralement plus faible que la température observée. Cette différence est particulièrement visible en été où le modèle peut sous-estimer fortement les maximums mesurés, notamment pour les années 2017 et 2020 pendant lesquelles les différences de température peuvent atteindre 3°C. Ces différences sont le résultat de la combinaison de deux effets : une sous-estimation d'environ 2°C, des températures par le modèle météorologique WRF (comm. pers Yohia) et une sous-estimation d'environ 1°C des températures par MENOR [Pairaud et al., 2011]. En été, ces deux effets sont particulièrement forts, leur combinaison amène donc à de fortes sous-estimations des valeurs de température maximales observées après un épisode d'*upwelling*.
- Les valeurs de DIC et d'AT modélisées sont généralement plus fortes que les mesures. Cette surestimation est liée à une diminution des valeurs d'AT et DIC mesurées au site SOLEMIO entre 2017 et 2022. Cette diminution n'a pas encore pu être expliquée. Une telle diminution d'AT et DIC n'est pas observée au site du point B (baie de Villefranche) où AT et DIC augmentent sur la période d'étude, et où l'augmentation d'AT (non-associée à une augmentation de salinité) n'a pas non plus pu être expliquée [Kapsenberg et al., 2017]. Plus au large, sur le site de DYFAMED, AT et DIC augmentent également [Coppola et al., 2020]. Si un défaut de mesure ne peut complètement être exclu pour justifier cette diminution observée au site SOLEMIO, il est cependant à noter que les mesures d'AT et DIC au site SOLEMIO

sont réalisées par le même laboratoire que pour les sites du point B et DYFAMED (Service SNAPO-CO2 au LOCEAN).

- Malgré une possible surestimation d'AT et DIC par le modèle, les valeurs de pCO<sub>2</sub> et de pH sont généralement bien reproduites. AT et DIC ayant des effets antagonistes sur pH et pCO<sub>2</sub>, la surestimation de ces deux variables est compensée et permet donc d'obtenir des représentations de pH et pCO<sub>2</sub> généralement proches des mesures. Cependant, en été, les faibles valeurs de pH mesurées (fortes valeurs de pCO<sub>2</sub> estimées) ne sont pas bien reproduites. Ces faibles valeurs de pH (fortes valeurs de pCO<sub>2</sub>) sont associées aux fortes valeurs de température mesurées après un *upwelling* qui ne sont pas reproduites par le modèle ce qui explique le biais dans les représentations du pH et de la pCO<sub>2</sub> au cours de ces évènements.
- La chlorophylle de surface est généralement sous-estimée par le modèle. Que ce soit pendant des évènement précis ou plus généralement sur les cinq années de simulation, le modèle ne parvient pas à produire des valeurs de chlorophylle supérieures à 0.5 mg.m<sup>-3</sup>. Ce biais avait déjà été observé dans la version précédente du modèle [Barré, 2020]. Les valeurs de chlorophylle les plus fortes sont principalement mesurées lors des évènements d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône. Il est important de souligner que même si les points de rejets apportent des nutriments, ils ne sont pas associés à des apports de chlorophylle excepté pour Caronte, car nous faisons l'hypothèse que les points de rejets, étant des rejets d'eau douce ne contiennent pas d'espèces marines qui pourraient survivre si elles étaient rejetées dans la baie. Il est assez difficile d'obtenir des données de chlorophylle pour ces points de rejets mais il pourrait s'agir d'une possibilité d'amélioration.
- Les nutriments présentent des valeurs de PBias élevées. Pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, la valeur de PBias indique une surestimation du modèle qui est principalement due à la présence de forts pics modélisés mais non observés à la fréquence des mesures effectuées à SOLEMIO. L'occurrence de fortes valeurs de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la baie de façon épisodique ne semble cependant pas incohérente compte tenu des nombreux processus hydrodynamiques associés à des apports de nutriments dans la baie et dont la durée peut être courte (ex : intrusion du Rhône de type short, [Fraysse et al., 2014]). Pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et le PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, la valeur de PBias indique une sous-estimation. Dans les deux cas, le modèle ne parvient pas à reproduire les maximums mesurés. Ces maximums pourraient être dus à un transport d'eau provenant de Cortiou (en particulier pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou des rivières urbaines. Il est donc probable, malgré l'actualisation de la paramétrisation des apports continentaux, que la concentration de certaines variables soit encore sous-estimé dans les rejets.

# 5.4.2. Variations pluriannuelles des flux air-mer de $CO_2$ et de NCP

Les résultats du modèle indiquent que la baie se comporte globalement comme un puits de CO<sub>2</sub> sur les cinq années de simulation. Une saisonnalité des flux air-mer de CO<sub>2</sub> est modélisée, principalement expliquée par la vitesse du vent et la différence des pCO<sub>2</sub> marine et atmosphérique comme nous avons pu le démontrer en 0D (Chapitre 4 ; Wimart-Rousseau et al., 2020) : en hiver la pCO<sub>2</sub> marine est inférieure à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique et des épisodes de forts vents sont observés dans la baie entraînant des flux de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère vers l'océan. En été, la pCO<sub>2</sub> marine est supérieure à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique et les vents sont généralement moins forts entraînant des flux de CO<sub>2</sub> de l'océan vers l'atmosphère. Les flux hivernaux, plus forts que les flux estivaux (en raison des vents plus forts en hiver) expliquent le comportement global de puits sur les cinq années de simulation. En baie de Marseille, l'étude de Wimart-Rousseau et al. [2020] a également permis de démontrer que la baie se comportait comme un puits de CO<sub>2</sub> à l'échelle de l'année. Ce puits a été estimé à -803 mmol.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>, une valeur assez proche de la valeur moyenne obtenue à l'échelle des cinq années (-958.2 mmol.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>). La plupart des études ayant investigué les flux air-mer de CO<sub>2</sub> en Méditerranée [Begovic, 2001 ; De Carlo et al., 2013 ; Ingrosso et al., 2016 ; Urbini et al., 2020] ont également démontré que les zones étudiées, côtières pour la majorité des cas, se comportaient majoritairement comme des puits de CO<sub>2</sub> avec des valeurs comprises entre -3.8 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> et -24.2 mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> soit légèrement plus fortes que celles modélisées à SOLEMIO. La représentation en 3D des flux air-mer de CO<sub>2</sub> est donc en accord avec les résultats des précédentes études réalisées en milieu côtier méditerranéen. Ce résultat nous permet également de confirmer que le 3D est particulièrement adapté à ce type d'étude car il permet de considérer une épaisseur d'eau plus adaptée que le 0D, et par conséquent d'obtenir des valeurs de flux air-mer de CO<sub>2</sub> réalistes (Chapitre 4).

La NCP n'a pu être étudiée que sur quatre années de simulation, de 2017 à 2021. Les résultats pour l'année 2021 étaient faussés par de fortes concentrations en nutriments provenant du point de rejets Belvédère-Figuier qui entrainaient des valeurs de chlorophylle élevées et par extension, de NCP fortement positives. Même si ces résultats ne sont pas réalistes, ils montrent d'une part que le modèle répond à l'injection de fortes valeurs de nutriments en présentant de fortes valeurs de chlorophylle dans la baie et d'autre part que cette réponse est visible sur les flux de NCP. Il souligne donc l'importance de bien représenter les rejets côtiers.

Sur les quatre années de simulation, les résultats du modèle indiquent que la baie est majoritairement dominée par des processus hétérotrophes (valeur moyenne de NCP de -13.3 mgC.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>) (Tab. 5.8). Les valeurs modélisées sont comparées aux valeurs calculées par Wimart-Rousseau et al. [2020] dans la même zone. Pour ce faire, une moyenne des valeurs modélisées est effectuée sur les périodes estivale (entre avril et octobre) et hivernale (entre novembre et mars) et ramenée à la profondeur moyenne de la couche mélangée (20 m en été et 41 m en hiver) (Tab. 5.10). Les flux de NCP modélisés sont négatifs en été et en hiver avec une valeur moyenne plus proche de 0 en été. Ce résultat n'est pas en accord avec les valeurs calculées par Wimart-Rousseau et al. [2020], qui obtiennent une NCP positive en été et hiver avec une valeur plus forte en été. Les estimations de NCP proposées par Wimart-Rousseau et al. [2020] sont cependant basées sur un échantillonnage à basse fréquence pouvant induire des valeurs biaisées.

Table 5.10 : Comparaison des valeurs de NCP pour la période estivale et hivernale calculées par	r le
modèle et dans l'étude de Wimart-Rousseau et al. [2020].	

	Flux de NCP estival (mmol.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )	Flux de NCP hivernal (mmol.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )
Modèle (cette étude)	-3.3	-11.2
Wimart-Rousseau et al. [2020]	8.7	6.7

Les systèmes côtiers sont généralement dominés par les processus autotrophes, à l'exception des estuaires qui sont principalement dominés par les processus hétérotrophes [Gattuso et al., 1998 ; Borges et al., 2006]. Il est donc probable que le modèle sous-estime l'autotrophie du milieu. Nous avons pu voir que la chlorophylle était sous-estimée de manière quasi-systématique par le modèle. Il peut donc sous-estimer

également le flux autotrophe dans la baie entraînant cette représentation de la NCP globalement en faveur des flux hétérotrophes. Il est intéressant de noter que dans le cas de l'année 2021, biaisé par des apports excessifs, une augmentation du flux autotrophe et une représentation moyenne de la NCP dominée par les processus autotrophes est modélisée.

Dans une masse d'eau, les flux biologiques modifient les variables du système des carbonates et peuvent donc influencer les flux air-mer de CO<sub>2</sub>. Borges et al. [2006] proposent un cadre conceptuel permettant de relier les valeurs des flux air-mer de CO<sub>2</sub> à la NCP. Dans les cas les plus simples, un puits de CO<sub>2</sub> est associé à un milieu majoritairement autotrophe, alors qu'une source de CO<sub>2</sub> est généralement associée à un milieu dominé par des processus hétérotrophes. Cependant, les variations de température et les apports allochtones peuvent faire dévier de cette tendance générale. Dans notre étude, nous obtenons un puits de CO<sub>2</sub>, associé à un milieu majoritairement hétérotrophe. Ce résultat met en évidence que, dans le modèle 3D, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> sont, comme en 0D, majoritairement impactés par des processus physiques et notamment par les variations de température qui sont à l'origine de la majeure partie des variations de la pCO<sub>2</sub> marine (Chapitre 4). La contribution des flux biologiques aux flux air-mer de CO<sub>2</sub> est donc de second ordre.

# 5.4.3. Impact de phénomènes évènementiels sur le fonctionnement biogéochimique de la baie de Marseille

### 5.4.3.1. Intrusion d'eau diluée provenant du Rhône

L'enchainement des processus pouvant mener à une intrusion du Rhône (section 2.2.3) a été mise en évidence par le modèle dans le cas d'une intrusion de type « *big* » (selon la terminologie de Fraysse et al. [2014]), du 9 au 19 mars 2017.

Les intrusions d'eau diluée provenant du Rhône dans la baie sont associées à des apports importants d'eau douce et de nutriments. Les grandes quantités de nutriments apportées par le Rhône sont également associées à une augmentation des quantités de chlorophylle et de la production dans la zone [Pairaud et al., 2011 ; Fraysse et al., 2014]. Dans le cas d'une intrusion de type « big » (Juin 2008) Fraysse et al. [2014], ont observé le scenario suivant : quand l'évènement d'intrusion commence, le Rhône amène des nutriments principalement sous forme de NO<sub>3</sub>- et de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> mais il peut également amener de petites quantités de chlorophylle (chlorophylle allochtone). Les nutriments amenés sont ensuite rapidement consommés par le phytoplancton présent dans la zone résultant en une production de chlorophylle autochtone (plus importante que la chlorophylle amenée par le Rhône). Le modèle reproduit bien la diminution de salinité et l'apport de nutriments (principalement du NO<sub>3</sub>- et PO<sub>4</sub><sup>3</sup>-) qui peuvent être associés à ce type d'évènement. Pendant l'évènement, la concentration en chlorophylle dans le panache est faible et le développement phytoplanctonique semble plutôt avoir lieu aux limites du panache, en zone frontale. Il est important de rappeler que la paramétrisation des rejets du Rhône ne tient pas compte de la chlorophylle fluviale. En d'autres termes, le Rhône ne rejette pas de chlorophylle (une valeur de 0 est rejetée à l'embouchure et sa portée varie selon le débit), ce qui peut expliquer les faibles valeurs de chlorophylle modélisées dans le panache. Ce choix permet de ne considérer que de la chlorophylle marine, étant admis que les espèces dulçaquicoles qui pourraient être présentes dans le Rhône ne peuvent pas survivre en milieu marin.

À SOLEMIO, les mesures effectuées le 15 mars nous permettent d'effectuer une comparaison aux résultats du modèle à cette date. Le 15 mars à SOLEMIO, le modèle a tendance à (i) sous-estimer les valeurs de salinité, et chlorophylle de surface, (ii) surestimer les valeurs de concentration en nutriments. La sous-estimation observée pour la salinité a déjà fait l'objet de tests, elle a notamment motivé la modification du type de représentation de la turbulence dans le modèle, permettant ainsi de minimiser cet effet. La surestimation des concentrations en nutriments peut être le reflet d'une surestimation des concentrations dans le Rhône. Les tendances observées pour la salinité et les concentrations en nutriments sont cependant reproduites. En revanche, nous ne parvenons pas à reproduire la forte augmentation en chlorophylle de surface observée à SOLEMIO pendant cet évènement. L'étude effectuée sur la profondeur (Fig. 5.20), nous permet cependant d'observer une augmentation de la chlorophylle sous la surface, au pic de l'évènement modélisé. Le modèle n'est donc pas capable de reproduire une augmentation de chlorophylle dans la première couche de surface mais il y parvient dans les couches plus profondes, même si ces valeurs restent bien inférieures à la valeur mesurée à SOLEMIO.

Cette étude a également permis de montrer l'impact de l'intrusion d'eaux diluées provenant du Rhône sur le système des carbonates dans la zone d'étude. Les eaux du Rhône sont enrichies en CO<sub>2</sub> (en raison de leur teneur élevée en DIC). Lors de leur arrivée en mer, elles ont donc tendance à augmenter la pCO<sub>2</sub> des eaux de surface entrainant une modification du flux air-mer de CO<sub>2</sub>. Alors que la station SOLEMIO se comportaient comme un puits marqué de CO<sub>2</sub> avant l'intrusion, une diminution notable de ce puits est représentée allant presque jusqu'à modifier le signe du flux air-mer. L'exacerbation de l'hétérotrophie du milieu associée accentue ce phénomène, comme décrit dans Borges et al. [2008].

### 5.4.3.2. Episode d'upwelling

L'étude de l'épisode d'*upwelling* du 26 aout 2018 nous a permis de démontrer que les deux foyers d'*upwelling*, Calanques et côte Bleue, avaient des fonctionnements assez similaires lors de l'évènement. Ainsi, ils sont tous les deux associés à une diminution de la température et de la concentration en  $PO_{4^{3-}}$  et à une augmentation de la concentration en chlorophylle en surface.

Des différences ont également pu être observées : (i) la dynamique de la concentration de surface en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui diminue fortement dans les Calanques lorsque l'*upwelling* a lieu, alors qu'elle reste identique à la côte Bleue, (ii) l'intensité du développement phytoplanctonique associé à l'évènement qui est deux fois plus fort à la côte Bleue que dans les Calanques, les concentrations de surface en chlorophylle sont donc plus fortes à la côte Bleue (2 fois plus élevées) que dans les Calanques pendant l'évènement (iii) les concentrations en nutriments, même si consommés sont plus importantes dans les Calanques qu'à la côte Bleue et (iv) les eaux associées à l'*upwelling* des Calanques sont légèrement plus froides que celles de la côté Bleue (13.7 vs 14°C respectivement).

La dynamique des nutriments dans les Calanques est assez particulière pendant l'évènement. Cette zone lorsqu'elle n'est pas affectée par les *upwelling*s est généralement oligotrophe car elle est trop loin de l'embouchure du Rhône pour être impactée par son panache lors d'épisode d'intrusion [Fraysse, 2014] et elle peut être impactée par des évènements d'intrusion du courant Nord associés à des apports d'eau oligotrophes dans la zone [Ross et al., 2016]. La diminution de la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> observée lors de l'évènement n'est donc pas expliquée par l'*upwelling*. Il est important de rappeler que le point Calanques peut également être impacté par le panache de Cortiou. Cet impact peut être facilement mis en évidence en étudiant l'évolution des concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entre les deux dates considérées (Fig. 5.29).



Figure 5.29 : Profils verticaux de la concentration en  $NH_{4^+}$  au point Calanques le 22 et le 26 aout 2018.

Ainsi, avant l'évènement, de fortes concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont observées au point Calanques, ces concentrations diminuent fortement lors de l'*upwelling*. On déduit donc qu'avant l'*upwelling*, le point Calanques est impacté par le panache de Cortiou, il reçoit donc des nutriments ce qui peut expliquer la dynamique des nutriments particulière qui y est observée.

Les autres différences entre les deux foyers qui ont pu être mises en évidence par cette étude ont également été soulignées dans l'étude de Fraysse [2014] et s'expliquent principalement par la différence de profondeur des eaux remontées aux deux foyers. Dans le cas de la côte Bleue, la faible profondeur (le point est situé sur le plateau continental) permet le développement du phytoplancton lorsque les nutriments sont disponibles au fond de la colonne d'eau (Fig. 5.24) c'est ensuite cette chlorophylle qui est advectée vers la surface pendant l'évènement. Les nutriments étant déjà consommés, les eaux remontées sont caractérisées par des concentrations en nutriments assez faibles et vont donc affecter une surface limitée. Les eaux remontées étant moins profondes, elles sont

également moins froides. Au point Calanques, la vitesse verticale [Pinazo et al., 1996] et la profondeur sont plus importantes, le développement du phytoplancton en profondeur est donc plus limité par la lumière et l'instabilité des masses d'eau, et les nutriments moins consommés. Les eaux remontées par l'évènement sont donc moins chargées en chlorophylle, plus chargées en nutriments et plus froides. Les quantités de nutriments remontées impactent également une zone plus étendue.

A SOLEMIO, la dynamique des nutriments et de la chlorophylle pendant cet épisode est assez particulière car elle semble affectée par un *upwelling* ayant lieu au sud des îles du Frioul. Si lors de cet *upwelling*, la remontée de nutriments est rapidement consommée par le phytoplancton, elle peut induire une augmentation de la chlorophylle au point SOLEMIO si celle-ci est transportée. L'impact de l'épisode d'*upwelling* sur la dynamique du système des carbonates est majoritairement associé au refroidissement des eaux de surface qui, en diminuant fortement la pCO<sub>2</sub> de surface à la station, affecte les flux air-mer de CO<sub>2</sub>. Ainsi, les eaux chaudes à la station qui constituent plutôt une source de CO<sub>2</sub> en été deviennent un puits lors du refroidissent induit par l'épisode d'*upwelling*.

## 5.4.3.3. Intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est

Petrenko [2003] a montré que la relaxation d'un coup de Mistral, comme observée ici entre les épisodes d'*upwelling*, peut conduire à une intrusion du courant Nord dans la baie de Marseille. Les eaux du courant Nord, lorsqu'elles entrent au sud-est du plateau sur une profondeur de plusieurs dizaines de mètres, sont généralement plus chaudes, plus salées, et plus oligotrophes que les eaux de la zone sud-est du domaine, particulièrement à la suite d'un *upwelling* [Ross et al., 2016]. Elles sont donc bien visibles car associées à une augmentation de la température, une diminution de la salinité, de la concentration en chlorophylle et en nutriment de la zone sud-est. Ces caractéristiques correspondent aux conditions observées entre les deux évènements d'*upwelling* et compte tenu de la circulation des masses d'eau modélisée (orientée nord-nord-ouest), cet épisode pourrait correspondre à une intrusion du courant Nord sur le plateau.

L'évènement étudié est assez complexe puisqu'il a lieu entre deux évènements d'upwelling sur une très courte période. La signature des upwellings sur les eaux de la zone peut donc ne pas encore s'être tout à fait dissipée, en particulier pour les nutriments. Des cartes de surface réalisées au pic de l'évènement (29 août 2018) sont disponibles en annexe R. Sur ces cartes, nous pouvons voir que l'augmentation de la concentration en nutriments observée au point SE est due au transport d'une eau associée à de fortes concentrations en nutriments, qui semble assez isolée. Cette masse d'eau pourrait provenir de l'évènement d'*upwelling* ayant eu lieu le 26 aout 2018 plus à l'est, le long des côtes varoises. Aux Calanques, nous avons pu voir que les concentrations en nutriments remontées lors de cet épisode étaient fortes. Elles impactaient donc une grande partie de la zone sud-est et étaient transportées à l'extérieur du domaine, au sud. Lorsque le courant Nord est entré sur le plateau, quelques jours après l'*upwelling*, il a pu pousser ces masses d'eau et donc les faire de nouveau entrer dans la zone, expliquant ainsi que le modèle ne reproduise pas l'oligotrophie habituellement caractéristique du courant Nord au point SE. Cette circulation pourrait donc être une intrusion du courant Nord mais ses caractéristiques diffèrent légèrement de ce qui est observé en général dû au fait qu'elle transporte également des eaux modifiées par l'upwelling ayant eu lieu trois jours plus tôt dans la zone.

## 5.5. Bilan et conclusions sur le 3D

Grâce aux tests effectués sur les conditions initiales, les paramétrisations des conditions aux frontières ouvertes et les apports continentaux, nous avons pu obtenir une configuration d'Eco3M-CarbOx réaliste. Les simulations de la période 2017 à 2022 ont permis de mettre en évidence les points suivants :

#### <u>A l'échelle de l'ensemble de la simulation :</u>

La représentation de la plupart des variables est réaliste avec cependant une sousestimation globale des concentrations en chlorophylle. Cette sous-estimation permet d'expliquer en partie la dominance des processus hétérotrophes à la station SOLEMIO.

La représentation du système des carbonates bien que ne reproduisant pas la diminution observée d'AT et DIC (sans qu'il soit possible de l'expliquer) permet de représenter correctement les flux air-mer de  $CO_2$  et de démontrer que la baie se comporte majoritairement comme un puits de  $CO_2$  avec une valeur moyenne de -958.2 mmol.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>, en accord avec les études précédentes.

#### <u>A l'échelle d'évènement particulier :</u>

Les caractéristiques de l'intrusion du Rhône sont plutôt bien reproduites par le modèle, à l'exception de l'augmentation de chlorophylle qui n'est pas reproduite dans la couche d'extrême surface, mais plus en profondeur. L'intrusion du Rhône affecte fortement les échanges air-mer de CO<sub>2</sub> en atténuant le puits de CO<sub>2</sub> qui est généralement marqué à cette période de l'année. L'évaluation de l'impact de l'intrusion sur l'équilibre trophique de la zone est limitée par le fait que le modèle n'est pas capable de reproduire la dynamique des concentrations en chlorophylle au cours de l'intrusion.

L'épisode d'*upwelling* est plutôt bien reproduit par le modèle. L'impact du panache de Cortiou mais également les différences de vitesses verticales et de profondeur permettent d'expliquer les principales différences mises en évidence entre les deux foyers d'*upwelling*.

A SOLEMIO, l'épisode d'*upwelling* est associé à un puits de CO<sub>2</sub> transitoire au cours d'une période généralement caractérisée par une source, associée aux eaux chaudes. La dynamique observée est particulièrement complexe, notamment car SOLEMIO est affecté par un troisième foyer d'*upwelling*, au sud du Frioul.

Un épisode d'intrusion du courant Nord lié à la relaxation du Mistral vient entrecouper deux périodes d'*upwelling*. Cet évènement, bref, affecte la zone sud-est du domaine, notamment, l'augmentation de température et la diminution de la salinité et de la chlorophylle observées dans les études précédentes le sont également ici. Le modèle a cependant plus de difficulté à reproduire l'oligotrophie associée à ce type d'évènement car l'eau advectée se mélange avec l'eau précédemment upwellée, riche en nutriments.

Ainsi l'utilisation d'Eco3M-CarbOx en 3D nous permet de mettre de nouveau en évidence la complexité du fonctionnement biogéochimique et le dynamisme de la baie de Marseille. La période du 26 aout au 1<sup>er</sup> septembre en est un bon exemple car, en huit jours, deux épisodes d'*upwellings*, une intrusion du courant Nord et une intrusion du Rhône ont pu être observés, modifiant successivement et rapidement les caractéristiques biogéochimiques de la zone d'étude.

## 6. Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait trois objectifs principaux :

- Améliorer la compréhension des conditions d'émergence du plancton mixotrophe dans un environnement côtier de la Méditerranée nord-occidentale : la baie de Marseille.
- Améliorer la compréhension de la variabilité des variables représentatives du système des carbonates dans cet environnement dynamique sous l'influence de nombreux forçages externes.
- Analyser les éventuelles modifications des flux et bilans de carbone lorsque les organismes mixotrophes sont présents au sein des communautés planctoniques.

Ce travail de thèse est basé sur une approche par modélisation, adaptée à un environnement dynamique comme la baie de Marseille. En utilisant cette approche, nous avons pu apporter une réponse aux questions suivantes :

- Quel est la dynamique des variables du système des carbonates en baie de Marseille ?
- Comment les processus hydrodynamiques spécifiques de la baie de Marseille impactent-ils les variables du système des carbonates, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et la NCP en baie de Marseille ?
- Quelles sont les conditions propices à l'émergence de la mixotrophie en baie de Marseille ?
- Les organismes étant capables d'utiliser la mixotrophie pourront-ils être avantagés dans certaines conditions environnementales par rapport aux organismes présentant un régime strict ?
- Comment les mixotrophes vont-ils impacter les flux de carbone ?

Ce dernier chapitre vise à synthétiser les principaux résultats obtenus concernant la mixotrophie, et les variables du système des carbonates en baie de Marseille. Nous exposerons ensuite les perspectives de recherches induites par ce travail de thèse.

## 6.1. Synthèse des principaux résultats

## 6.1.1. Mixotrophie en baie de Marseille

Les principaux résultats sur la mixotrophie sont résumés dans la figure 6.1.

Quelles sont les conditions propices à l'émergence de la mixotrophie en baie de Marseille? Les organismes étant capables d'utiliser la mixotrophie pourront-ils être avantagés dans certaines conditions environnementales par rapport aux organismes présentant un régime strict ?

Le développement et l'utilisation en 0D d'Eco3M\_MIX-CarbOx nous a permis à travers l'étude comparée de la limitation en lumière et de la limitation en nutriments par rapport aux conditions typiques de la baie de Marseille, de mettre en évidence que la

dynamique des mixotrophes est fortement influencée par la ressource dans le milieu. Lorsque la ressource diminue, la mixotrophie devient un véritable avantage rendant les NCM et CM plus compétitifs que les organismes à régime strict. Cette conclusion a été mise en évidence à travers les tendances suivantes :

- Lorsque la concentration en ressources diminue, le pourcentage de biomasse (en carbone) représenté par les NCM diminue, mais reste similaire à celui des copépodes, en partie grâce à la modification du mode de nutrition des NCM. Le carbone est fourni à 50 % par la photosynthèse dans ces conditions permettant ainsi de compenser une diminution de la concentration en proies.
- De même, lorsque la concentration en ressources diminue, le pourcentage de biomasse (en carbone) représenté par les CM diminue, mais ils représentent une part plus importante du phytoplancton. Comme les NCM, les CM modifient leur mode de nutrition lorsque la ressource diminue dans le milieu. Le broutage devient un processus important dans la nutrition des CM puisqu'il comble la moitié des besoins en azote et le quart des besoins en phosphore.
- Sans mixotrophes, le pourcentage de biomasse représenté par le microzooplancton (organismes à régime strict qui équivalent aux NCM) est systématiquement inférieur à celui représenté par les NCM lorsqu'on considère les mixotrophes.
- Sans mixotrophes, le pourcentage de biomasse représenté par le nanophytoplancton (organismes à régime strict qui équivalent aux CM) diminue fortement lorsque la ressource diminue, en faveur du picophytoplancton, alors que la biomasse des CM augmente grâce à la mixotrophie.

## *Comment les mixotrophes impactent-ils le fonctionnement de l'écosystème ? et les flux de carbone ?*

L'ajout des mixotrophes au modèle 0D a significativement modifié la structuration de l'écosystème. Par conséquent, son fonctionnement et les flux biogéochimiques en son sein ont également été modifiés :

- La comparaison des configurations avec et sans mixotrophes a montré que la configuration avec mixotrophes présente les pourcentages de zooplancton et notamment de copépodes, les plus élevés, mettant ainsi en évidence un meilleur développement des organismes zooplanctoniques, plus grands, dans cette configuration.
- La structuration et le fonctionnement du phytoplancton sont également influencés, notamment, la comparaison des configurations avec et sans mixotrophes montre un décalage des gammes de taille les plus représentées vers la taille nano pour la configuration avec mixotrophes en conditions limitées en nutriments, alors que la gamme de taille favorisée était le pico quand les mixotrophes n'étaient pas considérés dans ces conditions.
- L'ajout des mixotrophes impacte les flux de photosynthèse, respiration et par extension de NCP. Si les deux premiers flux ont tendance à être plus faibles lorsque les mixotrophes sont considérés, la NCP double, le milieu est donc 2 fois plus autotrophe.
- L'ajout des mixotrophes permet un transfert de carbone vers les niveaux trophiques supérieurs plus efficace (9 % de plus quand les mixotrophes sont considérés) notamment grâce aux NCM dont la biomasse est plus élevée que celle du microzooplancton et qui supportent donc mieux le broutage et le développement des copépodes.

La majeure partie des études portant sur la mixotrophie, s'accordent sur le fait qu'elle est un avantage important pour les organismes qui peuvent l'utiliser en milieu limité par les nutriments. Si des études menées dans les gyres subtropicales appuient le fait que la mixotrophie est cruciale au fonctionnement de tels environnements [Zubkov et Tarran, 2008 ; Hartmann et al., 2012 ; Stoecker et al., 2017], il peut en être de même en Méditerranée où plusieurs études ont démontré l'omniprésence des organismes mixotrophes, soulignant leur importance dans les zones où les concentrations en nutriments sont faibles [Pitta et Giannakouru, 2000 ; Christaki et al., 1999 ; Unrein et al., 2010]. Notamment, les chercheurs se sont particulièrement intéressés à l'effet d'une limitation par le P sur ces organismes. En utilisant des observations, Oikomonou et al. [2020] et Christaki et al. [1999] ont pu démontrer que la mixotrophie était dépendante de la concentration en P dans le milieu montrant ainsi une forte diminution du broutage par les CM lorsque du P était ajouté au milieu. En utilisant la modélisation, Livanou et al. [2021] ont obtenu des résultats similaires, soulignant de nouveau l'importance de la mixotrophie, et l'avantage qu'elle peut représenter en milieu limité par les nutriments. Les résultats obtenus dans notre étude sont en accord avec ces précédentes études et viennent donc appuyer ces conclusions.



Figure 6.1 : Schéma récapitulatif des principaux résultats obtenus pour les configurations avec et sans mixotrophes. Les flèches bleues représentent le broutage effectué entre deux compartiments. La flèche en pointillés représente le transfert de matière vers les plus hauts niveaux trophiques (HTL : High Trophic Levels). Dans chaque compartiment, le pourcentage indiqué en rouge représente le pourcentage de l'écosystème occupé par l'organisme dans des conditions typiques de la baie de

Marseille, la flèche indique la tendance observée lorsque la concentration en nutriments dans le milieu diminue. Le pourcentage indiqué en vert pour les organismes phytoplanctoniques représente le pourcentage du phytoplancton occupé par l'organisme dans des conditions typiques de la baie de Marseille, la flèche indique la tendance observée lorsque la concentration en nutriments dans le milieu diminue. Enfin, les tendances des flux biogéochimiques sont indiquées pour les deux configurations en conditions typiques et limitées en nutriments (LimNUT).

La comparaison des configurations avec et sans mixotrophes nous a permis d'obtenir des résultats similaires aux précédentes études menées par Mitra et al. [2016], Ward et Follows [2016] et Stoecker et al. [2017], soit un impact important des organismes mixotrophes sur la structuration de l'écosystème, notamment du point de vue des tailles d'organismes favorisées et sur son fonctionnement, par modification des flux de carbone, notamment des flux de transfert vers les plus hauts niveaux trophiques, et de la NCP. Par conséquent, il semble essentiel de considérer les mixotrophes dans les modèles biogéochimiques, et en particulier dans ceux qui ont pour objectif de modéliser des environnements oligotrophes, pour représenter de manière plus réaliste l'écosystème et les flux qui lui sont associés.

En baie de Marseille, Eco3M\_MIX-CarbOx est le premier modèle biogéochimique à inclure un compartiment explicite représentant la mixotrophie, avec une stœchiométrie variable, nous permettant ainsi de prendre en compte l'état nutritionnel de la cellule et par conséquent la limitation variable par les nutriments. Cette caractéristique est encore plus importante dans notre zone d'étude où il a été démontré que la limitation des nutriments alterne entre N et P plusieurs fois au cours de l'année [Fraysse et al., 2013]. Même si Eco3M\_MIX-CarbOx a été développé et utilisé dans la baie de Marseille, il est facilement adaptable à d'autres environnements côtiers si les forçages environnementaux propres à ces environnements sont fournis. Cette fonctionnalité en fait un outil adapté pour prédire la dynamique de la mixotrophie dans les environnements côtiers.

# 6.1.2. Variables du système des carbonates en baie de Marseille

## Quelle est la dynamique des variables du système des carbonates, des flux air-mer de CO<sub>2</sub> et de la NCP en baie de Marseille ?

Les simulations en 3D et 0D ont permis de montrer que :

- En baie de Marseille, les variations de pCO<sub>2</sub> sont principalement le résultat des variations de température. Lors d'évènements particuliers, les modifications de salinité, d'AT et de DIC peuvent jouer un rôle important, cependant l'impact des organismes semble assez limité.
- La diminution des valeurs mesurées d'AT et DIC n'a pas pu être expliquée. Il est donc difficile de savoir si elle est réellement liée à un processus ayant lieu dans la zone ou liée à un biais de mesure non identifié. Les variations saisonnières du DIC sont cependant bien reproduites par le modèle. La représentation d'AT en 3D confirme les résultats du 0D : la dynamique d'AT semble principalement dictée par des apports allochtones en baie de Marseille, car les variations d'AT modélisées sont systématiquement liées à des intrusions d'eau provenant du Rhône.
- L'étude des flux air-mer de CO<sub>2</sub> a permis de démontrer que la baie se comporte globalement comme un puits de CO<sub>2</sub> avec une valeur moyenne de -958.2

mmol.m<sup>2</sup>.yr<sup>-1</sup>. Ce résultat est en accord avec les précédentes études réalisées en milieu côtier méditerranéen. Cette étude a également permis de montrer que la variabilité interannuelle de ce flux est liée à la variabilité des conditions environnementales (vent et température particulièrement).

• L'étude de la NCP a permis de mettre en évidence une dominance des processus hétérotrophes à la station SOLEMIO pour les années 2017 à 2021 ce qui n'est pas en accord avec les études de Wimart-Rousseau et al. [2020] et de Lajaunie-Salla et al. [2021]. Nous avons également pu mettre en évidence la forte sensibilité de l'équilibre trophique du milieu aux apports extérieurs de matière.

Comment les processus hydrodynamiques spécifiques de la baie de Marseille affectent-ils les variables du système des carbonates, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et la NCP en baie de Marseille ?

Le tableau 6.1 résume les principaux résultats obtenus pour les variables du système des carbonates au site SOLEMIO, en réponse à des évènements particuliers identifiés en baie de Marseille.

Table 6.1 : Récapitulatif des impacts des processus hydrodynamiques étudiés en 3D, sur les variables du système des carbonates, les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et la NCP en baie de Marseille.

Evènement	Points	AT (µmol.kg <sup>.1</sup> )	DIC (µmol.kg <sup>-1</sup> )	рН	pCO2 (µatm)	Flux air- mer de CO2	NCP
Intrusion du Rhône (9 mars – 19 mars 2017)	SOLEMIO Surface	+18	+42	+0.01	-2	< 0, puits	< 0, hétérotrophe
<i>Upwellings</i> (22 août – 29 août 2018)	SOLEMIO Surface	)	+3	+0.1	-114.6	< 0, puits	< 0, hétérotrophe
	Calanques Surface	Pas d'impact	+4	+0.1	-120.5	Non	lisponibles
	Côte Bleue Surface		+6	+0.1	-122.5	Non disponibles	
Intrusion du courant Nord (29 août 2018)	SE (zone sud-est) Surface	+1	-3	-0.01	+11	Non disponibles	

Sauf pour l'intrusion du courant Nord, qui semble avoir assez peu d'impact sur les variables du système des carbonates, chaque évènement est associé à un impact particulier :

En 3D, les intrusions d'eau dessalées provenant du Rhône dans la baie modifient de manière très significative les concentrations en AT et DIC. En 0D, le modèle produit une forte diminution de la pCO<sub>2</sub> et une augmentation du pH qui ont aussi été observées par Lajaunie-Salla et al. [2021]. Pendant cet évènement, nous avons pu montrer que la diminution de pCO<sub>2</sub> était principalement le résultat de la diminution de salinité et de l'augmentation d'AT, la température n'entrant pas en jeu à cette période de l'année. En 0D, la baisse de salinité pendant l'évènement est plus accentuée sûrement dû au fait que la bouée CARRY permettant d'obtenir le forçage de salinité est située proche de l'embouchure. L'augmentation d'AT est également plus marquée, expliquant la forte diminution de pCO<sub>2</sub> modélisée et l'augmentation en conséquence, du pH.

Pendant l'intrusion, SOLEMIO agit comme un faible puits de CO<sub>2</sub> et est dominé par les processus hétérotrophes. Compte tenu des précédentes études qui ont pu montrer que

les intrusions du Rhône sont souvent associées à une augmentation de la production dans la zone [Pairaud et al., 2011 ; Fraysse et al., 2014], nous nous attendions plutôt à obtenir un milieu dominé par les processus autotrophes et un puits un peu plus prononcé. Deux raisons peuvent expliquer le résultat obtenu : (i) le positionnement de la station, (ii) la sous-estimation de la concentration en chlorophylle et par extension de la photosynthèse par le modèle. En effet, lors de l'évènement SOLEMIO, qui reste sous l'influence des eaux du Rhône, présente des concentrations en chlorophylle particulièrement faibles ce qui pourrait expliquer la dominance des processus hétérotrophes à la station.

Au contraire des intrusions d'eau provenant du Rhône, les épisodes d'*upwellings* modifient fortement le pH et la pCO<sub>2</sub> aux foyers d'*upwelling* mais aussi à SOLEMIO. Alors que l'épisode d'*upwelling* a peu d'influence sur l'AT et le DIC aux trois points considérés, il est associé à un changement de signe des flux air-mer de pCO<sub>2</sub>, qui deviennent négatifs en raison de la forte diminution de température associée à l'évènement. La présence de Mistral et la diminution de la pCO<sub>2</sub> marine lors de l'évènement entrainent un important puits de CO<sub>2</sub> à SOLEMIO. L'évolution de la NCP vers des valeurs moins négatives montre que le statut trophique de la baie évolue pendant l'évènement, si les processus hétérotrophes étaient fortement majoritaires au début de l'évènement, la photosynthèse augmente peu à peu.

Ainsi, ces deux évènements illustrent l'intérêt d'utiliser une approche par modélisation dans ces zones côtières très dynamiques, dont le fonctionnement biogéochimique est complexe et fortement influencé par les apports continentaux. Les suivis environnementaux à basse résolution temporelle comme ceux du réseau d'observation SOMLIT ne permettent pas de saisir toute la complexité de ces zones (nombreux évènements qui peuvent avoir lieu sur de courtes durées) et par conséquent, de comprendre leur fonctionnement biogéochimique. La mise en place d'observations par des capteurs à haute résolution temporelle serait un moyen de mieux soutenir le développement des modèles dans la zone, en permettant une évaluation plus précise des résultats.

## 6.2. Perspectives

## 6.2.1. Perspectives techniques

#### Vers une meilleure évaluation de la représentation des organismes dans le modèle ?

L'étude des flux de NCP à SOLEMIO a permis de mettre en évidence l'un des biais du modèle. En effet, le flux de NCP n'est que très peu supérieur à 0 dans le modèle résultant en une NCP annuelle négative et une zone globalement dominée par les processus hétérotrophes. Dans le cas d'une intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, si les fortes concentrations en nutriments sont bien reproduites par le modèle, ce n'est pas le cas des concentrations en chlorophylle. Il n'est pas à exclure que les estimations de NCP pourraient significativement être modifiées si le modèle parvenait à reproduire les fortes concentrations en chlorophylle observées. Une réévaluation de la représentation de la chlorophylle pourrait donc être nécessaire. Cependant, il est également important de souligner que, lorsque les modèle considèrent beaucoup d'organismes, il leur est plus difficile de reproduire des conditions eutrophes, comme celles observées lors de l'intrusion des eaux du Rhône en baie de Marseille [Lima et al., 2002]. Eco3M-CarbOx 3D semble donc plus adapté à des conditions oligotrophes, conditions qui sont principalement observées en Méditerranée.

De manière plus générale, l'évaluation de la représentation des organismes est principalement basée sur la comparaison de la concentration en chlorophylle modélisée à une concentration en chlorophylle mesurée (à SOLEMIO avec SOMLIT, mais l'évaluation avait également été effectuée à l'aide des mesures réalisées par satellites [Barré, 2020]). Les organismes ne sont donc pas directement comparés en termes de biomasse de carbone, azote et phosphore. À SOLEMIO, un échantillonnage temporel régulier des populations micro-phytoplanctoniques et du pico-plancton par cytométrie est disponible. Ces mesures pourraient être utilisées pour une évaluation plus précise de la représentation du plancton dans le modèle, mais elles demanderaient, avant d'être utilisées, un traitement supplémentaire afin d'être comparables aux résultats du modèle.

Pour les mixotrophes, la tâche est encore plus difficile car il n'existe pas de mesures de mixotrophie (biomasse, flux biogéochimiques) dans la zone. C'est pour cette raison que l'évaluation des mixotrophes est pour l'instant, uniquement basée sur la reproductibilité par le modèle des traits caractéristiques définissant le type de mixotrophe considéré. La mise en place de mesures d'abondance de flagellés mixotrophes à SOLEMIO, notamment à l'aide de la technique FLB (*fluorescent labbelled bacteria*), et de mesures de biomasse des ciliés mixotrophes, pourrait constituer un apport intéressant à l'évaluation de la représentation de tels organismes dans les modèles.

#### Vers une meilleure évaluation des variables du système des carbonates dans le modèle ?

Les variables du système des carbonates sont uniquement évaluées à SOLEMIO à l'aide de mesures dont la fréquence est assez faible (une mesure tous les 15 jours). Dans des cas où la tendance décrite par les mesures est brutalement modifiée et difficilement expliquée comme dans le cas du DIC et de l'AT, l'utilisation d'autres jeux de donnée pourrait être particulièrement utile. Le projet AMC (Aix-Marseille Carbon Pilot Study ; 2016-2019) a permis d'augmenter le nombre de mesures dédiées au système des carbonates en effectuant, par exemple, des campanes en baie de Marseille. Le projet CARBORHONE, plus ancien (2011-2014), a également permis d'effectuer des mesures de pCO<sub>2</sub> près de l'embouchure du Rhône. Ces efforts doivent être poursuivis et étendus, notamment aux rivières urbaines dans lesquelles il existe peu de mesures pour les variables du système des carbonates, afin d'améliorer la compréhension du système des carbonates en baie de Marseille. Par exemple, le déploiement de capteurs de pH ayant des fréquences d'acquisition importantes (10 minutes) aux embouchures du Rhône, des rivières urbaines ou encore aux foyers d'*upwelling* pourraient être un complément intéressant pour la paramétrisation et l'évaluation des modèles.

## 6.2.2. Perspectives scientifiques

#### Vers une étude plus approfondie de la variabilité des flux air-mer de CO2 et de la NCP

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur les flux air-mer de CO<sub>2</sub> et la NCP modélisée à SOLEMIO, car comme spécifié précédemment, cette station située à l'entrée de la baie de Marseille a l'avantage d'être un point d'échantillonnage régulier des variables étudiées. Cependant, il pourrait être intéressant d'étendre l'étude à d'autres points comme les foyers d'*upwelling* par exemple. De plus, nous nous sommes concentrés sur quelques processus hydrodynamiques précis mais la baie de Marseille est soumise à de nombreux processus hydrodynamiques qui sont également reproduits par le modèle. Il serait donc intéressant d'élargir l'étude à ces autres processus comme par exemple, les *downwellings*, le Marseille *eddy*, ou encore l'intrusion du courant Nord ou d'eau venant de Cortiou dans la baie qui pourraient influencer le fonctionnement biogéochimique de la zone.

#### Comment les mixotrophes impactent-ils le système des carbonates et les flux air-mer de CO2?

L'utilisation du modèle Eco3M\_MIX-CarbOx en 0D nous a permis d'obtenir des informations sur les conditions d'émergence du plancton mixotrophe en baie de Marseille et sur l'impact que ces organismes pouvaient avoir sur la structuration de l'écosystème et les flux de carbone, cependant, une question persiste : Comment les mixotrophes impactent-ils le système des carbonates et les flux air-mer de CO<sub>2</sub> ? Les études réalisées pendant cette thèse ayant montré que les variables du système des carbonates et les flux air-mer de CO<sub>2</sub> étaient mieux représentés en 3D, il parait plus adapté d'utiliser Eco3M\_MIX-CarbOx en 3D pour répondre à cette question.

Pour l'instant, la version couplée d'Eco3M\_MIX-CarbOx a été testée sur des cas académiques ne présentant pas toute la complexité des forçages réalistes de la zone d'étude. Quand cette version sera à même de supporter cette complexité, elle pourra être lancée sur les évènements étudiés dans cette thèse avec Eco3M-CarbOx 3D. Une stratégie de simulation a déjà été envisagée et est présentée en Annexe G. L'objectif de la comparaison des versions couplées d'Eco3M-CarbOx et d'Eco3M\_MIX-CarbOx sera alors de mettre en évidence l'éventuel impact des mixotrophes sur les variables du système des carbonates et les flux en baie de Marseille, particulièrement pendant qu'un processus hydrodynamique affecte la baie.

#### Vers une projection climatique des variables du système des carbonates en baie de Marseille ?

La baie de Marseille est un environnement côtier complexe et dynamique, sous l'effet de nombreux forçages qui pourraient être amenés à changer dans le futur (débits et concentrations en nutriments du Rhône, régimes de vent, précipitations, flux radiatifs, température et humidité relative de l'atmosphère, concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique). C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet IAMM (évaluer l'impact de la métropole Aix-Marseille sur l'acidification de la baie de Marseille et les conséquences sur les microorganismes marins; approche par modélisation), financé par l'agence de l'eau Rhône Méditerranée. Ce projet a pour objectif final de réaliser des scénarios de dérèglement climatique sur 30 ans afin d'estimer l'état futur du système des carbonates et des microorganismes marins de la baie de Marseille. Pour réaliser ces scenarios, Eco3M-CarbOx 3D est utilisé. Son temps de calcul, relativement faible et le fait que la représentation des variables du système des carbonates ait déjà été étudiée préalablement dans cette thèse justifie son utilisation. La mise en place de ce type de simulation nécessite de nombreuses informations, notamment sur les forçages climatiques. Ainsi, l'évolution du Rhône, de son débit et de ces apports, des concentrations en CO<sub>2</sub> atmosphériques, des flux radiatifs et des vents en baie de Marseille en fonction du scénario de dérèglement climatique considéré (RCP 2.6 et 8.5) ne sont que quelques exemples des questions qu'il est nécessaire de se poser pour définir les forcages obligatoires au lancement de ce type de simulation. Un tel outil pourrait être particulièrement adapté pour mieux comprendre et appréhender les impacts du changement global. De plus, il pourra être particulièrement utile aux décideurs pour aider à la gestion des différents cours d'eau, plus particulièrement du Rhône, dans le futur.

## Bibliographie

Abraham, J. P., Baringer, M., Bindoff, N. L., Boyer, T., Cheng, L. J., Church, J. A., Conroy, J. L, Domingues, C. M., Fasullo, J. T., Gilson, J., Goni, G., Good, S. A., Gorman, J. M., Gouretski, V., Ishii, M., Johnson, G. C., Kizu, S., Lyman, J. M., Macdonald, A. M., Minkowycz, W. J., Moffitt, S. E., Palmer, M. D., Piola, A. R., Reseghetti, J. M., Schuckmann, K., Trenberth, K. E., & Willis, J. K. (2013). A review of global ocean temperature observations: Implications for ocean heat content estimates and climate change. *Reviews of Geophysics*, *51*(3), 450-483.

Allen, J. I., Holt, J. T., Blackford, J., & Proctor, R. (2007). Error quantification of a high-resolution coupled hydrodynamic-ecosystem coastal-ocean model: Part 2. Chlorophyll-a, nutrients and SPM. *Journal of Marine Systems*, *68*(3-4), 381-404.

Álvarez, M., Sanleón-Bartolomé, H., Tanhua, T., Mintrop, L., Luchetta, A., Cantoni, C., Schroeder, K., & Civitarese, G. (2014). The CO 2 system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective. *Ocean Science*, *10*(1), 69-92.

Aminot, A., & Kérouel, R. (2007). *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines : méthodes en flux continu*. Editions Quae.

André, G., Garreau, P., & Fraunie, P. (2009). Mesoscale slope current variability in the Gulf of Lions. Interpretation of in-situ measurements using a three-dimensional model. *Continental Shelf Research*, *29*(2), 407-423.

Antoine, D., Morel, A., & André, J. M. (1995). Algal pigment distribution and primary production in the eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans, 100*(C8), 16193-16209.

Artioli, Y., Blackford, J. C., Nondal, G., Bellerby, R. G. J., Wakelin, S. L., Holt, J. T., Butenschön, M., & Allen, J. I. (2014). Heterogeneity of impacts of high CO 2 on the North Western European Shelf. *Biogeosciences*, *11*(3), 601-612.

Astor, Y. M., Lorenzoni, L., Thunell, R., Varela, R., Muller-Karger, F., Troccoli, L., Taylor, G. T., Scranton, M. I., Tappa, E., & Rueda, D. (2013). Interannual variability in sea surface temperature and fCO2 changes in the Cariaco Basin. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *93*, 33-43.

Aucour, A. M., Sheppard, S. M., Guyomar, O., & Wattelet, J. (1999). Use of 13C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône River system. *Chemical Geology*, *159*(1-4), 87-105.

Aumont, O., Éthé, C., Tagliabue, A., Bopp, L., & Gehlen, M. (2015). PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geoscientific Model Development Discussions*, 8(2), 1375-1509.

Baker, A. C., Glynn, P. W., & Riegl, B. (2008). Climate change and coral reef bleaching: An ecological assessment of long-term impacts, recovery trends and future outlook. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 80*(4), 435-471.

Baklouti, M., Diaz, F., Pinazo, C., Faure, V., & Queguiner, B. (2006a). Investigation of mechanistic formulations depicting phytoplankton dynamics for models of marine pelagic ecosystems and description of a new model. *Progress in Oceanography*, *71*(1), 1-33.

Baklouti, M., Faure, V., Pawlowski, L., & Sciandra, A. (2006b). Investigation and sensitivity analysis of a mechanistic phytoplankton model implemented in a new modular numerical tool (Eco3M) dedicated to biogeochemical modelling. *Progress in Oceanography*, *71*(1), 34-58.

Barré L. (2020). Dynamique du système des carbonates et production communautaire nette en baie de Marseille. Approche par modélisation couplée 3D physique biogéochimie. Rapport de stage Master 2 Recherche d'Océanographie, Aix-Marseille Université, Marseille: 1-25.

Barrier, N., Petrenko, A. A., & Ourmieres, Y. (2016). Strong intrusions of the Northern Mediterranean Current on the eastern Gulf of Lion: insights from in-situ observations and high resolution numerical modelling. *Ocean Dynamics*, *66*, 313-327.

Battaglia, G., & Joos, F. (2018). Marine N2O emissions from nitrification and denitrification constrained by modern observations and projected in multimillennial global warming simulations. *Global Biogeochemical Cycles*, *32*(1), 92-121.

Bates, N. R., Best, M. H. P., Neely, K., Garley, R., Dickson, A. G., & Johnson, R. J. (2012). Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences*, 9(7), 2509-2522.

Bates, N. R. (2007). Interannual variability of the oceanic CO<sub>2</sub> sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last two decades. *Journal of Geophysical Research: Oceans, 112(C9)*.

Bednaršek, N., Feely, R. A., Howes, E. L., Hunt, B. P., Kessouri, F., León, P., Lishka, S., Maas, A. E., McLaughlin, K., Nezlin, N. P., Sutula, M., & Weisberg, S. B. (2019). Systematic review and meta-analysis toward synthesis of thresholds of ocean acidification impacts on calcifying pteropods and interactions with warming. *Frontiers in Marine Science*, *6*, 227.

Bégovic, M. (2001). Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée-Distribution et variation spatio-temporelle de la pression partielle de CO2 dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

Beman, J. M., Chow, C. E., King, A. L., Feng, Y., Fuhrman, J. A., Anderson, A., Bates, N. R., Popp, B. N., & Hutchins, D. A. (2010). Global declines in oceanic nitrification rates as a consequence of ocean acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108(1)*, 208-213.

Bernard, C., & Rassoulzadegan, F. (1994). Seasonal variations of mixotrophic ciliates in the northwest Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series*, *108*, 295-295.

Bethoux, J. P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., & Ruiz-Pino, D. (1999). The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 44(1-3), 131-146.

Bethoux, J. P., Gentili, B., Raunet, J., & Tailliez, D. (1990). Warming trend in the western Mediterranean deep water. *Nature*, *347*(6294), 660-662.

Bethoux, J. P. (1979). Budgets of the Mediterranean Sea-Their dependance on the local climate and on the characteristics of the Atlantic waters. *Oceanologica Acta*, *2*(2), 157-163.

Blumberg, A. F., & Mellor, G. L. (1987). A description of a three-dimensional coastal ocean circulation model. *Coastal and Estuarine Sciences*, *4*, 1-16.

Blumberg, A. F., & Mellor, G. L. (1983). Diagnostic and prognostic numerical circulation studies of the South Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C8), 4579-4592.

Bopp, L., Aumont, O., Cadule, P., Alvain, S., & Gehlen, M. (2005). Response of diatoms distribution to global warming and potential implications: A global model study. *Geophysical Research Letters*, *32*(19).

Borges, A. V., Ruddick, K., Schiettecatte, L. S., & Delille, B. (2008). Net ecosystem production and carbon dioxide fluxes in the Scheldt estuarine plume. *BMC Ecology*, *8*, 1-10.

Borges, A. V., Schiettecatte, L. S., Abril, G., Delille, B., & Gazeau, F. (2006). Carbon dioxide in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *70*(3), 375-387.

Bosc, E., Bricaud, A., & Antoine, D. (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*(1).

Bourgeois, T., Orr, J. C., Resplandy, L., Terhaar, J., Ethé, C., Gehlen, M., & Bopp, L. (2016). Coastal-ocean uptake of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, *13*(14), 4167-4185.

Brander, L. M., Rehdanz, K., Tol, R. S., & Van Beukering, P. J. (2009). *The economic impact of ocean acidification on coral reefs. Economic and Social Research Institute* (No. 282). Working paper.

Brierley, A. S., & Kingsford, M. J. (2009). Impacts of climate change on marine organisms and ecosystems. *Current Biology*, *19*(14), R602-R614.

Brown, B. E. (1997). Coral bleaching: causes and consequences. *Coral Reefs*, *16*, S129-S138.

Burkholder, J. M., Glibert, P. M., & Skelton, H. M. (2008). Mixotrophy, a major mode of nutrition for harmful algal species in eutrophic waters. *Harmful Algae*, *8*(1), 77-93.

Cazenave, A., & Remy, F. (2011). Sea level and climate: measurements and causes of changes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, *2*(5), 647-662.

Cesar, H. (1996). Economic analysis of Indonesian coral reefs.

Cheng, L., von Schuckmann, K., Abraham, J. P., Trenberth, K. E., Mann, M. E., Zanna, L., England, M. H., Zika, J. D., Fasullo, J. T., Yu, Y., Pan, Y., Zhu, J., Newsom, E. R., Bronselaer, B., & Lin, X. (2022). Past and future ocean warming. *Nature Reviews Earth & Environment*, *3*(11), 776-794.

Cheung, W. W., Lam, V. W., Sarmiento, J. L., Kearney, K., Watson, R. E. G., Zeller, D., & Pauly, D. (2010). Large-scale redistribution of maximum fisheries catch potential in the global ocean under climate change. *Global Change Biology*, *16*(1), 24-35.

Christaki, U., Courties, C., Joux, F., Jeffrey, W. H., Neveux, J., & Naudin, J. J. (2009). Community structure and trophic role of ciliates and heterotrophic nanoflagellates in Rhone River diluted mesoscale structures (NW Mediterranean Sea). *Aquatic Microbial Ecology*, *57*(3), 263-277.

Christaki, U., Courties, C., Karayanni, H., Giannakourou, A., Maravelias, C., Kormas, K. A., & Lebaron, P. (2002). Dynamic characteristics of Prochlorococcus and Synechococcus consumption by bacterivorous nanoflagellates. *Microbial Ecology*, 341-352.

Christaki, U., Van Wambeke, F., & Dolan, J. R. (1999). Nanoflagellates (mixotrophs, heterotrophs and autotrophs) in the oligotrophic eastern Mediterranean: standing stocks, bacterivory and relationships with bacterial production. *Marine Ecology Progress Series*, *181*, 297-307.

Church, J. A., White, N. J., Domingues, C. M., Monselesan, D. P., & Miles, E. R. (2013a). Sealevel and ocean heat-content change. In *International Geophysics* (Vol. 103, pp. 697-725). Academic Press.

Church, J. A., Monselesan, D., Gregory, J. M., & Marzeion, B. (2013b). Evaluating the ability of process-based models to project sea-level change. *Environmental Research Letters*, 8(1), 014051.

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., A., Chhabra, R., DeFries, J., Galloway, M., Heimann, C., Jones, C., Le Quéré, R. B., Myneni, S., Piao, & Thornton, P. (2013). The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *Change, IPCC climate, 10*.

Coll, M., Piroddi, C., Steenbeek, J., Kaschner, K., Ben Rais Lasram, F., Aguzzi, J., J., Ballesteros, E., Bianchi, C. N., Corbera, J., Dailianis, T., Danovaro, R., Estrada, M., Froglia, C., Galil, B. S., Gasol, J. M., Gertwagen, R., Gil, J., Guilhaumon, F., Kesner-Reyes, K., Kitsos, M.-S., Koukouras, A., Lampadariou, N., Laxamana, E., López-Fé de la Cuadra, C. M., Lotze, H. K., Martin, D., Mouillot, D., Oro, D., Raicevich, S., Rius-Barile, J., Saiz-Salinas, J. I., San Vicente, C., Somot, S., Templado, J., Turon, X., Vafidis, D., Villanueva, R., & Voultsiadou, E. (2010). The biodiversity of the Mediterranean Sea: estimates, patterns, and threats. *PLOS One*, *5*(8), e11842.

Comeau, S., Alliouane, S., & Gattuso, J. P. (2012). Effects of ocean acidification on overwintering juvenile Arctic pteropods Limacina helicina. *Marine Ecology Progress Series*, *456*, 279-284.

Copin-Montégut, C., & Bégovic, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air–sea CO2 and O2 exchanges. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(11), 2049-2066.

Copin-Montégut, C. (1993). Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4), 915-925.

Coppola, L., Boutin, J., Gattuso, J. P., Lefèvre, D., & Metzl, N. (2020). The carbonate system in the Ligurian Sea. *The Mediterranean Sea in the era of global change 1: 30 years of multidisciplinary study of the Ligurian Sea*, 79-103.

Costanza, R., d'Arge, R., De Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeeum, S., O'Neill, R. V., Paruelo, J., Raskin, R. G., Sutton , P., & Van Den Belt, M. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, *387*(6630), 253-260.

Crossland, C. J., Baird, D., Ducrotoy, J. P., Lindeboom, H., Buddemeier, R. W., Dennison, W. C., Maxwell, B. A., Smith, S. V., & Swaney, D. P. (2005). The coastal zone—a domain of global interactions. In *Coastal fluxes in the Anthropocene: the land-ocean interactions in the coastal zone project of the International Geosphere-Biosphere Programme* (pp. 1-37). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Dean, J. A., & Edition, F. (1999). McGraw-Hill, INC. Lange's Handbook of Chemistry.

De Carlo, E. H., Mousseau, L., Passafiume, O., Drupp, P. S., & Gattuso, J. P. (2013). Carbonate chemistry and air–sea CO 2 flux in a NW Mediterranean bay over a four-year period: 2007–2011. *Aquatic Geochemistry*, *19*, 399-442.

De Madron, X. D., Denis, L., Diaz, F., Garcia, N., Guieu, C., Grenz, C., Loÿe-Pillot, M. -D., Ludwig, W., Moutin, T., Raimbault, P., & Ridame, C. (2003). Nutrients and carbon budgets for the Gulf of Lion during the Moogli cruises. *Oceanologica Acta*, *26*(4), 421-433.

Demoulin, L. (2008). Détermination des apports en polluants chimiques dans la Méditerranée à l'échelle d'une grande agglomération côtière. Cas de Marseille. Définition et mise en œuvre de la stratégie d'étude associée (Master 1 dissertation, Université de Toulon).

Dickson, A. G. (1993). The measurement of sea water pH. *Marine Chemistry*, 44(2-4), 131-142.

Dickson, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, *28*(6), 609-623.

Dickson, A. G., & Millero, F. J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, *34*(10), 1733-1743.

Djaoudi, K., Van Wambeke, F., Barani, A., Hélias-Nunige, S., Sempéré, R., & Pulido-Villena, E. (2017). Atmospheric fluxes of soluble organic C, N, and P to the Mediterranean Sea: Potential biogeochemical implications in the surface layer. *Progress in Oceanography*, *163*, 59-69.

Dolan, J. R., Vidussi, F., & Claustre, H. (1999). Planktonic ciliates in the Mediterranean Sea: longitudinal trends. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(12), 2025-2039.

Dolan, J. R. (1992). Mixotrophy in Ciliates: A Review of Chlorella Symbiosis and Chloroplast Retention. *Marine Microbial Food Webs*, 6(2), 115-132.

Dore, J. E., Lukas, R., Sadler, D. W., Church, M. J., & Karl, D. M. (2009). Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *106*(30), 12235-12240.

Edwards, K. F., Thomas, M. K., Klausmeier, C. A., & Litchman, E. (2012). Allometric scaling and taxonomic variation in nutrient utilization traits and maximum growth rate of phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, *57*(2), 554-566.

Epstein, S. S., Burkovsky, I. V., & Shiaris, M. P. (1992). Ciliate grazing on bacteria, flagellates, and microalgae in a temperate zone sandy tidal flat: ingestion rates and food niche partitioning. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, *165*(1), 103-123.

Estournel, C., Durrieu de Madron, X., Marsaleix, P., Auclair, F., Julliand, C., & Vehil, R. (2003). Observation and modeling of the winter coastal oceanic circulation in the Gulf of Lion under wind conditions influenced by the continental orography (FETCH experiment). *Journal of Geophysical Research: Oceans, 108*(C3).

Estrada, M. (1996). Primary production in the northwestern Mediterranean.

Fasham, M. J., Ducklow, H. W., & McKelvie, S. M. (1990). A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer. *Journal of Marine Research*, 48(3), 591-639.

Faure, V. (2006). *Modélisation couplée physique-biogéochimique tridimensionnelle : étude de l'écosystème pélagique du lagon Sud-Ouest de Nouvelle-Calédonie* (Doctoral dissertation, Thèse, Université de la Mediterranée, Marseille).

Feely, R. A., Doney, S. C., & Cooley, S. R. (2009). Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high- $CO_2$  world. *Oceanography*, 22(4), 36-47.

Fieux, M. (2010). L'Océan Planétaire. Paris, Les press de l'ENSTA.

Findlay, H. S., & Turley, C. (2021). Ocean acidification and climate change. In *Climate Change* (pp. 251-279). Elsevier.

Flynn, K. J., Stoecker, D. K., Mitra, A., Raven, J. A., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Graneli, E., & Burkholder, J. M. (2012). Misuse of the phytoplankton–zooplankton dichotomy: the need to assign organisms as mixotrophs within plankton functional types. *Journal of Plankton Research*, *35*(1), 3-11.

Flynn, K. J., & Martin-Jézéquel, V. (2000). Modelling Si–N-limited growth of diatoms. *Journal of Plankton Research*, *22*(3), 447-472.

Fraysse, M., Pairaud, I., Ross, O. N., Faure, V. M., & Pinazo, C. (2014). Intrusion of Rhone River diluted water into the Bay of Marseille: Generation processes and impacts on ecosystem functioning. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *119*(10), 6535-6556.

Fraysse, M., Pinazo, C., Faure, V. M., Fuchs, R., Lazzari, P., Raimbault, P., & Pairaud, I. (2013). Development of a 3D coupled physical-biogeochemical model for the Marseille coastal area (NW Mediterranean Sea): what complexity is required in the coastal zone?. *PLOS One*, *8*(12), e80012.

Friedlingstein, P., Jones, M. W., O'sullivan, M., Andrew, R. M., Bakker, D. C., Hauck, J., Le Quéré, C., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Anthoni, P., Bates, N. R., Becker, M., Bellouin, N., Bopp, L., Chau, T. T. T., Chevallier, F., Chini, L. P., Cronin, M., Currie, K. I., Decharme, B., Djeutchouang, L. M., Dou, X., Evans, W., Feely, R. A., Feng, L., Gasser, T., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, 815 L., Gruber, N., Gurses, O., Harris, I., Houghton, R. A., Hurtt, G. C., Iida, Y., Ilyina, T., Luijkx, I. T., Jain, A., Jones, S. D., Kato, E., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J. I., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lauvset, S. K., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, J., Marland, G., McGuire, P. C., Melton, J. R., Munro, D. R., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., Ono, T., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T. M., Schwinger, J., Schwingshackl, C., Séférian, R., Sutton, A. J., Sweeney, C., Tanhua, T., Tans, P. P., Tian, H., Tilbrook, B., 820 Tubiello, F., van der Werf, G. R., Vuichard, N., Wada, C., Wanninkhof, R., Watson, A. J., Willis, D., Wiltshire, A. J., Yuan, W., Yue, C., Yue, X., Zaehle, S., & Zeng, J. (2022). Global carbon budget 2021. *Earth System Science Data*, *14*(4), 1917-2005.

Garnier, V., Pairaud, I., Nicolle, A., Alekseenko, E., Baklouti, M., Thouvenin, B., Lecornu, F., & Garreau, P. (2014). MENOR: a high-resolution (1.2 km) modeling of the North-Western Mediterranean Sea routinely run by the PREVIMER operational forecast system. *Mercator Ocean-Quaterly Newsletter*, *49*, 69-75.

Gasol, J. M., & Kirchman, D. L. (Eds.). (2018). *Microbial ecology of the oceans*. John Wiley & Sons.

Gatti, J., Petrenko, A., Devenon, J. L., Leredde, Y., & Ulses, C. (2006). The Rhone River dilution zone present in the northeastern shelf of the Gulf of Lion in December 2003. *Continental Shelf Research*, *26*(15), 1794-1805.

Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., & Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, *29*(1), 405-434.

Geider, R. J., MacIntyre, H. L., & Kana, T. M. (1998). A dynamic regulatory model of phytoplanktonic acclimation to light, nutrients, and temperature. *Limnology and Oceanography*, *43*(4), 679-694.

Ghyoot, C., Lancelot, C., Flynn, K. J., Mitra, A., & Gypens, N. (2017). Introducing mixotrophy into a biogeochemical model describing an eutrophied coastal ecosystem: The Southern North Sea. *Progress in Oceanography*, *157*, 1-11.

Glynn, P. W. (1993). Coral reef bleaching: ecological perspectives. *Coral Reefs*, 12, 1-17.

González-Alemán, J. J., Pascale, S., Gutierrez-Fernandez, J., Murakami, H., Gaertner, M. A., & Vecchi, G. A. (2019). Potential increase in hazard from Mediterranean hurricane activity with global warming. *Geophysical Research Letters*, *46*(3), 1754-1764.

González-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M., Rueda, M. J., & Llinás, O. (2010). The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004. *Biogeosciences*, 7(10), 3067-3081.

Gordon, A. L., Visbeck, M., & Huber, B. (2001). Export of Weddell Sea deep and bottom water. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *106*(C5), 9005-9017.

Gouze, E. (2008). Bilan de matière de l'étang de Berre : influence des apports des tributaires et des processus de régénération dans le maintien de l'eutrophisation (Doctoral dissertation, Aix-Marseille 2).

Gray, J. S., Wu, R. S. S., & Or, Y. Y. (2002). Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. *Marine Ecology Progress Series*, *238*, 249-279.

Gruber, N. (2008). The marine nitrogen cycle: overview and challenges. *Nitrogen in the marine environment*, *2*, 1-50.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., & Ziveri, P. (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*, *44*(1-3), 147-190.

Guieu, C., d'Ortenzio, F., Dulac, F., Taillandier, V., Doglioli, A., Petrenko, A., Barillon, S., Mallet, M., Nabat, P., & Desboeufs, K. (2020). Introduction: Process studies at the air-sea interface after atmospheric deposition in the Mediterranean Sea-objectives and strategy of the PEACETIME oceanographic campaign (May–June 2017). *Biogeosciences*, *17*(22), 5563-5585.

Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lo, K., Lea, D. W., & Medina-Elizade, M. (2006). Global temperature change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *103*(39), 14288-14293.

Hartmann, M., Grob, C., Tarran, G. A., Martin, A. P., Burkill, P. H., Scanlan, D. J., & Zubkov, M. V. (2012). Mixotrophic basis of Atlantic oligotrophic ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *109*(15), 5756-5760.

Hassoun, A. E. R., Bantelman, A., Canu, D., Comeau, S., Galdies, C., Gattuso, J. P., Giani, M., Grlaud, M., Hendriks, I. E., Ibello, V., Idrissi, M., Krasakopoulou, E., Shaltout, N., Solidoro, C., Swarznski, P. W., & Ziveri, P. (2022). Ocean acidification research in the Mediterranean Sea: Status, trends and next steps. *Frontiers in Marine Science*, *9*.

Hassoun, A. E. R., Fakhri, M., Abboud-Abi Saab, M., Gemayel, E., & De Carlo, E. H. (2019). The carbonate system of the Eastern-most Mediterranean Sea, Levantine Sub-basin: Variations and drivers. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *164*, 54-73.

Hassoun, A. E. R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Guglielmi, V., Touratier, F., & Falco, C. (2015). Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration. *Deep Sea research part I: Oceanographic research papers*, *102*, 1-15.

Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P. J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C. D., Sale, P. F., Edwards, J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C. M., Iglesias-Prieto, R., Muthiga, N., Bradbury, R. H., Dubi, A., & Hatziolos, M. (2007). Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, *318*(5857), 1737-1742.

Hofmann, G. E., Barry, J. P., Edmunds, P. J., Gates, R. D., Hutchins, D. A., Klinger, T., & Sewell, M. A. (2010). The effect of ocean acidification on calcifying organisms in marine ecosystems: an organism-to-ecosystem perspective. *Annual review of Ecology, Evolution, and Systematics*, *41*, 127-147.

Ingrosso, G., Giani, M., Comici, C., Kralj, M., Piacentino, S., De Vittor, C., & Del Negro, P. (2016). Drivers of the carbonate system seasonal variations in a Mediterranean gulf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 168*, 58-70.

Issifu, I., Alava, J. J., Lam, V. W., & Sumaila, U. R. (2022). Impact of ocean warming, overfishing and mercury on European fisheries: A risk assessment and policy solution framework. *Frontiers in Marine Science*, *8*, 2117.

Ito, T., & Follows, M. J. (2005). Preformed phosphate, soft tissue pump and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Journal of Marine Research*, *63*(4), 813-839.

Jost, C., Lawrence, C. A., Campolongo, F., Van De Bund, W., Hill, S., & DeAngelis, D. L. (2004). The effects of mixotrophy on the stability and dynamics of a simple planktonic food web model. *Theoretical Population Biology*, *66*(1), 37-51.

Kapsenberg, L., Alliouane, S., Gazeau, F., Mousseau, L., & Gattuso, J. P. (2017). Coastal ocean acidification and increasing total alkalinity in the northwestern Mediterranean Sea. *Ocean Science*, *13*(3), 411-426.

Karakurt, I., Aydin, G., & Aydiner, K. (2012). Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review. *Renewable Energy*, *39*(1), 40-48.

Kempton, J. W., Lewitus, A. J., Deeds, J. R., Law, J. M., & Place, A. R. (2002). Toxicity of Karlodinium micrum (Dinophyceae) associated with a fish kill in a South Carolina brackish retention pond. *Harmful Algae*, *1*(2), 233-241.

Klein, C. D., Pinares-Patino, C., & Waghorn, G. C. (2008). Greenhouse gas emissions. In *Environmental impacts of pasture-based farming* (pp. 1-32). Wallingford UK: CAB International.

Krasakopoulou, E., Rapsomanikis, S., Papadopoulos, A., & Papathanassiou, E. (2009). Partial pressure and air–sea CO2 flux in the Aegean Sea during February 2006. *Continental Shelf Research*, *29*(11-12), 1477-1488.

Krom, M. D., Groom, S., & Zohary, T. (2020). The eastern mediterranean. In *Biogeochemistry of Marine Systems* (pp. 91-126). Blackwell.

Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., Asenso, T. Q., & Adormaa, B. B. (2018). Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, *17*(6), 1-9.

Lacoue-Labarthe, T., Nunes, P. A., Ziveri, P., Cinar, M., Gazeau, F., Hall-Spencer, J. M., Hilmi, N., Moschella, P., Safa, A., Sauzade, D., & Turley, C. (2016). Impacts of ocean acidification in a warming Mediterranean Sea: An overview. *Regional Studies in Marine Science*, *5*, 1-11.

Lacroix, G., & Grégoire, M. (2002). Revisited ecosystem model (MODECOGeL) of the Ligurian Sea: seasonal and interannual variability due to atmospheric forcing. *Journal of Marine Systems*, *37*(4), 229-258.

Lajaunie-Salla, K., Diaz, F., Wimart-Rousseau, C., Wagener, T., Lefèvre, D., Yohia, C., Xueref-Remy, I., Brian, N., Armengaud, A., & Pinazo, C. (2021). Implementation and assessment of a carbonate system model (Eco3M-CarbOx v1. 1) in a highly dynamic Mediterranean coastal site (Bay of Marseille, France). *Geoscientific Model Development*, *14*(1), 295-321.

Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., & Klein, B. (1999). Recent changes in deep water formation and spreading in the eastern Mediterranean Sea: a review. *Progress in Oceanography*, 44(1-3), 5-36.

Lascaratos, A., & Nittis, K. (1998). A high-resolution three-dimensional numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *103*(C9), 18497-18511.

Lazure, P., & Dumas, F. (2008). An external-internal mode coupling for a 3D hydrodynamical model for applications at regional scale (MARS). *Advances in Water Resources*, *31*(2), 233-250.

Leblanc, K., Queguiner, B., Diaz, F., Cornet, V., Michel-Rodriguez, M., Durrieu de Madron, X., Bowler, C., Malviya, S., Thyssen, M., Grégori, G., Rembauville, M., Grosso, O., Poulain, J., de Vargas, C., Pujo-Pay, M., & Conan, P. (2018). Nanoplanktonic diatoms are globally overlooked but play a role in spring blooms and carbon export. *Nature Communications*, 9(1), 953.

Lejeusne, C., Chevaldonné, P., Pergent-Martini, C., Boudouresque, C. F., & Pérez, T. (2010). Climate change effects on a miniature ocean: the highly diverse, highly impacted Mediterranean Sea. *Trends in Ecology & Evolution*, *25*(4), 250-260.

Leles, S. G., Polimene, L., Bruggeman, J., Blackford, J., Ciavatta, S., Mitra, A., & Flynn, K. J. (2018). Modelling mixotrophic functional diversity and implications for ecosystem function. *Journal of Plankton Research*, *40*(6), 627-642.

Leles, S. G., Valentin, J. L., & Figueiredo, G. M. (2016). Evaluation of the complexity and performance of marine planktonic trophic models. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 88, 1971-1991.

Le Quere, C. L., Harrison, S. P., Colin Prentice, I., Buitenhuis, E. T., Aumont, O., Bopp, L., Claustre, H., Cotrim, L., Geider, R., Giraud, X., Klaas, C., Kohfeld, K. E., Legendre, L., Manizza,

M., Platt, T., Rivkin, R. B., Sathvendreanath, S., Uitz, J., Watson, A. J., & Wolf-Gladrow, D. (2005). Ecosystem dynamics based on plankton functional types for global ocean biogeochemistry models. *Global Change Biology*, *11*(11), 2016-2040.

Levitus, S., Burgett, R., & Boyer, T. P. (1994). World Ocean Atlas 1994. Vol. 3, Salinity.

Lima, I. D., Olson, D. B., & Doney, S. C. (2002). Intrinsic dynamics and stability properties of size-structured pelagic ecosystem models. *Journal of Plankton Research*, *24*(6), 533-556.

Livanou, E., Oikonomou, A., Psarra, S., & Lika, K. (2021). Role of mixotrophic nanoflagellates in the Eastern Mediterranean microbial food web. *Marine Ecology Progress Series*, *672*, 15-32.

Livanou, E., Lagaria, A., Santi, I., Mandalakis, M., Pavlidou, A., Lika, K., & Psarra, S. (2019). Pigmented and heterotrophic nanoflagellates: Abundance and grazing on prokaryotic picoplankton in the ultra-oligotrophic Eastern Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *164*, 100-111.

Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J. M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., & Stocker, T. F. (2008). High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, *453*(7193), 379-382.

Marbà, N., Jordà, G., Agustí, S., Girard, C., & Duarte, C. M. (2015). Footprints of climate change on Mediterranean Sea biota. *Frontiers in Marine Science*, *2*, 56.

Margat, J. (1992). L'eau dans le bassin méditerranéen : situation et prospective.

Marcos, M., & Tsimplis, M. N. (2007). Forcing of coastal sea level rise patterns in the North Atlantic and the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, *34*(18).

Margalef, R. (1978). Life-forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Oceanologica Acta*, *1*(4), 493-509.

Margirier, F., Testor, P., Heslop, E., Mallil, K., Bosse, A., Houpert, L., Mortier, L., Bouin, M., Coppola, L., D'Ortenzio, F., Durrieu de Madron, X., Mourre, B., Prieur, L., Raimbault, P. & Taillandier, V. (2020). Abrupt warming and salinification of intermediate waters interplays with decline of deep convection in the Northwestern Mediterranean Sea. *Scientific Reports*, *10*(1), 20923.

Mella-Flores, D., Mazard, S., Humily, F., Partensky, F., Mahé, F., Bariat, L., Courties, C., Marie, D., Ras, J., Mauriac, R., Jeanthon, C., Mahdi Bendif, E., Ostrowiski, M., Scanlan, D. J., & Garczarek, L. (2011). Is the distribution of Prochlorococcus and Synechococcus ecotypes in the Mediterranean Sea affected by global warming? *Biogeosciences*, *8*(9), 2785-2804.

Middelburg, J. J. (2019). *Marine carbon biogeochemistry: a primer for earth system scientists* (p. 118). Springer Nature.

Millero, F. J. (1986). The pH of estuarine waters. *Limnology and Oceanography*, *31*(4), 839-847.

Millet, B., Pinazo, C., Banaru, D., Pagès, R., Guiart, P., & Pairaud, I. (2018). Unexpected spatial impact of treatment plant discharges induced by episodic hydrodynamic events: Modelling Lagrangian transport of fine particles by Northern Current intrusions in the bays of Marseille (France). *PLOS One*, *13*(4), e0195257.

Millette, N. C., Pierson, J. J., Aceves, A., & Stoecker, D. K. (2017). Mixotrophy in Heterocapsa rotundata: a mechanism for dominating the winter phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, *62*(2), 836-845.

Millot, C., & Taupier-Letage, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. *The Mediterranean Sea*, 29-66.

Millot, C. (1999). Circulation in the western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, *20*(1-4), 423-442.

Millot, C. (1990). The gulf of Lions' hydrodynamics. *Continental Shelf Research*, *10*(9-11), 885-894.

Mitra, A., Flynn, K. J., Tillmann, U., Raven, J. A., Caron, D., Stoecker, D. K., Not, F., Hansen, P. J., Hallegraeff, G., Sanders, R., Wilken, S., McManus, G., Johnson, M., Pitta, P., Vage, S., Berge, T., Calbet, A., Thingstad, F., Jong, H. J., Burkholder, J., Glibert, P. M., Graneli, E., & Lundgren, V. (2016). Defining planktonic protist functional groups on mechanisms for energy and nutrient acquisition: incorporation of diverse mixotrophic strategies. *Protist*, *167*(2), 106-120.

Mitra, A., Flynn, K. J., Burkholder, J. M., Berge, T., Calbet, A., Raven, J. A., Granéli, E., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Stoecker, D. K., Thingstad, F., Tillmann, U., Vage, S., Wilken, S. & Zubkov, M. V. (2014). The role of mixotrophic protists in the biological carbon pump. *Biogeosciences*, *11*(4), 995-1005.

Moll, A., & Radach, G. (2003). Review of three-dimensional ecological modelling related to the North Sea shelf system: Part 1: models and their results. *Progress in Oceanography*, *57*(2), 175-217.

Munday, P. L., Jones, G. P., Pratchett, M. S., & Williams, A. J. (2008). Climate change and the future for coral reef fishes. *Fish and Fisheries*, *9*(3), 261-285.

Muñoz-Marín, M. C., Gómez-Baena, G., López-Lozano, A., Moreno-Cabezuelo, J. A., Díez, J., & García-Fernández, J. M. (2020). Mixotrophy in marine picocyanobacteria: use of organic compounds by Prochlorococcus and Synechococcus. *The ISME Journal*, *14*(5), 1065-1073.

Myers, B. J., Lynch, A. J., Bunnell, D. B., Chu, C., Falke, J. A., Kovach, R. P., Krabbenhoft, J., Kwak, T. J., & Paukert, C. P. (2017). Global synthesis of the documented and projected effects of climate change on inland fishes. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, *27*, 339-361.

Nykjaer, L. (2009). Mediterranean Sea surface warming 1985–2006. *Climate Research*, *39*(1), 11-17.

Odic, R., Bensoussan, N., Pinazo, C., Taupier-Letage, I., & Rossi, V. (2022). Sporadic winddriven upwelling/downwelling and associated cooling/warming along Northwestern Mediterranean coastlines. *Continental Shelf Research*, *250*, 104843.

Oikonomou, A., Livanou, E., Mandalakis, M., Lagaria, A., & Psarra, S. (2020). Grazing effect of flagellates on bacteria in response to phosphate addition in the oligotrophic Cretan Sea, NE Mediterranean. *FEMS Microbiology Ecology*, *96*(6), fiaa086.

Ólafsson, J., Ólafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., Danielsen, M., Arnarson, T. S., & Takahashi, T. (2009). Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements. *Biogeosciences*, 6(11), 2661-2668.

Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M. F., Yamanaka, Y., & Yool, A. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, *437*(7059), 681-686.

Pagès, R., Baklouti, M., Barrier, N., Ayache, M., Sevault, F., Somot, S., & Moutin, T. (2020). Projected effects of climate-induced changes in hydrodynamics on the biogeochemistry of the Mediterranean Sea under the RCP 8.5 regional climate scenario. *Frontiers in Marine Science*, *7*, 563615.

Pairaud, I. L., Gatti, J., Bensoussan, N., Verney, R., & Garreau, P. (2011). Hydrology and circulation in a coastal area off Marseille: Validation of a nested 3D model with observations. *Journal of Marine Systems*, 88(1), 20-33.

Pitta, P., & Giannakourou, A. (2000). Planktonic ciliates in the oligotrophic Eastern Mediterranean: vertical, spatial distribution and mixotrophy. *Marine Ecology Progress Series*, *194*, 269-282.

Ptacnik, R., Sommer, U., Hansen, T., & Martens, V. (2004). Effects of microzooplankton and mixotrophy in an experimental planktonic food web. *Limnology and Oceanography*, *49*(4part2), 1435-1445.

Peck, L. S. (2005). Prospects for survival in the Southern Ocean: vulnerability of benthic species to temperature change. *Antarctic Science*, *17*(4), 497-507.

Petrenko, A., Dufau, C., & Estournel, C. (2008). Barotropic eastward currents in the western Gulf of Lion, north-western Mediterranean Sea, during stratified conditions. *Journal of Marine Systems*, 74(1-2), 406-428.

Petrenko, A., Leredde, Y., & Marsaleix, P. (2005). Circulation in a stratified and wind-forced Gulf of Lions, NW Mediterranean Sea: in situ and modeling data. *Continental Shelf Research*, 25(1), 7-27.

Petrenko, A. A. (2003). Variability of circulation features in the Gulf of Lion NW Mediterranean Sea. Importance of inertial currents. *Oceanologica Acta*, *26*(4), 323-338.

Pinazo, C., Marsaleix, P., Millet, B., Estournel, C., & Véhil, R. (1996). Spatial and temporal variability of phytoplankton biomass in upwelling areas of the northwestern Mediterranean: a coupled physical and biogeochemical modelling approach. *Journal of Marine Systems*, 7(2-4), 161-191.

Platt, T., Harrison, W. G., Lewis, M. R., Li, W. K., Sathyendranath, S., Smith, R. E., & Vezina, A. F. (1989). Biological production of the oceans: the case for a consensus. *Marine Ecology Progress Series*, 77-88.

Poloczanska, E. S., Brown, C. J., Sydeman, W. J., Kiessling, W., Schoeman, D. S., Moore, P. J., Brander, K., Bruno, J. F., Buckley, L. B., Burrows, M. T., Duarte, C. M., Halpern, B. S., Holding, J., Kappel, C. V., O'Connor, M. I., Pandolfi, J. M., Parmesan, C., Schwing, F., Thompson, S., & Richardson, A. J. (2013). Global imprint of climate change on marine life. *Nature Climate Change*, *3*(10), 919-925.

Polovina, J. J., Howell, E. A., & Abecassis, M. (2008). Ocean's least productive waters are expanding. *Geophysical Research Letters*, *35*(3).

Pondaven, P., Ruiz-Pino, D., Druon, J. N., Fravalo, C., & Tréguer, P. (1999). Factors controlling silicon and nitrogen biogeochemical cycles in high nutrient, low chlorophyll systems (the Southern Ocean and the North Pacific): Comparison with a mesotrophic system (the North Atlantic). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 46(11), 1923-1968.

Pierce, R. W., & Turner, J. T. (1992). Ecology of planktonic ciliates in marine food webs. *Reviews in Aquatic Science*, *6*(2), 139-181.

Pinazo, C., Barré, L., Diaz, F., Doglioli, A., Faure, V., Fraysse, M., Lajaunie-Salla, K., Mazoyer, C., Pairaud, I., Ross, O., Thouvenin, B., Verney, B., Wagener, T., & Yohia, C. (2022). Modélisation 3D des interactions atmosphère-océan-biogéochimie marine en zone côtière (application à la baie de Marseille): Influence des apports anthropiques de la métropole sur l'écosystème marin.

Pradal, M. A. (2006). *Modélisation hydrodynamique de la baie de Marseille : application au projet d'immersion de récifs artificiels en baie du Prado : Récifs Prado* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille 2).

Putt, M. (1990). Metabolism of photosynthate in the chloroplast-retaining ciliate Laboea strobila. *Marine Ecology Progress Series*, *60*(3), 271-282.

Ramond, P., Siano, R., Sourisseau, M., & Logares, R. (2023). Assembly processes and functional diversity of marine protists and their rare biosphere. *Environmental Microbiome*, *18*(1), 1-14.

Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C., & Watson, A. (2005). *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. The Royal Society.

Reale, M., Cossarini, G., Lazzari, P., Lovato, T., Bolzon, G., Masina, S., Solidoro, C., & Salon, S. (2022). Acidification, deoxygenation, and nutrient and biomass declines in a warming Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, *19*(17), 4035-4065.

Reay, D. S., Davidson, E. A., Smith, K. A., Smith, P., Melillo, J. M., Dentener, F., & Crutzen, P. J. (2012). Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nature Climate Change*, *2*(6), 410-416.

Riemann, B., Havskum, H., Thingstad, F., & Bernard, C. (1995). The role of mixotrophy in pelagic environments. *Molecular Ecology of Aquatic Microbes*, 87-114.

Rodi, W. (1993). *Turbulence models and their application in hydraulics*. CRC Press.

Romero, R., & Emanuel, K. (2017). Climate change and hurricane-like extratropical cyclones: Projections for North Atlantic polar lows and medicanes based on CMIP5 models. *Journal of Climate*, *30*(1), 279-299.

Ross, O. N., Fraysse, M., Pinazo, C., & Pairaud, I. (2016). Impact of an intrusion by the Northern Current on the biogeochemistry in the eastern Gulf of Lion, NW Mediterranean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 170,* 1-9.

Rubio, A., Taillandier, V., & Garreau, P. (2009). Reconstruction of the Mediterranean northern current variability and associated cross-shelf transport in the Gulf of Lions from satellite-tracked drifters and model outputs. *Journal of Marine Systems*, *78*, S63-S78.

Sallée, J. B. (2018). Southern Ocean warming. Oceanography, 31(2), 52-62.

Sarmiento, J. L., & Toggweiler, J. R. (1984). A new model for the role of the oceans in determining atmospheric P CO2. *Nature*, *308*(5960), 621-624.

Sempere, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., & Cauwet, G. (2000). Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles*, *14*(2), 669-681.

Schaeffer, A., Garreau, P., Molcard, A., Fraunié, P., & Seity, Y. (2011). Influence of high-resolution wind forcing on hydrodynamic modeling of the Gulf of Lions. *Ocean Dynamics*, *61*, 1823-1844.

Schmidtko, S., Stramma, L., & Visbeck, M. (2017). Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. *Nature*, *542*(7641), 335-339.

Schneider, A., Tanhua, T., Körtzinger, A., & Wallace, D. W. (2010). High anthropogenic carbon content in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *115*(C12).

Schneider, A., Wallace, D. W., & Körtzinger, A. (2007). Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters*, *34*(15).

Sherr, B. F., Sherr, E. B., Caron, D. A., Vaulot, D., & Worden, A. Z. (2007). Oceanic protists. *Oceanography*, *20*(2), 130-134.

Siegenthaler, U., & Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, *365*(6442), 119-125.

Serpetti, N., Baudron, A. R., Burrows, M. T., Payne, B. L., Helaouet, P., Fernandes, P. G., & Heymans, J. J. (2017). Impact of ocean warming on sustainable fisheries management informs the Ecosystem Approach to Fisheries. *Scientific Reports*, 7(1), 13438.

Smagorinsky, J. (1963). General circulation experiments with the primitive equations: I. The basic experiment. *Monthly Weather Review*, *91*(3), 99-164.

Small, C., & Nicholls, R. J. (2003). A global analysis of human settlement in coastal zones. *Journal of Coastal Research*, 584-599.

Smith, S. V. (1978). Coral-reef area and the contributions of reefs to processes and resources of the world's oceans. *Nature*, *273*(5659), 225-226.

Smith, C. L., & Tett, P. (2000). A depth-resolving numerical model of physically forced microbiology at the European shelf edge. *Journal of Marine Systems*, *26*(1), 1-36.

Steinacher, M., Joos, F., Frölicher, T. L., Bopp, L., Cadule, P., Cocco, V., Doney, S. C., Gehlen, M., Lindsay, K., Moore, K., Schneider, B., & Segschneider, J. (2010). Projected 21st century decrease in marine productivity: a multi-model analysis. *Biogeosciences*, 7(3), 979-1005.

Styf, H. K., Nilsson Sköld, H., & Eriksson, S. P. (2013). Embryonic response to long-term exposure of the marine crustacean Nephrops norvegicus to ocean acidification and elevated temperature. *Ecology and Evolution*, *3*(15), 5055-5065.

Stoecker, D. K., Hansen, P. J., Caron, D. A., & Mitra, A. (2017). Mixotrophy in the marine plankton. *Annual Review of Marine Science*, *9*, 311-335.

Stoecker, D. K. (1998). Conceptual models of mixotrophy in planktonic protists and some ecological and evolutionary implications. *European Journal of Protistology*, *34*(3), 281-290.
Sutton, A. J., Wanninkhof, R., Sabine, C. L., Feely, R. A., Cronin, M. F., & Weller, R. A. (2017). Variability and trends in surface seawater *p*CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> flux in the Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, *44*(1), 5627-5636.

Sun, Y., Zhong, Z., Li, T., Yi, L., Hu, Y., Wan, H., Haishan, C., Qianfeng, L., Chen, M., & Li, Q. (2017). Impact of ocean warming on tropical cyclone size and its destructiveness. *Scientific Reports*, *7*(1), 8154.

Swapna, P., Ravichandran, M., Nidheesh, G., Jyoti, J., Sandeep, N., Deepa, J. S., & Unnikrishnan, A. S. (2020). Sea-level rise. *Assessment of Climate Change over the Indian Region: A Report of the Ministry of Earth Sciences (MoES), Government of India*, 175-189.

Taupier-Letage, I. (2020). Le circuit 3d des masses d'eau en méditerranée. CNRS Website.

Thibaut, T., Bottin, L., Aurelle, D., Boudouresque, C. F., Blanfuné, A., Verlaque, M., Pairaud, I., & Millet, B. (2016). Connectivity of populations of the seaweed Cystoseira amentacea within the Bay of Marseille (Mediterranean Sea): genetic structure and hydrodynamic connections. *Cryptogamie, Algologie, 37*(4), 233-255.

Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M. A., Dennielou, B., Minto'o, C. M. A., Lahmi, M., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G., & Mulder, T. (2012). A 130,000-year record of Levantine Intermediate Water flow variability in the Corsica Trough, western Mediterranean Sea. *Quaternary Science Reviews*, *33*, 55-73.

Turley, C., & Gattuso, J. P. (2012). Future biological and ecosystem impacts of ocean acidification and their socioeconomic-policy implications. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4(3), 278-286.

Unrein, F., Massana, R., Alonso-Sáez, L., & Gasol, J. M. (2007). Significant year-round effect of small mixotrophic flagellates on bacterioplankton in an oligotrophic coastal system. *Limnology and Oceanography*, *52*(1), 456-469.

Urbini, L., Ingrosso, G., Djakovac, T., Piacentino, S., & Giani, M. (2020). Temporal and spatial variability of the CO2 system in a riverine influenced area of the Mediterranean Sea, the northern Adriatic. *Frontiers in Marine Science*, *7*, 679.

Vargas-Yáñez, M., García, M. J., Salat, J., García-Martínez, M. C., Pascual, J., & Moya, F. (2008). Warming trends and decadal variability in the Western Mediterranean shelf. *Global and Planetary Change*, *63*(2-3), 177-184.

Verity, P. G., & Paffenhofer, G. A. (1996). On assessment of prey ingestion by copepods. *Journal of Plankton Research*, *18*(10), 1767-1779.

Verney, R., Jany, C., Thouvenin, B., Pairaud, I., Vousdoukas, M. I., Pinazo, C., Ardhuin, F., & Cann, P. (2013, January). Sediment transport in the Bay of Marseille: Role of extrem events. In *Coastal Dynamics 2013-7th International Conference on Coastal dynamics, June 24-28 2013, Arcachon, France*.

Violaki, K., Bourrin, F., Aubert, D., Kouvarakis, G., Delsaut, N., & Mihalopoulos, N. (2018). Organic phosphorus in atmospheric deposition over the Mediterranean Sea: An important missing piece of the phosphorus cycle. *Progress in Oceanography*, *163*, 50-58.

Volk, T., & Hoffert, M. I. (1985). Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO2 changes. *The carbon cycle and atmospheric CO2: Natural variations Archean to present*, *32*, 99-110.

Ward, B. A., & Follows, M. J. (2016). Marine mixotrophy increases trophic transfer efficiency, mean organism size, and vertical carbon flux. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(11), 2958-2963.

Ward, B. A., Dutkiewicz, S., Jahn, O., & Follows, M. J. (2012). A size-structured food-web model for the global ocean. *Limnology and Oceanography*, *57*(6), 1877-1891.

Wimart-Rousseau, C. (2021). Dynamiques saisonnière et pluriannuelle du système des carbonates dans les eaux de surface en mer Méditerranée (Doctoral dissertation, Aix-Marseille).

Wimart-Rousseau, C., Lajaunie-Salla, K., Marrec, P., Wagener, T., Raimbault, P., Lagadec, V., Lafont, M., Garcia, N., Diaz, F., Pinazo, C., Yohia, C., Garcia, F., Xueref-Remy, I., Blanc, P-E., Armengaud, A., & Lefèvre, D. (2020). Temporal variability of the carbonate system and airsea CO2 exchanges in a Mediterranean human-impacted coastal site. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 236*, 106641.

Wood, H. L., Spicer, J. I., & Widdicombe, S. (2008). Ocean acidification may increase calcification rates, but at a cost. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 275(1644), 1767-1773.

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., & Dickson, A. G. (2007). Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry*, *106*(1-2), 287-300.

Xueref-Remy, I., Riandet, A., Bellon, C., Khaykin, S., Blanc, P. E., Gomez, F., Armengaud, A., Gille, G., Popovic, I., Pascal, N., Podvin, T., & Goloub, P. (2022, May). Continuous monitoring of atmospheric aerosols by LIDAR remote sensing technics in the south-east of France at the Observatoire de Haute Provence and Marseille Longchamp sites in the framework of ACTRIS-France and of the ANR COoL-AMmetropolis project. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (pp. EGU22-3126).

Yohia, C. (2017). Genèse du mistral par interaction barocline et advection du tourbillon potentiel-«Vers une nouvelle approche dynamique pour une meilleure définition du maître des vents». *Climatologie, 13,* 24-37.

Yool, A., Popova, E. E., Coward, A. C., Bernie, D., & Anderson, T. R. (2013). Climate change and ocean acidification impacts on lower trophic levels and the export of organic carbon to the deep ocean. *Biogeosciences*, *10*(9), 5831-5854.

Zubkov, M. V., & Tarran, G. A. (2008). High bacterivory by the smallest phytoplankton in the North Atlantic Ocean. *Nature*, *455*(7210), 224-226.

## Annexes

A. Annexe B du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO <sub>2</sub> fluxes"
B. Tests de l'ajout des apports atmosphériques secs
C. Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"
D. Annexes B, C, D et E du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"
E. Description de la configuration sans mixotrophes (configuration R)279
F. Ancienne paramétrisation des frontières continentales
G. Stratégie de simulation prévue avec MIX-CarbOx 3D
H. Annexe F du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"
I. Annexe G du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"
J. Supplementary material du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"
K. Composition de l'écosystème pour les configurations avec et sans mixotrophes en biomasse en carbone
L. Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO <sub>2</sub> fluxes"
M. Annexe C du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better

representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO <sub>2</sub> fluxes"
N. Comparaison des concentrations en nutriments et matière organique à SOLEMIO pour simulations OLDRIV et Carbonates
O. Analyse statistique des variables température, salinité, NO <sub>3</sub> -, NH <sub>4</sub> +, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Chl <sub>TOT</sub> , AT, DIC, pH et pCO <sub>2</sub> au fond
P. Flux de NCP pour les cinq années de simulation (2017 – 2022)
Q. Comparaison des profils verticaux modélisés le 15 mars 2017, à SOLEMIO, aux mesures
R. Cartes de surface modélisée le 29 août 2018, pendant l'épisode d'intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est
S. Liste des abréviations

## A. Annexe B du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes"

Cette annexe correspond à l'Annexe B du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle ( $Eco3M_MIX$ -CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and airsea CO<sub>2</sub> fluxes" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

The calculation method performed in the Eco3M\_MIX-CarbOx model to obtain pH<sub>T</sub> and  $pCO_2$  is detailed below. We used the method introduced by Lajaunie-Salla et al. (2021), which is based on CO2SYSv3 (Sharp et al., 2020), a software originally developed by Lewis and Wallas (1998) to perform the resolution of carbonate system, to perform this calculation. This appendix aims to complete Appendix A from Lajaunie-Salla et al. (2021) by providing some corrections.

## A.1 Equilibrium constants and conservative elements concentrations calculation

In the following formulations, S represents the practical salinity.

## **Conservative elements concentrations and ionic strength**

Table A.1 : Formulations of conservative elements concentrations and ionic strength.

Description	Formulation	Units
Concentration in total fluoride (Riley, 1965)	$TF = \frac{0.000067}{18.998} * \frac{S}{1.80655}$	mol kg <sup>-1</sup>
Concentration in total sulfate (Morris & Riley, 1966)	$TS = \frac{0.14}{96.062} * \frac{S}{1.80655}$	mol kg <sup>-1</sup>
Concentration in total Boron (Uppström, 1974)	$TB = \frac{0.000416 * S}{35}$	mol kg <sup>-1</sup>
Concentration in calcium ion (Riley & Tongudai, 1967)	$Ca^{2+} = \frac{0.02128}{40.087} * \frac{S}{1.80655}$	mol kg <sup>-1</sup>
Ionic strength (DOE, 1994)	$IonS = \frac{19.924 * S}{1000 - 1.005 * S}$	Ø

## **Equilibrium constants**

In the following formulations, T represents temperature value converted in Kelvin (i.e.,  $T(^{\circ}C) + 273.15$ ).

 $\frac{K_F \text{ (mol kg}^{-1): HF dissociation constant (Dickson & Riley, 1979)}}{ln(K_F) = \frac{1590.2}{T} - 12.641 + 1.525 * IonS^{0.5}}$   $K_F = exp(ln(K_F) * (1 - 0.001005 * S))$ (Eq. A.1)

K<sub>F</sub> is expressed on free pH scale.

Ks (mol kg<sup>-1</sup>): HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> dissociation constant (Dickson, 1990a)

$$ln(K_{S})_{temp} = -\frac{4276.1}{T} + 141.328 - 23.093 * ln(T) + \left(-\frac{13856}{T} + 324.57 - 47.986 * ln(T)\right) * IonS^{0.5}$$

$$ln(K_{S}) = ln(K_{S})_{temp} + \left(\frac{35474}{T} - 771.54 + 114,723 * ln(T)\right) * IonS - \frac{2698}{T} * IonS^{1.5} + \frac{1776}{T} * IonS^{2}$$

$$K_{S} = exp(ln(K_{S}) * (1 - 0.001005 * S))$$
(Eq. A.2)

Ks is expressed on free pH scale.

$$\frac{K_B \text{ (mol kg}^{-1}\text{): } B(OH)_3 \text{ dissociation constant (Dickson, 1990b)}}{ln(K_B)_{temp}} = \frac{-8996.9 - 2890.53 * S^{0.5} - 77.942 * S^{1.5} - 0.0996 * S^2}{T} + 148.0248 + 137.1942 * S^{0.5}}{ln(K_B)} = ln(K_B)_{temp} + 1.62142 * S + (-24.4344 - 25.085 * S^{0.5} - 0.2474 * S) * ln(T) + 0.053105 * S^{0.5} * T$$

$$K_B = exp(ln(K_B))$$
(Eq. A.3)

 $K_B$  is expressed on total pH scale.

$$\frac{K_{ca} (\text{mol kg}^{-1})^2 (\text{Calcite formation constant (Mucci, 1983)})}{\log(K_{ca})_{temp}} = -171.9065 - 0.077993 * T + \frac{2839.319}{T} + 71.595 * log(T)}{\log(K_{ca})} = \log(K_{ca})_{temp} + \left(-0.77712 + 0.0028426 * T + \frac{178.34}{T}\right) * S^{0.5} - 0.07711 * S + 0.0041249 * S^{1.5}$$
$$K_{ca} = 10^{(log(K_{ca}))}$$
(Eq. A.4)

$$\frac{K_e \text{ (mol kg-1): H_20 dissociation constant (Millero, 1995)}}{ln(K_e) = -\frac{13847.26}{T} + 148.9802 - 23.6521 * ln(T) + \left(-5.977 + \frac{118.67}{T} + 1.0495 * ln(T)\right) * S^{0.5} - 0.01615 * S$$

$$K_e = exp(ln(K_e))$$
(Eq. A.5)

258

Ke is expressed on SWS pH scale.

$$\frac{K_0 (\text{mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}): \text{CO}_2 \text{ solubility (Weiss, 1974)}}{\ln(K_0)_{temp}} = -60.2409 + 93.4517 * \frac{100}{T} + 23.3585 * \ln\left(\frac{T}{100}\right)$$
$$\ln(K_0) = \ln(K_0)_{temp} + S * \left(0.023517 - 0.023656 * \frac{T}{100} + 0.0047036 * \left(\frac{T}{100}\right)^2\right)$$
$$K_0 = exp(\ln(K_0))$$
(Eq. A.6)

$$\frac{K_1 \text{ (mol kg-1): } H_2CO_3 \text{ dissociation (Lueker et al., 2000)}}{pK_1 = \frac{3633.86}{T} - 61.2172 + 9.6777 * ln(T) - 0.011555 * S + 0.0001152 * S^2}{K_1 = 10^{(-pK_1)}}$$

K<sub>1</sub> is expressed on total pH scale.

K<sub>2</sub> (mol kg<sup>-1</sup>): HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dissociation (Lueker et al., 2000)

$$pK_2 = \frac{471.78}{T} + 25.929 - 3.16967 * ln(T) - 0.01781 * S + 0.0001122 * S^2$$
$$K_2 = 10^{(-pK_2)}$$

(Eq. A.8)

(Eq. A.7)

K<sub>2</sub> is expressed on total pH scale.

#### pH scale conversion

pH calculation is performed on total scale. Accordingly, the previous constants are converted if necessary (i.e., expressed on total pH scale) using the following conversion factors. Except K<sub>S</sub> and K<sub>F</sub> which must be expressed on free pH scale, the other equilibrium constants must be converted to total pH scale.

Table A.2. Formulation of pH scale conversion factors.

Description	Conversion factor
From SWS pH scale to total pH scale	$\frac{1 + \frac{TS}{K_S}}{1 + \frac{TS}{K_S} + \frac{TF}{K_F}}$
From free pH scale to total pH scale	$1 + \frac{\text{TS}}{\text{K}_{\text{S}}}$

## **Pressure correction**

All the constants are corrected by the effect of hydrostatic pressure using the following formulations (Millero, 1995). We define  $T_K$  and  $T_C$  which represents respectively the temperature in Kelvin and in Celsius degree. R represents the gas constant in ml bar<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (R = 83.1451 ml bar<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) and P the pressure in bar.

Corrected K<sub>F</sub> (mol kg<sup>-1</sup>):

$$K_{F}CorrFac = \frac{(9.78+0.009+T_{C}+0.009429+T_{C}^{2}+0.5+(\frac{-5.01+0.054+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$

$$K_{F} = K_{F} * exp(K_{F}CorrFac)$$
(Eq. A.9)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{S}CorrFac = \frac{(18.03-0.0466+T_{C}-0.000316+T_{C}^{2}+0.5+(\frac{-5.53+0.09+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.9)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{S}CorrFac = \frac{(18.03-0.0466+T_{C}-0.000216+T_{C}^{2}+0.5+(\frac{-5.53+0.09+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.10)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{B}CorrFac = \frac{(29.48-0.1622+T_{C}+0.002608+T_{C}^{2}+0.5+(\frac{-5.53+0.09+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.11)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{C}aCorrFac = \frac{(48.76-0.5304+T_{C}+0.5*(\frac{-11.76+0.3692+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.12)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{e}CorrFac = \frac{(20.02-0.1119+T_{C}+0.001409+T_{C}^{2}+0.5+(\frac{-5.13+0.079+1}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.13)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{1}CorrFac = \frac{(25.5-0.1271+T_{C}+0.5+(\frac{-1.36+0.0377+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}$$
(Eq. A.14)  
Corrected Ks (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{1} = K_{1} * exp(K_{1}CorrFac)$$
(Eq. A.14)  
Corrected K2 (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{2}CorrFac = \frac{(15.82+0.0219+T_{C}+0.5+(\frac{1.13+0.4375+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}}$$
(Eq. A.14)  
Corrected K2 (mol kg<sup>-1</sup>):  

$$K_{2}CorrFac = \frac{(15.82+0.0219+T_{C}+0.5+(\frac{1.13+0.4375+T_{C}}{1000})+P)+P}{R^{+}T_{K}}}$$

## **Fugacity factor**

To perform the calculation of the fugacity factor (FugFac), we supposed that the pressure value is close or equal to an atmosphere (Weiss, 1974).

(Eq. A.15)

260

T represents the temperature in Kelvin. We define  $P_{atm}$ , as the atmospheric pressure in bar:  $P_{atm} = 1.01325$  bar.

$$ln(FugFac) = \frac{\left((-1636.75 + 12.0408 * T - 0.0327957 * T^2 + 3.16528 * 0.00001 * T^3) + 2 * (57.7 - 0.118 * T)\right) * P_{atm}}{R * T}$$

FugFac = exp(ln(FugFac))

## A.2 $pH_T$ and $pCO_2$ calculation

#### pH<sub>T</sub> calculation

As specified in Sect. 2, we obtain the new  $pH_T$  value using the buffering value (B). B is defined as the pH variation induced by an addition of acid or base to a considered solution (Van Slycke, 1922). In seawater, the expression of buffering value is based on TA (Middelburg, 2019), the pH<sub>T</sub> variation is then, calculated as follows:

$$B = \frac{\partial TA}{\partial pH_T} \Leftrightarrow \Delta pH_T = \frac{\partial TA}{\sum_{i=1}^n B_i}$$

(Eq. A.17)

where i represents a chemical species contributing to TA.

Accordingly, we calculate the pH<sub>T</sub> difference between two model time steps ( $\Delta$ pH<sub>T</sub>) using an iterative method. We set the pH<sub>T</sub> initial value to 8.0. We chose this value by considering the Mediterranean and Rhône River pH<sub>T</sub> which are respectively close and equal to 8.0. Finally, considering that the measurements precision is rather close to 0.0004 (Clayton & Byrne, 1993), we set the tolerance threshold to 0.0001. pH<sub>T</sub> calculation is detailed below:

```
! pH initial value = 8.0
 pHTol = Tolerance threshold --> 0.0001
 deltapH = pH difference between two model iterations
! pH is calculated on total scale
if (nbIter < 1) pH = 8.0
pHTol = 0.0001
deltapH = pHTol + 1
do while (abs(deltapH) > pHTol)
H = 10^{-}(-pH)
Denom = H<sup>2</sup> + K1 * H + K1 * K2
 CAlk = DIC * K1 * ((H + 2 * K2)/Denom) !Carbonate Alkalinity
 BAlk = (TB * KB)/(KB + H) ! Borate Alkalinity
 OH = Ke/H
 FreeToTot = 1 + (TS/KS)
 HFree = H/FreeToTot
 HS04 = TS/(1+(KS/HFree))
HF = TF/(1+(KF/H))
 Residual = TA - CAlk - BAlk - OH + HFree + HSO4 + HF
 Slope = DIC * H * K1 * (H<sup>2</sup> + K1 * K2 + 4 * H * K2)
 Slope = Slope/(Denom<sup>2</sup>) + OH + H + (BAlk * H)/(KB + H)
 Slope = log(10) * Slope
 deltapH = Residual/Slope
 do while (abs(deltapH) > 1)
 deltapH = deltapH/2
 enddo
pH = pH + deltapH
enddo
```

(Eq. A.16)

#### Figure A.1: pH<sub>T</sub> calculation

#### pCO2 and carbonate system species concentrations

 $pCO_2$  is deducted using DIC, pH (via H+ concentration) and equilibrium constants. We also calculate the concentrations of CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and CaCO<sub>3</sub> saturation ( $\Omega$ ).

Table A.3. Formulation of  $pCO_2$  and carbon system species concentrations. Note: To apply these formulations, DIC has to be expressed in mol  $kg^{-1}$ .

Description	Formulation	Units
pCO <sub>2</sub>	$pCO_2 = \frac{DIC * [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 * [H^+] + K_1 * K_2} * \frac{10^6}{K_0 * FugFac}$	µatm
CO <sub>2</sub> concentration	$[CO_2^*] = \frac{(DIC * 10^6)}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{(K_1 * K_2)}{[H^+]^2}\right)}$	µmol kg-1
HCO3 <sup>-</sup> concentration	$[HCO_3^-] = \frac{K_1 * [CO^2]}{[H^+]}$	µmol kg-1
$CO_3^{2-}$ concentration	$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 * [HCO_3^{-}]}{[H^+]}$	µmol kg-1
CaCO <sub>3</sub> saturation state	$\Omega = \frac{[Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}] * 10^{-6}}{K_{ca}}$	Ø

## B. Tests de l'ajout des apports atmosphériques secs

Des études ont déjà démontré que les apports atmosphériques pouvaient avoir un effet bénéfique sur la production primaire [Guerzoni et al., 1999 ; Violaki et al., 2018 ; Guieux et al., 2020]. Ces apports peuvent être de deux types : secs ou humides. En baie de Marseille l'étude de Fraysse, (2014) a permis de démontrer que la baie était plus impactée par les apports secs qui sont présents en continus, que par les apports humides qui sont plus épisodiques. Nous avons donc cherché à déterminer l'importance des apports secs en baie de Marseille afin de savoir si leur considération dans le modèle était indispensable. Pour ce faire, deux simulations sont comparées (Tab B.1). Dans la première simulation, les apports atmosphériques ne sont pas considérés. Dans la deuxième simulation, des apports atmosphériques secs de nutriments et matière organique sont considérés. Pour représenter ces apports, nous utilisons les mesures MOOSE effectuées au Frioul pour l'année 2011, disponibles pour les nutriments et la matière organique. Compte tenu des résultats obtenus par Fraysse (2014) et du manque de donnée concernant les apports humides, seuls l'ajout des apports secs est testé.

Simulations	Apports atmosphériques	Période
2017-CarbOx	Pas d'apports atmosphériques	2017
2017-CarbOx_ATMOS	Apports atmosphériques secs : NO3 <sup>-</sup> , NH4 <sup>+</sup> , PO4 <sup>3-</sup> , MO	2017

Table B.1 : Récapitulatif des caractéristiques des simulations comparées.

Afin de déterminer l'impact de cet ajout, nous comparons les concentrations de surface en nutriments et en chlorophylle obtenues pour les deux simulations à SOLEMIO (résultats bruts en surface) et plus généralement dans le domaine (cartes de surface réalisées le 15 juin 2017) (Fig. B.1 et 2 respectivement).



Figure B.1 : Série temporelle de l'année 2017, à SOLEMIO, en surface, des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$  et (d) chlorophylle totale, d'avril à janvier. Les mois de janvier, février et mars ont été retirés car ils correspondaient au spin-up du modèle.

Pour les quatre variables étudiées, les résultats obtenus pour les deux simulations sont très similaires. Il semble donc que l'ajout d'apports atmosphériques secs a très peu d'effet sur les résultats obtenus à SOLEMIO, en surface (Fig. B.1).

La comparaison des cartes de surface pour le 15 juin 2017 donne le même résultat. Les cartes de surface obtenues pour les quatre variables étudiées, pour les deux simulations semblent identiques, confirmant le peu d'impact déjà observé à SOLEMIO (Fig. B.2).

Finalement, le peu d'effet observé après l'ajout des apports atmosphériques secs ne justifie pas de les considérer dans la simulation finale. Ce résultat n'est cependant pas surprenant car, en baie de Marseille, les processus hydrodynamiques pouvant modifier la concentration en nutriment de la colonne d'eau sont nombreux. L'effet des apports atmosphériques peut donc être masqué par l'effet de ces processus, plus marqué.



Figure B.2 : Cartes de la concentration de surface en (a, e) chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (b, f) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c, g) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et (d, h) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pour la simulation (a-d) 2017-CarbOx et (e-h) 2017-CarbOx\_ATMOS pour le 15 juin 2017. La station SOLEMIO est indiquée par le point noir.

## C. Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"

Cette annexe correspond à l'Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

## C.1 State variables description and initial conditions values

Compartments	State variables	Description	Initial condition	Units
			0.700	
Zooplankton	COP <sub>x</sub>	Copepod biomass in X	0.106	mmol X m <sup>-3</sup>
		X E [C, N, F]	0.007	
		Non constitutive mixotrophs biomass	0.400	
	NCM <sub>x</sub>	in X	0.060	mmol X m <sup>-3</sup>
		X ε [C, N, P]	0.004	
Miyotrophs	$\mathbf{NCM}_{\mathrm{Chl}}$	Non constitutive mixotrophs chlorophyll concentration	0.003	mg Chl m <sup>-3</sup>
Mixoti opiis			0.200	
	CM <sub>X</sub>	Constitutive mixotrophs biomass in $X$	0.030	mmol X m <sup>-3</sup>
		X e [0, 11, 1]	0.002	
	$CM_{Chl}$	Constitutive mixotrophs chlorophyll concentration	0.080	mg Chl m <sup>-3</sup>
		Nano+micro-phytoplankton biomass in X	0.088	
	NMPHYTOx		0.013	mmol X m <sup>-3</sup>
		X ∈ [C, N, P]	0.001	
Phytoplankton	NMPHYTO <sub>Chl</sub>	Nano+micro-phytoplankton chlorophyll concentration	0.020	mg Chl m <sup>-3</sup>
Thytoplankton		Disanhutanlanlutan hiamasa in V	0.352	
	PICOx	$X \in [C, N, P]$	0.060	mmol X m <sup>-3</sup>
			0.004	
	PICO <sub>Chl</sub>	Picophytoplankton chlorophyll concentration	0.080	mg Chl m <sup>-3</sup>
Ustanstrophis		Hatayatyankia kastayia kiawasa in V	0.108	
bacteria	BAC <sub>X</sub>	Heterotrophic bacteria biomass in $X \in [C, N, P]$	0.025	mmol X m <sup>-3</sup>
			0.002	
Discolud Organia		Concentration of dissolved organic	1.600	
Matter (DOM)	DOX	matter in X	0.100	mmol X m <sup>-3</sup>
		X ε [C, N, P]	0.002	
	РОХ		5.700	mmol X m <sup>-3</sup>

Table C.1 : Summary of state variables description and initial condition values.

Particulate		Concentration of particulate organic	0.700	
Organic Matter (POM)		matter in X X ε [C, N, P]	0.050	
	NO <sub>3</sub>	Nitrate concentration	0.700	mmol N m <sup>-3</sup>
	NH4	Ammonium concentration	0.060	mmol N m <sup>-3</sup>
	PO <sub>4</sub>	Phosphate concentration	0.030	mmol P m <sup>-3</sup>
Dissolved	02	Oxygen concentration	247.416	mmol 0 m <sup>-3</sup>
Inorganic Matter	ТА	Total Alkalinity	2660.496	µmol kg-1
(DIM)	DIC	Dissolved Inorganic Carbon	2358.430	µmol kg-1
	$pCO_2$	Seawater CO <sub>2</sub> partial pressure	371.283	µatm
	рНт	pH on total scale	8.110	ø
	CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate concentration	3.109	mmol m <sup>-3</sup>

## D. Annexes B, C, D et E du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"

Cette annexe correspond aux annexes B, C, D et E du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

## **D.1 Balance equations**

Table D.1 : Balance equations

Compartments	Variables	Balance equations
Zooplankton	COP <sub>X</sub> X є [C, N, P]	$\begin{aligned} \frac{\partial \text{COP}_{\text{C}}}{\partial t} &= \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{NCM}_{\text{C}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{NMPHYTO}_{\text{C}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{CM}_{\text{C}}} - \text{Resp}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} \\ &- \text{Excr}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{\text{C}}}^{\text{POC}} \\ \frac{\partial \text{COP}_{\text{N}}}{\partial t} &= \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{NCM}_{\text{N}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{NMPHYTO}_{\text{N}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{CM}_{\text{N}}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{NH}_{4}} - \text{E}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{PON}} \\ &- \text{Predation}_{\text{COP}_{\text{N}}}^{\text{PON}} \\ \frac{\partial \text{COP}_{\text{P}}}{\partial t} &= \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{NCM}_{\text{P}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{NMPHYTO}_{\text{P}}} + \text{Gra}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{CM}_{\text{P}}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{\text{P}}} - \text{E}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{POP}} \\ &- \text{Predation}_{\text{COP}_{\text{P}}}^{\text{POP}} \end{aligned}$
Mixotrophs	NCMx X € [C, N, P, Chl]	$\begin{aligned} \frac{\partial \text{NCM}_{\text{C}}}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{PHY}_{\text{C}_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{CM}_{\text{C}}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{BAC}_{\text{C}}} + \text{Photo}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} \\ &- \text{Resp}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exu}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{C}}}^{\text{COP}_{\text{C}}} \\ \frac{\partial \text{NCM}_{\text{N}}}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{PHY}_{\text{N}_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{CM}_{\text{N}}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{BAC}_{\text{N}}} - \text{Exu}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{DON}} \\ &- \text{Excr}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{NH}_{4}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{N}}}^{\text{COP}_{\text{N}}} \\ \frac{\partial \text{NCM}_{\text{P}}}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{PHY}_{\text{P}_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{COP}_{\text{N}}} + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{BAC}_{\text{P}}} - \text{Exu}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} \\ &- \text{Excr}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} - \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{P}}}^{\text{COP}_{\text{P}}} \\ \\ \frac{\partial \text{NCM}_{\text{CHL}}}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{Chl}}}^{\text{PHY}_{\text{Chl}_{i}}} \right) + \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{Chl}}}^{\text{CM}_{\text{Chl}}} - \text{Degrad}_{\text{NCM}_{\text{Chl}}} \\ &- \text{Gra}_{\text{NCM}_{\text{Chl}}}^{\text{COP}_{\text{C}}} \\ \end{array} \right) \\ \end{array} $
	CM <sub>X</sub> X € [C, N, P, Chl]	$\frac{\partial CM_{C}}{\partial t} = Gra_{CM_{C}}^{PICO_{C}} + Gra_{CM_{C}}^{BAC_{C}} + Photo_{CM_{C}}^{DIC} - Resp_{CM_{C}}^{DIC} - Exu_{CM_{C}}^{DOC} - Gra_{CM_{C}}^{NCM_{C}} - Gra_{CM_{C}}^{COP_{C}}$ $\frac{\partial CM_{N}}{\partial t} = Gra_{CM_{N}}^{PICO_{N}} + Gra_{CM_{N}}^{BAC_{N}} + Upt_{CM_{N}}^{NO_{3}} + Upt_{CM_{N}}^{NH_{4}} + Upt_{CM_{N}}^{DON} - Exu_{CM_{N}}^{DON} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}} - Gra_{CM_{N}}^{COP_{N}}$

$$\frac{\partial CM_{P}}{\partial t} = Gra_{NMP}^{PCO_{P}} + Gra_{CMP}^{BACP} + Upt_{CMP}^{PO_{P}} + Upt_{CMP}^{DO_{P}} - Exu_{DMP}^{DO_{P}} \\ -Gra_{CMP}^{NCM_{P}} - Gra_{CMP}^{COP} - Gra_{CMP}^{COP} \\ \frac{\partial CM_{CHL}}{\partial t} = Syn_{CM_{CHL}} - Gra_{CMP_{CM}}^{SCM_{CHL}} - Gra_{CMP_{CM}}^{COP} \\ -Gra_{CMP_{CM}}^{SCM_{CHL}} - Gra_{CMP_{CM}}^{SCM_{CHL}} - Gra_{CMP_{CM}}^{SCM_{CHL}} \\ \frac{\partial NMPHYTO_{C}}{\partial t} = Photo_{MMPHYTO_{C}}^{NO_{P}} - Resp_{MMPHYTO_{C}}^{SCM_{CHL}} - Exu_{NMPHYTO_{R}}^{DO_{R}} \\ -Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} \\ \frac{\partial NMPHYTO_{R}}{\partial t} = Upt_{NMPHYTO_{R}}^{NO_{P}} - Fxu_{MMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} \\ -Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{PHYTO_{R}}} \\ \frac{\partial NMPHYTO_{R}}{\partial t} = Upt_{NMPHYTO_{R}}^{NO_{R}} - Fxu_{MMPHYTO_{R}}^{SCM_{R}} - Gra_{NMPHYTO_{R}}^{SCM_{R}} - Gra_{NM$$

$$MID \qquad \begin{aligned} \frac{\partial DON}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( Exu_{DON}^{MIY_{N_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( Exu_{DON}^{MIX_{N_{i}}} \right) + Mort_{DON}^{BAC_{N}} - Upt_{DON}^{CM_{N}} \\ &- Upt_{DON}^{PICO_{N}} - Upt_{DON}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial DOP}{\partial t} &= \sum_{i=1}^{2} \left( Exu_{DOP}^{PiCO_{N}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( Exu_{DOP}^{MIY_{N}} \right) + Mort_{DOP}^{BAC_{P}} - Upt_{DOP}^{CM_{P}} \\ - Upt_{DOP}^{PICO_{P}} - Upt_{DOP}^{BAC_{P}} - Upt_{DOP}^{CM_{P}} \\ POM \qquad \sum_{X \in [C, N, P]} \frac{\partial POC}{\partial t} &= E_{POC}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{POD}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{CM_{N_{i}}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{CM_{N_{i}}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{CM_{N_{i}}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{CM_{N_{i}}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{CM_{N_{i}}} \\ \frac{\partial POP}{\partial t} &= E_{PON}^{COP_{N}} + Excr_{NH_{4}}^{NIH_{4}} + Remin_{NH_{4}}^{BAC_{N}} - \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{NH_{4}}^{Phy_{N_{i}}} \right) \\ - Upt_{NH_{4}}^{CM_{4}} - Upt_{NH_{4}}^{BAC_{N}} - Nitrif_{NH_{4}}^{Phy_{N_{i}}} \\ \frac{\partial PO_{4}}{\partial t} &= Excr_{POA_{4}}^{COP_{1}} + Excr_{POA_{4}}^{NIH_{4}} + Remin_{POA_{4}}^{BAC_{P}} - \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{POA_{4}}^{Phy_{N_{i}}} \right) \\ - Upt_{POA_{4}}^{CM_{2}} - Upt_{POA_{4}}^{PM_{2}} - Upt_{POA_{4}}^{PM_{2}} - \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{POA_{4}}^{PM_{N}} \right) \\ \frac{\partial PO_{4}}{\partial t} &= Prec_{DC}^{CaCO_{3}} - Diss_{DC}^{CaCO_{3}} \\ - Upt_{POA_{4}}^{CM_{2}} - Upt_{POA_{4}}^{CACO_{3}} - Diss_{DC}^{CACO_{3}} \\ - Upt_{POA_{4}}^{PM_{2}} - Diss_{DC}^{CACO_{3}} \\ - Upt_{POA_{4}}^{PM_{2}} - Diss_{DC}^$$

## D.2 Process descriptions, formulations, and units

Table D.2 : Biogeochemical processes simulated by Eco3M\_MIX-CarbOx for zooplankton

Notation	Description	Formulation	Units	
Zooplankton				
$Gra_{COP_C}^{PREY_C}$	Cononada grazing	$Gra_{COP_{C}}^{PREY_{C}}$		
*PREY & [NCM, CM, NMPHYTO]	on PREY <sub>C</sub>	$= G_{MAX} * \frac{(\Phi * PREY_C)}{K_{COP} * \sum_{i=1}^{3} (\Phi * PREY_{C_i}) + \sum_{i=1}^{3} (\Phi * PREY_{C_i}^2)}$ * COP <sub>C</sub>	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
$Gra_{COP_X}^{PREY_X}$		DDEV		
*PREY € [NCM, CM,NMPHYTO]	on PREY <sub>x</sub>	$\operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X}} = \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C}} * \frac{\operatorname{PREY}_{X}}{\operatorname{PREY}_{C}}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
*X ε [N, P]				
Resp <sup>DIC</sup>	<b>Copepods</b> respiration	$\operatorname{Resp}_{\operatorname{COP}_{C}}^{\operatorname{DIC}} = \sum_{i=1}^{3} \left( \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{\operatorname{G}} \right) \right) \right)$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
Excr <sup>DOC</sup>	Copepods excretion of DOC	$\begin{aligned} \mathrm{Excr}_{\mathrm{COP}_{\mathrm{C}}}^{\mathrm{DOC}} &= \sum_{i=1}^{3} \left( \left( 1 - \mathrm{frac}_{\mathrm{resp}} \right) * \left( 1 - \mathrm{f}_{\mathrm{Q},\mathrm{PREY}_{\mathrm{C}i}}^{\mathrm{G}} \right) \\ & * \left( \mathrm{Gra}_{\mathrm{COP}_{\mathrm{C}}}^{\mathrm{PREY}_{\mathrm{C}i}} * \left( 1 - \mathrm{f}_{\mathrm{Q}}^{\mathrm{G}} \right) \right) \end{aligned}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
Excr <sup>Nut</sup> x * <b>Nut</b> x € [NH4⁺, PO4 <sup>3-</sup> ] *X € [N, P]	Copepods excretion of Nut <sub>x</sub>	$\operatorname{Excr}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{Nut}_{X}} = \sum_{i=1}^{3} \left( \left( 1 - f_{Q, \operatorname{PREY}_{Ci}}^{G} \right) * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{COP}_{X}}^{\operatorname{PREY}_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \right)$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
E <sup>POC</sup> COPC	Copepods egestion of POC	$\begin{split} E_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}} &= \sum_{i=1}^{3} \left( \left( 1 - \text{frac}_{\text{Resp}} \right) \right. \\ &\left. * \left( f_{\text{Q},\text{PREY}_{Ci}}^{\text{G}} * \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{PREY}_{Ci}} * \left( 1 - f_{\text{Q}}^{\text{G}} \right) \right) \right) \end{split}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
E <sup>POX</sup> čop <sub>x</sub> * <b>X ε [N, P]</b>	Copepods egestion of POX	$E_{COP_{X}}^{POX} = \sum_{i=1}^{3} \left( f_{Q,PREY_{Xi}}^{G} * \left( Gra_{COP_{X}}^{PREY_{Xi}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right) \right)$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	
Predation <sup>POX</sup> * <b>X                                    </b>	Higher trophic levels predation on copepods	$Predation_{COP_X}^{POX} = k_{mort} * COP_X^2$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	

Notation	Description	Formulation	Units
	MI	XOTROPHS (Non-constitutive mixotrophs)	
Gra <sup>PREY</sup> C *PREY & [CM, NMPHYTO, PICO, BAC]	NCM grazing on $\mathbf{PREY}_{\mathbb{C}}$	$Gra_{NCM_{C}}^{PREY_{C}} = G_{MAX} * \frac{(\Phi * PREY_{C}^{2})}{K_{NCM} * \sum_{i=1}^{4} (\Phi * PREY_{C_{i}}) + \sum_{i=1}^{4} (\Phi * PREY_{C_{i}}^{2})} $ * NCM <sub>C</sub>	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Gra <sup>PREY</sup> <sub>Chl</sub> *PREY € [CM, NMPHYTO, PICO]	NCM grazing on PREY <sub>Chl</sub>	$Gra_{NCM_{Ch1}}^{PREY_{Ch1}} = Gra_{NCM_{C}}^{PREY_{C}} * \frac{PREY_{Ch1}}{PREY_{C}}$	mg Chl m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Gra <sup>PREY</sup> X *PREY & [CM, NMPHYTO, PICO, BAC] *X & [N, P]	NCM grazing on PREYx	$Gra_{NCM_X}^{PREY_X} = Gra_{NCM_C}^{PREY_C} * \frac{PREY_X}{PREY_C}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Photo <sub>NCM<sub>C</sub></sub>	NCM photosynthesis	$Photo_{DIC}^{NCM_{C}} = \sum_{i=1}^{3} (\Phi_{i} * P_{Ref, PREY_{i}}^{C} * f_{PREY_{i}}^{T} * f_{Q}^{G} * \lim I_{PREY_{i}} * NCM_{C})$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Resp <sup>DIC</sup> <sub>NCMC</sub>	NCM respiration	$\operatorname{Resp}_{\operatorname{NCM}_{C}}^{\operatorname{DIC}} = \sum_{i=1}^{7} \left( \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} * \left( \operatorname{Gra}_{\operatorname{NCM}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{G} \right) \right) \right)$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$Exu_{NCM_{C}}^{DOC}$	NCM exudation of DOC	$\operatorname{Exu}_{\operatorname{NCM}_{C}}^{\operatorname{DOC}} = \sum_{i=1}^{4} \left( \left( 1 - \operatorname{frac}_{\operatorname{Resp}} \right) * \operatorname{Gra}_{\operatorname{NCM}_{C}}^{\operatorname{PREY}_{C_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{G} \right) \right)$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sup>dox</sup> *X ( [N, P]	NCM exudation of DOX	$Exu_{NCM_{X}}^{DOX} = \sum_{i=1}^{4} \left( frac_{MOD} * Gra_{NCM_{X}}^{PREY_{X_{i}}} * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \right)$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Excr <sup>Nut</sup> X *Nutx € [NH4 <sup>+</sup> , PO4 <sup>3-</sup> ] *X € [N, P]	NCM excretion of Nutx	$Excr_{NCM_{X}}^{Nut_{X}} = \sum_{i=1}^{4} \left( (1 - frac_{MOD}) * Gra_{NCM_{X}}^{PREY_{X_{i}}} * (1 - f_{Q}^{U}) \right)$	mmol X m <sup>-3</sup> s- <sup>1</sup>
Degrad <sub>NCMChl</sub>	NCM chlorophyll degradation	$Degrad_{NCM_{Chl}} = \left( \left( Gra_{NCM_{Chl}}^{PREY_{Chl}} * dt \right) + NCM_{Chl} \right) * k_{MORT,Chl}$	mg Chl m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>

Table D.3: Biogeochemical processes simulated by Eco3M\_MIX-CarbOx for non-constitutive mixotrophs

Notation	Description	Formulation	Units
	Ι	MIXOTROPHS (Constitutive mixotrophs)	
Gra <sup>PREY</sup> c * <b>PREY</b> € [ <b>PICO,</b> BAC]	CM grazing of PREYc	$Gra_{CM_{C}}^{CM_{C}} = \left( \left( G_{MAX} * \frac{(\Phi * PREY_{C}^{2})}{K_{CM} * \sum_{i=1}^{2} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}}) + \sum_{i=1}^{2} (\Phi_{i} * PREY_{C_{i}}^{2})} \right) \\ * \left( 1 - \exp\left(\frac{-\alpha_{Chl} * Q_{C}^{Chl} * E_{PAR}}{P_{Ref}^{C}} \right) \right) * f_{inhib}^{CM} \right)$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$Photo_{CM_{C}}^{DIC}$	CM photosynthesis	$Photo_{CM_{C}}^{DIC} = P_{MAX}^{C} * \lim I * CM_{C}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Resp <sup>DIC</sup> CM <sub>C</sub>	CM respiration	$\begin{aligned} \text{Resp}_{\text{CM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} &= \sum_{i=1}^{3} \left( \text{cout}_{\text{resp}}^{\text{Nut}_{X}} * \mu_{\text{PPB}}^{\text{NR}} * Q_{\text{C,max}}^{X} * \frac{\text{Nut}_{X_{i}}}{\text{Nut}_{X_{i}} + K_{\text{Nut}_{X_{i}}}} \right. \\ & \left. * \text{CM}_{\text{C}} \right) + \text{frac}_{\text{resp}} * \text{Photo}_{\text{CM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} \end{aligned}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
		*Nutx € [NO3 <sup>+</sup> , NH4 <sup>+</sup> , PO4 <sup>3-</sup> ]	
Upt <sup>Nut</sup> X *Nutx € [NO3', NH4⁺, PO4 <sup>3-</sup> ] *X € [N, P]	CM uptake of Nutx	$Upt_{CM_{X}}^{Nut_{X}} = \mu_{NR}^{PPB} * Q_{C,max}^{X} * \frac{Nut_{X}}{Nut_{X} + K_{Nut_{X}}} * CM_{C}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Upt <sup>DOX</sup> * <b>X                                    </b>	CM uptake of DOX	$Upt_{CM_X}^{DOX} = \mu_{NR}^{PPB} * Q_{C,max}^X * \frac{DOX}{DOX + K_{DOX}} * CM_C * f_Q^U$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sup>DOC</sup>	CM exudation of DOC	$\begin{aligned} \text{Exu}_{\text{CM}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} &= \left(1 - \text{frac}_{\text{resp}}\right) * \left(\text{Photo}_{\text{CM}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} * \left(1 - f_{\text{Q}}^{\text{G}}\right)\right) \\ &+ \sum_{i=1}^{2} \left(\text{Gra}_{\text{CM}_{\text{C}}}^{\text{PREY}_{\text{C}_{i}}}\right) \end{aligned}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sup>don</sup> Cm <sub>n</sub>	CM exudation of DON	$\begin{split} Exu_{CM_{N}}^{DON} &= \sum_{i=1}^{2} \left( \left( \mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{N} * \frac{Nut_{X_{i}}}{Nut_{X_{i}} + K_{Nut_{X_{i}}}} * CM_{C} \right) \\ & * \left( 1 - f_{Q}^{U} \right) \end{split} \end{split}$	mmol N m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sup>DOP</sup>	CM exudation of	*Nutx $\epsilon$ [NOs <sup>-</sup> , NH4 <sup>+</sup> ] Exu <sup>DOP</sup> <sub>CMP</sub> = $\mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{P} * \frac{PO_{4}^{3-}}{PO_{4}^{3-}} * CM_{C} * (1 - f_{0}^{U})$	mmol P m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Syn <sub>CMCh1</sub>	CM chlorophyll synthesis	$Syn_{CM_{Ch1}} = Q_{C}^{N} * \left( Q_{N,min}^{Ch1} + f_{Q}^{N} * \left( Q_{N,max}^{Ch1} - Q_{N,min}^{Ch1} \right) \right) * CM_{C}$	mg Chl m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>

Table D.4: Biogeochemical processes simulated by Eco3M\_MIX-CarbOx for constitutive mixotrophs

Notation	Description	Formulation	Units
110000000	PHYTOPLANKT	ON (nano+micro-phytoplankton and picophytoplankton)	0 11105
Photo <sup>DIC</sup> *PHY ε [NMPHYTO, PICO]	Phytoplankton photosynthesis	$Photo_{PHY_{C}}^{DIC} = P_{MAX}^{C} * limI * PHY_{C}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Resp <sup>DIC</sup> *PHY ¢ [NMPHYTO, PICO]	Phytoplankton respiration	$\operatorname{Resp}_{PHY_{C}}^{DIC} = \sum_{i=1}^{3} \left( \operatorname{cout}_{\operatorname{resp}}^{\operatorname{Nut}_{X}} * \mu_{PPB}^{\operatorname{NR}} * Q_{C,\max}^{X} * \frac{\operatorname{Nut}_{X_{i}}}{\operatorname{Nut}_{X_{i}} + K_{\operatorname{Nut}_{X_{i}}}} \right)$ $* \operatorname{PHY}_{C} + \operatorname{frac}_{\operatorname{resp}} * \operatorname{Photo}_{\operatorname{PHY}_{C}}^{\operatorname{DIC}}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Upt <sub>PHYx</sub> *PHY ¢ [NMPHYTO, PICO] *X ¢ [N, P] *Nutx ¢ [NO3°, NH4 <sup>+</sup> , PO4 <sup>3-</sup> ]	Phytoplankton uptake of Nutx	*Nut <sub>x</sub> $\epsilon$ [NO <sub>3</sub> <sup>*</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] Upt <sup>Nut<sub>x</sub></sup> <sub>PHY<sub>x</sub></sub> = $\mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{X} * \frac{Nut_{X}}{Nut_{X} + K_{Nut_{X}}} * PHY_{C}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sub>PHYc</sub> *PHY MMPHYTO, PICO]	Phytoplankton exudation of DOC	$Exu_{PHY_{C}}^{DOC} = (1 - frac_{resp}) * (Photo_{PHY_{C}}^{DIC} * (1 - f_{Q}^{G}))$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Ехи <sup>DON</sup> * <b>РНҮ</b> € [ <b>NМРНҮТО,</b> РІСО]	Phytoplankton exudation of DON	$Exu_{PHY_{N}}^{DON} = \sum_{i=1}^{2} \left( \left( \mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{X} * \frac{Nut_{X_{i}}}{Nut_{X_{i}} + K_{Nut_{X_{i}}}} * PHY_{C} \right) \\ * (1 - f_{Q}^{U}) \right)$	mmol N m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Exu <sup>d dop</sup> * <b>PHY</b> ϵ [ <b>NMPHYTO,</b> <b>PICO</b> ]	Phytoplankton exudation of DOP	*NutX $\epsilon$ [NO3, NH4 <sup>+</sup> ] $Exu_{PHY_{P}}^{DOP} = \mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{P} * \frac{PO_{4}^{3-}}{PO_{4}^{3-} + K_{PO_{4}}} * PHY_{C} * (1 - f_{Q}^{U})$	mmol P m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Syn <sub>Phy<sub>Chl</sub> *PHY ¢ [NMPHYTO, PICO]</sub>	Phytoplankton chlorophyll synthesis	$Syn_{Phy_{Ch1}} = Q_C^N * \left( Q_{N,min}^{Ch1} + f_Q^N (Q_{N,max}^{Ch1} - Q_{N,min}^{Ch1}) \right) * PHY_C$	mg Chl m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
	РНУ	TOPLANKTON (Picophytoplankton only)	
Upt <sup>DOX</sup> * <b>X                                    </b>	Picophytoplankton uptake of DOX	$Upt_{PICO_{X}}^{DOX} = \mu_{PPB}^{NR} * Q_{C,max}^{X} * \frac{DOX}{DOX + K_{DOX}} * PICO_{C} * f_{Q}^{U}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
			-

Table D.5: Biogeochemical processes simulated by Eco3M\_MIX-CarbOx for phytoplankton

Notation	Description	Formulation	Units
		HETEROTROPHIC BACTERIA	
BP <sup>DOC</sup> <sub>BACc</sub>	Bacterial production on DOC	$BP_{BAC_{C}}^{DOC} = \mu_{MAX}^{BAC} * \frac{DOC}{DOC + K_{DOC}} * BAC_{C} * f_{Q_{10}}^{T} * f_{Q}^{G}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$BP_{BAC_C}^{POC}$	Bacterial production on POC	$BP_{BAC_{C}}^{POC} = \mu_{MAX}^{BAC} * \frac{POC}{POC + K_{POC}} * BAC_{C} * f_{Q_{10}}^{T}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
BR <sup>DIC</sup> BAC <sub>C</sub>	Bacterial respiration	$BR_{BAC_{C}}^{DIC} = (1 - bge) \\ * \left( \sum_{i=1}^{2} \left( \mu_{MAX}^{BAC} * \frac{X_{i}}{X_{i} + K_{X_{i}}} * BAC_{C} * f_{Q_{10}}^{T} \right. \\ \left. * f_{Q}^{G} \right) \right)$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
		<b>*X ∈ [DOC, POC]</b>	
Upt <sup>Element</sup> x *Elementx € [NH4 <sup>+</sup> , PO4 <sup>3-</sup> , DON, DOP, PON, POP] *X € [N, P]	Elementx uptake by heterotrophic bacteria	$Upt_{BAC_{X}}^{Element_{X}} = \mu_{MAX}^{BAC} * Q_{C,max}^{X} * \frac{Element_{X}}{Element_{X}} * BAC_{C}$ $* f_{Q_{10}}^{T}$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
${\sf Remin}_{{\sf BAC}_{\sf N}}^{{\sf NH}_4}$	NH₄⁺ remineralisation by heterotrophic bacteria	$Remin_{BAC_{N}}^{NH_{4}} = \sum_{i=1}^{3} \left( Upt_{BAC_{N}}^{Element_{N_{i}}} * f_{Q_{10}}^{T} * (1 - f_{Q}^{U}) \right)$ $ElementN \in [NH4^{+}, DON, PON]$	mmol N m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Remin <sup>PO4</sup> BAC <sub>P</sub>	PO4 <sup>3.</sup> remineralisation by heterotrophic bacteria	$Remin_{BAC_{P}}^{PO_{4}} = \sum_{i=1}^{3} \left( Upt_{BAC_{P}}^{Element_{P_{i}}} * f_{Q_{10}}^{T} * (1 - f_{Q}^{U}) \right)$ ElementP $\epsilon$ [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , DOP, POP]	mmol P m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Mort <sup>DOX</sup> * <b>X                                    </b>	Natural mortality	$Mort_{BAC_X}^{DOX} = k_{mort} * BAC_X * f_{Q_{10}}^T$	mmol X m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>

<i>Table D.6: Biogeochemical</i>	processes simulated b	v Eco3M MIX-CarbOx	for heterotro	phic bacteria

Table D.7: Biogeoch	emical processes s	simulated by Eco31	M_MIX-CarbOx for	dissolved inor	ganic matter
(DIM)					

Notation	Description	Units	
		DIM	
Nitrif <sup>NO3</sup> <sub>NH4</sub>	Nitrification	$Nitrif_{NH_{4}}^{NO_{3}} = tx_{NITRIF} * NH_{4} * f_{Q_{10},nitrif}^{T} * \frac{O_{2}}{O_{2} + K_{O_{2}}}$	mmol N m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Aera <sup>DIC</sup>	Aeration on DIC	$Aera^{DIC} = \frac{K_{ex}}{H} * \alpha * (pCO_{2,sea} - pCO_{2,atm})$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Aera <sup>0</sup> <sup>2</sup>	Aeration on O <sub>2</sub>	$Aera^{O_2} = \frac{K_{ex}}{H} * (DO_{sea} - DO_{atm})$	mmol O m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
Prec <sup>CaCO</sup> 3	CaCO <sub>3</sub>	$\operatorname{Prec}_{\mathrm{DIC}}^{\mathrm{CaCO}_{3}} = \sum_{i=1}^{2} \left( \operatorname{Photo}_{\mathrm{PHY}_{C_{i}}}^{\mathrm{DIC}} - \operatorname{Resp}_{\mathrm{PHY}_{C_{i}}}^{\mathrm{DIC}} \right) \\ + \sum_{i=1}^{2} \left( \operatorname{Photo}_{\mathrm{MIX}_{C_{i}}}^{\mathrm{DIC}} - \operatorname{Resp}_{\mathrm{MIX}_{C_{i}}}^{\mathrm{DIC}} \right) * f_{\mathrm{precin}}$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
	precipitation	$\sum_{i=1}^{2} \left( \sum_{i=1}^{2} \operatorname{NME}_{i} \right)^{i} \text{ proof}$ *PHY $\epsilon$ [NMPHYTO, PICO]	
Diss <sup>CaCO</sup> 3	CaCO <sub>3</sub> dissolution	*MIX $\epsilon$ [NCM, CM] Diss $\sum_{n=1}^{CaCO_3} = f_n$	mmol C m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
DISODIC	eu e e e anderen	Dissiplic - Idiss	

## **D.3 Detailed function formulation**

Table D.8: Summary of fund	ctions formulations
----------------------------	---------------------

Notation	Description	Formulation	Units
$f_Q^G \\$	Growth quota function	$f_Q^G = \min\left(\frac{Q_c^N - Q_{c,\min}^N}{Q_{c,\max}^N - Q_{c,\min}^N}, \frac{Q_c^P - Q_{c,\min}^P}{Q_{c,\max}^P - Q_{c,\min}^P}\right)$	ø
$f_Q^{U} \\$	Uptake quota function	$f_{Q}^{U} = \min\left(1, \left(\frac{Q_{C,max}^{X} - Q_{C}^{X}}{Q_{C,max}^{X} - Q_{C,min}^{X}}\right)^{n}\right)$	ø
$f_Q^N$	Nitrogen quota function	$f_Q^N = \left(\frac{Q_c^N - Q_{c,\min}^N}{Q_{c,\max}^N - Q_{c,\min}^N}\right)$	ø
f <sup>T</sup>	Temperature function	$f^{T} = \frac{2 * (1 - \beta) * \frac{(T - T_{LET})}{(T_{0PT} - T_{LET})}}{\left(\frac{(T - T_{LET})}{(T_{0PT} - T_{LET})}\right)^{2} + 2 * (-\beta) \frac{(T - T_{LET})}{(T_{0PT} - T_{LET}) - 1}}$	ø
$\boldsymbol{f}_{\boldsymbol{Q}_{10}}^{T}$	Q <sub>10</sub> temperature function	$f_{Q_{10}}^{T} = Q_{10}^{\frac{T-20}{10}}$	ø
$f_{Q_{10},nitrif}^{T}$	Q <sub>10</sub> temperature function for nitrification	$f_{Q_{10},nitrif}^{T} = Q_{10,nitrif}^{\frac{T-10}{10}}$	ø
$f_{\rm Inhib}^{\rm CM}$	CM grazing inhibition function	$f_{\text{Inhib}}^{\text{CM}} = \min\left(1 - \max\left(\frac{NO_3}{NO_3 + K_{NO_3}}, \frac{NH_4}{NH_4 + K_{NH_4}}\right), 1 - \frac{PO_4}{PO_4 + K_{PO_4}}\right)$	ø
$P_{MAX}^{C}$	Maximum photosynthesis rate	$P_{MAX}^{C} = P_{Ref}^{C} * f^{T} * f_{Q}^{G}$	s <sup>-1</sup>
limI	Light limitation function	$limI = 1 - exp\left(\frac{-\alpha_{Chl} * Q_{C}^{Chl} * E_{PAR}}{P_{MAX}^{C}}\right)$	ø
$\mu_{PPB}^{NR}$	Nutrient replete photosynthesis rate	$\mu_{PPB}^{NR} = P_{Ref}^{C} * f^{T} * limI$	s <sup>-1</sup>
K <sub>ex</sub>	Exchange coefficient	$K_{ex} = 0.251 * U_{10}^2 * \left(\frac{660}{Sc}\right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}$	cm h <sup>-1</sup>
f <sub>precip</sub>	CaCO3 precipitation function	$\begin{split} f_{\text{Precip}} &= K_{\text{Precip}} * \frac{\Omega - 1}{K_{\text{C}} + \Omega - 1} \; \textbf{si} \; \; \Omega - 1 \; > \; 0 \\ f_{\text{Precip}} &= 0 \; \textbf{si} \; \; \Omega - 1 < 0 \end{split}$	ø
$f_{diss}$	CaCO3 dissolution function	$\begin{split} f_{\text{Diss}} &= K_{\text{Diss}} * (1 - \Omega) \; \textbf{si} \; \; \Omega - 1 < 0 \\ f_{\text{Diss}} &= 0 \; \textbf{si} \; \; \Omega - 1 \; > \; 0 \end{split}$	s <sup>-1</sup>
Ω	CaCO <sub>3</sub> saturation state	$\Omega = \frac{[CO_3^{2-}]_{mes} * [Ca^{2+}]_{mes}}{([CO_3^{2-}] * [Ca^{2+}])_{sat}}$	ø

## D.4 Parameter descriptions, values, and units

Table D.9 : Parameters values. (1) Campbell et al., 2013, (2) Stickney et al., 2000, (3) Auger et al., 2011, (4) Gaudy & Botha, 2007, (5) Banaru et al., 2019, (6) Leles et al., 2018, (7) Grosky et al., 1988, (8) Ghyoot et al., 2017, (9) Nielsen, 1997, (10) Thornley & Cannell, 2000, (11) Leblanc et al., 2018, (12) Sarthou et al., 2005, (13) Lacroix & Gregoire, 2002, (14) Lajaunie-Salla et al., 2021, (15) Tett, 1990, (16) Marty et al., 2002, (17) Gehlen et al., 2007, (18) Vrede et al., 2002, (19) Wanninkhof, 2014, (\*) Calibrated.

Zooplankton (COP) and non-constitutive mixotrophs (NCM)						
Notation	Description		Value		Units	Reference
		COP		NCM		
G <sub>MAX</sub>	Maximum grazing rate	1.296	3.024		d-1	1, 2*
K <sub>PRED</sub>	Grazing half-saturation constant	20	8.5		mol C m <sup>-3</sup>	1, 3
frac <sub>resp</sub>	Fraction of C allocated to respiration process	0.27	0.27		-	4
frac <sub>MOD</sub>	Fraction of N (P) released as MOD	-	0.53		-	1
K <sub>mort</sub>	Mortality rate	0.033	-		d-1	1, 5
K <sub>mort,Chl</sub>	Loss rate of captured chloroplasts	-	0.4		d-1	6
$Q_{C,min}^{N}$	Minimum N:C ratio	0.12	0.066		mol N mol C <sup>-1</sup>	7*, 1
Q <sup>N</sup> <sub>C.max</sub>	Maximum N:C ratio	0.25	0.214		mol N mol C <sup>-1</sup>	7*, 1
$Q_{C \min}^{P}$	Minimum P:C ratio	0.006	0.003	7	mol P mol C <sup>-1</sup>	6
$Q_{C max}^{P}$	Maximum P:C ratio	0.016	0.011	9	mol P mol C <sup>-1</sup>	6
n	Curve shape factor	2	2		-	*
	Constitutive mixotrophs (	CM) and phy	otoplankton/	(ММРНУТС	and PICO)	
		СМ	NM PHYTO	PICO		
Gmax	Maximum grazing rate	2.160	-	-	d-1	2,8
K <sub>PRED</sub>	Grazing half-saturation constant	5.0	-	-	mol C m <sup>-3</sup>	1
frac	Fraction of C allocated to respiration	0 300	0.200	0320	_	9 10
nacresp	process	0.500	0.200	0.520	-	), 10
cout <sup>NO3</sup>	NO <sub>3</sub> - respiration coast	0.397	0.397	0.397	-	3
cout <sub>resp</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> respiration coast	0.198	0.198	0.198	-	3
cout <sup>PO<sub>4</sub></sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> respiration coast	0.350	0.350	0.350	-	11
$\alpha_{Chl}$	Chlorophyll-specific light absorption coefficient	5.4×10 <sup>-6</sup>	3.83×10 <sup>-6</sup>	8.2×10 <sup>-6</sup>	(mol C m <sup>-2</sup> )(g Chl J <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	11*,6
$P_{ref}^{C}$	C-specific photosynthesis rate at temperature Tref	1.55	1.05	1.81	d-1	12*
β	Temperature curve shape factor	0.6	0.8	0.5	-	13*
T <sub>OPT</sub>	Growth optimal temperature	16.0	14.0	17.0	°C	1*
$T_{LET}$	Lethal temperature	10.0	9.0	11.0	°C	1*
$Q_{C,min}^{N}$	Minimum N:C ratio	0.100	0.050	0.115	mol N mol C <sup>-1</sup>	11
Q <sup>N</sup> <sub>C,max</sub>	Maximum N:C ratio	0.215	0.170	0.229	mol N mol C <sup>-1</sup>	11
$Q^{P}_{C,min}$	Minimum P:C ratio	0.0062	0.0031	0.0071	mol P mol C <sup>-1</sup>	11
$Q_{C,max}^{P}$	Maximum P:C ratio	0.0130	0.0100	0.0143	mol P mol C <sup>-1</sup>	11
K <sub>NO3</sub>	NO <sub>3</sub> - half-saturation constant	1.5	3.5	0.73	mmol N m <sup>-3</sup>	11
K <sub>NH4</sub>	NH4 <sup>+</sup> half-saturation constant	0.12	0.18	0.07	mmol N m <sup>-3</sup>	11
K <sub>PO₄</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> half-saturation constant	0.008	0.01	0.005	mmol P m <sup>-3</sup>	1,*,14
K <sub>DON</sub>	DON half-saturation constant	1.5	-	0.85	mmol N m <sup>-3</sup>	11
K <sub>DOP</sub>	DOP half-saturation constant	0.155	-	0.085	mmol P m <sup>-3</sup>	11
Q <sup>N</sup> <sub>Chl.min</sub>	Minimum N:Chl ratio	1.0	1.0	1.0	mol N g Chl <sup>-1</sup>	14
Q <sup>N</sup> <sub>Chl max</sub>	Maximum N:Chl ratio	2.55	3.0	2.2	mol N g Chl <sup>-1</sup>	11
n	Curve shape factor	1	1	1	-	*
	H	leterotroph	ic bacteria			
bge	Bacteria growth efficiency	0.8			-	1

277

Annexes

Q <sub>10</sub>	Temperature coefficient	2.95	-	3
μ <sup>BAC</sup> MAX NH	Maximum rate of NH <sub>4</sub> + uptake	1.218	d-1	14
$\mu_{MAXPO_4}^{BAC}$	Maximum rate of PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> uptake	1.209	<b>d</b> -1	14
$\mu_{MAX DOC}^{BAC}$	Maximum rate of DOC uptake	8.372	d-1	1
$\mu_{MAX DON}^{BAC}$	Maximum rate of DON uptake	1.218	d-1	14
$\mu_{MAX DOP}^{BAC}$	Maximum rate of DOP uptake	17.28	d-1	14
uBAC MMAX POC	Maximum rate of POC uptake	0.665	d-1	*
BAC UMAX DON	Maximum rate of PON uptake	0.190	d-1	1
BAC	Maximum rate of POP uptake	0.359	d <sup>-1</sup>	1
K <sub>NH</sub>	NH4+ half-saturation constant	0.15	mmol N m <sup>-3</sup>	14
K <sub>PO</sub> .	PO43- half-saturation constant	0.02	mmol P m <sup>-3</sup>	14
K <sub>DOC</sub>	DOC half-saturation constant	25.0	mmol C m <sup>-3</sup>	14
K <sub>DON</sub>	DON half-saturation constant	0.5	mmol N m <sup>-3</sup>	14
K <sub>DOP</sub>	DOP half-saturation constant	0.08	mmol P m <sup>-3</sup>	14
K <sub>POC</sub>	POC half-saturation constant	5.0	mmol C m <sup>-3</sup>	*
K <sub>PON</sub>	PON half-saturation constant	0.5	mmol N m <sup>-3</sup>	14
K <sub>POP</sub>	POP half-saturation constant	0.08	mmol P m <sup>-3</sup>	14
Q <sup>N</sup> C,min	Minimum N:C ratio	0.168	mol N mol C <sup>-1</sup>	11,18
Q <sup>N</sup> <sub>C,max</sub>	Maximum N:C ratio	0.264	mol N mol C <sup>-1</sup>	11, 18
$Q_{C,min}^{P}$	Minimum P:C ratio	0.0083	mol P mol C <sup>-1</sup>	11, 18
Q <sup>P</sup> <sub>C.max</sub>	Maximum P:C ratio	0.0278	mol P mol C <sup>-1</sup>	11, 18
K <sub>mort</sub>	Mortality rate	0.0432	d-1	13
n	Curve shape factor	1	-	*
	Di	ssolved inorganic matter		
tx <sub>nitrif</sub>	Nitrification rate	0.050	d-1	13
K <sub>02</sub>	Dissolved oxygen half-saturation constant	30	mmol $O_2  m^{-3}$	15
$Q_{10,nitrif}$	Temperature coefficient for nitrification	2.37	-	3
K <sub>precip</sub>	Fraction of PIC to LPOC	0.02	-	16
K <sub>c</sub>	$CaCO_3$ half-saturation constant	0.4	(µmol kg <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	16
K <sub>Diss</sub>	Dissolution rate	10.8	d-1	17
K <sub>ex</sub>	Exchange coefficient	0.251	cm h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	19
Н	Depth	1	m	-
$\left(\frac{O}{C}\right)_{PP}$	Primary production 0:C ratio	1.10	-	-
m1	Fraction of the solar energy flux photosynthetically available	0.43	-	15
m2	Sea surface reflection	0.95	-	15
m3	More rapid attenuation of polychromatic light near the sea surface	0.75		15

Table D.10: Predator preference for their preys (COP: copepods, NMPHYTO: nano+microphytoplankton, PICO: picophytoplankton and BACT: heterotrophic bacteria). (20) Verity and Paffenhofer (1996), (21) Price & Turner, 1992, (22) Christaki et al., 2009, (23) Epstein et al., 1992, (24) : Christaki et al., 2002, (25) Zubkhov & Tarron, 2008, (26) Millette et al., 2017, (27) Livanou et al., 2019, (\*) Calibrated.

				PREYS			Deferrer	
		NCM	СМ	NMPHYTO	PICO	BAC	References	
	СОР	0.4	0.25	0.35			20, *	
PRED	NCM		0.20	0.15	0.25	0.40	21, 22, 23, *	
	СМ				0.35	0.65	24, 25, 26, 27 *	

# E. Description de la configuration sans mixotrophes (configuration R)

Dans la configuration R, les NCM sont remplacés par des organismes hétérotrophes stricts dont la taille est comprise entre 20 et 200  $\mu$ m (microzoplancton, MICROZ), les CM sont remplacés par des organismes autotrophes stricts dont la taille est comprise en 2 et 20  $\mu$ m (nanophytoplancton, NANOP). Le nanophytoplancton étant représenté par la variable NANOP, la variable MICROP remplace la variable NMPHYTO et permet de représenter les organismes dont la taille est comprise entre 20 et 200  $\mu$ m (Fig.E.1 et E.2).



## Plus hauts niveaux trophiques

Figure E.1 : Répartition des organismes (COP : copépodes, MICROZ : microzooplancton, MICROP : microphytoplancton, NANOP : nanophytoplancton, PICO : picophytoplancton et BAC : bactéries hétérotrophes) en classes de taille et interactions trophiques pour la configuration sans mixotrophe (configuration R). Les préférences des prédateurs pour leur proie sont indiquées en gris (COP : Verity, 1996 ; MICROZ : Epstein, 1992, Price & Turner, 1992, Christaki et al., 2009). Les valeurs seuils de taille sont données en μm.



Figure E.2 : Schéma conceptuel de la configuration R d'Eco3M\_MIX-CarbOx. Chaque boîte représente un compartiment (DIM : matière inorganique dissoute, DOM : matière organique dissoute labile, POM : matière organique particulaire détritique). Les variables d'état sont indiquées en noir (COP : copépodes, MICROZ : microzooplancton, MICROP : microphytoplancton, NANOP : nanophytoplancton, PICO : picophytoplancton, BAC : bactéries hétérotrophes, DIC : carbone inorganique dissous,  $O_2$  : oxygène dissous, AT : alcalinité totale,  $pCO_2$  : pression partielle  $CO_2$  et  $CaCO_3$  : carbonate de calcium). Les éléments pour lesquels une variable d'état est exprimée avec une stœchiométrie variable sont représentés en bleu (C : carbone, N : azote, P : phosphore et, Chl : chlorophylle). Les flèches représentent les processus entre deux variables d'état.

Les équations du MICROZ et du NANOP sont similaires aux équations des NCM et CM excepté que pour les NCM, le terme de photosynthèse est supprimé et que pour le CM les termes de broutage sont supprimés. Le MICROZ est représenté en C, N et P et le NANOP en C, N, P et Chl.

$$\frac{\partial \text{MICROZ}_{C}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{PHYC}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{BAC}_{C}} - \text{Resp}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{COP}_{C}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{MICROZ}_{N}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{PHYN}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{DON}} - \text{Excr}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{NH}_{4}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{MICROZ}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{PHYP}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Excr}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{PO4}} - \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{COP}} \right)$$

$$\frac{\partial \text{MICROZ}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{PHYP}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Excr}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{PO4}} - \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{COP}} \right)$$

$$(\text{Eq. E.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{NANOP}_{\text{C}}}{\partial t} &= \text{Photo}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{ZOOC}_{i}} \right) \\ \frac{\partial \text{NANOP}_{\text{N}}}{\partial t} &= \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{N}}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{N}}}^{\text{NH}_{4}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{N}}}^{\text{ZOON}_{i}} \right) \\ \frac{\partial \text{NANOP}_{\text{P}}}{\partial t} &= \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{ZOOP}_{i}} \right) \\ \frac{\partial \text{NANOP}_{\text{Chl}}}{\partial t} &= \text{Syn}_{\text{NANOP}_{\text{Chl}}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{Chl}}}^{\text{ZOO}_{\text{C}}} \right) \\ \text{ZOO} \in [\text{COP, MICROZ]} \\ (\text{Eq. E.2)} \end{aligned}$$

La formulation des processus du MICROZ est la même que pour le NCM. Pour le NANOP, la formulation des processus est la même que pour le CM, sauf pour l'exsudation qui ne considère plus le carbone provenant du broutage.

 $Exsu_{NANOP_{C}}^{DOC} = (1 - frac_{resp}) * (Photo_{NANOP_{C}}^{DIC} * (1 - f_{Q}^{G}))$ 

(Eq. E.3)

Le détail des équations pour la configuration R est disponible dans le tableau E.1. *Tableau E.1 : Equations d'état de la configuration R.* 

Variables	Equations d'état
	$\frac{\partial \text{COP}_{C}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{MICROZ}_{C}} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{PHYC}_{i}} \right) - \text{Resp}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{E}_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}}$
COPx X e [C, N, P]	$\frac{\partial \text{COP}_{N}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{N}}^{\text{MICROZ}_{N}} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PHYN}_{i}} \right) - \text{Excr}_{\text{COP}_{N}}^{\text{NH}_{4}} - \text{E}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}}$
	$\frac{\partial \text{COP}_{P}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{MICROZ}_{P}} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{PHYP}_{i}} \right) - \text{Excr}_{\text{COP}_{P}}^{\text{PO4}} - \text{E}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}}$
	PHY ε [MICROP, NANOP]
MICROZy	$\frac{\partial \text{MICROZ}_{C}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{PHYC}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{BAC}_{C}} - \text{Resp}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{C}}^{\text{COP}_{C}} \right)$
$X \in [C, N, P]$	$\frac{\partial \text{MICROZ}_{N}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{PHYN}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{DON}} - \text{Excr}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{NH}_{4}} - \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{N}}^{\text{COP}_{N}} \right)$

	$\frac{\partial \text{MICROZ}_{P}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{PHYP}_{i}} \right) + \text{Gra}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Exsu}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Excr}_{\text{MICROZ}_{P}}^{\text{PO}_{4}}$
	$- \operatorname{Gra}_{\operatorname{MICROZ}_{P}}^{\operatorname{COP}_{P}}$
	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
	$\frac{\partial \text{MICROP}_{\text{C}}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{MICROP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{MICROP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{MICROP}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{MICROP}_{\text{C}}}^{\text{ZOO}_{\text{C}_{i}}} \right)$
	$\frac{\partial \text{MICROP}_{N}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{MICROP}_{N}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{MICROP}_{N}}^{\text{NH}_{4}} - \text{Exsu}_{\text{MICROP}_{N}}^{\text{DON}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{MICROP}_{N}}^{\text{ZOO}_{N_{i}}} \right)$
MICROPx X e [C, N, P, Chl]	$\frac{\partial \text{MICROP}_{\text{P}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{MICROP}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} - \text{Exsu}_{\text{MICROP}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{MICROP}_{\text{P}}}^{\text{ZOO}_{i}} \right)$
	$\frac{\partial \text{MICROP}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{MICROP}_{\text{Chl}}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{MICROP}_{\text{Chl}}}^{\text{ZOO}_{C_{i}}} \right)$
	ZOO ε [COP, MICROZ]
	$\frac{\partial \text{NANOP}_{\text{C}}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{C}}}^{\text{ZOOC}_{i}} \right)$
NANOPx X є [C, N, P, Chl]	$\frac{\partial \text{NANOP}_{N}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{NANOP}_{N}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{N}}^{\text{NH}_{4}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{N}}^{\text{DON}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{N}}^{\text{DON}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{N}}^{\text{ZOON}_{i}} \right)$
	$\frac{\partial \text{NANOP}_{\text{P}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} + \text{Upt}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Exsu}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{P}}}^{\text{ZOOP}_{i}} \right)$
	$\frac{\partial \text{NANOP}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{NANOP}_{\text{Chl}}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Gra}_{\text{NANOP}_{\text{Chl}}}^{\text{ZOO}_{\text{C}}} \right)$
	ZOO $\epsilon$ [COP, MICROZ]
	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{C}}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{MICROZ}_{\text{C}}}$
PICOx	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{N}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{NH}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Gra}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{MICROZ}_{\text{N}}}$
X E [C, N, P, Chi]	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{P}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Exsu}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Gra}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{MICROZ}_{\text{P}}}$
	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}} - \text{Gra}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}}^{\text{MICROZ}_{C}}$
BACx X є [C, N, P]	$\frac{\partial BAC_{C}}{\partial t} = BP_{BAC_{C}}^{DOC} + BP_{BAC_{C}}^{POC} - BR_{BAC_{C}}^{DIC} - Mort_{BAC_{C}}^{DOC} - Gra_{BAC_{C}}^{MICROZ_{C}}$
	$\frac{\partial BAC_{N}}{\partial t} = Upt_{BAC_{N}}^{NH_{4}} + Upt_{BAC_{N}}^{DON} + Upt_{BAC_{N}}^{PON} - Remin_{BAC_{N}}^{NH_{4}} - Mort_{BAC_{N}}^{DON} - Gra_{BAC_{N}}^{MICROZ_{N}}$
	$\frac{\partial BAC_{P}}{\partial t} = Upt_{BAC_{P}}^{PO_{4}} + Upt_{BAC_{P}}^{DOP} + Upt_{BAC_{P}}^{POP} - Remin_{BAC_{P}}^{PO_{4}} - Mort_{BAC_{P}}^{DOP} - Gra_{BAC_{P}}^{MICROZ_{P}}$
DOX X ∈ [C, N, P]	$\frac{\partial \text{DOC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Exsu}_{\text{DOC}}^{\text{PHY}_{C_i}} \right) + \text{Exsu}_{\text{DOC}}^{\text{MICROZ}_{C}} + \text{Excr}_{\text{DOC}}^{\text{COP}_{C}} + \text{Mort}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{C}} - \text{BP}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{C}}$

282

	$\frac{\partial \text{DON}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Exsu}_{\text{DON}}^{\text{PHY}_{N_{i}}} \right) + \text{Exsu}_{\text{DON}}^{\text{MICROZ}_{N}} + \text{Mort}_{\text{DON}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{NANOP}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{PICO}_{N}}$
	- Upt <sup>BAC</sup> <sub>DON</sub>
	$\frac{\partial \text{DOP}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Exsu}_{\text{DOP}}^{\text{PHYP}_{i}} \right) + \text{Exsu}_{\text{DOP}}^{\text{MICROZ}_{P}} + \text{Mort}_{\text{DOP}}^{\text{BAC}_{P}} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{NANOP}_{P}} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{PICO}_{P}}$
	- Upt <sup>BACP</sup> <sub>DOP</sub>
	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
ΡΟΧ Χ ε [C, N, P]	$\frac{\partial POC}{\partial t} = E_{POC}^{COP_{C}} + Predation_{POX}^{COP_{X}} - BP_{POC}^{BAC_{C}}$ $\frac{\partial PON}{\partial t} = E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}}$ $\frac{\partial POP}{\partial t} = E_{POP}^{COP_{P}} + Predation_{POP}^{COP_{P}} - Upt_{POP}^{BAC_{P}}$
NO <sub>3</sub> -	$\frac{\partial NO_3}{\partial t} = \text{Nitrif}_{NO_3}^{NH_4} - \sum_{i=1}^3 \text{Upt}_{NO_3}^{Phy_{N_i}}$ PHY \epsilon [MICROP, NANOP, PICO]
NH4 <sup>+</sup>	$\frac{\partial \mathrm{NH}_4}{\partial \mathrm{t}} = \sum_{i=1}^{2} \left( \mathrm{Excr}_{\mathrm{NH}_4}^{\mathrm{ZOO}_{N_i}} \right) + \mathrm{Remin}_{\mathrm{NH}_4}^{\mathrm{BAC}_{N}} - \sum_{i=1}^{3} \left( \mathrm{Upt}_{\mathrm{NH}_4}^{\mathrm{Phy}_{N_i}} \right) - \mathrm{Upt}_{\mathrm{NH}_4}^{\mathrm{BAC}_{N}} - \mathrm{Nitrif}_{\mathrm{NH}_4}^{\mathrm{NO}_3}$ $\mathrm{PHV} \in \mathrm{IMICPOP}  \mathrm{NANOP}  \mathrm{PICOL}$
	$700 \in [COP MICRO7]$
P∩₄3-	$\frac{\partial PO_4}{\partial t} = \sum_{i=1}^{ZOO_{Pi}} \left( \text{Excr}_{PO_4}^{ZOO_{Pi}} \right) + \text{Remin}_{PO_4}^{BAC_P} - \sum_{i=1}^{PO_4} \left( \text{Upt}_{PO_4}^{PHY_{Pi}} \right) - \text{Upt}_{PO_4}^{CM_P} - \text{Upt}_{PO_4}^{BAC_P}$
1 04	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
	ZOO $\epsilon$ [COP, MICROZ]
	$\frac{\partial O_2}{\partial t} = \left(\frac{O}{C}\right)_{PP} * \sum_{i=1}^{3} \left(Photo_{O_2}^{PHY_i}\right) + Aera_{O_2} - \sum_{i=1}^{3} \left(Resp_{O_2}^{Phy_i}\right) - \sum_{i=1}^{2} \left(Resp_{O_2}^{ZOO_i}\right) - BR_{O_2}^{BAC}$
02	$-\left(\frac{G}{C}\right)_{\text{NITRIF}}$ . Nitrif <sub>02</sub>
	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
	ZOO $\epsilon$ [COP, MICROZ]
DIC	$\frac{\partial \text{DIC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{ZOO}_{C_{i}}} \right) + \text{BR}_{\text{DIC}}^{\text{BAC}_{C}} + \text{Aera}_{\text{DIC}} + \text{Diss}_{\text{DIC}}^{\text{CaCO}_{3}}$ $- \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Photo}_{i}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) - \text{Prec}_{i}^{\text{CaCO}_{3}}$
DIC	$\sum_{i=1}^{n} (11000_{\text{DIC}}) = 1100_{\text{DIC}}$
	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
	ZOO ε [COP, MICROZ]

AT	$\frac{\partial AT}{\partial t} = 2 * \text{Diss}_{AT}^{\text{CaCO}_3} + \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Upt}_{NO_3}^{\text{Phy}_{N_i}} \right) + \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Upt}_{PO_4}^{\text{Phy}_{P}_i} \right) + \text{Remin}_{NH_4}^{\text{BAC}_N} - \sum_{i=1}^{3} \left( \text{Upt}_{NH_4}^{\text{Phy}_{N}_i} \right) - \text{Remin}_{PO_4}^{\text{BAC}_P} - 2 * \text{Prec}_{AT}^{\text{CaCO}_3} - 2 * \text{Nitrif}_{TA}$
	PHY $\epsilon$ [MICROP, NANOP, PICO]
CaCO <sub>3</sub>	$\frac{\partial CaCO_3}{\partial t} = Prec_{DIC}^{CaCO_3} - Diss_{DIC}^{CaCO_3}$

## F. Ancienne paramétrisation des frontières continentales

L'ancienne paramétrisation est détaillée dans les tableaux F.1 et F.2. Cette paramétrisation a à l'origine été développée pour représenter l'année 2017. Lorsque les données étaient disponibles, les rejets ont été configurés jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 2018.

Tableau F.1 : Récapitulatif de l'ancienne paramétrisation des débits et des rejets de nutriments et matière organique.

Points de Débite		Nutriments			DOM			РОМ		
rejets	Debits	NO <sub>3</sub> -	NH <sub>4</sub> +	PO43-	DOC	DON	DOP	POC	PON	POP
Rhône 43	Rhône 25%				201	7 : MOOS	E			
Rhône 43	Rhône 40%			A par	tir du 01/	01/2018	: Constar	ntes		
Rhône 43	Rhône 25%			(Valeurs	s MOOSE o	du 31/12,	/2017, Ta	ıb. E3)		
Darse	Rhône 3%					Rhône				
Caronte	20	0.75	2.72	0.4	45.72	3.73	0.11	45.72	1.36	0.08
		2017 : SI	ERAMM							
		2014			135 17	17.06	3.02	8403.8	864.6	372.8
STEP	25	A partir du		13 /						
JILI	2.5	01/01/	01/01/2018:			17.00				
		Constante	s (152.1,							
		1387.6	resp.)							
Emiss 1	0		STEP		553.3	69.91	12.37		STEP	
Emiss 2	Huveaune	Dhâna			1/20	1 0 2	0 2 2	265 7	272	11 2
	(Aubagne)		KIIOIIE		14.50	1.02	0.32	205.7	27.3	11.2
Aygalades	0.83		Rhône		52.4	6.62	1.17	99.9	10.28	4.23
Bonneveine	0.02	Rhône		52.4	6.62	1.17	666.7	68.59	29.59	
Huveaune	0	Rhône		38.5	4.86	0.86	862.2	89.42	38.57	
Belvédère	0.04		Rhône		52.4	6.62	1.17	13.33	1.37	0.56

Tableau F.2 : Récapitulatif de l'ancienne paramétrisation pour les variables du système des carbonates

Deinte de miste	Carbonates						
Points de rejets	AT (µmol.kg <sup>.1</sup> )	DIC (µmol.kg <sup>.1</sup> )	pH (µmol.kg <sup>-1</sup> )	pCO2 (µmol.kg <sup>-1</sup> )			
Rhône 43							
Rhône 43	2885 µmol.kg <sup>-1</sup>	2877 μmol.kg <sup>-1</sup>	8.0	543 µatm			
Rhône 43							
Darse	Rhône						
Caronte	Rhône						
STEP	Rhône 7.6 4182						
Emiss 1	STEP						
Emiss 2	Rhône						
Aygalades		R	hône				
Bonneveine	Rhône						
Huveaune	Rhône						
Belvédère	Rhône						

Les points correspondant au Rhône représentent 90% du débit du fleuve (10% rejeté dans le petit Rhône qui n'est pas représenté dans la configuration RHOMA), ces débits sont mesurés à la station Beaucaire-Tarascon (https://www.eaufrance.fr/). Pour les trois points représentant le Rhône, les concentrations rejetées proviennent pour l'année 2017, du programme MOOSE (station SORA). A partir du 1<sup>er</sup> janvier 2018, les valeurs sont constantes. Elles correspondent à la dernière valeur du fichier, soit la valeur du 31 décembre 2017 (Tab. F.3). Les valeurs des paramètres du système des carbonates sont constantes fautes de données disponibles à cette époque. La valeur d'AT (2885 µmol.kg<sup>-1</sup>)

est une valeur moyenne donnée par Schneider et al., [2007]. La valeur de pH (8.0) est une moyenne des mesures d'Aucour et al. [1999]. A partir de ces valeurs, DIC et pCO<sub>2</sub> sont calculés à l'aide de CO2SYS sur MATLAB (2877 µmol.kg<sup>-1</sup> et 543 µatm respectivement). Les rejets de la darse dont le débit est un pourcentage du débit total du Rhône, sont paramétrés de la même manière que le Rhône.

	NO <sub>3</sub> -	NH4 <sup>+</sup>	PO43-	DOC	DON	DOP	POC	PON	POP
Rhône 43, 44, 45	160.3	3.79	0.99	19.6	2.74	0.42	18.0	1.84	0.46

Tableau F.3 : Valeurs des constantes utilisées pour le Rhône à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2018.

Le cas de Caronte est un peu particulier car il s'agit du seul point de rejets pour lequel des concentrations en chlorophylle et en organismes (picophytoplancton et bactéries) sont disponibles. Le canal de Caronte représente la connexion entre l'étang de Berre et la mer Méditerranée, il contient donc des espèces pouvant survivre en milieu marin contrairement aux autres points de rejets qui sont principalement associés à des populations d'eau douce ce qui explique leur considération dans le modèle. Ces concentrations sont données dans le tableau F.4. Toutes les valeurs des variables biogéochimiques utilisées pour Caronte sont issues des mesures effectuées par Gouze [2008]. Le débit y est fixé constant (20 m3.s-1) par manque de données [Fraysse, 2014].

Tableau F.4 : Valeurs des rejets de phytoplancton et bactéries à Caronte.

Reje	Caronte	
	C (mmolC.m <sup>-3</sup> )	0.65
Bactéries	N (mmolN.m <sup>-3</sup> )	0.11
	P (mmolP.m <sup>-3</sup> )	0.008
	C (mmolC.m <sup>-3</sup> )	15.9
Diconhutonlancton	N (mmolN.m <sup>-3</sup> )	3.31
Ficophytopiancion	P (mmolP.m <sup>-3</sup> )	0.15
	Chl (mgChl.m-3)	7.925

Le point situé dans la calanque de Cortiou regroupe trois ponts de rejets, la station d'épuration, l'émissaire 1 et l'émissaire 2. Le point station d'épuration rejette uniquement les eaux de la station d'épuration traitées, son débit est constant, égal à la moyenne des mesures de débits effectuées entre 2007 et 2011. Les concentrations pour l'année 2017 en NO3- et NH4+ sont issues des mesures de la DEA-MPM pour l'année 2014 (une valeur par mois correspondant à la moyenne mensuelle des mesures de 2014). A partir de 1<sup>er</sup> janvier 2018 ces valeurs sont constantes (dernière valeur du fichier). La concentration en PO43- est constante, mesurée par Faure [2009]. Les concentrations en matière organique rejetées sont constantes. Elles sont calculées à partir des concentrations en MES et DOC mesurée par Demoulin [2008]. Les valeurs des variables du système des carbonates sont constantes. Pour AT et DIC, les valeurs du Rhône sont utilisées. Pour pH, une valeur moyenne basée sur les anciennes séries de mesure (2014) est utilisée permettant ainsi de calculer la pCO<sub>2</sub>. Dans l'émissaire 1 des eaux résiduelle bypassées sont rejetées. Compte tenu de la faible quantité d'eau qu'elles représentent, elles sont négligées, le débit est fixé à 0 et rien n'est donc rejeté dans l'émissaire 1. Dans l'émissaire 2, les eaux de l'Huveaune et du Jarret sont rejetées. Le Jarret n'étant que peu documenté, il n'est pas considéré dans le modèle et seules les eaux de l'Huveaune dont le débit est mesuré à Aubagne sont rejetées. Les concentrations en nutriments dans les eaux de l'Huveaune sont considérées comme similaires à celles du Rhône, de même pour les carbonates. Pour les valeurs de matière organique, des constantes issues de Fraysse [2014] sont utilisées.

Le débit des rivières urbaines marseillaises est considéré constant (moyenne des valeurs mesurées par la DEA-MPM entre 2007 et 2011) sauf pour le point Huveaune dont le débit est nul car il est dévié de son lit naturel et rejeté dans l'émissaire 2. Les concentrations en nutriments et en carbonates sont celles du Rhône et les concentrations en matière organique sont constantes, déjà fixées par Fraysse [2014].

## G. Stratégie de simulation prévue avec MIX-CarbOx 3D

Quand Eco3M\_MIX-CarbOx 3D sera à même de supporter la complexité des forçages de la zone d'étude, il pourra être lancé sur les trois évènements (intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, épisode d'*upwelling* et intrusion d'eau venant du sud dans le domaine) étudiés avec Eco3M-CarbOx 3D. Dans la suite nous prenons l'exemple de l'épisode d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône dans la baie pour détailler le lancement des simulations d'Eco3M\_MIX-CarbOx 3D mais la marche à suivre pour l'autre évènement est identique.

Dans le cas de l'évènement d'intrusion d'eau diluée provenant du Rhône, Eco3M\_MIX-CarbOx 3D sera lancé sur une période de 10 jours correspondant à la période de l'évènement soit du 9 au 10 mars 2017 (Fig. G.1).



*Figure G.1 : Période simulée par Eco3M\_CarbOx 3D et Eco3M\_MIX-CarbOx 3D. La date du pic de l'évènement d'intrusion est indiqué en rouge.* 

Pour lancer Eco3M\_MIX-CarbOx 3D sur cette courte période, il est nécessaire d'initialiser les valeurs des variables physiques et biogéochimique. Pour ce faire, plusieurs stratégies pourront être envisager :

- La première stratégie qui est aussi la plus simple à mettre en place consiste en l'utilisation d'un fichier de sauvegarde d'Eco3M\_CarbOx 3D correspondant à la date du début de la simulation d'Eco3M\_MIX-CarbOx, donc au 9 mars dans ce cas précis. Avec ce fichier, les variables physiques et les variables biogéochimiques communes aux deux modèles pourront être initialisées avec les valeurs obtenues, à la même date, avec Eco3M-CarbOx 3D. Il restera cependant à initialiser les valeurs des variables qui ne sont présentes que dans Eco3M\_MIX-CarbOx 3D, soit : COPC, COPN, COPP, NCMC, NCMN, NCMP, NCMChl, CMC, CMN, CMP et CMChl. Pour choisir ces constantes, nous nous servons de la version 0D d'Eco3M\_MIX-CarbOx qui a permis de simuler l'année 2017 dans des conditions typiques de la baie de Marseille. Les valeurs de ces variables obtenues le 9 mars 2017 sont donc utilisées (Tab. G.1).
- La deuxième stratégie demande de faire tourner au préalable une simulation sur la période du 9 au 19 mars, en utilisant la stratégie d'initialisation énoncée précédemment. A la fin de cette simulation, un fichier de sauvegarde doit être créé. Ce fichier contient donc les valeurs pour toutes les variables d'Eco3M\_MIX-CarbOx 3D le 19 mars 2017. En modifiant sa date (9 mars 2017), il pourra permettre de lancer le modèle avec des valeurs plus stables car certainement plus proche de l'équilibre du modèle que les constantes utilisées précédemment.
- La dernière stratégie demande de faire tourner au préalable une simulation sur la période du 9 au 19 mars, en utilisant la stratégie d'initialisation énoncée au premier point. A la fin de cette simulation, un fichier de sauvegarde doit être créé. Ce fichier contient donc les valeurs pour toutes les variables d'Eco3M\_MIX-CarbOx
3D le 19 mars 2017. Pour les variables physiques et biogéochimiques communes aux deux modèles, le fichier de sauvegarde d'Eco3M-CarbOx 3D pour le 9 mars est utilisé. Ce fichier est complété par les valeurs du fichier de sauvegarde crée le 19 mars 2017 par Eco3M\_MIX-CarbOx 3D pour les variables qui ne sont pas communes aux deux modèles.

En testant ces trois types d'initialisation, nous pourront obtenir les conditions initiales les plus stables pour commencer la simulation. Il est important de noter que ces trois stratégies sont élaborées en considérant que 5 jours CPU sur 48 cœurs de calcul de simulation équivalent à 20 jours simulés par le modèle. Si Eco3M\_MIX-CarbOx 3D peut être lancé sur une année complète, les conditions initiales qui correspondent cette fois au mois de janvier peuvent être fixées constantes (mêmes valeurs que pour le 0D) pour lancer une première simulation qui permettra de créer un fichier de sauvegarde en fin d'année, utilisé pour relancer la même année avec des conditions initiales plus stables.

Tableau G.1 : Valeurs constantes utilisées pour débuter les simulations avec Eco3M\_MIX-CarbOx 3D sur la période d'intrusion du Rhône.

Compartiments	Variable	Valeur initiale intrusion du Rhône	Unités	
	COPC	1.4	mmolC.m <sup>-3</sup>	
Zooplancton	COPN	0.275	mmolN.m <sup>-3</sup>	
	COPP	0.028	mmolP.m <sup>-3</sup>	
	NCMC	1.68	mmolC.m <sup>-3</sup>	
	NCMN	0.2	mmolN.m <sup>-3</sup>	
	NCMP	0.012	mmolP.m <sup>-3</sup>	
Miyotrophog	NCMChl	0.015	mgChl.m <sup>-3</sup>	
Mixou opiles	СМС	0.38	mmolC.m <sup>-3</sup>	
	CMN	0.075	mmolN.m <sup>-3</sup>	
	СМР	0.004	mmolP.m <sup>-3</sup>	
	CMChl	0.16	mgChl.m <sup>-3</sup>	

Le test des trois stratégies d'initialisation a déjà été effectué, mais comme précisé dans la section 3.5, Eco3M\_MIX-CarbOx 3D ne supporte pas encore tous les forçages de la zone d'étude qui sont très complexe. Ces tests ont été effectués avec une irradiance nulle, les résultats sont donc susceptibles changer, particulièrement pour les organismes dont la photosynthèse et le mode de nutrition principal.

## H. Annexe F du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"

Cette annexe correspond à l'Annexe F du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

## H.1 Yearly mean values of grazing and photosynthesis for NCM and cm properties verification simulations

	NCM			
Simulation	Yearly mean grazing (mmolC m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Yearly mean photosynthesis (mmolC m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )		
NCM-Replete	5.16 × 10 <sup>-6</sup>	2.35 × 10 <sup>-6</sup>		
NCM-Low Nut	5.16 × 10 <sup>-6</sup>	$2.35 \times 10^{-6}$		
NCM-Low Food	$1.50 \times 10^{-6}$	9.54 × 10 <sup>-7</sup>		
NCM-Replete Constant	7.60 × 10 <sup>-7</sup>	$1.12 \times 10^{-6}$		
NCM-Low light Constant	$7.60 \times 10^{-7}$	3.70 × 10-7		
	СМ			
Simulation	Yearly mean grazing (mmolC m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Yearly mean photosynthesis (mmolC m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )		
CM-Replete	3.67 × 10 <sup>-8</sup>	8.81 × 10 <sup>-6</sup>		
CM-Low Nut	$2.02 \times 10^{-7}$	$1.18 \times 10^{-6}$		
CM-Low Light	$1.00 \times 10^{-9}$	2.70 × 10 <sup>-7</sup>		
CM-Low Food	$1.60 \times 10^{-8}$	7.60 × 10 <sup>-6</sup>		

Table H.1: Yearly mean values of grazing and photosynthesis for NCM and CM properties verification simulations (Table 4.2).

I. Annexe G du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"

Cette annexe correspond à l'Annexe G du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

### I.1 Statistical analysis on total chlorophyll concentration

We calculated three statistical indicators for the comparison between modelled chlorophyll and chlorophyll measurements performed at SOLEMIO station: the percent bias (%BIAS), the cost function (CF) and the root mean square deviation (RMSD).

%BIAS is calculated according to Allen et al. (2007). A positive %BIAS means that the model underestimated the in situ observations and vice versa. We interpreted %BIAS according to Marechal (2004) ( excellent if %BIAS < 10 %, very good if 10 %  $\leq$  %BIAS < 20 %, good if 20 %  $\leq$  %BIAS < 40 % and poor otherwise). We use the absolute values of %BIAS, to assess the overall agreement between the model results and observations.

The cost function is calculated based on Allen et al. (2007). According to Radach and Moll (2006), CF < 1 is considered very good,  $1 \le CF < 2$  is good,  $2 \le CF < 3$  is reasonable, while  $CF \ge 3$  is poor.

RMSD quantifies the difference between model results and observations (Allen et al., 2007). The closer RMSD is to 0, the more reliable the model.

	Model	Observations	
Mean (mg Chl m <sup>-3</sup> )	0.40	0.49	
Range of values (mg Chl m <sup>-3</sup> )	[0.08 ; 0.90]	[0.1 ; 1.71]	
Standard deviation (mg Chl m <sup>-3</sup> )	0.21	0.33	
CF	0	.85	
RMSD (mg Chl m <sup>-3</sup> )	0	.41	
%BIAS (%)	-1.33		

Table I.1: Statistic indicator calculated for observed and modelled chlorophyll.

## J. Supplementary material du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions"

Cette annexe correspond au supplementary material du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part I): Evolution of ecosystem composition under limited light and nutrient conditions" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais. Seule la configuration D y est décrite (description de la configuration R en annexe E).



### J.1 Supplementary analysis

Figure J.1: Schematic representation of the D configuration of Eco3M\_MIX-CarbOx in which mixotrophs and their processes were deleted. Each box represents a model compartment (DIM: dissolved inorganic matter, DOM: labile dissolved organic matter, POM: detrital particulate organic matter). State variables are indicated in black (COP: copepods, NMPHYTO: nano+micro-phytoplankton, PICO: picophytoplankton, BAC : heterotrophic bacteria, O<sub>2</sub>: dissolved oxygen, CO<sub>2</sub>: dissolved carbon dioxide, DIC: dissolved inorganic carbon, TA: total alkalinity, pCO<sub>2</sub>: partial pressure of CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>: calcium carbonate). Elements for which a state variable is expressed with a variable stoichiometry are shown in blue (C: carbon, N: nitrogen, P: phosphorus and, ChI: chlorophyll). Arrows represent processes between two state variables.

In the configuration D, mixotrophs and their processes are simply deleted (not replaced). Therefore, the model configuration includes only four types of organisms: copepods (COP), nano+micro-phytoplankton (NMPHYTO), picophytoplankton (PICO) and heterotrophic bacteria (BAC) (Fig. J.1). Balance equations are detailed in Table J.1. In the configuration with mixotrophs, picophytoplankton and heterotrophic bacteria were

grazed by NCM and CM. In the D configuration, as NCM and CM are deleted, these organisms have no predators left. To balance PICO and BAC biomass, we add a loss term to the balance equations which represents the predation by largest organisms which are not considered in this configuration (implicit representation of predators). To formulate this term, we assumed that its value must be similar to the grazing that CM and NCM used to perform on PICO and BAC in the configuration with mixotrophs. By making this hypothesis, we ensure that PICO and BAC biomasses are well top-down regulated and that their compartment are balanced without digressing too far from the initial configuration, with mixotrophs. We then formulate predation as a sum of NCM and CM grazing and adapt it to the configuration by using constant for concentrations of predators (2.2 and 0.4 mmolC m<sup>-3</sup>, mean biomasses obtained for mixotrophs in the configuration with mixotrophs). The predation flux is applied on PICO and BAC biomass and exits the model (this matter is not recycled). Other process formulations remain unchanged.

Variables	Balance equations
	$\frac{\partial \text{COP}_{C}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{C}}^{\text{NMPHYTO}_{C}} - \text{Resp}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DIC}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{C}}^{\text{DOC}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{C}}^{\text{POC}}$
COPx X є [C, N, P]	$\frac{\partial \text{COP}_{N}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{N}}^{\text{NMPHYTO}_{N}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{N}}^{\text{NH}_{4}} - \text{E}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{N}}^{\text{PON}}$
	$\frac{\partial \text{COP}_{P}}{\partial t} = \text{Gra}_{\text{COP}_{P}}^{\text{NMPHYTO}_{P}} - \text{Excr}_{\text{COP}_{P}}^{\text{PO}_{4}} - \text{E}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}} - \text{Predation}_{\text{COP}_{P}}^{\text{POP}}$
	$\frac{\partial \text{NMPHYTO}_{\text{C}}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{NMPHYTO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{NMPHYTO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exu}_{\text{NMPHYTO}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{\text{C}}}^{\text{COP}_{\text{C}}}$
NMPHYTOx	$\frac{\partial \text{NMPHYTO}_{\text{N}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{NMPHYTO}_{\text{N}}}^{\text{NO}_3} + \text{Upt}_{\text{NMPHYTO}_{\text{N}}}^{\text{NH}_4} - \text{Exu}_{\text{NMPHYTO}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Gra}_{\text{N}}^{\text{COP}_{\text{N}}}$
X € [C, N, P, Chl]	$\frac{\partial \text{NMPHYTO}_{P}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{NMPHYTO}_{P}}^{\text{PO}_{4}} - \text{Exu}_{\text{NMPHYTO}_{P}}^{\text{DOP}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{P}}^{\text{COP}_{P}}$
	$\frac{\partial \text{NMPHYTO}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{NMPHYTO}_{\text{Chl}}} - \text{Gra}_{\text{NMPHYTO}_{\text{Chl}}}^{\text{COP}_{C}}$
	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{C}}}{\partial t} = \text{Photo}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Resp}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DIC}} - \text{Exu}_{\text{PICO}_{\text{C}}}^{\text{DOC}} - \text{Pred}_{\text{PICO}_{\text{C}}}$
PICOx	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{N}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{NO}_{3}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{NH}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Exu}_{\text{PICO}_{\text{N}}}^{\text{DON}} - \text{Pred}_{\text{PICO}_{\text{N}}}$
X € [C, N, P, Chl]	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{P}}}{\partial t} = \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{PO}_{4}} + \text{Upt}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Exu}_{\text{PICO}_{\text{P}}}^{\text{DOP}} - \text{Pred}_{\text{PICO}_{\text{P}}}$
	$\frac{\partial \text{PICO}_{\text{Chl}}}{\partial t} = \text{Syn}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}} - \text{Pred}_{\text{PICO}_{\text{Chl}}}$
	$\frac{\partial BAC_{C}}{\partial t} = BP_{BAC_{C}}^{DOC} + BP_{BAC_{C}}^{POC} - BR_{BAC_{C}}^{DIC} - Mort_{BAC_{C}}^{DOC} - Pred_{BAC_{C}}$
BAC <sub>x</sub> X ε [C, N, P]	$\frac{\partial BAC_{N}}{\partial t} = Upt_{BAC_{N}}^{NH_{4}} + Upt_{BAC_{N}}^{DON} + Upt_{BAC_{N}}^{PON} - Remin_{BAC_{N}}^{NH_{4}} - Mort_{BAC_{N}}^{DON} - Pred_{BAC_{N}}$
	$\frac{\partial BAC_{P}}{\partial t} = Upt_{BAC_{P}}^{PO_{4}} + Upt_{BAC_{P}}^{DOP} + Upt_{BAC_{P}}^{POP} - Remin_{BAC_{P}}^{PO_{4}} - Mort_{BAC_{P}}^{DOP} - Pred_{BAC_{P}}$
DOX X є [C, N, P]	$\frac{\partial \text{DOC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exu}_{\text{DOC}}^{\text{PHY}_{c_i}} \right) + \text{Excr}_{\text{DOC}}^{\text{COP}_{c}} + \text{Mort}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{c}} - \text{BP}_{\text{DOC}}^{\text{BAC}_{c}}$

Table J.1: Balance equations for D configuration.

	$\frac{\partial \text{DON}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Exu}_{\text{DON}}^{\text{PHY}_{N_{i}}} \right) + \text{Mort}_{\text{DON}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{PICO}_{N}} - \text{Upt}_{\text{DON}}^{\text{BAC}_{N}}$
	$\frac{\partial \text{DOP}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{\frac{1}{2}} \left( \text{Exu}_{\text{DOP}}^{\text{PHY}_{P_i}} \right) + \text{Mort}_{\text{DOP}}^{\text{BAC}_P} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{PICO}_P} - \text{Upt}_{\text{DOP}}^{\text{BAC}_P}$
	PHY є [NMPHYTO, PICO]
РОХ Х є [С, N, P]	$\frac{\partial POC}{\partial t} = E_{POC}^{COP_{C}} + Predation_{POX}^{COP_{X}} - BP_{POC}^{BAC_{C}}$ $\frac{\partial PON}{\partial t} = E_{PON}^{COP_{N}} + Predation_{PON}^{COP_{N}} - Upt_{PON}^{BAC_{N}}$ $\frac{\partial POP}{\partial t} = E_{POP}^{COP_{P}} + Predation_{POP}^{COP_{P}} - Upt_{POP}^{BAC_{P}}$
NO3 <sup>-</sup>	$\frac{\partial NO_{3}}{\partial t} = \text{Nitrif}_{NO_{3}}^{NH_{4}} - \sum_{i=1}^{2} \text{Upt}_{NO_{3}}^{Phy_{N_{i}}}$ PHY \epsilon [NMPHYTO, PICO]
NH4+	$\frac{\partial \text{NH}_{4}}{\partial t} = \text{Excr}_{\text{NH}_{4}}^{\text{COP}_{N}} + \text{Remin}_{\text{NH}_{4}}^{\text{BAC}_{N}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{\text{NH}_{4}}^{\text{Phy}_{i}} \right) - \text{Upt}_{\text{NH}_{4}}^{\text{BAC}_{N}} - \text{Nitrif}_{\text{NH}_{4}}^{\text{NO}_{3}}$ PHY $\epsilon$ [NMPHYTO, PICO]
PO4 <sup>3-</sup>	$\frac{\partial PO_4}{\partial t} = Excr_{PO_4}^{COP_{P_i}} + Remin_{PO_4}^{BAC_P} - \sum_{i=1}^{2} \left( Upt_{PO_4}^{PHY_{P_i}} \right) - Upt_{PO_4}^{BAC_P}$ PHY \epsilon [NMPHYTO, PICO]
02	$\frac{\partial O_2}{\partial t} = \left(\frac{O}{C}\right)_{PP} * \sum_{i=1}^{2} \left(Photo_{O_2}^{PHY_i}\right) + Aera_{O_2} - \sum_{i=1}^{2} \left(Resp_{O_2}^{Phy_i}\right) - Resp_{O_2}^{COP} - BR_{O_2}^{BAC} - \left(\frac{O}{C}\right)_{NITRIF} \cdot Nitrif_{O_2}$ PHY $\epsilon$ [NMPHYTO, PICO]
DIC	$\frac{\partial \text{DIC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) + \text{Resp}_{\text{DIC}}^{\text{COP}_{C}} + \text{BR}_{\text{DIC}}^{\text{BAC}_{C}} + \text{Aera}_{\text{DIC}} + \text{Diss}_{\text{DIC}}^{\text{CaCO}_{3}} - \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Photo}_{\text{DIC}}^{\text{PHY}_{C_{i}}} \right) - \text{Prec}_{\text{DIC}}^{\text{CaCO}_{3}}$ PHY $\epsilon$ [NMPHYTO, PICO]
AT	$\frac{\partial AT}{\partial t} = 2 * \text{Diss}_{AT}^{\text{CaCO}_3} + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{NO_3}^{\text{Phy}_{N_i}} \right) + \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{PO_4}^{\text{Phy}_{Pi}} \right) + \text{Remin}_{NH_4}^{\text{BAC}_N}$ $- \sum_{i=1}^{2} \left( \text{Upt}_{NH_4}^{\text{Phy}_{N_i}} \right) - \text{Remin}_{PO_4}^{\text{BAC}_P} - 2 * \text{Prec}_{AT}^{\text{CaCO}_3} - 2 * \text{Nitrif}_{TA}$ PHY $\epsilon$ [NMPHYTO, PICO]
CaCO <sub>3</sub>	$\frac{\partial CaCO_3}{\partial t} = Prec_{DIC}^{CaCO_3} - Diss_{DIC}^{CaCO_3}$

### J.2 Supplementary results

We present the ecosystem composition in C biomass (Fig. J.1), dynamics of modelled organisms in C biomass for the three years of simulation (2017 repeated three times, Fig. J.2), total chlorophyll (Fig. J.3) for configurations D, R and with mixotrophs in typical conditions (Table 4.5).

We also provided the percentage of each prey in total copepod grazing (Table J.2), predation on copepods which is an indicator of the quantity of C transferred to the higher trophic levels, and total photosynthesis and respiration fluxes (Table J.3) for each configuration in typical conditions (Table 4.5).



Figure J.1: Yearly total carbon biomass in typical conditions for (a) the configuration with mixotrophs, (b) the configuration R (in which mixotrophs are replaced) and (c) the configuration D (in which mixotrophs are deleted).



Figure J.2: Repeating cycles of model simulations for (a) the configuration with mixotrophs, (b) the R configuration and (c) the D configuration. Lines represents daily averaged carbon biomass of copepods (COP), NCM, MICROZ (microzooplankton), MICROP (microphytoplankton), NMPHYTO (nano+micro-phytoplankton), CM, NANOP (nanophytoplankton), PICO (picophytoplankton) and BAC (heterotrophic bacteria) for the three years of simulation (repetition of 2017 three times).



Figure J.3: Total chlorophyll concentration (for the configuration with mixotrophs: sum of daily average chlorophyll concentrations of PICO, NMPHYTO, CM and NCM; for the R configuration: sum of daily average chlorophyll concentrations of PICO, NANOP and MICROP; for the D configuration: sum of daily average chlorophyll concentrations of PICO and NMPHYTO) for the three configurations of Eco3M\_MIX-CarbOx. The markers represent in situ SOLEMIO data.

Table J.2: Percentage of copepod total grazing represented by each prey in typical conditions for the configurations with mixotrophs, R and D.

Configuration	NCM or MICROZ	NMPHYTO or MICROP	CM or NANOP
With mixotrophs	96.4%	1.2%	2.4%
<b>R</b> configuration	92.2%	2.6%	5.2%
D configuration		100%	

Table J.3: Yearly mean predation on copepods (PRED<sub>COP</sub>), total photosynthesis (PHOTO<sub>TOT</sub>), and total respiration (RESP<sub>TOT</sub>) fluxes in typical and nutrient limited conditions for the configurations with and without mixotrophs.

Configuration	RESРтот (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	РНОТО <sub>тот</sub> (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	PRED <sub>COP</sub> (mg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	
With mixotrophs	6.6	6.8	1.5	
R	8.2	8.3	1.3	
D	6.2	9.2	1.1	



# K. Composition de l'écosystème pour les configurations avec et sans mixotrophes en biomasse en carbone

Figure K.1 : Composition de l'écosystème en biomasse en carbone pour la configuration (a, c) avec mixotrophes et (b, d) sans mixotrophe (configuration R) en conditions (a, b) typiques et (c, d) limitées en nutriments.

L. Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes"

Cette annexe correspond à l'Annexe A du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle ( $Eco3M_MIX$ -CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and airsea CO<sub>2</sub> fluxes" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

#### L.1 Description of state equation processes

Notation	Process
$\begin{array}{l} Remin_{BAC_X}^{NutX} \\ NutX \in [NH_4^+, PO_4^{3-}] \\ X \in [N, P] \end{array}$	Remineralisation of nutrient X by heterotrophic bacteria
$Upt_{NutX}^{Phy_X}$ Phy <sub>X</sub> $\epsilon$ [PICO <sub>N</sub> , NANO <sub>N</sub> , PIOC <sub>P</sub> , NANO <sub>P</sub> ] NutX $\epsilon$ [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	Uptake of nutrient X by phytoplankton
$Upt_{NutX}^{CM_X}$ X $\in$ [N, P] NutX $\in$ [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	Uptake of nutrient X by constitutive mixotrophs
Resp <sup>ZOO</sup> C	Zooplankton respiration
Resp <sup>Phy</sup> c Phy ε [PICO, NANO]	Phytoplankton respiration
$\begin{array}{l} Resp_{DIC}^{MIX_{C}} \\ MIX \in [NCM, CM] \end{array}$	Mixotrophs respiration
$BR_{DIC}^{BAC_C}$	Bacterial respiration
$Photo_{DIC}^{PHY_{C}}$ $Phy \in [PICO, NANO]$	Phytoplankton photosynthesis
$Photo_{DIC}^{MIX_{C}}$ MIX $\in$ [NCM, CM]	Mixotrophs photosynthesis
$Diss_{DIC}^{CaCO_3}$	CaCO <sub>3</sub> dissolution
$Prec_{DIC}^{CaCO_3}$	CaCO <sub>3</sub> precipitation
Nitrif <sub>TA</sub>	Nitrification
Aera <sub>DIC</sub>	Air-sea CO <sub>2</sub> gas exchanges (aeration)

## M. Annexe C du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle (Eco3M\_MIX-CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and air-sea CO<sub>2</sub> fluxes"

Cette annexe correspond à l'Annexe C du manuscrit "Implementation and assessment of a model including mixotrophs and the carbonate cycle ( $Eco3M_MIX$ -CarbOx v1.0) in a highly dynamic Mediterranean coastal environment (Bay of Marseille, France) (Part. II): Towards a better representation of total alkalinity when modelling the carbonate system and airsea CO<sub>2</sub> fluxes" (Chapitre 4), elle est donc rédigée en anglais.

### M.1 Sensitivity analysis on air-sea CO<sub>2</sub> fluxes calculation

A sensibility analysis was performed to evaluate the importance of temperature, salinity, wind speed and seawater-atmospheric  $pCO_2$  difference terms in the air-sea  $CO_2$  fluxes calculation. Previous terms are one by one increased (decreased) by 10 %. Air-sea  $CO_2$  fluxes are then, post-processed using the Eqs. (4.14) and (4.15). Calculation is performed using MATLAB. We present in Table 4.14 the mean difference between the reference air-sea  $CO_2$  fluxes (i.e., calculated without increasing (decreasing) by 10 % one of the calculation terms) and the air-sea  $CO_2$  fluxes obtained by adding (removing) 10 % to one of the terms of the calculation (Eq. M.1).

$$\Delta_{\text{Air-sea}} \text{CO}_2 \text{Fluxes} = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^{N} (abs(Ref) - abs(X_{10\%})),$$

(Eq. M.1)

where  $\Delta_{Air-sea}CO_2$  Fluxes is expressed in mmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> N is the number of modelled values. X represents temperature, salinity, wind speed or the difference between seawater and atmospheric  $pCO_2$ 



## N. Comparaison des concentrations en nutriments et matière organique à SOLEMIO pour simulations OLDRIV et Carbonates

Figure N.1 : Séries temporelles de l'année 2019 en surface au point SOLEMIO, des concentrations en (a)  $NO_{3^{-}}$ , (b)  $NH_{4^{+}}$ , (c)  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (d) DOC, (e) DON, (f) DOP, (g) POC, (h) PON, (i) POP, pour les simulations OLDRIV et Carbonates.

# O. Analyse statistique des variables température, salinité, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Chl<sub>TOT</sub>, AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> au fond

### **O.1** Variables physiques

Tableau 0.1 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulations pour la température et la salinité au fond à SOLEMIO. Obs : observation, Mod : modèle. La température est exprimée en °C.

		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
Température	Obs	14.7	1.6	[12.9 – 21.9]	0.46	12	0.0	16
(N = 93)	Mod	14.0	0.8	[12.1 – 16.5]	0.46	1.5	0.0	4.0
Salinité	Obs	38.2	0.08	[38.0 – 38.4]	2.1	0.2	0 5	0 5
(N = 93)	Mod	38.3	0.07	[38.1 – 38.5]	2.1	0.2	0.5	-0.5

Sur les cinq années de simulation, le modèle reproduit plutôt bien les variations saisonnières de température au fond. Les températures modélisées sont généralement comprises dans les gammes de variations des observations (Fig. 0.1a, b). En hiver, le modèle parvient à reproduire les faibles valeurs de température observées. Cependant, en été, le modèle rencontre des difficultés à reproduire les fortes valeurs estivales de température observées. L'effet de la sous-estimation de la température en été est bien visible sur la valeur moyenne de température de surface modélisée qui est 0.7°C inférieure à la moyenne des observations et sur la valeur de PBias, positive (Tab. 0.1).

Au fond, la salinité présente une saisonnalité : elle diminue fortement en hiver et reste assez élevée le reste de l'année avec peu de variation. Cette saisonnalité est reproduite par le modèle (Fig. 0.1c, d). De plus, les observations montrent que cette diminution hivernale est chaque année plus marquée, ce qui est également reproduit par le modèle. Cependant, le modèle tend à surestimer la salinité de fond (Pbias négatif) d'environ 0.1, comme le montre la gamme de variations du modèle dont les valeurs minimum et maximum sont plus élevée que celle des observations de 0.1, de même pour la moyenne.



Figure 0.1 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) la température et (c, d) la salinité au fond. (a, c) Les résultats du modèle sous forme de moyennes

journalières sont comparés aux gammes de variations des observations (mesure  $\pm$  écart-type moyen de la série). (b, d) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuée sur une période  $\pm$  5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours  $\pm$ écart-type sur les 11 jours) et comparées aux mesures. Les séries temporelles sont présentées jusqu'à la dernière mesure disponible (7 septembre 2021, valeurs NaN pour le système des carbonates ensuite).

### O.2 Variables du système des carbonates

Tableau 0.2 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulation, pour AT, DIC, pH et pCO<sub>2</sub> au fond à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. DIC et AT sont exprimées en  $\mu$ mol.kg-1 et pCO<sub>2</sub> en  $\mu$ atm.

		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
AT	Obs	2567.3	24.0	[2533.5 – 2717.3]	1 2 1	22.7	0.1	0.0
(N = 93)	Mod	2590.9	1.42	[2588.0 – 2594.5]	1.21	33.7	-0.1	-0.9
DIC	Obs	2290.6	26.8	[2240.8 – 2444.2]	0.87	29.1	0.28	-0.6
(N = 93)	Mod	2304.4	7.33	[2291.9 – 2328.1]				
рН	Obs	8.08	0.03	[7.99 – 8.13]	0.05	0.02	0.26	0.27
(N = 93)	Mod	8.11	0.01	[8.07 – 8.13]	0.95	0.05	0.20	-0.27
pCO <sub>2</sub>	Obs	394.5	26.8	[348.8 – 498.7]	0.06	255	0.20	E 2
(N = 93)	Mod	373.6	11.5	[348.6 - 411.5]	0.80	33.5	0.28	5.5

Au fond, AT ne présente pas de dynamique saisonnière claire (Fig. 0.2a, b). Les valeurs modélisées montrent très peu de variations (différence de 6.5 µmol.kg<sup>-1</sup> entre les valeurs minimum et maximum). Les observations sont plus variables et sont associées à une gamme de valeurs plus étendue (valeurs comprises entre 2533.5 µmol.kg<sup>-1</sup> et 2717.3 µmol.kg<sup>-1</sup>) contenant la gamme de valeurs modélisées. En 2017, l'AT modélisée est bien dans la gamme de variation des observations, mais à partir de 2018, les valeurs des observations diminuent. Le modèle produit également une diminution au cours des années mais elle est moins marquée (environ 5 µmol.kg<sup>-1</sup>). Les valeurs d'AT sont donc généralement surestimées par le modèle, résultant en une moyenne plus élevée pour les valeurs modélisées (2590.9 µmol.kg<sup>-1</sup> vs 2567.3 µmol.kg<sup>-1</sup>, respectivement), et une valeur de PBias négative (Tab. 0.2). Comme pour AT, DIC est généralement surestimé par le modèle à partir de 2018, quand les valeurs mesurées diminuent (Fig. 0.2c, d). La diminution est reproduite par le modèle mais moins soutenue (diminution de 18 µmol.kg<sup>-1</sup> entre janvier 2017 et décembre 2021). La surestimation du DIC par le modèle est bien visible sur la moyenne, plus élevée pour le modèle, et le PBias, négatif (Tab. 0.2).



Figure 0.2 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour (a, b) AT, (c, d) DIC, (e, f) pH et (g, h)  $pCO_2$  au fond. (a, c, e, g) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations (mesure ± écart-type moyen de la série). (b, d, f, h) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuer sur une période ± 5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours ± écart-type sur les 11 jours) et comparées aux mesures. Les séries temporelles sont présentées jusqu'à la dernière mesure disponible (7 septembre 2021, valeurs NaN pour le système des carbonates ensuite).

Malgré les surestimations d'AT et DIC, le pH et la pCO<sub>2</sub> semblent bien reproduits par le modèle (Fig. 0.2). En 2018 et 2020, de fortes valeurs de pCO<sub>2</sub> (faibles valeurs de pH) sont observées en automne. Ces valeurs ne sont pas reproduites par le modèle qui a donc tendance à sous-estimer la pCO<sub>2</sub> (surestimer le pH). Cette sous-estimation est bien visible sur la moyenne du modèle qui est 21.1 µatm plus faible (0.03 plus forte) que la moyenne des mesures. Les dynamiques de pCO<sub>2</sub> et pH sont principalement dictées par les variations de température, il est donc probable que le fait de ne pas reproduire les maximums de température observés à ces périodes impacte les représentations de pH et pCO<sub>2</sub> qui sont donc surestimée et sous-estimée, respectivement. Les valeurs de pH et pCO<sub>2</sub> modélisées sont également moins variables que les valeurs dérivées des mesures (gamme de variation moins étendue).

#### **O.3 Variables biogéochimiques**

La concentration en  $NO_{3^{-}}$  décrit une dynamique saisonnière mais cette dynamique est moins lisible qu'en surface car entrecoupée de valeurs maximums qui sont nombreuses dans les observations. Les valeurs sont généralement fortes en hiver, diminuent en été et réaugmentent à la fin de l'automne (Fig. O.3a, b). Le modèle reproduit cette dynamique, cependant, il ne parvient pas à reproduire les maximums observés au cours des cinq années. La concentration en  $NO_{3^{-}}$  est donc généralement surestimée par le modèle, comme le montre la valeur de PBias, fortement positive. Les mêmes observations peuvent être faites pour  $PO_{4^{3^{-}}}$  qui présente une dynamique similaire (Fig. O.3e, f). La concentration en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est généralement surestimée par le modèle qui a tendance à produire des valeurs plus fortes que celles mesurées en hiver, particulièrement à partir de 2019 (Fig. O.3c, d). Les valeurs maximums observées pendant l'hiver 2019-2020 ne sont cependant pas reproduites par le modèle.



Figure 0.3 : Comparaison des résultats du modèle aux mesures effectuées à SOLEMIO, pour les concentrations au fond en (a, b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c, d) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (e, f) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et (g, h) chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>). (a, c, e, g) Les résultats du modèle sous forme de moyennes journalières sont comparés aux gammes de variations des observations (mesure ± écart-type moyen de la série). (b, d, f, h) Les résultats du modèle sous forme de moyenne effectuer sur une période ± 5 jours autours de la date de la mesure sont représentés avec barres d'erreur (moyenne sur les 11 jours ± écart-type sur les 11 jours) et comparées aux mesures. Les séries temporelles sont présentées jusqu'à la dernière mesure disponible (7 septembre 2021, valeurs NaN pour le système des carbonates ensuite).

Enfin, la concentration en chlorophylle semble mieux reproduite par le modèle au fond qu'en surface comme le montre la valeur de PBias, plus faible. La dynamique de la concentration en chlorophylle observée au fond est plutôt bien reproduite par le modèle (Fig. 0.3g, h) : en début d'année, les valeurs sont faibles, elles augmentent au printemps, et diminuent en fin d'été. Quelques maximums observés ne sont pas reproduits par le modèle mais la concentration en chlorophylle modélisée reste globalement plus forte que la concentration mesurée (moyenne du modèle plus forte : 0.36, que celle des observations : 0.31, et valeur de PBias négative).

F F F F F F F F F F F F F F F F F F F								
		Moyenne	Ecart- type	Gamme de valeur	CF	RMSD	R	PBIAS
NO <sub>3</sub> -	Obs	1.12	1.07	[0 – 5.31]	07	1.11	0.27	37.9
(N = 93)	Mod	0.7	0.28	[0.11 – 1.26]	0.7			
NH <sub>4</sub> +	Obs	0.11	0.13	[0 – 0.88]	0.0	0.16	0.17	-42.5
(N = 93)	Mod	0.16	0.09	[0 - 0.44]	0.8			
PO4 <sup>3-</sup>	Obs	0.05	0.05	[0 – 0.31]	07	0.06	0 1 2	FAC
(N = 93)	Mod	0.02	0.01	[0 - 0.04]	0.7	0.00	0.12	54.0
СЫтот	Obs	0.31	0.22	[0.04 - 1.42]	0.0	0.24	0.25	150
(N = 93)	Mod	0.36	0.16	[0.14 – 0.85]	0.8	0.24	0.25	-15.8

Tableau 0.3 : Valeurs des indicateurs statistiques calculés pour les cinq années de simulation, pour  $NO_{3^{-}}$ ,  $NH_{4^{+}}$ ,  $PO_{4^{3^{-}}}$  et la chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>) au fond à SOLEMIO. Obs : observations, Mod : modèle. Les nutriments sont exprimés en mmol.m<sup>-3</sup> et la chlorophylle totale en mg.m<sup>-3</sup>.

### O.4 Conclusions sur l'analyse statistique au fond

Finalement des biais similaires à ceux déjà mis en évidence en surface sont observé au fond :

- Le modèle a tendance à sous-estimer les fortes valeurs de température mesurées en été.
- Les valeurs d'AT et DIC sont globalement surestimées par le modèle même si la diminution indiquée par les mesures est également produite par le modèle.
- Les représentations de pH et pCO<sub>2</sub> sont influencées par le fait que le modèle ne parvienne pas à reproduire les maximums de température observés en été. Une surestimation de pH et une sous-estimation de pCO<sub>2</sub> sont donc visibles en été sur les résultats du modèle.
- Pour les sels nutritifs, les valeurs maximums ne sont généralement pas représentées par le modèle mais les dynamiques sont assez bien reproduites.
- Enfin, deux autres observations, propre au fond, peuvent être faites :
- La salinité est généralement surestimée par le modèle (surestimation de 0.1) mais sa dynamique, et notamment les diminutions de plus en plus soutenues observées en fin d'année, sont bien reproduites par le modèle.
- La concentration en chlorophylle est mieux reproduite par le modèle au fond qu'en surface. Elle est cependant un peu surestimée.

# P. Flux de NCP pour les cinq années de simulation (2017 – 2022)



*Figure P.1 : Séries temporelles des flux de NCP modélisés en surface à SOLEMIO pour les cinq années de simulation.* 



## Q. Comparaison des profils verticaux modélisés le 15 mars 2017, à SOLEMIO, aux mesures

Figure Q.1 : Profils verticaux de (a) salinité, (b) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (c) concentration en  $NO_{3^{-}}$ , (d) concentration en  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (e) AT, (f) DIC, (g) pH, (h) pCO<sub>2</sub> modélisés à SOLEMIO le 15 mars 2017 et mesures effectué le même jour à SOLEMIO.

La figure Q.1 nous permet de faire les observations suivantes :

- La diminution de salinité mesurée le 15 mars à SOLEMIO est très bien reproduite par le modèle.
- La concentration en chlorophylle mesurée est plus variable sur la profondeur que celle modélisée, qui est plus faible en surface et plus forte au fond.
- La diminution de la concentration en NO<sub>3</sub>- sur la profondeur est bien reproduite par le modèle. Seule la valeur modélisée en profondeur est trop faible comparée à la valeur mesurée.
- La diminution de la concentration en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> avec la profondeur est assez bien reproduite par le modèle. Cependant, la ré-augmentation observée au fond sur les mesures est plus marquée que celle modélisée.
- La diminution d'AT modélisée sur la profondeur est trop faible comparée à celle mesurée.
- De même que pour AT, la diminution de DIC en profondeur modélisée est trop faible.
- Enfin, pH et pCO<sub>2</sub> modélisée semblent avoir des dynamiques inverses à celles mesurées.



# R. Cartes de surface modélisée le 29 août 2018, pendant l'épisode d'intrusion d'eau provenant de la frontière sud-est

Figure R.1 : Cartes de surface de (a) salinité, (b) concentration en chlorophylle totale (Chl<sub>TOT</sub>), (c)  $NO_{3^{-}}$ , (d)  $PO_{4^{3^{-}}}$ , (e) AT, (f) DIC, (g)  $pCO_{2}$  et (h) pH modélisés par la version couplée d'Eco3M-CarbOx, au pic de l'évènement, le 29 août 2018. Les courants de surface sont également représentés en noir. La zone impactée est encadrée en rouge et les points SOLEMIO et SE sont indiqués par le point noir et rouge respectivement.

### S. Liste des abréviations

Ω	Etat de saturation du carbonate de calcium
AT	Alcalinité
ATMOSUD	Observatoire de la qualité de l'air en région sud
BAC	Bactérie hétérotrophe
С	Carbone
Ca <sub>2</sub> +	Ion calcium
CaCO <sub>3</sub>	Carbonate de calcium
CAR	Carry
CAV	Cinq Avenues
CF	Fonction de coût
CH4	Méthane
Chl	Chlorophylle
Chl <sub>TOT</sub>	Chlorophylle totale
СМ	Mixotrophe constitutif
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CO <sub>2</sub> *	[CO <sub>2</sub> ](aq)+[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]
CO3 <sup>2-</sup>	Ion carbonate
СОР	Copépode
COR	Cortiou
DIC	Carbone inorganique dissous
DIN	Azote inorganique dissous
DIP	Phosphore inorganique dissous
DOC	Carbone organique dissous
DOM	Matière organique dissoute
DON	Azote organique dissous
DOP	Chlorophylle totale
Eco3M	Ecological Mechanistic and Modular Modelling
GES	Gaz à effet de serre
H+	Ion hydronium
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Acide carbonique
HCO <sub>3</sub> -	Ion bicarbonate
HTL	High trophic level

LimNUT	Conditions limitées en nutriments
MAMP-SERAMM	Métropole Aix-Marseille Provence – Service d'assainissement Marseille Métropole
MAR	Marignane
MARS3D	Model for Applications at Regional Scale 3D
MENOR	Méditerranée Nord
MICROP	Microphytoplancton
MICROZ	Microzooplancton
МО	Matière organique
MOOSE	Mediterranean Oceanic Observing System on Environment program
Ν	Azote
N <sub>2</sub> O	Oxyde nitreux
NANOP	Nanophytoplancton
NCM	Mixotrophe non-constitutifs
NCP	Production communautaire nette
NH4 <sup>+</sup>	Ammonium
NMPHYTO	Nano+Micro-phytoplancton
NPZD	Nutrients-phytoplankton-zooplankton-detritus
NO <sub>3</sub> -	Nitrate
02	Oxyène
OA	Acidification des océans
Р	Phosphore
PBias	Biais en pourcentage
pCO <sub>2</sub>	Pression partielle de CO <sub>2</sub>
PFT	Plankton-functionnal-type
рН	Potentiel hydrogène
PICO	Picophytoplancton
PLA	Planier
PO4 <sup>3-</sup>	Phosphore organique dissous
POC	Carbone organique particulaire
РОМ	Matière organique particulaire
PON	Azote organique particulaire
POP	Phosphore organique particulaire
R	Coefficicent de corrélation

RHOMA	RHOne-MArseille
RMSD	Root mean square deviation
SOMLIT	Service d'observation en milieu littoral
SOL	SOLEMIO
SS	Size structured
SSH	Elévation de la surface libre
WRF	Weather Research and Forecasting