

### "LE SYSTÈME DES CARBONATES INFLUENCÉ PAR LA DIAGENÈSE PRÉCOCE DANS LES SÉDIMENTS CÔTIERS MÉDITERRANÉENS EN LIEN AVEC L'ACIDIFICATION DES OCÉANS" PAR JENS RASSMANN

**Discipline :** météorologie, océanographie, physique de l'environnement /  
**Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement - LSCE**

#### **Résumé :**

L'océan côtier joue un rôle crucial dans le cycle du carbone en absorbant environ 25 % du CO<sub>2</sub> atmosphérique absorbé par l'océan global. Une forte production de matière organique (OM) autochtone et l'apport de matière organique particulaire (POC) continentale augmentent le recyclage du carbone dans ces régions. Les fleuves sont les vecteurs principaux de POC vers les océans. Une grande partie du POC est retenue dans les deltas où elle est mélangée avec de la matière organique (MO) autochtone. Une fraction importante de cette MO s'accumule dans les sédiments où elle peut être minéralisée ou enfouie. Cette minéralisation peut suivre des chemins diagénétiques aérobies et/ou anaérobies et produit du carbone inorganique dissous (DIC), ce qui mène

à une acidification des eaux de fond, diminue l'état de saturation par rapport au carbonate de calcium et augmente la pression partielle de CO<sub>2</sub>. La minéralisation anaérobie produit également de l'alcalinité totale (TA) qui peut contrer l'effet du DIC et augmenter la capacité de l'eau de mer à stocker du CO<sub>2</sub> atmosphérique. L'absorption des émissions croissantes du CO<sub>2</sub> anthropique vont baisser le pH des eaux de surface de 0.06 à 0.32 d'ici à 2100.

Plusieurs campagnes ont été menées au niveau du prodelta du Rhône pour mesurer le pH et les concentrations d'O<sub>2</sub> dans le sédiment et des flux benthiques de DIC et TA in situ. Des carottes de sédiment ont été prélevées pour analyser des eaux interstitielles concernant leur TA et concentrations de DIC, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et CH<sub>4</sub> et la signature isotopique de <sup>13</sup>C et <sup>14</sup>C du DIC. Dans les premiers mm du sédiment, des processus oxydants baissent le pH de 0.8 unités. Des flux d'O<sub>2</sub> entre 3 et 13 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, des flux de DIC entre 10 et 93 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> et des flux de TA entre 4 et 74 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> ont été mesurés. L'intensité de minéralisation est la plus forte proche de l'embouchure du Rhône et diminue vers le large. Dans les premiers 30 cm du sédiment, les concentrations de DIC et TA peuvent atteindre jusqu'à 58 mmol L<sup>-1</sup> dues à une minéralisation anaérobie intense de la MO. La sulfato-réduction est la voie métabolique principale couplée à la précipitation de carbonate de calcium et probablement aussi à la précipitation de sulfures de fer. Ainsi ces sédiments sont une source de TA importante et contribuent à l'absorption du CO<sub>2</sub> dans les zones côtières. Les mesures isotopiques montrent que la fraction continentale de la MO minéralisée est dominante proche de l'embouchure, alors que la fraction marine gagne de plus en plus d'importance vers le large.

L'impact de l'acidification des océans sur la diagenèse précoce a été étudié dans une expérience d'incubation de sédiments. Douze carottes de sédiment ont été prélevées dans la Rade de Villefranche dont quatre ont servi pour étudier l'état naturel du sédiment. Quatre autres carottes ont été incubées avec de l'eau de mer acidifiée (pH offset -0.67 unités) et quatre avec de l'eau de mer naturelle. Des microprofils de pH ont montré que le pH dans les carottes acidifiées est tamponné et rejoint les valeurs de pH dans les carottes non acidifiées en-dessous de la couche oxydante. L'acidification a causé une augmentation des flux de DIC et TA de  $10 \pm 5$  et  $21 \pm 6$  mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> qui peut être attribuée à la dissolution des carbonates. Cette dissolution tamponne le système et maintient les eaux interstitielles en-dessous de la couche aérobie en état de sursaturation par rapport aux carbonates de calcium. Les autres voies diagénétiques ne semblent pas avoir été affectées de manière significative par l'acidification.

Les sédiments côtiers pourront jouer un rôle plus important dans le cycle du carbone que supposé aujourd'hui et agir comme tampon pour les eaux de fond contre l'acidification futur.

## **Abstract:**

The coastal ocean accounts for about 25 % of the global uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> into the oceans. High production of autochthonous organic matter (OM) and the import of continental particulate organic carbon (POC) increase the carbon turnover in these regions. Rivers are the main sources of POC into the oceans. A large fraction of this continental OM is retained in deltas, mixed with autochthonous OM and settled at the seafloor. In the sediments, OM can be mineralized by aerobic and anaerobic respiration. Both pathways produce metabolic CO<sub>2</sub>, as dissolved inorganic carbon (DIC), which leads to local acidification, decreases the carbonate saturation state and increases the partial pressure of CO<sub>2</sub>. Anaerobic mineralization produces also high amounts of total alkalinity (TA) that can counteract the effects of DIC and increase the CO<sub>2</sub> storage capacity of seawater. The natural carbon cycle is disturbed by anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions. This additional DIC uptake will decrease the pH of surface seawater by 0.06 to 0.32 units until 2100.

During three scientific cruises in the Rhône River prodelta, the distribution of pH and O<sub>2</sub> at the sediment-surface and benthic fluxes of TA and DIC have been measured in situ. Sediment cores were sampled and the porewaters were analysed for TA and concentrations of DIC, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and CH<sub>4</sub> as well as isotopic  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{14}\text{C}$  signature of DIC. In the first mm of the sediment, oxic processes decrease the porewater pH by 0.8 units. Benthic O<sub>2</sub> fluxes ranged from 3 to 13 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, DIC fluxes from 10 to 93 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and TA fluxes from 4 to 74 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. The mineralization rate is highest close to the river mouth and decreases in offshore direction. Porewater TA and concentrations of DIC up to 58 mmol L<sup>-1</sup> have been measured within the first 30 cm of the sediment. They result from anaerobic OM mineralization that is mainly driven by sulfate reduction coupled to the precipitation of calcium carbonate and probably of iron sulfide. In consequence, these sediments are strong TA sources to the bottom waters which contributes to the CO<sub>2</sub> uptake in coastal areas. The isotopic measurements show that the continental OM fraction is the dominant fraction undergoing mineralization close to the river mouth and that the marine fraction takes over in offshore direction.

The impact of ocean acidification on carbonate and early diagenesis has been studied with a sediment core incubation experiment. Twelve sediment cores have been taken in the Villefranche Bay whereof four were used to study the present day sediment conditions. Four other cores were incubated with acidified seawater (pH offset -0.67 units) and the other four cores were incubated with natural seawater. The pH microprofiles revealed that pH in the acidified cores reached the same values as in the non-acidified cores below the oxic sediment layer due to pH buffering. Acidification increased DIC and TA fluxes by  $10 \pm 5$  and  $21 \pm 6$  mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectively, likely resulting from carbonate dissolution. This dissolution buffers the system against pH

changes and keeps the porewaters below the oxic layer oversaturated regarding calcium carbonates. The other metabolic pathways did not seem to be impacted by acidification. Coastal sediments could therefore play a more important role in the global carbon cycle than previously thought and act as buffer against future acidification of coastal waters.

## INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

**M. Christophe RABUILLE**, Directeur de recherche, CEA/LSCE - Directeur de these

**M. Alfonso MUCCI**, Professeur des universités, McGill University - Rapporteur

**M. Lionel DENIS**, Professeur des Universités, Université de Lille 1 - Rapporteur

**M. Frédéric GAZEAU**, Chargé de recherche, LOV/ UPMC - Examineur

**Mme Lucie PASTOR**, Chargé de recherche, IFREMER - Examineur

**M. Bruno LANSARD**, Maître de conférences, UVSQ/LSCE - Co-encadrant de these

**M. Matthieu ROY-BARMAN**, Professeur des Universités, UVSQ/ LSCE - Examineur

**Contact :** DREDVAL - Service FED : [theses@uvsq.fr](mailto:theses@uvsq.fr)