



HAL
open science

Etude de la dissolution de la silice biogénique des agrégats : Utilisation dans la reconstruction des flux de sédimentation de la silice biogénique et du carbone dans la colonne d'eau

Brivaëla Moriceau

► **To cite this version:**

Brivaëla Moriceau. Etude de la dissolution de la silice biogénique des agrégats : Utilisation dans la reconstruction des flux de sédimentation de la silice biogénique et du carbone dans la colonne d'eau. Planète et Univers [physics]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2005. Français. NNT : . tel-00353481

HAL Id: tel-00353481

<https://theses.hal.science/tel-00353481>

Submitted on 15 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Université de Bretagne Occidentale
Institut Universitaire Européen de la Mer

Présentée par

Brivaëla MORICEAU

En vue de l'obtention du titre de Docteur en Chimie Marine
de l'Université de Bretagne Occidentale

Etude de la dissolution de la silice biogénique des agrégats : Utilisation dans la reconstruction des flux de sédimentation de la silice biogénique et du carbone

Soutenue le 15 septembre 2005
Devant le jury composé de :

Rapporteurs : Dr. Catherine Jeandel
Pr. Karline Soetaert (NIOO)

Examineurs : Dr. Laurent Mémery
Pr. Uta Passow (AWI)
Dr. Marion Gehlen (LSCE)
Dr. Madeleine Goutx (invitée)
Dr. Olivier Ragueneau

Sommaire

Introduction générale p. 1

Chapitre I : Etude de la dissolution de la BSiO₂ dans le composant majoritaire du flux de sédimentation : L'agrégat p. 22

I.1 Expérience en laboratoire p. 22

<p>“Evidence for reduced biogenic silica dissolution rates in diatom aggregates” En revision chez <u>Marine Ecology Progress Series</u> (MEPS)</p>	p. 28
--	-------

I.2 Modélisation d'un agrégat p. 62

<p>“Modelling biogenic silica dissolution in an aggregate” soumise chez <u>Limnology and Oceanography</u> (L&O)</p>	p. 65
---	-------

Chapitre II: Modélisation des flux de silice biogénique dans la colonne d'eau p. 91

<p>“Qualitative and quantitative reconstruction of water column biogenic silica fluxes from dissolution experiments” soumise chez <u>Global Biogeochemical cycles</u> (GBC)</p>	p. 96
---	-------

Chapitre III : Reconstruction des flux de carbone à partir des flux de BSiO₂ p. 125

<p>“What controls biological pump efficiency in today's ocean ?” soumise chez <u>Nature</u></p>	p. 129
---	--------

IV.1 Dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats	p. 153
IV.1.1 Approche expérimentale	p. 153
IV.1.2 Modélisation de la dissolution de la BSiO ₂ d'un agrégat	p. 155
IV.1.3 Applicabilité au milieu naturel	p. 157
IV.2. Reconstruction des flux de BSiO₂ dans la colonne d'eau	p. 159
Synthèse des résultats	p. 159
IV.3 Modélisation des flux de carbone de la colonne d'eau	p. 162
IV.3.1 Synthèse des résultats	p. 162
IV.3.2 Séparation des pelotes fécales et des agrégats dans le modèle de colonne d'eau	p. 164
IV.3.3 Construction d'un modèle mécanistique	p. 167

Bibliographie	p. 170
----------------------	--------

Annexe I : Etude de l'effet indirect de la pression sur la dissolution de la BSiO ₂ intégrée à des agrégats par l'intermédiaire des bactéries	p. 178
---	--------

Annexe II : Etude des modifications des propriétés de dissolution de la BSiO ₂ en fonction du degré de dissolution partielle du frustule de diatomée	p. 191
--	--------

Annexe III : Etude couplée de la dissolution de la BSiO ₂ et de la dégradation du C	p. 210
---	--------

Remerciements

Dans le désordre mais avec sincérité, un grand, un immense merci à :

Jacques Clavier de sa gentillesse et *Laurent Memery* de son enthousiasme, merci à vous de m'avoir accueillie dans une équipe avec laquelle il est si agréable de travailler.

Olivier Raguenau pour un encadrement vraiment formidable, merci de m'avoir tant appris... malgré ma tête de bois ! Merci aussi d'avoir organisé toutes ces ballades en Europe tout au long de ces trois années et de m'avoir permis de rencontrer tellement de gens formidables !

Uta Passow, qui m'a accueillie, soutenue, encouragée, aidée, appris tant de chose... même de très loin ! merci de ta gentillesse Uta, j'espère vraiment pouvoir continuer à travailler avec toi. Thanks for being so welcoming, so nice with this young French that could hardly speak English... I really learnt a lot from you and I hope to work again with you.

Karline soetart, *Catherine Jandel*, d'avoir accepté d'être rapporteur et jury et quel bonne ambiance dans ce jury ! Merci pour toutes vos remarques et corrections qui ont beaucoup fait avancer mon travail !

Marion Gehlen d'avoir accepté d'être dans mon jury et de s'être déplacées de si loin pour assister à ma soutenance !

To the team of the Utrecht University, and especially to *Philippe Van Cappellen* and *Gouven Laruelle* to have spent such a precious time to help me modeling an aggregate !

L'équipe de l'AWI pour leur accueil chaleureux et la découverte des marchés de Noël, du Glü Wein et du foia tsangen bowlé....

To the one I worked with, thanks for your comprehension and your help ! A tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, merci de votre patience vis-à-vis d'une jeune thésarde dont l'anglais laissait grandement à désirer !

Anja Engel for her help in such a complex administration and to begin the experiment in a new laboratory...

Thanks also to *Anja Terbrucken* and *Gerald Langer* for their everyday help in the maze of the AWI, to *Michaela Ernst* and *Schumina Sauberlich* who contribute to this work, to *Michael Garvey* that work a lot with these aggregates and help me so much to

improve my english, you made me feel confident in a country so different from what I was used to!

A Laetitia Licari d'avoir accueilli si gentiment une compatriote complètement perdue et son chien...

L'équipe de l'IFREMER d'argenton qui m'a fourni avec tant de gentillesse les précieux fruits de leur labeur, les diatomées... en grande quantité... et en grande qualité ! merci de votre gentillesse et des bons moments que j'ai passé dans votre paradis du bout du monde !

L'équipe du LEMAR, qui a tellement contribué au plaisir que j'ai trouvé à faire de la recherche... j'espère qu'il y aura de nombreuses autres journées du LEMAR et que l'ambiance y sera toujours aussi chaleureuse.

Morgane Gallinari qui m'a initiée à la chimie de la silice et qui m'a surtout beaucoup soutenue dans toute situation ! Tu es un ange !

Aude Leynaert, pour son aide et ses conseils précieux ! Merci aussi pour ta bonne humeur qui fait raisonner l'IVEM en chansons !

*Laurent, Fred, Yves-Marie, qui vous contamine avec leur passion pour la recherche !
Geraldine, Philippe, Pascal, Eva, Marie pour leur gentillesse et leur disponibilité !
Merci de votre aide pendant cette thèse!!*

Nicolasssss, pour son soutien lors de mon départ dans son pays de fou et les sympathiques pauses bière des congrès !

*Geneu, Rose marie, Annick et Jean-françois, pour avoir la solution à tous les problèmes administratifs possibles et imaginables même ceux créés par ma tête de linotte !
Et surtout pour votre gentillesse et pour savoir nous mettre de bonne humeur en quelques minutes...*

Emilie, Rudolph, Alain Marhic et Annick qui ont quant à eux la solution à tous les problèmes de labo... et sans qui rien ne fonctionnerait !

Merci à Monique et à Bob pour ces belles figures même au dernier moment !

L'équipe du LMGEM de marseille, Madeleine, Cathy, Christian, Bruno et tous les autres ! car là encore j'ai été accueillie avec beaucoup de gentillesse. Ce n'est pas pour rien que je fais tout pour continuer à travailler avec vous !

To the team of the NIOO and of the guest house, in particular, thanks to Jim Greenwood and to Karline Soetaert, for your kindness during my visit at the NIOO !

A toute l'équipe du DEA, qui a transformé une année difficile en franche rigolade... en particulier Laetitia, Benito et Laurent !

Aux habitant(e)s de la rue Pierre Loti et du couloir B

Sorcha une sœur de cœur qui a toujours été là quand j'en ai eu besoin... que ce soit pour faire la fête ou pour pleurer... merci !!

Piero mon ami de bureau !! Notre danseur, pianiste, guitariste et violiste... et sacré stripteaseur !!

Joëlle pour ta générosité et ces soirées de discussion qui partent dans tous les sens !

Un grand merci à vous trois de m'avoir recueillie quand je vivais sous les ponts...

Merci à notre *Jona* si râleur et si adorable dont le charme lui permet de tout faire se faire pardonner !

Pieru pour des soirées rhums très philosophiques qui nous ont aidé à refaire le monde et les gens.

Sabine, avec son merveilleux accent canadien, pour nos soirées papotage ! Ah... ces hommes !

Sophie, la pro du bunny... ton courage est un exemple, pleins de bonnes choses pour la suite !

Gwen pour les incomparables ragots de la salle des têtards et d'ailleurs...

Matthieu, Julien et Ben compagnons de NU et de ces dramatiques soirées pain vin fromage...

Martial, Christophe, Mathieu, Hélène et Mélu qui sont en grande partie responsable de l'ambiance incomparable du fameux couloir B ! en particulier *Martial* pour le niveau sonore !

To the Si-WEBS team, the young and less young researchers for creating a wonderful atmosphere in the unforgettable summer schools: Work, Laugh and midnight sea bathings !!

A tous ceux avec lesquels j'ai eu la chance de passer de formidables campagnes en mer, les équipes scientifiques et les équipages.

Sur le N/O Marion Dufresnes, pendant l'école d'été où sont nées des amitiés au milieu de belles batailles de sédiments

Sur le N/O d'entrecasteaux II, avec Boris, Pascal Morin et la poule du second...

Et sur le N/O Atalante où les ty-punch les pieds dans le formol étaient inoubliables...

Thanks to Cindee Lee, to Rob Armstrong and to the stuff of the R/V Seward Johnson II, where I have even learnt how to manipulate a CTD...

Alain Saliot, Pierre Lecorre et Pascal Morin de m'avoir encouragée et aidée à continuer sur la voie sinueuse de la recherche !

Jean François Ternon et à l'équipe de l'IRD de Guyane qui m'ont fait découvrir l'océanographie ...

Mr Dissez et Mr Ledren qui m'ont tant fait aimé les sciences.

Danielle, Alain, Suzane et Eric pour ce long samedi de corrections, pour leurs encouragements et leur intérêt et surtout pour leur accueil dans leur belle île d'Ouessant

A ma famille évidemment !! qui croit en moi depuis si longtemps... Ma mère qui m'a tant dorlotée et chouchoutée tout au long des moments très stressants ou moins stressant de cette thèse, ma sœur qui m'a réconfortée de son bague incomparable, Elodie et ses longs mails ... Béatrice, Marie Martine, Parrain, Paul, Marie merci de m'avoir encouragée et changé les idées !

Et Loïc... pour tout...

Merci à tous ceux qui ont participé à cette journée de soutenance inoubliable !! Je n'ai malheureusement pas la place et l'imagination de remercier tous ceux qui m'ont aidée ou soutenue un par un... mais j'espère que tous se reconnaîtront car le cœur y est.

Introduction générale

Cycle général du carbone

L'un des grands problèmes écologiques de notre époque est l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Cette augmentation provoque un réchauffement global de la planète dont les conséquences même si elles sont difficiles à évaluer risquent de devenir catastrophiques. Parmi les gaz ayant cette propriété on trouve notamment le CO_2 et le CH_4 , comme leur formule l'indique tous deux sont formés à partir de carbone. Le carbone est l'élément à la base de la vie sur terre et il existe un cycle d'échange entre les réservoirs (Figure 1). Le second plus gros réservoir de carbone après la lithosphère qui contient plus de 50 000 000 GtC, est l'hydrosphère (Figure 1) qui est majoritairement (>99%) formée par l'océan. Le rôle de l'océan doit par conséquent être important dans ces échanges.

Jusqu'au début de l'ère industrielle, les échanges entre le carbone de l'atmosphère et les autres réservoirs étaient équilibrés. Mais depuis 1850, l'intensification des activités anthropiques provoque une forte augmentation des pressions de CO_2 et de CH_4 dans l'atmosphère. L'augmentation de la teneur en carbone de l'atmosphère est toutefois atténuée par le rôle de tampon de l'océan dont certaines régions absorbent l'excès de gaz, ce sont des zones « puits ». Le comportement de l'océan face à une augmentation continue de ces gaz dans l'atmosphère reste toutefois difficile à évaluer puisqu'il dépend de nombreux facteurs.

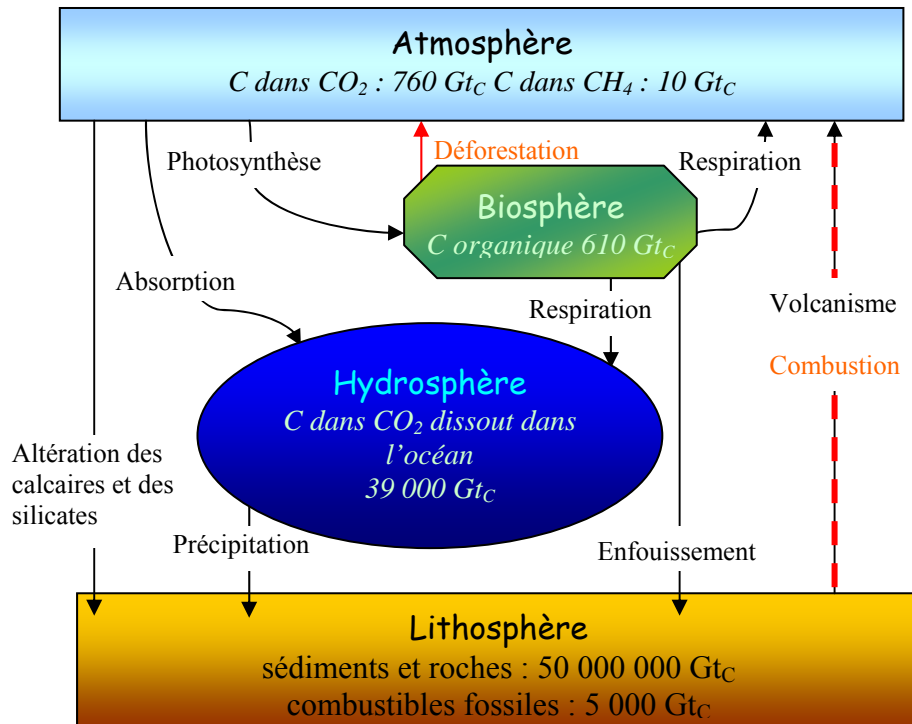


Figure 1 : cycle du carbone : réservoirs en gigatonnes de carbone (Gt_C) et processus d'échanges entre réservoirs (Berner et Berner 1996, Kump *et al.* 1999).

<http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycles.biogeochimiques.html>

Le cycle du carbone dans l'océan

Les échanges de CO₂ entre océan et atmosphère sont régis par des lois physicochimiques et répondent à des besoins biologiques. Les processus physicochimiques vont faire tendre les teneurs en carbone de l'océan et de l'atmosphère vers un équilibre. Ces échanges varient entre autre, selon la température et la surface de mélange qui est liée à l'intensité du vent. Les couches d'eau supérieures se chargent en carbone particulièrement au niveau des pôles où la température des eaux est basse. Le refroidissement des masses d'eaux chargées en carbone va provoquer un plongeon de ces eaux vers des profondeurs où le carbone est séquestré pour des durées de l'ordre du millier d'années. En fonction de ces paramètres, certaines zones océaniques vont absorber du

carbone, ce sont des zones « puits » tandis que d'autres vont rejeter du carbone dans l'atmosphère, ce sont des zones « sources » (Figure 2).

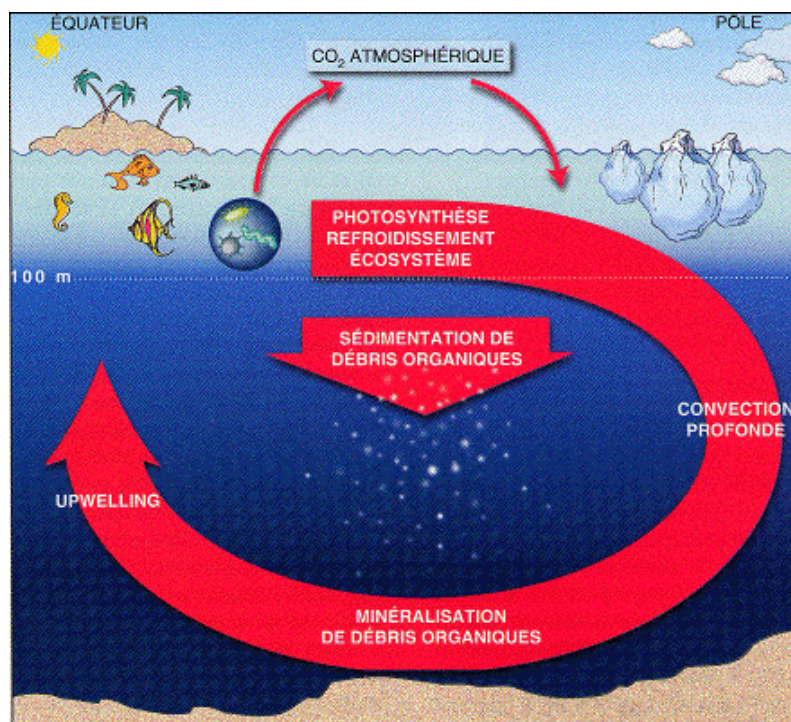


Figure 2 : Représentation schématique de la circulation océanique et du cycle du carbone. Extrait du hors série "Les Humeurs de l'Océan" du magazine Pour la Science, 1998.

En sus des paramètres physicochimiques, des processus biologiques interviennent dans les échanges de carbone océan-atmosphère. La photosynthèse qui consomme une partie du carbone en surface, puis la sédimentation du phytoplancton provoque un gradient de concentration dans la colonne d'eau. La partie de la biomasse formée en surface qui sédimente emporte du carbone vers les couches océaniques profondes. Les couches de surface ont alors une teneur en carbone plus faible que les couches profondes. A l'issue de la sédimentation une partie du carbone est séquestrée dans les eaux profondes et une moyenne de 0.3 % du carbone produit en surface est intégrée aux sédiments (Emerson et Hedges 1988). Ce principe est appelé la pompe biologique et tend à augmenter le transfert de CO₂ vers l'océan profond.

La pompe biologique de carbone

En dépit des nombreux progrès réalisés dans le cadre du programme JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study), les mystères entourant le fonctionnement et l'efficacité de la pompe biologique sont loin d'être éclaircis et de nombreuses questions restent d'actualité. Le terme de pompe biologique est employé en milieu océanique de façon aussi abusive que peut l'être le terme d'eutrophisation en milieu côtier. Dans cette thèse, la pompe biologique correspond à *l'ensemble des mécanismes qui assurent le transfert d'une partie de la production primaire marine vers les profondeurs excédant la profondeur de la couche de mélange hivernale, de sorte que le carbone ne sera plus échangé avec l'atmosphère avant quelques décennies ou quelques siècles, c'est-à-dire sur des échelles de temps relevant de celle associée au changement climatique.*

Certaines algues unicellulaires favorisent plus que d'autres la sédimentation du carbone. Ces microalgues peuvent être lestées par des minéraux ou s'intégrer à des particules plus grosses qui sédimentent rapidement. Il existe deux types de ballasts biogéniques, la silice biogénique (SiO_2 ou BSiO_2) principalement formée par les diatomées (Figure 3a), et le carbonate de calcium (CaCO_3) formé majoritairement par les coccolithophoridés (Figure 3b).

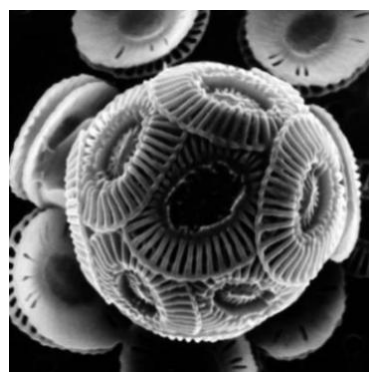


Figure 3 : (a) diatomée : *Coscinodiscus granii* (b) Coccolithophoridé: *Emiliana huxleyi*

Quels sont les rôles respectifs des diatomées et des coccolithophoridés ?

Cette question qui n'a pour l'instant pas de réponse claire, est le sujet de nombreuses études. Nous verrons au cours de cette étude, que le rôle attribué aux diatomées ou aux coccolithophoridés dans l'export ou le transfert plus profond de carbone, est fortement dépendant de la façon avec laquelle l'export hors de la couche de surface est estimé.

La production de coccolithophoridés a des effets antagonistes sur la pompe biologique de carbone. La formation des coccolithes, i.e. les coquilles de calcaire (CaCO_3) des coccolithophoridés, rejette du CO_2 (equation 1) mais lorsqu'elles sédimentent, les coccolithophoridés comme les diatomées transportent le carbone associé (Figure 4).



équation 1

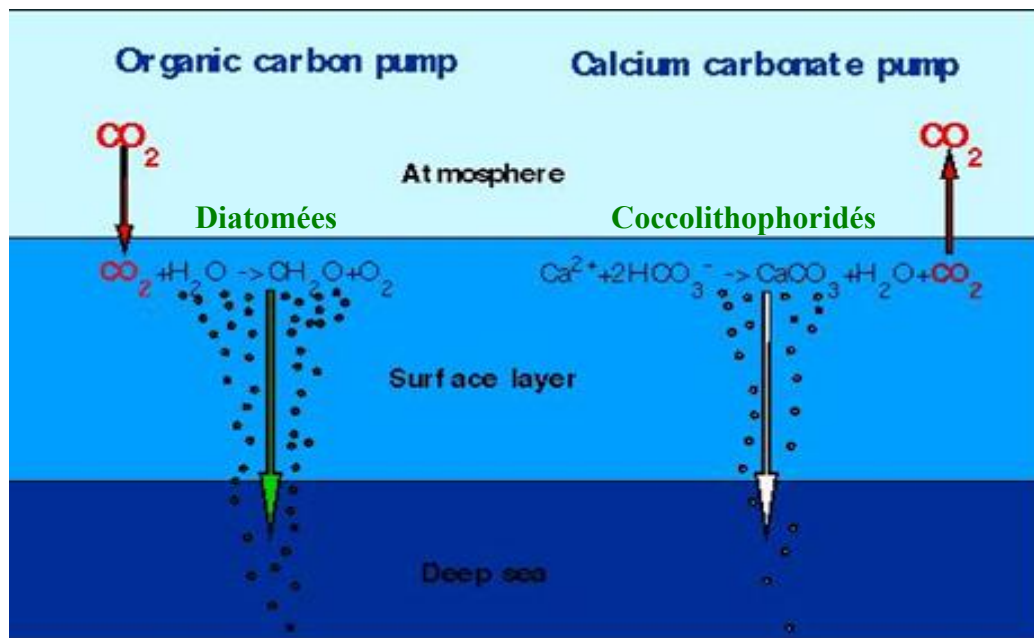


Figure 4 : les pompes biologiques, la dure et la molle.

Extrait du site

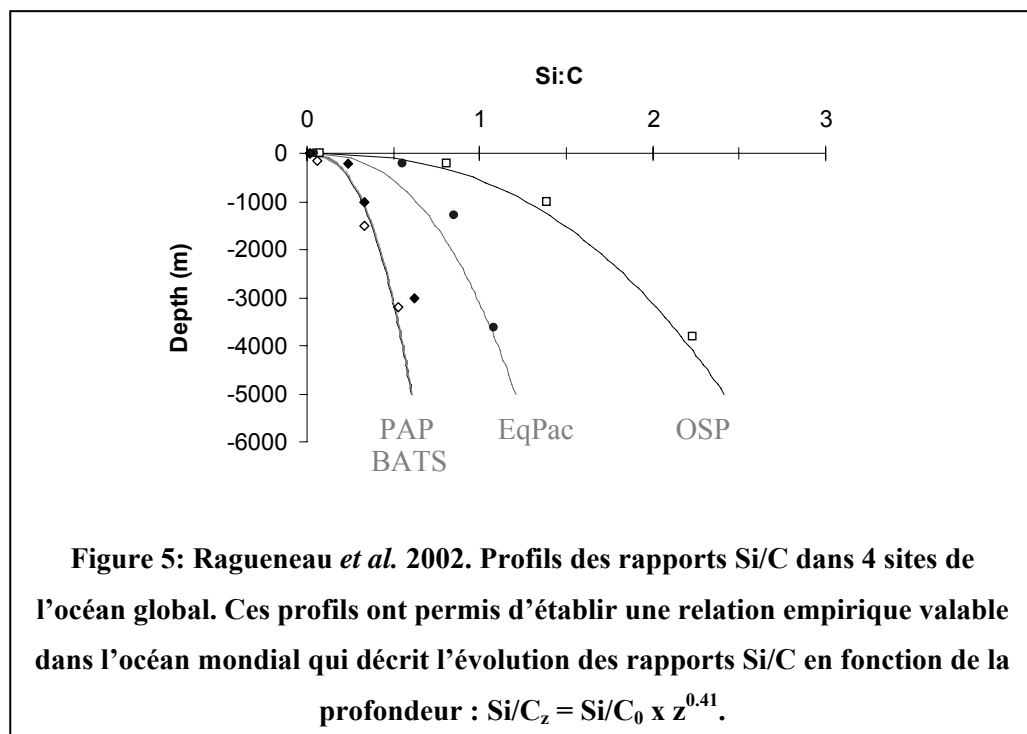
<http://www.awi-potsdam.de/Carbon/calcif-d.html>

L'importance des diatomées

Il existe plus de 200 000 espèces de diatomées (Mann et Droop 1996). Ces microalgues forment l'un des plus importants groupes phytoplanctoniques et dominent la production dans de nombreuses zones océaniques (Nelson *et al.* 1989, Tréguer *et al.* 1991, Wassmann 1991, Ragueneau *et al.* 1994, Ragueneau *et al.* 1996, Brzezinski *et al.* 1998, Dugdale et Wilkerson 1998). Nous savons que les diatomées ont une forte propension à former des agrégats (Alldredge et Gotschalk 1989, Thornton 2002) et que ceux-ci contribuent pour la majeure partie au flux de carbone vers l'océan profond (synthèse dans Turner 2002). Pour beaucoup, les diatomées sont donc responsables d'une grande partie du transport de carbone vers les couches profondes (Goldmann 1993, Dugdale *et al.* 1995, Nelson *et al.* 1995, Ragueneau *et al.* 2000, Armstrong *et al.* 2002, Thornton 2002, Sanchez-Vidal *et al.* in press). Ceci est bien entendu en contradiction avec les récentes exploitations des bases de données de flux de particules dans l'océan qui attribuent majoritairement ce transfert aux coccolithophoridés (François *et al.* 2002, Klaas et Archer 2002). Cette incertitude a, en grande partie, motivé le présent travail. En plus de leur faculté à transporter le carbone vers les couches profondes, les diatomées sont à la base de chaînes alimentaires très productives (Silver *et al.* 1978, Cushing 1989, Thornton 2002) et seul un très petit nombre d'espèces est toxique ou nuisible pour le zooplancton et les échelons trophiques supérieurs (Turner 2002, Ragueneau *et al.* 2004). Il est enfin reconnu que les diatomées sont une composante essentielle des « floes » de phytodétritus observés sur les grands fonds (Billett *et al.* 1983, Smith *et al.* 1996), qui constituent une source de nourriture importante pour les organismes benthiques (Graf 1992, Smith *et al.* 1993).

Le silicium est présent dans l'eau de mer sous forme dissoute, l'acide orthosilicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$, dénommé dans la suite DSi). Les diatomées l'utilisent sous cette forme comme élément nutritif pour constituer leur carapace siliceuse appelée frustule. Compte tenu de l'importance des diatomées dans la production primaire, l'export et le transport de carbone vers

les grands fonds, les cycles biogéochimiques du Si et du C sont liés. De fait, Ragueneau et collaborateurs (2002) ont étudié les interactions entre ces deux cycles, depuis la surface jusque dans les sédiments dans neuf provinces biogéochimiques extrêmement différentes. Ils ont montré l'existence d'une relation empirique capable de décrire l'évolution des rapports Si/C avec la profondeur, dans n'importe quelle zone de l'océan ouvert, à partir de la connaissance de ce rapport pendant la production (Figure 5).



S'intéresser au rôle des diatomées dans la pompe biologique implique de comprendre les processus qui contrôlent leur contribution à la production primaire totale, ainsi que ceux qui contrôlent le devenir du carbone qu'elles transportent. Concernant ce dernier aspect, les flux de Si et de C doivent être quantifiés au bas de la couche de mélange hivernale. Cette profondeur se situe, selon les régions, entre 50 et 500 m avec quelques pointes vers 800 m (Levitus, 1994). Il

s'agit là des profondeurs correspondant à la zone mésopélagique dont il est reconnu (IMBER implementation plan) que nous ne savons pas grand-chose (i) des organismes qui la composent, (ii) des flux qui la traversent et (iii) des interactions entre les organismes et ces flux. Les flux de matière sont peu connus car les pièges à particules fonctionnent très mal dans cette zone (volume spécial édité par Wassmann *et al.* 1990, Yu *et al.* 2001). Nous allons évoquer ces difficultés, voir comment elles sont abordées généralement et proposer une approche qui constitue l'essentiel de cette thèse : la reconstitution des flux et l'étude du rôle des diatomées dans la pompe biologique à partir d'études *in vitro* de la dissolution de la silice biogénique contenue dans les agrégats.

Estimation des flux de Si et C pendant la sédimentation

La principale technique pour estimer les flux dans la colonne d'eau est l'emploi de pièges à particules. Des informations essentielles ont été obtenues avec cette technique, en particulier lors du programme JGOFS, elle n'est cependant pas exempte de biais. Les problèmes d'échantillonnages en pièges à particules font eux aussi l'objet d'un volume spécial publié par la station biologique suédoise de Kristinerberg (Wassmann *et al.* 1990). Ces problèmes sont multiples, particulièrement dans la zone mésopélagique au sein de laquelle Yu *et al.* (2001) ont démontré le manque d'efficacité. La principale source d'erreur provient de la dégradation du matériel organique piégé dans les godets, qui a été partiellement résolue par l'utilisation controversée de divers poisons (Gundersen 1990, Lee *et al.* 1990). Le second problème concerne la remise en suspension si les pièges à particules sont déployés trop près du fond, et les apports horizontaux de matière dus à des phénomènes hydrodynamiques et aux courants océaniques (Bodugen *et al.* 1990). La troisième source d'erreur provient de la fragilité de certaines particules composant le flux de particules comme les agrégats par exemple, qui ont une structure extrêmement fragile au-dessus de 1000 m. La quatrième et dernière source d'erreur (connue) est le broutage de la matière piégée par le zooplancton (Silver *et al.* 1998). Les flux d'isotopes du Thorium et du Palladium (^{230}Th et ^{231}Pa) permettent toutefois à Yu et collaborateurs de

démontrer l'efficacité des pièges à particules en dessous de 1200 m jusqu'à environ 700 m au-dessus des sédiments.

On le voit, les pièges à particules ne permettent qu'une estimation des flux dans la zone mésopélagique, généralement obtenue par corrections en utilisant, par exemple, les flux de Thorium. L'export de carbone et de silicium hors de la couche de surface (0-200 m) ou au-delà de la couche de mélange hivernale, doit généralement être estimé de manière indirecte. Pour le Si, l'export est souvent déduit par différence entre la production et la dissolution de la BSiO_2 dans la couche de surface. A l'échelle globale, environ 50 % de la production de BSiO_2 se redissout dans cette couche, de sorte que 50 % s'en trouve exportée (Tréguer et al. 1995 ; Figure 6). Il existe relativement peu de données de production et surtout de dissolution, qui sont estimées à l'aide des isotopes stable ^{30}Si (Nelson et Goering 1977, Nelson et Goering 1977, Nelson *et al.* 1995, Brzezinski *et al.* 2003, Corvaisier *et al.* 2005) et radioactif ^{32}Si (Tréguer *et al.*, 1991). Nelson et ses collaborateurs (1995) ont synthétisé l'ensemble des mesures réalisées jusqu'alors. Ils mettent ainsi en évidence la variabilité spatiale et temporelle de l'intensité du recyclage et discutent l'ensemble des facteurs pouvant l'expliquer. Brzezinski et ses collaborateurs (2003), ont compilé les mesures du rapport dissolution/production (D/P), démontrant l'importance de la formation de blooms dans la variabilité spatiale et temporelle de ce rapport. De l'intensité de la dissolution dépend l'export de BSiO_2 . Cette approche n'apporte cependant pas d'informations sur le devenir de la BSiO_2 plus en profondeur, notamment dans la zone mésopélagique.

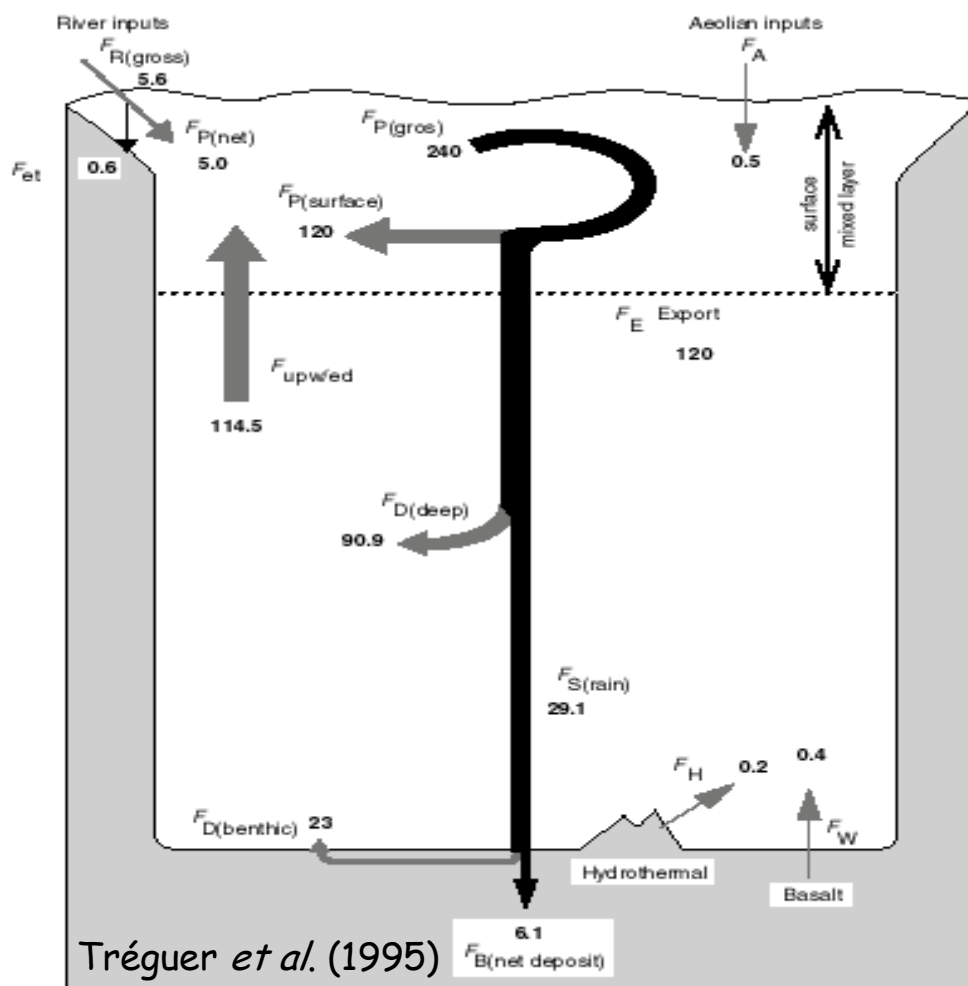


Figure 6 : Cycle de la silice dans l'océan de Tréguer et collaborateurs (1995)

Pour le carbone, une approche empirique a longtemps été adoptée pour en estimer les flux à travers la zone mésopélagique. Dans cette approche, les flux de carbone sont représentés en utilisant des algorithmes du type de ceux de Suess (1980), Betzer *et al.* (1984), Martin *et al.* (1987). Ce type d'approche a été utilisé pendant de nombreuses années dans les modèles globaux pour reconstruire les flux de carbone dans la colonne d'eau, en dépit de la faible valeur prédictive de ce type de représentation (Passow 2004). Le problème principal avec cette approche est que l'essentiel de la décroissance exponentielle observée se produit dans la zone mésopélagique où les pièges à particules fonctionnent très mal. Cela signifie que la courbure de ces relations qui relient la production primaire en surface aux flux mesurés vers 1000 m est fort

mal contrainte. Du coup, l'estimation du flux de carbone exporté est fortement dépendante de l'algorithme choisi, comme le révèle l'étude d'Antia *et al.* (2001) lors de la reconstruction de l'efficacité de l'export en fonction de la production primaire (Figure 7).

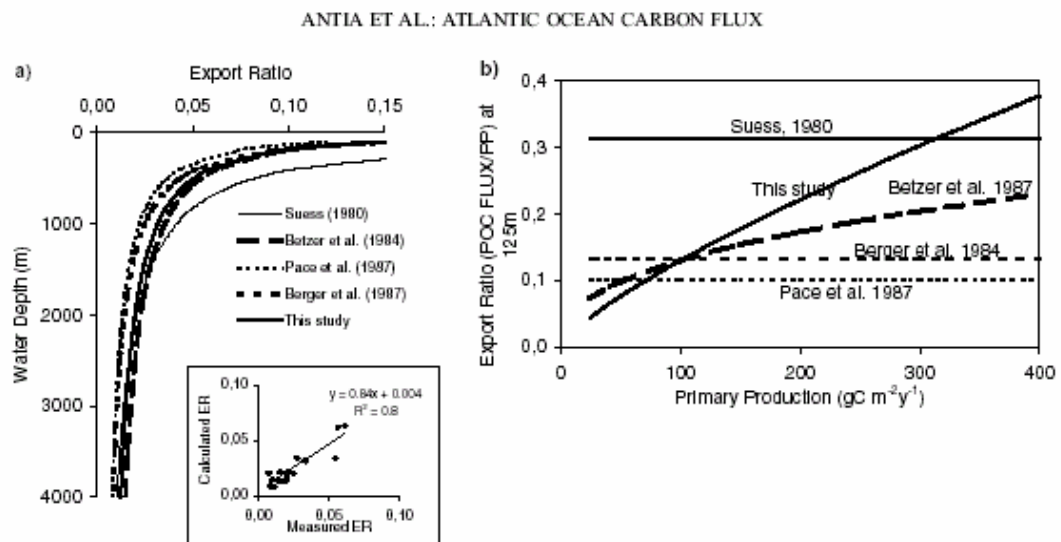


Figure 7 : de Antia *et al.* (2001). (a) Relation entre le « rain ratio » et la profondeur en utilisant des algorithmes de la littérature et de l'étude d'Antia et collaborateurs (2001) qui utilise seulement les données corrigées avec le ²³⁰Th. L'encart représente la régression entre les flux mesurés aux profondeurs des trappes et les flux calculés dans l'étude d'Antia *et al.* (2001). (b) Changement dans le taux d'export calculé à 125m en utilisant les algorithmes figure (a). $ER_{125} = cPP^{a-1} \times 125^b$. Quand $a = 1$, ER_{125} est constant.

Depuis quelques années, les modèles biogéochimiques, qu'ils soient 1D, 3D-régionaux ou globaux, tentent d'incorporer une description explicite de la sédimentation des particules et le devenir de ces particules est modélisé sous la forme d'une compétition entre vitesse de sédimentation et vitesse de recyclage (Pondaven *et al.* 1998, Heinze *et al.* 2003). Malgré les progrès réalisés dans la représentation du flux de sédimentation, les problèmes de cohérence entre les flux reconstruits par les modèles et les flux mesurés *in situ* par l'intermédiaire des pièges à particules ne sont pas résolus (Ridgwell *et al.* 2002, Heinze *et al.* 2003). Ces problèmes peuvent avoir plusieurs origines, en particulier la difficulté de représenter correctement la

dynamique des particules qui est extrêmement complexe, et la difficulté de paramétrer correctement les processus de reminéralisation qui demeurent encore largement sous-étudiés par rapport aux processus contrôlant la production en surface.

Et finalement, même si dans certains modèles, la vitesse de sédimentation évolue avec la profondeur (Kriest et Evans 1999), les vitesses de reminéralisation utilisées restent constantes

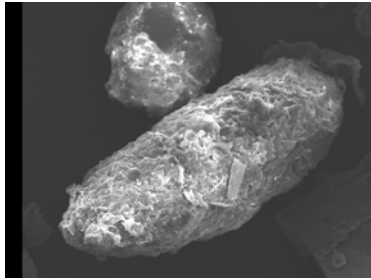


Figure 8 : Photo d'une

Pelote fécale

tout au long de la colonne d'eau. La vitesse de dissolution de la BSiO_2 utilisée, a été généralement mesurée en surface ou en laboratoire sur des cellules libres. Pourtant, Turner en 2002 décrit le flux de sédimentation comme étant composé d'agrégats, de pelotes fécales et de cellules libres. Les cellules libres sédimentent à des vitesses comprises entre 1 et 20 m par jour (Smayda 1970, 1971, Bienfang 1981, Turner 2002) et sont

rapidement recyclées. Les pelotes fécales (Figure 8) qui forment le deuxième groupe de particules sédimentent rapidement avec des vitesses de 12 à 1000 m par jour (Turner 2002, Gallinari *et al.* in prep, Schultes *et al.* in revision). Et finalement, les agrégats (Figure 9) forment la grande majorité du flux de sédimentation. Les agrégats sédimentent en moyenne 100 fois plus vite qu'une cellule libre (Alldredge et Silver 1988).

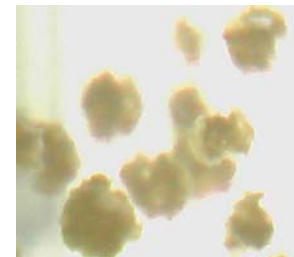


Figure 9 : Photo d'agrégats

de diatomées.

Les mesures de vitesses de reminéralisation, quelque soit l'élément étudié, sont rares, parce qu'elles sont délicates. Le problème se pose, de l'applicabilité des mesures réalisées en laboratoire pour représenter des vitesses de reminéralisation réalistes, qui puissent être utilisées dans les modèles ; un volume spécial de la revue « Chemical Geology » a été publié sur ce problème (Brantley et Velbel, 1993). Enfin, par exemple au niveau de la BSiO_2 , les vitesses utilisées ont en général été mesurées sur des cellules libres qui, comme on l'a vu, sont loin de

représenter la composante principale du flux de sédimentation (Turner 2002). D'ailleurs, dans le cadre du projet ORFOIS, notre tâche consistait à mesurer les propriétés de dissolution de la BSiO_2 non plus sur des cellules libres, mais sur des pelotes fécales et des agrégats.

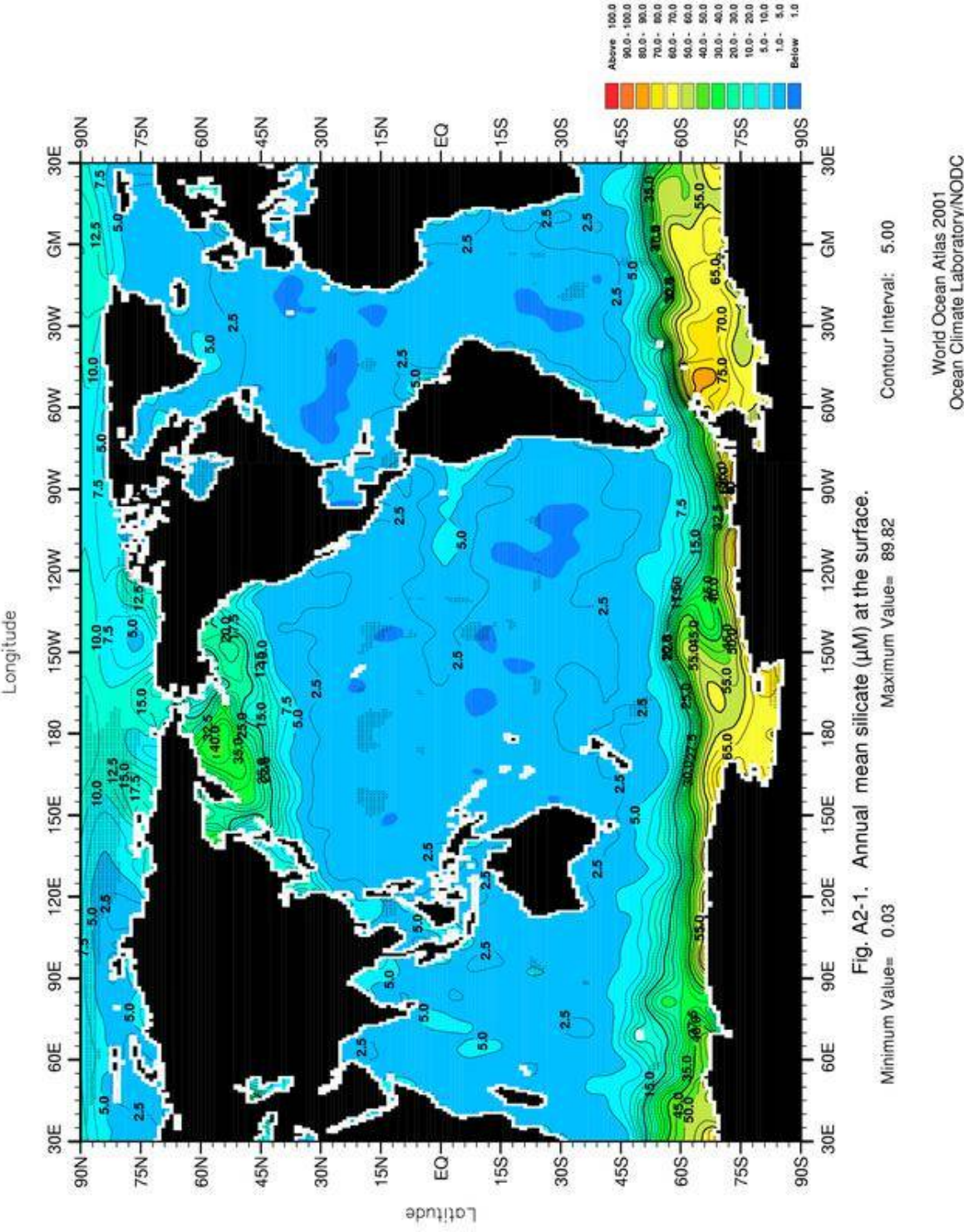
Importance de la dissolution dans la reconstruction des flux de BSiO_2

Les mesures de dissolution de la BSiO_2 dans les agrégats constituent le cœur de la présente thèse. Elles seront utilisées de trois façons différentes, dans l'optique de contribuer à améliorer notre compréhension du rôle des diatomées dans la pompe biologique. La première d'entre elle ne sera pas décrite dans ce manuscrit ; il s'agit de l'utilisation des données expérimentales acquises au niveau de la dissolution dans les agrégats pour la paramétrisation des modèles globaux précédemment cités, ce travail étant actuellement en cours (collaborations avec C. Heinze, M. Gehlen, O. Aumont, I. Kriest et K. Soetaert). La deuxième optique consiste à utiliser les mesures expérimentales de la dissolution de la BSiO_2 dans les agrégats pour reconstruire les flux de BSiO_2 dans la colonne d'eau et en déduire des informations sur la profondeur de reminéralisation, qui est un élément essentiel du contrôle de la contribution des diatomées à la production primaire, et donc à leur rôle dans le contrôle de l'efficacité de la pompe biologique.

Pourquoi étudier la dissolution de la BSiO_2 ?

Les sources de DSi dans la couche de surface de l'océan sont les rivières, les remontées d'eaux profondes (upwelling), le recyclage de la BSiO_2 et, de moindre importance, les poussières atmosphériques (Figure 6). Le recyclage de la BSiO_2 dans la colonne d'eau est un processus important qui peut fournir jusqu'à 50% de la DSi nécessaire à la production de diatomées dans l'océan ouvert (Dugdale *et al.* 1995, Nelson *et al.* 1995, Tréguer *et al.* 1995, Ragueneau *et al.* 2000).

Figure 10: Répartition de la DSi dans l’océan mondial, (a) en surface et (b) à 1750 m. Cartes obtenues sur le site du NODC, <http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA01F/>.



World Ocean Atlas 2001
 Ocean Climate Laboratory/NODC

Les eaux océaniques ont des concentrations en DSi généralement comprises entre 0 et 200 μM (Figure 10). La moyenne pour l'océan global est de 70 μM (Tréguer *et al.* 1995). Dans tous les systèmes marins, l'eau de mer est sous-saturée en DSi. La silice biogénique formée par les diatomées a une solubilité qui est estimée, selon les auteurs, entre 500 et 1800 μM pour des eaux dont la température varie entre 4 et 25°C (Hurd et Theyer 1975, Kamatani et Riley 1979, Van Cappellen et Qiu 1997a, 1997b, Rickert 2000, Gallinari 2002). La BSiO₂ aura donc naturellement tendance à se dissoudre. La profondeur et l'intensité du recyclage de la BSiO₂ vont influencer la production de diatomées et la pompe biologique de carbone à différentes échelles de temps.

Un recyclage en surface est une source de DSi immédiatement disponible pour la production de diatomées. Plus en profondeur, la dissolution de la BSiO₂ est très peu étudiée. Une estimation de la dissolution en profondeur est réalisable, en comparant les flux de sédimentation à la production en surface (Blain *et al.* 1999). Lorsque le recyclage de la BSiO₂ a lieu plus en profondeur, la DSi et le carbone dissous associé sont transportés par la circulation océanique jusqu'à être ramenés en surface dans d'autres zones océaniques par des courants ascendants ou des upwelling. A long terme, la DSi provenant du recyclage profond pourra être utilisée par les diatomées et le carbone inorganique sera à nouveau en contact avec l'atmosphère. Seuls de rares travaux étudient la dissolution de la BSiO₂ dans la colonne d'eau. Les thèses de Dirk Rickert (2000) et de Morgane Gallinari (2002) ont permis de mieux connaître la dissolution de la silice biogénique pendant la sédimentation. Tous deux ont étudié les paramètres cinétiques de matériaux de pièges à particules déployés sous 1000 m, qu'ils ont comparés avec la vitesse de dissolution et la solubilité de la BSiO₂ des diatomées en surface et dans les sédiments. Ces études ont aidé à améliorer nos connaissances sur les processus intervenant lors de la sédimentation et à paramétrer les modèles biogéochimiques (Heinze *et al.* 2003).

Lorsque la BSiO₂ ne se dissout pas, elle peut atteindre les sédiments et jusqu'à 3 % de la BSiO₂ produite en surface peuvent être séquestrés dans les sédiments (Figure 6), ce qui

représente un taux de préservation dix fois supérieur à son équivalent pour le carbone organique (Emerson et Hedges 1988). Compte tenu de cette bonne préservation, de l'importance des diatomées dans la pompe biologique et de la présence de sédiments siliceux dans les sédiments de tous les océans et en particulier de l'océan Austral qui joue un rôle si important dans les équilibres planétaires (Sarmiento *et al.* 1998), l'accumulation de BSiO_2 dans les sédiments possède un fort potentiel en tant que « proxy » de la paléoproduktivité. L'utilisation de ces enregistrements pour reconstruire les productions de l'océan passé nécessite toutefois de connaître les mécanismes intervenant sur la dissolution de la BSiO_2 , sur sa préservation ainsi que sur les interactions entre les cycles du Si et du C (Ragueneau *et al.* 1996, Ragueneau *et al.* 2000).

La troisième optique se fonde sur la deuxième et combine les reconstitutions des flux de BSiO_2 avec l'équation décrivant le devenir du rapport Si/C avec la profondeur (Figure 5, Ragueneau *et al.* 2002), pour quantifier les flux de carbone au bas de la couche de mélange hivernale et discuter plus avant du rôle des diatomées dans le contrôle de ces flux.

Objectifs de la thèse

L'objectif général de cette thèse est donc d'étudier la contribution des diatomées à la pompe biologique de carbone, en se fondant sur une étude approfondie de la dissolution de la silice biogénique dans la composante principale du flux de sédimentation : l'agrégat.

Pour atteindre cet objectif, je vais plus spécifiquement répondre aux questions suivantes :

1. Quelle est l'intensité de la dissolution de la BSiO_2 dans les agrégats et quels sont les mécanismes biogéochimiques internes aux agrégats qui la contrôlent ?
2. Les mesures expérimentales réalisées en laboratoire sont-elles valides en milieu naturel et si oui, quelles sont les implications de l'incorporation des diatomées dans les agrégats, sur la profondeur de recyclage de la BSiO_2 et sur la production de diatomées, à différentes échelles spatio-temporelles ?

3. Est-il possible de reconstruire les flux de carbone au bas de la couche de mélange hivernale à partir des flux de BSiO₂ reconstruits à partir des expériences de dissolution, et si oui, quelles informations pouvons-nous en déduire sur le fonctionnement de la pompe biologique et le rôle des diatomées dans le contrôle de son efficacité ?

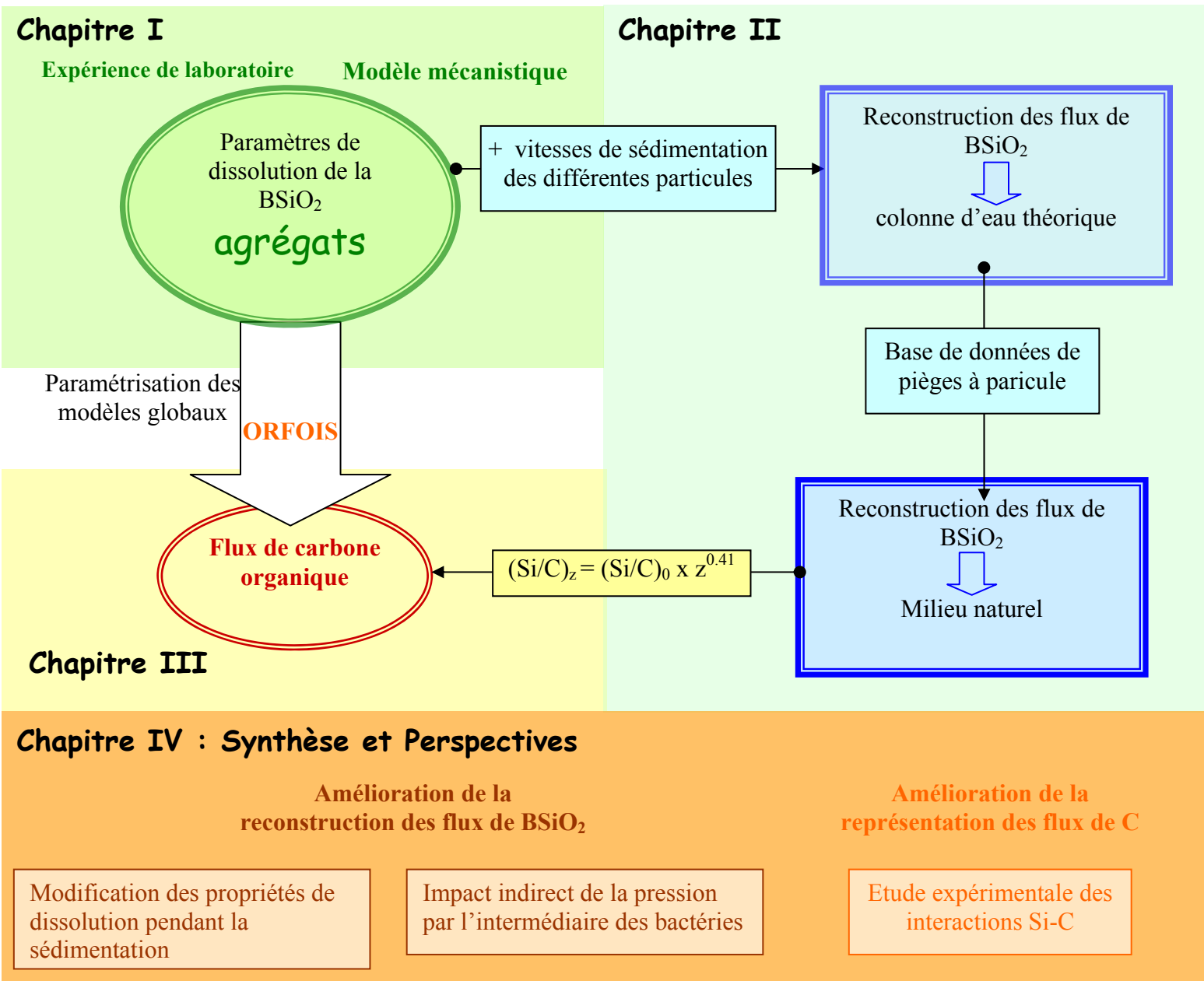


Figure 11 : Schéma du plan de thèse

Plan de thèse (Figure 11)

Le **chapitre I** décrit les expériences de dissolution et le modèle mécanistique qui ont été réalisées et développé pour quantifier et comprendre l'intensité du recyclage de la BSiO₂ et les mécanismes qui la contrôlent, au sein des agrégats. Les expériences de dissolution ont été effectuées pendant un séjour de 7 mois à l'Alfred Wegner Institut (AWI) de Bremerhaven en Allemagne, grâce à une collaboration avec Uta Passow. Pendant ce séjour, 18 expériences de dissolution ont été réalisées (13 sur des agrégats de diatomées et 5 sur les cellules libres correspondantes). Les résultats de la dissolution de la BSiO₂ sont associés à des mesures de paramètres connus ou soupçonnés pour influencer la dissolution, telles que, la viabilité (Nelson *et al.* 1976), la concentration bactérienne (Patrick et Holding 1985, Bidle et Azam 1999), la concentration interne en DSi des agrégats (Van Cappellen et Qiu 1997a, 1997b) et encore les concentrations en TEP (Dachs et Bayona 1998, Passow 2002). Ces expériences ont permis d'écrire la publication « *Evidence for reduced biogenic silica dissolution rates in diatom aggregates* » présentée en première partie de ce chapitre et actuellement en révision chez les éditeurs de la revue Marine Ecology Progress Series (MEPS).

Ma thèse s'est déroulée dans le cadre d'un deuxième projet européen, Si-WEBS (Natural and anthropogenic modifications of the Si cycle along the land-ocean continuum: Worldwide Ecological, Biogeochemical and Socio-economical consequences). Si-WEBS est aussi un réseau de formation grâce auquel les thésards et jeunes docteurs participant au projet ont été initiés à la modélisation par des spécialistes reconnus. Cette formation nous a permis d'envisager la modélisation d'un agrégat pour répondre aux questions posées à partir de l'expérimentation. Ce modèle a été réalisé grâce à la collaboration de P. Van Cappellen et de G. Laruelle de l'université d'Utrecht (Pays-Bas). Il a pour but de mieux comprendre les mécanismes internes de l'agrégat en terme de diffusion et de dissolution, et de déterminer l'éventuelle participation des paramètres mesurés lors des expériences présentées au Chapitre I.1. Ces travaux ont donné lieu à l'écriture de la publication présentée en deuxième partie du chapitre I (partie I.2) : « *A model investigating*

reasons for lower dissolution rates of biogenic silica in aggregated versus non-aggregated diatom cells », soumise sous forme d'une note pour la revue Limnology and Oceanography.

Le **chapitre II** présente l'approche développée pour reconstruire les profils de flux de BSiO_2 de la colonne d'eau à partir des résultats des expériences décrites au chapitre I. Les flux et les mesures de dissolution de BSiO_2 réalisées sur des agrégats et des pelotes fécales, sont validés grâce à la confrontation des flux calculés avec ceux mesurés *via* les pièges à particules. Cette approche fournit de précieuses informations sur le mode de transport de la BSiO_2 dans la colonne d'eau ainsi que sur la profondeur de recyclage de la BSiO_2 intégrée aux différents types de particules. Cette approche est présentée sous la forme d'une publication soumise à la revue Global Biogeochemical Cycles (GBC) : « Qualitative and quantitative reconstruction of water column biogenic silica fluxes from dissolution experiments. ».

Le **chapitre III** utilise la relation décrivant les interactions Si-C au cours de la sédimentation (Figure 5), mise en évidence par Ragueneau et collaborateurs en 2002, pour reconstruire les flux de sédimentation du carbone à partir des profils de flux de BSiO_2 calculés au chapitre précédent. Les flux profonds sont ensuite comparés aux mesures de carbone effectuées *in situ* et aux profils calculés dans la zone mésopélagique à partir des algorithmes habituellement utilisés dans les modèles. Cette étude est présentée sous la forme d'une publication soumise à la revue Nature dont le titre est « *What controls biological pump efficiency in today's ocean?* ».

Le **chapitre IV** synthétise les résultats des chapitres précédents, particulièrement en matière de rôle des diatomées dans la pompe biologique de carbone. Des perspectives et des résultats d'expériences préliminaires susceptibles d'améliorer nos connaissances des flux de BSiO_2 et de C de la colonne d'eau sont présentés. Ces perspectives concernent essentiellement le développement d'un modèle entièrement mécanistique, qui tiendrait compte de processus encore pas ou peu explorés tels que l'impact de l'activité bactérienne sur le recyclage de la BSiO_2 lorsque la pression augmente lors de la sédimentation, la modification des propriétés de

dissolution de la BSiO_2 lorsque les cellules sédimentent ou encore les interactions Si-C existant pendant la dégradation. Ce dernier aspect me permettra d'introduire mon projet de post-doctorat qui, s'il est financé, devrait se dérouler à l'université de Stony Brook, USA (projet CARBALIS, financement obtenu par une bourse Marie Curie).

Chapitre I

Etude de la dissolution de la BSiO_2 dans le composant majoritaire du flux de sédimentation : l'agrégat

I.1 Expérience en laboratoire

Préambule

Les agrégats forment la grande majorité du flux de sédimentation (Thornton 2002, Turner 2002). Ce sont des particules de quelques millimètres à quelques centimètres formés entre autres de cellules de différentes espèces phytoplanctoniques, de particules lithogéniques, de pelotes fécales et même de zooplancton (Kiorboe 2000, Thornton 2002).

Processus de formation des agrégats

Fowler et Knauer (1986), puis Alldredge et Silver (1988), observent et décrivent la formation d'agrégats ou « neige marine » pendant une floraison phytoplanctonique. Le mécanisme de la floculation et ses effets biogéochimiques sont très peu connus, mais il apparaît que les agrégats se forment préférentiellement lors des limitations en sels nutritifs (phosphate, nitrate et silicates) provoquées par un bloom. On sait que les agrégats sont issus du regroupement de plusieurs particules à la suite des multiples collisions provoquées par des phénomènes physiques tels que le courant ou des turbulences (Alldredge *et al.* 1995, Alldredge et Jackson 1995). Quant aux propriétés cohésives de l'agrégat, elles sont probablement dues à un mucus organique qui servirait de « colle » (Kiorboe et Hansen 1993, Passow *et al.* 1994, Passow et Alldredge 1995). Ce mucus est constitué de TEP (transparent exopolymer particles) provenant de la dissolution partielle des polysaccharides extracellulaires, sécrétés par les diatomées comme

protection contre les attaques bactériennes et/ou le broutage (Alldredge *et al.* 1993, Passow 2002).

Caractéristiques des agrégats

Les teneurs en sels nutritifs sont 10 à 800 fois supérieures à l'intérieur des agrégats selon le sel nutritif considéré, que dans l'eau de mer environnante (nitrate et phosphate: Shanks et Trent 1980, carbone organique dissout: Peduzzi et Herndl 1991, Grossart et Simon 1993, DSi: Brzezinski *et al.* 1997, Moriceau *et al.* submitted). Smetacek (1985) présente la formation d'agrégats comme une stratégie de survie des diatomées puisque la sédimentation rapide des agrégats avantagerait les diatomées en les conduisant à des profondeurs auxquelles basse température, absence de lumière et fortes concentrations en sels nutritifs contribueraient à la survivance des diatomées (formation de spores).

Les agrégats permettent de raccourcir la chaîne alimentaire puisque leur taille permet aux gros brouteurs, jusqu'aux poissons, de se nourrir directement d'algues unicellulaires (Thornton 2002).

Rôle des agrégats dans le flux de sédimentation

La formation d'agrégats favorise l'export de matière puisque les agrégats sédimentent en moyenne 100 fois plus vite qu'une cellule libre (Alldredge et Silver 1988). De fait, les agrégats constituent la majeure partie du flux (Turner 2002). Pendant la sédimentation, les agrégats passent toutefois par de nombreux cycles d'agrégation et de désagrégation susceptibles de les renforcer ou de les casser (Alldredge et Gotschalk 1990, Yu *et al.* 2001). Ils sont aussi fortement soumis au broutage de la part d'organismes détritivores et la turbulence provoquée par la nage de certains organismes zooplanctoniques suffit à les casser dans les premiers mètres où leur structure est encore fragile (Goldthwait *et al.* 2004).

La représentation de leur dynamique dans les modèles est donc difficile. Par ailleurs, de nombreux travaux ont étudié l'impact de l'agrégation sur la vitesse de sédimentation des

particules (van Leussen 1988, Alldredge et Jackson 1995, Lundsgaard *et al.* 1999, Alldredge 2001, Thornton 2002). Par contre, on sait peu de choses des processus biogéochimiques internes de l'agrégat (Thornton 2002) et en particulier de la dissolution de la BSiO₂ des diatomées agrégées. C'est tout l'objet du présent chapitre consacré à la mesure de la dissolution dans les agrégats et, à l'étude, via la modélisation des processus qui contrôle cette dissolution.

Paramètres influençant la dissolution de la BSiO₂

La vitesse de dissolution de la BSiO₂ dépend de nombreux facteurs, physiques, chimiques et biologiques.

Paramètres physiques et chimiques

Pendant longtemps, la dissolution de la silice biogénique a été considérée comme un processus uniquement physico-chimique dépendant du pH, de la composition de l'électrolyte, de la solution, de la pression et de la température (Hurd 1973, Willey 1974, Kamatani 1982, Hurd 1983, Barker *et al.* 1994, Van Cappellen et Qiu 1997b, Rickert 2000). La surface spécifique de la BSiO₂ (Figure I.1) qui représente la surface de contact entre la BSiO₂ et l'eau de mer, est un autre paramètre important pour l'étude de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ (Kamatani et Riley 1979, Hurd *et al.* 1981, Van Cappellen 1996). Les mesures de surface spécifique restent malheureusement difficiles à réaliser sur des matériaux complexes tels que des diatomées.

En 1997, Van Cappellen et Qiu démontrent l'influence de la concentration en acide orthosilicique (DSi) sur la vitesse de dissolution (Figure I.1), même pour des concentrations très inférieures à la saturation. Pendant sa thèse, Rickert (2000) confirme la non linéarité de la relation mise en évidence par Van Cappellen et Qiu (1997a, 1997b) lorsque l'écart à l'équilibre est fort, i.e. pour des valeurs de concentrations en DSi faibles (<200 μM). La réactivité de la silice biogénique regroupe l'ensemble des paramètres chimiques de surface favorisant la solubilisation de la matière. Plusieurs études décrivent l'ensemble des processus qui tendent à diminuer la réactivité et donc la vitesse de dissolution de la BSiO₂. Par exemple, l'intégration d'aluminium à la structure de la BSiO₂ pendant la production, la sédimentation et le séjour de la

BSiO₂ dans les sédiments peut fortement diminuer la vitesse de dissolution (Figure I.1) mais aussi la solubilité de la BSiO₂ (Iler 1973, Van Bennekom *et al.* 1989, Van Bennekom *et al.* 1991, Van Bennekom et Van Beusekom 1996, Gehlen *et al.* 2002, Van Cappellen *et al.* 2002). Le vieillissement de la surface diminue la réactivité de la BSiO₂ et ralentit sa dissolution en réduisant la quantité de groupements ionisables de silanols en surface (Dixit et Van Cappellen 2002, Van Cappellen *et al.* 2002).

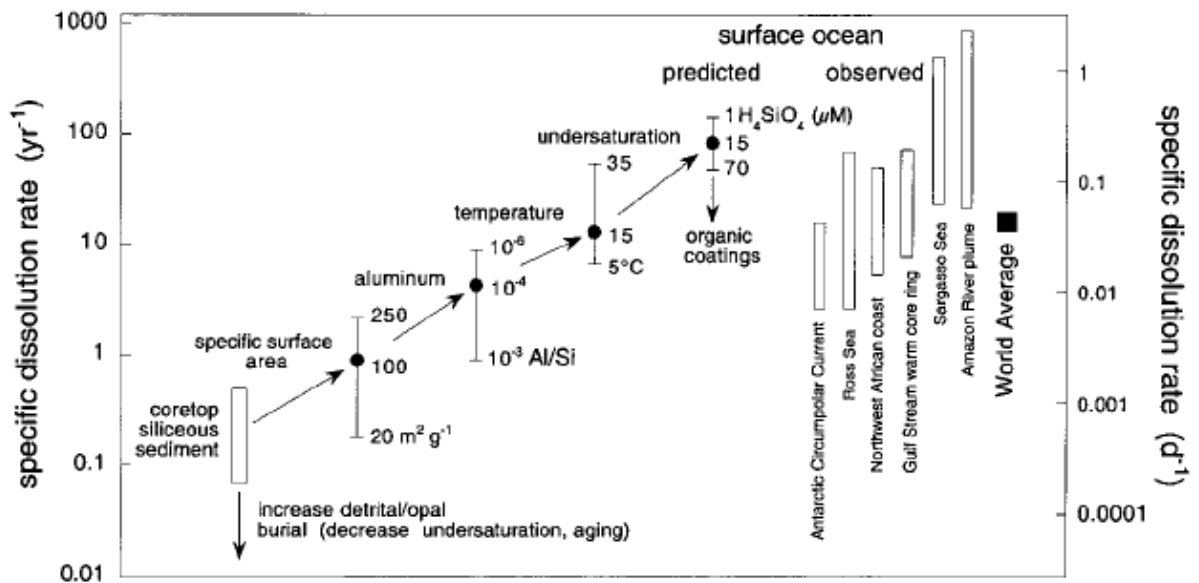


Figure I.1: Figure de Van Cappellen et collaborateurs (2002) représentant les vitesses de dissolution spécifiques de la BSiO₂, prédites et observées dans les eaux de surface océaniques. Les vitesses observées proviennent de la synthèse de Nelson et collaborateurs (1991). Les vitesses prédites sont obtenues en appliquant des facteurs de corrections décrits dans Van Cappellen *et al.* (2002) aux vitesses moyennes de dissolution de la BSiO₂ contenues dans les sédiments de surface de carottes de sédiments de l’océan Antarctique, mesurées au laboratoire (Van Cappellen et Qiu, 1997b). Les cercles pleins correspondent aux valeurs moyennes pour les eaux de surface. Pour chaque étape de correction, les déviations par rapport à la valeur moyenne sont indiquées par les barres verticales.

Paramètres biologiques

L’influence de la biologie sur la dissolution de la silice biogénique est soulevée dès 1961, lorsque Lewin suggère que le frustule des diatomées est protégé par une membrane externe de matière organique (Figure I.1). Puisque chimiquement, la dissolution de la BSiO₂ ne commence

que lorsque sa surface est en contact avec l'eau de mer, la dégradation de l'enveloppe organique par les bactéries est nécessaire à la dissolution de la BSiO₂. Cette hypothèse est confirmée par Nelson et collaborateurs (1976) qui mesurent une vitesse de dissolution quasi nulle sur des diatomées vivantes. Tant qu'elles sont en vie, les diatomées protègent leur membrane externe contre les attaques bactériennes en excréant des polysaccharides partiellement dissouts autrement appelés TEP (Crawford *et al.* 2001, Passow 2002). Quelques années plus tard, les travaux de Patrick et Holding (1985) puis de Bidle et Azam (1999) démontrent directement le rôle des bactéries dans la dissolution de la silice biogénique des frustules de diatomées. Par la suite Bidle et Azam (2002) et Tamburini et collaborateurs (en révision) mettent en évidence le rôle indirect de la température et de la pression sur la dissolution de la BSiO₂ par l'intermédiaire de leur influence sur l'activité bactérienne.

L'activité du zooplancton va aussi intervenir sur la dissolution de la BSiO₂. L'influence du broutage des diatomées par le zooplancton sur le recyclage du Si va dépendre de la taille du brouteur (Turner 2002), contrairement aux autres éléments tels que l'azote, le phosphore ou le carbone, dont la reminéralisation est toujours accélérée. Dans le cas du macrozooplancton et du gros mesozooplancton, la BSiO₂ ingérée est directement intégrée à de grosses pelotes fécales qui sédimentent rapidement. La silice biogénique est protégée de la dissolution par l'intermédiaire de la membrane péritrophique recouvrant la pelote fécale (Gallinari *et al.* in prep, Schultes *et al.* in revision). Dans le cas de petits brouteurs et/ou de coprophages par contre, les frustules de diatomées sont broyées, les pelotes fécales sont cassées, la surface de contact avec l'eau augmente ce qui accélère la dissolution de la BSiO₂ (Schultes *et al.* en révision).

Dissolution de la BSiO₂ des agrégats

En 1997, Brzezinski et ses collaborateurs ont mesuré la concentration en DSi à l'intérieur des agrégats. Ces concentrations peuvent atteindre des valeurs supérieures à 300µM ce qui est

supérieur de plus d'un ordre de grandeur aux concentrations en DSi externes. Brzezinski et collaborateurs ont réalisé un bilan de silice dans les agrégats en utilisant ces mesures de concentrations internes et les vitesses d'incorporation de la DSi par les diatomées intégrées aux agrégats. La vitesse de dissolution calculée par cette méthode est plus forte que celle mesurée dans les diatomées libres environnant les agrégats naturels. Patrick et Holding (1985) puis Bidle et Azam (1999) ont également mis en évidence le rôle des bactéries lors de la dissolution de la BSiO₂. Les fortes activités bactériennes mesurées dans les agrégats semblent donc aller dans le sens d'une augmentation de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ des agrégats (Smith *et al.* 1992, Grossart et Ploug 2001). Pourtant les premières mesures directes de vitesse de dissolution de la BSiO₂ sur des agrégats artificiels, réalisées par Passow et collaborateurs en 2003, suggèrent, au contraire, une diminution de la vitesse de dissolution des agrégats par rapport aux cellules restées libres à la fin de la phase d'agrégation. Toutefois, Passow et collaborateurs (2003) restent prudents sur leurs conclusions, suggérant que l'utilisation comme référence des cellules retrouvées libres à la fin de l'expérience peut avoir faussé les résultats en raison de la complexité des cycles d'agrégation-désagrégation. Pour lever cette incertitude, le même type d'expérience a été réalisé au début de ma thèse à l'AWI de Bremerhaven sous la direction d'Uta Passow. Dans ces expériences les cellules libres et les agrégats sont rigoureusement différenciés. Ces résultats sont présentés sous la forme d'une publication en révision chez Marine Ecology Progress Series.

Evidence for reduced biogenic silica dissolution rates in diatom aggregates

B. Moriceau ^{1,i,1}, O. Ragueneau ², M. Garvey ¹, U. Passow ¹

¹ C-gruppe, Alfred Wegener Institut, Bremerhaven, Germany

^{2,i} UMR 6539, IUEM, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

ⁱ Actual address

Résumé : A la fin d'un bloom, de nombreuses diatomées sédimentent sous la forme d'agrégats. L'agrégation des diatomées influence le recyclage de la silice biogénique (BSiO₂) dans les eaux océaniques de surface, la sédimentation et la préservation de la BSiO₂ sur le plancher océanique, car les diatomées agrégées sédimentent rapidement le long de la colonne d'eau, ce qui laisse peu de temps à la dissolution. De plus, l'agrégation a un impact direct sur la vitesse de dissolution de la BSiO₂. Les expériences en laboratoire présentées dans cette étude, ont exploré l'influence de l'agrégation sur la vitesse de dissolution de la BSiO₂. Des agrégats monospécifiques ont été formés à partir de trois espèces différentes de diatomées, des *Chaetoceros decipiens*, des *Skeletonema costatum*, et des *Thalassiosira weissflogii*. Les vitesses de dissolution de la BSiO₂ des cellules de diatomées de la même culture ont été mesurées pour des cellules agrégées et libres, puis comparées. Des paramètres généralement associés à la dissolution de la BSiO₂ ont été mesurés en parallèle: les concentrations en silice dissoute (DSi) au voisinage des cellules, la viabilité (rapport entre le nombre de cellules vivantes et de cellules mortes), la quantité de particules d'exopolymère transparentes (Tolosa *et al.*) et les concentrations bactériennes. Les vitesses de dissolution initiales des frustules de diatomées étaient significativement plus faibles pour les cellules agrégées (4.6 an⁻¹) que pour les cellules libres (14 an⁻¹). Les vitesses de dissolution plus lentes de la BSiO₂ des agrégats ont été attribuées (1) aux concentrations élevées en DSi dans les agrégats (9 and 230 μM)

¹ e-mail: moriceau@univ-brest.fr

comparativement au milieu environnant les cellules libres, (2) à une plus forte viabilité des cellules agrégées et (3) à un nombre de bactéries par diatomées plus faible dans les agrégats. Les variations des vitesses de dissolution entre les différents agrégats sont expliquées par les concentrations en TEP variables en fonction des agrégats.

Evidence for reduced biogenic silica dissolution rates in diatom aggregates

B. Moriceau ^{1,i,2}, O. Ragueneau ², M. Garvey ¹, U. Passow ¹

¹ C-gruppe, Alfred Wegener Institut, Bremerhaven, Germany

^{2,i} UMR 6539, IUEM, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

ⁱ Actual address

Abstract- At the end of a bloom, diatoms settle as large aggregates. Aggregation of diatoms influences the recycling of silica in the upper ocean, and the sedimentation and preservation of biogenic silica (BSi) at the seafloor, because aggregated diatoms sink rapidly through the water column, leaving little time for dissolution. Additionally, aggregation may directly impact dissolution rates of opal. Data of laboratory studies investigating the influence of aggregation on BSi dissolution rates are represented in this study. Monospecific aggregates of three different species of diatoms, *Chaetoceros decipiens*, *Skeletonema costatum*, and *Thalassiosira weissflogii* were produced in the laboratory. Biogenic silica (BSi) dissolution rates of aggregates and freely suspended diatoms from the same batch culture were measured and compared. Variables associated with dissolution were measured in parallel: dissolved silicon (DSi) concentration in the vicinity of cells, viability (ratio of living cells to dead cells), the amount of transparent exopolymer particles (TEP) and bacterial concentration. Initial dissolution rates of diatom frustules were significantly lower for aggregated diatoms (4.6 yr^{-1}) than for freely suspended diatoms (14 yr^{-1}). Lower dissolution rates in aggregates were attributed (1) to elevated DSi concentrations (9 and $230 \mu\text{M}$), (2) to a higher viability of cells and (3) to a lower number of bacteria per diatom. Variations in dissolution rates among different aggregates were accredited to varying amounts of TEP per aggregate.

KEY WORDS: Diatom aggregate – Biogenic silica dissolution – Silica recycling – Marine snow

² e-mail: moriceau@univ-brest.fr

INTRODUCTION

In many areas of the ocean, diatoms are the most important primary producers: Firstly they commonly form the basis of productive food webs (Silver et al. 1978, Cushing 1989, Thornton 2002) and secondly, diatoms are responsible for a large fraction of the vertical export of carbon (Goldmann 1993, Dugdale et al. 1995, Nelson et al. 1995, Ragueneau et al. 2000, Ragueneau et al. 2001, Armstrong et al. 2002, Thornton 2002, Sanchez-Vidal et al. in press).

One characteristic of diatoms is their requirement for dissolved silicon (DSi) to form their frustules. Recycling of biogenic silica within the mixed layer is the most important source of silicic acid in the open ocean (Dugdale et al. 1995, Nelson et al. 1995, Ragueneau et al. 2000). On average, 50% of the biogenic silica produced in the euphotic zone dissolves in the first 100 m of the water column (Nelson et al. 1995, Ragueneau et al. 2000, Ragueneau et al. 2002). BSi recycling depends on biological variables including bacterial number and activity (Kamatani 1982, Patrick et Holding 1985, Bidle et Azam 1999, 2001), on chemical variables like DSi concentrations (Van Cappellen et Qiu 1997a, 1997b) and on physical variables like temperature (Kamatani 1982, Bidle et al. 2002). These variables individually have a direct effect but can also interact to affect BSi dissolution. The recycling of the BSi will have different impacts depending on where it occurs. In the euphotic layer the DSi produced by BSi recycling is available for renewed growth, whereas recycling below the euphotic zone strengthens the silica pump and the DSi is lost for new production, except when transported back to the euphotic zone by physical processes.

A second characteristic of diatom cells is their excretion of dissolved polysaccharides that form transparent exopolymer particles (TEP). TEP increase the stickiness of cells which then aggregate (Alldredge *et al.* 1993, Passow *et al.* 1994, Passow et Alldredge 1995). Whereas most individual cells are recycled within the euphotic zone, two processes are known to rapidly export

diatom cells out of the upper layer: aggregation, which increases the sinking velocity of diatoms by two orders of magnitude (Alldredge et Gotschalk 1988, Alldredge et Silver 1988) and production of faecal pellets by zooplankton such as copepods. The sinking velocity of silica-rich faecal pellets is 30-fold faster than that of a single cell ($12\text{-}77\text{ m d}^{-1}$ Wassmann et al. 1999, Turner 2002). Punctual observations of fresh organic matter and diatoms lying on the seafloor at a depth of more than 4000 m (Graf 1992, describe in Smith et al. 1996, review in Thornton 2002), underline the existence of a rapid vertical transport of diatom blooms. The rapid transport of diatoms to depths transfers the BSi recycling below the euphotic zone strengthening the silica pump described by Dugdale et al. (1995) and also allows fresh material reach the sediment and impact for the benthic biology and geochemical cycles (Ragueneau et al. 2002).

Within the European Program ORFOIS (ORigin and Fate of biogenic particle fluxes in the Ocean and their Interactions with the atmospheric CO₂ concentration as well as the marine Sediment), our goal is to improve parameterization of particle fluxes through the water column, focusing on the Si component of these fluxes. Very little is known about the silica cycle below the euphotic zone as in situ observations are difficult in this zone. Determination of the dissolution rate below the euphotic zone needs to take into account that fast sinking diatom frustules at this depth are enclosed in aggregates or faecal pellets.

Schultes et al. (submitted) and Gallinari et al. (in prep) have measured the BSi dissolution of diatom frustules embedded in copepod faecal pellets. These experiments show that dissolution rate of diatom cells are reduced if cells are enclosed in intact faecal pellets. First measurements of BSi dissolution rates of aggregated *versus* non-aggregated diatoms indicated that aggregation also decreased BSi dissolution rates, but results were ambiguous, as continuous aggregation and fragmentation obscured results (Passow et al. 2003). Here we present unequivocal results of laboratory measurements of BSi dissolution of aggregated compared to non-aggregated cells under otherwise identical conditions. Furthermore, we address the role of TEP concentration,

bacterial abundance and DSi concentration in the vicinity of the diatoms as well as the viability of diatoms in BSi dissolution rates.

Material and Methods

BSi dissolution rates of aggregated and non-aggregated diatoms were compared in 18 experiments conducted with *Skeletonema costatum* (North Sea 1997), *Chaetoceros decipiens* (CCMP173) and *Thalassiosira weissflogii* (CCMP1053). These three diatom species were chosen because of their abundance in natural marine snow and their abilities to grow and to aggregate in culture. *S. costatum* and *C. decipiens* form chains whereas *T. weissflogii* doesn't form chains. Five experiments were conducted with freely suspended cells, whereas 13 experiments were conducted with aggregated cells (Table 1). More experiments with aggregates were conducted, because of the high variability of all measured parameters among aggregate experiments from the same treatment (Table 2). Because of the species-specific differences in dissolution rates of diatoms the dissolution rates of aggregated cells were compared to those non aggregated cells of the same species.

Preparation of experiments

Batch cultures of the respective diatoms were grown in *f/2* media based on natural seawater (Guillard et Ryther 1962, Guillard 1975), at 13°C with an irradiance of $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ in a 12h: 12h light: dark cycle. When a high cell concentration was reached (2×10^5 to 4×10^5 cells/ml), at or near stationary phase (Fig 1 step 1), a part of the batch culture was incubated in a 4-litre cylindrical plastic tank made with non toxic glue. The diatom cells were kept on a roller table in the dark to promote the formation of aggregates, at 13°C (Shanks et Edmondson 1989). Another part of the dense batch culture was incubated in a 1-litre plastic flask, under the same conditions as the aggregate treatment except that the flask was placed on a shaker table (Fig 1 step 1) where a soft horizontal agitation kept cells in suspension without visible aggregation. The cells of both treatments (aggregated and freely suspended cells) were incubated for two days to

one week until more than 100 large aggregates of approximately the same size had formed in the aggregate treatment. At this time the size of aggregates also stopped increasing. The final aggregate mean size varied from 100 to 500 μm^3 in different experiments (Table 1).

Before each BSi dissolution experiment, aggregated and freely suspended cells were transferred into artificial seawater containing no nutrients (Fig 1 step 2). A 50-ml plastic pipette, with the tip cut off and smoothed, was used to isolate and transfer aggregates individually without breakage. The aggregate treatment was prepared by transferring a precise number of aggregates (60 to 150 depending on the size of the aggregates) into a 1-litre cylindrical rolling plastic tank filled with artificial seawater containing no nutrients. Cells for the freely suspended cell treatments were transferred into artificial seawater containing no nutrient by allowing freely suspended cells to settle for 8 to 30 hours, until the majority of the cells resided at the bottom of the plastic flask. The overlying media was then carefully replaced with the artificial seawater that contained no nutrients. Filtration of cells was avoided because of the risk of cell aggregation, or cell breakage, and lyses.

Set-up of experiments

At the beginning of each dissolution experiment of aggregates treatment, five to 12 aggregates were isolated and determined for BSi and TEP content as well as bacterial and diatom cell numbers. The variability among replicate aggregates was high as shown in Table 2.

The BSi dissolution experiments themselves were conducted in the dark at 13°C on a roller table (aggregate treatments) or a shaker table (freely suspended cells treatments) as during the preparation phase. Experiments were conducted in the dark to inhibit growth of diatoms and consequently limit their utilization of newly recycled BSi (Blank et Sullivan 1979). Experiments lasted for 10 to 30 days each. During each experiment the concentration of DSi in the surrounding seawater was determined every 1 to 2 days. Because of the solution that staid with the cells after sedimentation for the non-aggregated experiments or transferred with aggregates

in the aggregate experiments, initial concentrations in experiments were 20 μ M on average, slightly different in each experiment. A rubber stopper with a syringe needle sealed an opening in the flat side of the 1-litre cylindrical tanks and was used as sampling port in aggregate treatments. Five millilitres samples for the determination of DSi concentration could thus be easily removed with a syringe without stopping the roller table or disturbing aggregates in any way. Samples were immediately filtered with 0.2 μ m-syringe filters (Millex GP syringe driven filter unit with PES membrane; Millipore) and stored in a refrigerator until analysis. A syringe was also used to subsample freely suspended cells treatments. Sampling began as soon as aggregates size had stabilised; i.e. as soon as processes of aggregation / disaggregation were balanced (a few hours to two days after the start of the experiment).

Determination of initial and final BSi concentrations

The exact initial and final amount of BSi in aggregates was difficult to assess, because variability between replicate aggregates was high (Table 2). It was therefore impossible to calculate the initial amount of BSi in aggregates from the number of incubated aggregates and the average amount of BSi of the 10-20 aggregates, sampled initially. Thus, at the end of the experiments, the entire content of the tanks was shaken to break up aggregates. Replicate aliquots were sampled to determine the ratio of BSi to the total weight in the final solution. The rest of the solution was filtered onto pre-weighed 0.4 μ m polycarbonate filters and weighed to calculate the BSi concentration at the end of the experiment. The initial amount of total BSi of each experiment was then calculated from the final BSi concentration (BSi_f) by adding the BSi concentration which dissolved during the experiment (DSi_f–DSi₀), as shown in the equation 1.

$$\text{BSi}_i = \text{BSi}_f + (\text{DSi}_f - \text{DSi}_0) \quad \text{eq. 1}$$

Analysis

Dry weight: Dry weight determinations were conducted on the same filters as the determinations of BSi. Between 5 and 10 ml of sample containing 3 aggregates were filtered

onto pre-weighted 0.4µm polycarbonate filters, dried at 50-60°C and reweighed on a Mettler Toledo UMX2 with a precision of 0.1 µg.

Biogenic Silica (BSi): Five to ten ml of sample was filtered onto 0.4µm polycarbonate filters. For the BSi to total dry weight ratio of the aggregates at the beginning of each experiment, each sample contained 1 to 3 aggregates. BSi was determined using a variation of the method of Ragueneau & Tréguer (1994). As no lithogenic silica was present in algae cultures no HF for a second digestion step was added. The digestion volume was increased to keep the solution far from solubility: samples were digested in 20 ml of 0.2 M Na(OH) for 3 hours at 95°C. The digestion time was longer, 3 h instead of 40 min, to ensure the dissolution of all BSi. After cooling, 5 ml of 1 M HCl were added before centrifugation and analysis of the DSi concentration. The BSi was normalized to the dry weight measured as describe above.

Dissolved silicon (DSi): DSi concentrations were determined in samples filtered using a 0.2 µm syringe-filters according to the molybdate blue spectrophotometric method (Mullin et Riley 1965), adapted by Tréguer & Le Corre (1975) and modified by Gordon et al. (1993) to segmented flow colorimetry. An autoanalyser technicon type Bran and Luebbe was used.

Calculation of the initial BSi dissolution rate: Different possibilities exist to measure the BSi dissolution rate in batch experiments. We used the linear initial rate approach described in the comparative study of Greenwood (2001). This method focuses on the linear part at the beginning of the graph depicting DSi concentration change over time. We used the initial linear phase of the graph, using the 3 to 4 first data points after the DSi concentration started to increase as dissolution became the main process. As a second approach, the amount of BSi dissolved after ten days was calculated in experiments of sufficient duration. Results were compared to the initial dissolution rate approach to check the consistency of these calculations.

The initial BSi dissolution rate (R , $\text{nmol}_{\text{Si}} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{initial BSi}}$) was determined from the slope (R' , $\text{nmol l}^{-1} \text{s}^{-1}$) of the first linear part of the graph normalized to the initial concentration of BSi (w_i , g l^{-1}).

$$R = R' / w_i \quad \text{eq. 2}$$

Normalization of dissolution rates to initial BSi concentration was necessary to compare experiments, as the increase of the DSi concentration depends on the amount of BSi (Kamatani et Riley 1979) . It was impossible to start with exactly the same initial BSi concentrations in all treatments and experiments.

Viability of cells: The FDA (fluorescein diacetate) method to determine the viability of cells (Swisher et Carroll 1980, Gilbert *et al.* 1992) is based on the cleavage of fluorescein diacetate (FDA) in cells actively respiring. The stock solution was prepared with 50 mg of FDA in 10 ml of dimethylsulfoxide (DMSO) and stored frozen. A working solution was prepared directly before use by dilution (1/100) of the stock solution with distilled water. To stain the cells, 100 μ l of the FDA working solution was added to 9 ml of samples diluted by a factor of 3 with 0.2 μ m filtered artificial seawater (aggregate treatments) or to 3 ml of undiluted sample (freely suspended cells treatments). Samples were kept cool and dark for 10 min before enumeration. The ratio of living (fluorescing green cells) to dead cells was determined under a Zeiss Axiovert-fluorescence microscope. At least 200 cells were counted at a magnification of 200x in about 25 fields. This method was used successfully in aggregated and dispersed treatments of *Thalassiosira weissflogii*, and in freely suspended *Chaetoceros decipiens*. *C. decipiens* cells are so fragile and their aggregates so sturdy that it was impossible to break the aggregate without damaging the cell, creating artificially low viability counts. The method can not be used reliably for *Skeletonema costatum* (Garvey et al, in prep). The viability of cells was followed during the first 600 hours of the BSi dissolution experiments on aggregated (3a) and non-aggregated (3b) *Thalassiosira weissflogii*.

TEP: Three replicate samples (3 to 6 ml containing 1 to 2 aggregates each) removed at the beginning and at the end of each dissolution experiments, were gently filtered onto 0.4 μ m polycarbonate filters and stained with 0.5 ml of a 0.02% aqueous solution of alcian blue in

0.06% acetic acid (pH 2.5) according to the method of Passow & Alldredge (1995). Six millilitres of 80% H₂SO₄ was added, filters soaked for 2 h and the absorption measured in a 1 cm cuvette at 787 nm. Each working solution of alcian blue was calibrated with gum Xanthan. The unit used is gum Xanthan equivalent per aggregate ($\mu\text{gXeq. agg}^{-1}$) for aggregate treatment and gum Xanthan equivalent per litre ($\mu\text{gXeq. l}^{-1}$) for culture and freely suspended cells treatment.

Bacterial abundance: The method used was based on the one proposed by Velji & Albright (1993). Samples were diluted by a factor of 10 with 0.2- μm filtered artificial seawater and fixed with formaldehyde to a final concentration of 10 %. To break aggregates, tetrasodium pyrophosphat was added (final concentration of 0.5 to 10 mM). Samples were vortexed several times during the 30-minute incubation time at room temperature and then sonicated for 60 s with a pistil sonicator at level 3-4 to break aggregates. Initial tests showed that this procedure did not result in cell breakage, but destroyed aggregates efficiently. After gentle filtration, bacteria were stained with 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) for a final concentration of 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (Velji et Albright 1993). Two replicate filters were prepared and the number of bacteria counted on each slide with a fluorescent microscope (Zeiss Axiovert). At least 300 bacteria per filter were counted in about ten fields at a magnification of 1000x. The use of ultra-sound necessary for the disaggregation of the bacteria prevented the enumeration of attached bacteria. Without ultra-sound treatment bacteria in aggregates were by far too dense to count.

Diatom counts: Samples were fixed with formaldehyde to a final concentration of 2% and enumerated within 1 month. The use of a Coulter counter was impossible because of the ubiquitous presence of micro-aggregates and chains. Thus diatoms were enumerated using an inverted microscope (Zeiss) following the method of Utermöhl (1958). Utermöhl chambers were filled directly with 3 ml of 10 to 20-fold diluted samples and cells were allowed to settle for 2 to 3 hours before enumeration. At least 300 cells were counted per sample at a magnification of 63 to 250x.

Determination of DSi concentration in the porewater of aggregates: Concentrations of DSi inside aggregates were measured in 5 replicate aggregates at the end of experiment 7a with *S. costatum* and in 10 replicate aggregates of *C. decipiens*. The volume (V_a) of each individual aggregate was determined from its width (W_a) and length (L_a) measured under a binocular (magnification 10 to 25x). Each aggregate was transferred into a 50 ml PC tube filled with 40 ml of artificial seawater. Then the artificial seawater surrounding the aggregate was carefully sampled and filtered to determine its DSi concentration (DSi_{ssw} ; μM). The tube was subsequently shaken to break the aggregate and mix the porewater of the aggregate with the surrounding artificial seawater. This solution was sampled again, filtered on 0.4 μm filters and the DSi concentration measured (DSi_f ; μM). The cell number (n) was also counted and the average cell volume (V_c ; mm^3) calculated from the width (W_c ; mm) and length (L_c ; mm) of 10 cells (eq3). The porosity (p) was calculated using equation 3 and 4, from the cell concentration of the aggregate, the volume of the cells (V_c ; mm^3) and of the aggregate (V_a ; mm^3). Then the concentration of silicic acid inside the aggregate (DSi_i ; μM) was calculated from equation 5.

$$V_{a/c} = \pi / 6 * W_{a/c}^2 * L_{a/c} \quad \text{eq.3}$$

$$p = (V_a - n * V_c) / V_a \quad \text{eq.4}$$

$$DSi_i = ((DSi_f - DSi_{ssw}) * 0,05 / (V_a * p)) \quad \text{eq.5}$$

RESULTS

BSi dissolution rates

Dissolution curves depicting an example of dissolution experiments for each different species are represented in figure 2 a, b and c. The dissolution is represented as a percent of dissolved BSi (ratio of the increase of DSi concentration to the initial BSi concentration) versus time to directly compare dissolution of aggregated and non-aggregated diatoms. In this representation the percent of dissolved BSi at time 0 is 0%. However, the BSi dissolution rates of

all treatments were calculated from the curve depicting the increase of DSi concentration with time.

Thalassiosira weissflogii

Two batches of *T. weissflogii* were used, differing in their aggregation behaviour and their TEP production. Batch 1 was characterized by high TEP concentrations (15000 $\mu\text{gXeq l}^{-1}$), but did not aggregate well. After 1 month all cells aggregated, including cells kept on the shaker table. Four experiments (1a, 1b, 2a, 2b; Table 1) were conducted with these aggregates formed from senescent cells, but no experiments on freely suspended cells were possible, as diatoms incubated on the shaker table had also aggregated. Cells from batch 2 aggregated relatively quickly, within 2 to 3 days on the roller table, but remained non-aggregated on the shaking table. TEP concentration in this batch was lower, around 7700 $\mu\text{gXeq l}^{-1}$. These cells were used for experiments 3a and 3b (Fig 2a; Table 1).

In experiments 1 and 2, cells grew during the first 24 to 48 hours and DSi concentration decreased. Thereafter the initial BSi dissolution rate obtained during the four experiments averaged $0.03 \pm 0.009 \text{ d}^{-1}$ ($5.7 \pm 1.7 \text{ nmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{BSi}}$). The initial BSi dissolution rate of aggregates from the second batch (experiments 3a, b, Fig 2a) was higher, with a value of 0.054 d^{-1} ($10.4 \text{ nmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{BSi}}$), while the respective value of dispersed cells was twice that (0.104 d^{-1} ; $20.0 \text{ nmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{BSi}}$). After ten days of dissolution only 36% of the initial BSi had dissolved from aggregated cells; whereas, 66% of the initial BSi had dissolved from freely dispersed cells. After 21 days there is a switch, the dissolution of aggregated cells increased so that 84% of the initial BSi were dissolved whereas only 70% of the initial BSi were dissolved in the treatment with free cells at the end of the experiment (33 days).

Chaetoceros decipiens

The initial dissolution rates of aggregated cells averaged $0.024 \pm 0.004 \text{ d}^{-1}$ ($4.6 \text{ nmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{BSi}}$), significantly lower (2.5 fold) than the respective rate of non-aggregated cells, 0.059 ± 0.007

d^{-1} (experiments 4a, b, c, 5a, b; see Fig 2b experiments 4). The viability of *C. decipiens* cells used for the aggregation phase (step 1, figure 1) of experiments 4 a, b, c was 40%, and that of experiments 5 a, b was 60%.

During the first ten days of dissolution, an average of 12% of the initial BSi was dissolved in experiments with aggregated diatoms (experiments 4a, 4b and 5a), whereas on average 34% of the initial BSi was dissolved in experiments with freely suspended cells (experiments 4c and 5b; Table 1). Thereafter, BSi dissolution remained at around 12% in experiments with aggregates, with the exception of experiment 4a. Correspondingly, 42% of the initial BSi was dissolved in experiments with non-aggregated cells.

Skeletonema costatum

Five dissolution experiments were conducted with *S. costatum* aggregates (experiments 6a, 6b, 7a, 7b and 8a) and two (experiments 6c, 8b) with freely suspended *S. costatum* (Table 1). Experiments 6 and 7 were conducted with a batch that aggregated within 1 to 2 days after transferral to the roller table, whereas the batch used for experiment 8 needed 10 days to form aggregates.

The initial BSi dissolution rates of aggregated cells gave an average value of $0.026 \pm 0.005 d^{-1}$ considering all four experiments with *S. costatum* aggregates and $0.019 \pm 0.005 d^{-1}$ when experiment 7a is excluded as it was very high compared to the other experiments. The respective values for non-aggregated cells were appreciably higher, with an average value of $0.054 \pm 0.029 d^{-1}$ ($10.5 \text{ nmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{BSi}}$, Table 1).

In experiments with *S. costatum* aggregates, an average of 24% of the initial BSi concentration was regenerated during the first 10 days, whereas 36% of the BSi had dissolved in the respective experiments with non-aggregated cells during the same time period. In experiment 8 (Fig 2c), which lasted 21 days, the relative dissolution of aggregated cells had surpassed that of

freely suspended cells after 15 days, with a respective dissolution of the initial BSi of 63% and 53% for aggregated and non-aggregated cells.

Comparison between aggregated and freely suspended cells

A statistical t-test was performed including data from all experiments to test if the initial BSi dissolution rates of aggregated and freely suspended cells differed significantly, independently of specie differences. The initial BSi dissolution rates of the 18 experiments were statistically normalized with a logarithm transformation. The average initial BSi dissolution rate of the 13 experiments with aggregated cells was $0.029 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$; whereas, the respective value of the 5 experiments with freely suspended cells was $0.066 \pm 0.026 \text{ d}^{-1}$. These values are statistically different ($p = 0.0017$; $t = -3.76$), despite the high variability in initial BSi dissolution rates between species and despite the large heterogeneity between replicate aggregates. Initial BSi dissolution rates were significantly lower when cells were aggregated rather than existing as single cells.

Several parameters, hypothesized to affect silica dissolution rates of diatom frustules were also determined: DSi concentration in aggregate porewater, TEP concentration, bacteria concentration and viability of the diatoms.

DSi concentration inside aggregates

DSi concentration in the porewater of 5 aggregates, sampled at the end of experiment 7b, ranged from 9 to 180 μM , whereas the DSi in the surrounding water was 6 μM at the beginning of this experiment and 13 μM at the end. The average porosity of these aggregates was about 99.9 %, ignoring the presence of TEP. TEP may occupy up to 5 % of the aggregate volume (Passow 2002), and its impact on effective porosity is unclear. The DSi porewater concentration of 10 *Chaetoceros decipiens* aggregates, which were 48h old, ranged from 80 to 230 μM . The porosity of these aggregates was 99.8 %, excluding TEP.

Transparent Exopolymer Particles (TEP)

The concentration of TEP within aggregates varied between 0.6 to 6.15 $\mu\text{gXeq agg}^{-1}$ in all experiments. The initial BSi dissolution rate of aggregated cells of experiments 2a, 5a, 6a, 6b, 7a, 7b, was a function of TEP concentration in aggregates (Fig 3; $R^2= 0.7758$, $n = 6$). A higher TEP content reduced the respective BSi dissolution rate.

Bacteria

The concentration of bacteria associated with aggregated and non-aggregated cells was enumerated in experiments 6 and 7. Bacterial abundances in aggregates and in the surrounding seawater are difficult to compare directly. The number of bacteria normalised to the number of diatom cells was five times lower in aggregate treatments (average: 20 ± 6 bacteria per diatom, $n = 7$ aggregates) compared to freely suspended cells treatments (105 bacteria per diatom). However, these bacteria were not necessarily associated directly with diatoms. As it was necessary to treat samples for disaggregation, attached bacteria could not be counted. Generally bacteria are not found on living diatoms, but colonize dead diatoms rapidly.

Viability

The viability of aggregated and dispersed *Thalassiosira weissflogii* was followed during the first 600 hours of dissolution experiments 3a, b (Fig 4). The experiments started with a cell viability of 40 % (both aggregated and dispersed cells). Viability of dispersed cells decreased continuously from the beginning of the experiment until a viability of only 5 % was reached after 400 – 500 h. The viability of aggregated cells, in contrast, remained above 30 % for the first 300 h. Only thereafter did viability of aggregated cells decrease, reaching 7 % after about 600 h. Accurate viability determinations were impossible to make for *Chaetoceros spp.* aggregates and for *Skeletonema spp.* (Garvey et al. in prep.)

DISCUSSION

Comparison of laboratory and *in situ* measurements

Characteristics of the aggregates made in a roller tank for these dissolution experiments were similar to natural aggregates, in size, weight, porosity and TEP concentration. Alldredge et al. (1998) observed a large range of natural aggregates and measured sizes ranged from 0.005 to 1 cm³ per aggregate and weight from 5 to 1000 µg per aggregate. In our study aggregates were less variable with a size range of 0.1 to 1 cm³ per aggregate and a weight between 187 and 622 µg per aggregate. Porosity of natural aggregates measured by Logan & Alldredge (1989) were slightly higher (between 99.94 and 99.98 %) compared to our aggregates made on roller tables (99.80 to 99.92%). Natural aggregates contain between 0.5 and 100 µgXeq agg⁻¹ (Alldredge et al. 1998), and TEP concentrations of our aggregates ranged between 0.6 and 6.15 µgXeq agg⁻¹.

Changes in the concentrations of DSi over time in treatments with aggregates potentially resulted from a combination of factors: (1) DSi uptake by diatoms, (2) BSi dissolution, (3) release of DSi from diatoms into the surrounding seawater and (4) flux of DSi between aggregates and the surrounding seawater. Uptake and release of DSi by cells should be negligible after 1 to 2 days in the dark. The flux of DSi out of and into aggregates is difficult to estimate. It may be argued that DSi diffusion must be similar to that of oxygen which is almost the same in aggregates as in seawater (Ploug et al. 1997). However, elevated DSi concentrations in aggregate porewater indicate that DSi is retained in aggregates. The BSi dissolution rates as measured in this study reflect the net exchange of DSi between aggregates and the surrounding seawater over time, including both, dissolution of BSi within, and loss of DSi from aggregates. *In situ*, during the sedimentation of diatom aggregates, these processes are also combined so that this “apparent dissolution” accurately reflects silica recycling in the water column.

The average BSi dissolution rates measured for freely suspended cells ($0.066 \pm 0.026 \text{ d}^{-1}$ corresponding to $24.2 \pm 9.5 \text{ yr}^{-1}$) and aggregates ($0.029 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$ corresponding to $10 \pm 4.2 \text{ yr}^{-1}$)

¹) are consistent with *in situ* measurements compiled by Nelson et al. (1991) which show a large range of BSi dissolution rate measurements: 5 to 1000 yr⁻¹. Our rates are also close to the global world average of 16 yr⁻¹ assumed in numerous paper (Van Cappellen et al. 2002).

In our study, BSi dissolution rates of aggregated cells were 2 to 3 times lower than for non-aggregated cells. The lower dissolution rates can be explained by a combination of factors, which are first discussed individually and thereafter their interaction will be addressed.

It is interesting to mention that the highest initial BSi dissolution rates of this study were measured during the experiment with freely suspended *T. weissflogii*. Compared to *C. decipiens* and *S. costatum*, which both form chains, individual *T. weissflogii* cells are more separated from each other. This idea needs to be addressed further because the shape, size and the degree of silicification of cells all impact dissolution rates. However, it appears that the association between cells, which is stronger for chain forming species, may also impact BSi dissolution rate. Elevated concentrations in the microenvironment (diffusive boundary layer) surrounding individual cells, may affect neighbouring cells of chain forming species.

Which parameters can provoke the difference between the BSi dissolution rates of aggregates and freely suspended cells?

DSi concentrations in porewater

Average DSi concentrations in aggregate porewater were 100 μM, i.e. significantly higher than DSi concentrations in the surrounding seawater, which averaged around 20 μM for all experiments. Brzezinsky et al. (1997) estimated high DSi concentrations in the porewater of natural aggregates (305 μM) compared to the DSi concentration of the surrounding seawater. Our direct determinations of DSi concentrations in the porewater of aggregates confirm that DSi concentrations in porewater are often elevated compared to those of the surrounding seawater.

With natural BSi concentrations remaining far below saturation ($1000\mu\text{M} < \text{solubility} < 1500\ \mu\text{M}$ at $5^\circ\text{C} < T^\circ < 15^\circ\text{C}$, Van Cappellen et Qiu 1997a), it has long been believed that DSi concentrations would not influence the rate of BSi dissolution in the water column because DSi concentrations remained far below saturation. Van Cappellen & Qiu (1997a, 1997b), however, demonstrated a non linearity between dissolution and DSi concentration. Far from equilibrium, a small increase in DSi can have large effects on the dissolution rate, particularly in the range of DSi concentration commonly found in the ocean and used in our experiments (Fig 5 based on a figure in Van Cappellen & Qiu, 1997a). The elevated DSi concentrations measured in the aggregate porewater ($100\ \mu\text{M}$) must contribute to the slower dissolution of aggregated diatom frustules relative to non-aggregated diatom frustules.

Elevated porewater concentrations of DSi within aggregates imply that the loss of DSi from aggregates towards the surrounding seawater must be low compared to the increase of DSi concentrations due to BSi dissolution.

Viability

Aggregation of cells has been suggested to represent an evolutionary adaptation for survival (Smetacek 1985, Gotschalk et Alldredge 1989). Our data showed for *T. weissflogii* that viability of this diatom species is prolonged by aggregation (Fig 4). This may be due to the elevated nutrient concentrations within aggregates (Shanks et Trent 1980, Grossart et Simon 1993), as high nutrient concentrations decrease cell mortality. Prolonged viability directly affects the BSi dissolution, because the frustules of living diatoms are protected against dissolution by an organic membrane; consequently, BSi dissolution rates in living cells is close to zero (Nelson et al. 1976). The dissolution of diatom frustules commences after cells are senescent or dead, when the organic coating surrounding the diatom frustules is removed by bacteria or chemical cleaning (Kamatani 1982).

Bacteria

Bacteria remove the protective organic layer after cells are senescent, and high bacterial activity may thus enhance dissolution of diatom frustules (Patrick et Holding 1985, Bidle et Azam 1999, 2001). TEP form a good substrate for bacteria (Passow et Alldredge 1994) and bacteria associated with aggregates are very concentrated and active (Smith et al. 1992). This may imply that the removal of the protective organic layer should be faster in aggregates, which, all other things being equal would subsequently lead to faster dissolution of aggregated diatom frustules. We, however, found the opposite to be true; BSi dissolution was slower in aggregates.

Bacteria normalized to diatoms were more abundant in the freely suspended cells treatments than in the aggregate treatments. But bacteria need to be attached to senescent or dead cells to be efficient in terms of degradation of the protective layer. We have no estimate of the fraction of bacteria directly attached to diatoms in both treatments as the treatments with the sonicator disrupted aggregations. However, the relatively high ratio between bacteria and diatoms in treatments without aggregates suggests that senescent diatoms were rapidly populated by bacteria degrading the protective layer. As the fraction of senescent and dead cells was clearly lower in aggregates, fewer diatom cells would be infected by bacteria in aggregated treatments, keeping the average ratio between bacteria and diatoms lower. Data on fine scale spatial distribution patterns of bacteria, especially the number of bacteria attached to diatom cells, would be needed to evaluate this effect more closely.

Transparent Exopolymer Particles (TEP)

The concluding hypothesis from the three previous paragraphs and the figure 3 which showed a reduction of the BSi dissolution rate with increasing TEP content, is that TEP may play a role in decreasing DSi flux from aggregates. Possibly the DSi is chemically binding to TEP or

the diffusion pathway is physically lengthened. In both cases TEP would reduce the apparent dissolution of BSi by retaining DSi within the aggregate. Higher DSi concentrations and indeed higher nutrient concentrations are presumably responsible for the higher survival rate of diatoms inside aggregates. The higher viability of aggregated diatoms protects the cells against bacterial degradation of the organic membrane and subsequent BSi dissolution.

CONCLUSION

BSi dissolution rates measured experimentally on laboratory-made aggregates and on freely suspended cells of the same culture show evidence of a decrease of the BSi dissolution rate due to aggregation. This retardation of dissolution seems to occur because aggregates maintain a high DSi concentration ($>100 \mu\text{M}$) within their porewater, because the relative concentration of bacteria is lower, and because the viability of diatoms remains higher in aggregates than in freely suspended cells.

Experiments lasting more than 300 hours and more than 500 hours (experiment 3 a and b) indicate that later, after 25 days, viability of aggregated cells also decreased to values similar to those of freely suspended cells. At this time dissolution rates increased to values larger than or similar to those of freely suspended cells. According to our results and assuming a sinking velocities for aggregates of 100 m d^{-1} (Alldredge et Gotschalk 1988, Alldredge et Silver 1988) diatom aggregates would reach a depth of more than 1200 to 2200 m before dissolution rate would increase to values similar to those of freely suspended cells. The observed low BSi dissolution rates in aggregates add a new component to BSi dissolution in the water column. Both, the high sinking velocities of aggregates and low dissolution rates contribute to the efficient transport of diatom frustules to the deep sea. Aggregation of diatoms thus enhances the silica pump effect which can lead to Si-limited ecosystems. A factor determining the prevalence of diatoms during new production is thus the capacity of these cells to stay dispersed. Aggregation has also been considered a survival strategy (Smetacek 1985, Logan et Alldredge

1989) as aggregation maintains high nutrient concentrations in the vicinity of the cells, which is a prerequisite for spore formation. This strategy is only efficient if the spores are eventually transported back to surface waters, or if enough seed spores get lost from sinking aggregates before they leave the winter mixed layer. A transferral of BSi recycling away from the surface ocean into the deep ocean, does not seem advantageous as DSi would be depleted from the mixed layer.

Acknowledgements. We are grateful to everyone in the C-grupp of the AWI for their support during experimentation realisation in their laboratory. Thanks to Anja Engel for her contributions in the initial stages of our research, to Michaela Ernst and Schumina Saeuberlich for their help with bacteria enumeration, to Anja Terbrüggen, Martha Wolff, Gerald Langer and Robert Marc for their technical assistance. Thanks to Sorcha ni Longphuirt who kindly accepted to correct this paper from the English mistakes. This work has been funded by the EU which is greatly acknowledged, partly through the ORFOIS (EVK2-CT2001-00100) project and partly through the Si-WEBS (HPRN-CT-2002-00218) Research Training network of the Marie Curie programme. This is contribution # xxx of the IUEM and xxx of the AWI.

- Allredge AL, Gotschalk C (1988) In situ settling behaviour of marine snow. *Limnology and Oceanography* 33:339-351
- Allredge AL, Passow U, Haddock HD (1998) The characteristics and transparent exopolymer particle (TEP) content of marine snow formed from thecate dinoflagellates. --> 20:393-406
- Allredge AL, Passow U, Logan BE (1993) The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Research I* 40:1131-1140
- Allredge AL, Silver MW (1988) Characteristics, dynamics and significance of marine snow. --> 20:41-82
- Armstrong RA, Lee C, Hedges JI, Honjo S, Wakeham SG (2002) A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II* 49:219-236
- Bidle KD, Azam F (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* 397:508-512

- Bidle KD, Azam F (2001) Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnology and Oceanography* 46:1606-1623
- Bidle KD, Manganello M, Azam F (2002) Regulation of Oceanic Silicon and Carbon Preservation by Temperature Control on bacteria. *science* 298:1980-1984
- Blank GS, Sullivan CW (1979) Diatom mineralization of silicic acid-III, Si(OH)₄ binding and light dependent transport in *Nitzschia angularis*. --> 123:157-164
- Brzezinski MA, Alldredge AL, O'Bryan LM (1997) Silica cycling within marine snow. *Limnology and Oceanography* 42:1706-1713
- Cushing DH (1989) A difference in structure between ecosystems in strongly stratified waters and in those that are only weakly stratified. --> 11:1-13.
- Dugdale RC, Wilkerson FP, Minas HJ (1995) The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Research I* 42:697-719
- Gallinari M, Ragueneau O, Sarthou G, Vincent D (in prep) Lower dissolution rates of biogenic silica in copepod fecal pellets. *Marine Ecology Progress Series*
- Gilbert F, Galgani F, Cadiou Y (1992) Rapid assessment of metabolic activity in marine microalgae: application in ecotoxicological tests and evaluation of water quality. *Marine Biology* 112:199-205
- Goldmann JC (1993) Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep-Sea Research I* 40:159-168
- Gordon LI, Jennings JC, Ross AA, Krest JM (1993) A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients in the WOCE hydrography program and the JGOFS study. OSU, College of Oc Descriptive Chem Oc Grp Tech Rpt 93-1
- Gotschalk C, Alldredge AL (1989) Enhanced primary production and nutrient regeneration within aggregated marine diatoms. *Marine Biology* 103:119-129
- Graf G (1992) Benthic-pelagic coupling: a benthic view. --> 30:149-190
- Greenwood J, Truesdale VW, Rendell AR (2001) Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography* 48:1-23
- Grossart H-P, Simon M (1993) Limnetic macroscopic organic aggregates (lake snow): Occurrence, characteristics, and microbial dynamics in lake Constance. *Limnology and Oceanography* 38:532-546
- Guillard RRL (1975) Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates, Vol. Plenum Press, New York
- Guillard RRL, Ryther JH (1962) Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula confervacea* (Cleve). *Gran Can J Microbiol* 8:229-239
- Kamatani A (1982) Dissolution Rates of silica from diatoms decomposing at various temperature. *Marine Biology* 68:91-96
- Kamatani A, Riley JP (1979) Rate dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology* 55:29-35
- Logan BE, Alldredge AL (1989) Potential for increase nutrient uptake by flocculating diatoms. *Marine Biology* 101:443-450
- Mullin JB, Riley JP (1965) The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to seawater. *Anal Chim Acta* 46:491-501.
- Nelson DM, Ahern JA, Herlihy LJ (1991) Cycling of biogenic silica within the upper water column of the Ross Sea. --> 35:461-476
- Nelson DM, Goering JJ, Kilham SS, Guillard RRL (1976) Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. --> 12:246-252.
- Nelson DM, Tréguer P, Brzezinski MA, Leynaert A, Quéguiner B (1995) Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with

- regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochem Cycles* 9:359-372
- Passow U (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. --> 55:287-333
- Passow U, Alldredge AL (1994) Distribution, size and bacterial colonization of transparent exopolymer particles (TEP) in the ocean. *Marine Ecology Progress Series* 113:185-198
- Passow U, Alldredge AL (1995) Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP). *Deep-Sea Research II* 42:99-109
- Passow U, Alldredge AL (1995) A dye-binding assay for spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles. *Limnology and Oceanography* 40:1326-1335
- Passow U, Alldredge AL, Logan BE (1994) The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep-Sea Research I* 41:335-357
- Passow U, Engel A, Ploug H (2003) The role of aggregation for the dissolution of diatom frustules. --> 46:247-255
- Passow U, Shipe RF, Murray A, Pak DK, Brzezinski MA, Alldredge AL (2001) The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter. *Continental Shelf Research* 21:327-346
- Patrick S, Holding AJ (1985) The effect of bacteria on the solubilization of silica in diatom frustules. --> 59:7-16
- Ploug H, Kühl M, Buchholz-Cleven B, Jorgensen BB (1997) Anoxic aggregates- an ephemeral phenomenon in the pelagic environment? *Aquatic Microbial Ecology* 13:285-294
- Ragueneau O, Conley DJ, Demaster DJ, Dittert N (2002) Si transformations along the Land-Ocean-Continuum: Implications for the global carbon cycle. *Carbon and nutrient fluxes in global continental margins*
- Ragueneau O, Gallinari M, Corrin L, Grandel S, Hall P, Hauvespre A, Lampitt RS, Rickert D, Stahl H, Tengberg A, Witbaard R (2001) The benthic silica cycle in the Northeast Atlantic: annual mass balance, seasonality, and importance of non steady state processes for the early diagenesis of biogenic opal in deep-sea sediments. --> 50:171-200
- Ragueneau O, Lancelot C, Egorov V, Vervlimmeren J, Cociasu A, Déliat G, Krastev A, Daoud N, Rousseau V, Popovitchev V, Brion N, Popa L, Cauwet G (2002) Biogeochemical Transformations of Inorganic Nutrients in the Mixing Zone between the Danube River and the Northern-western Black Sea. --> 54:321-336
- Ragueneau O, Tréguer P (1994) Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. --> 45:43-51
- Ragueneau O, Tréguer P, Leynaert A, Anderson RF, Brzezinski MA, Demaster DJ, Dugdale RC, Dymond J, Fischer G, François R, Heinze C, Maier-Reimer E, Martin-Jézéquel V, Nelson DM, Quéguiner B (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change* 26:317-365.
- Sanchez-Vidal A, Calafat A, Canals M, Fabres J (in press) Particle fluxes in the Almeria-Oran Front: control by coastal upwelling and sea surface circulation. -->
- Schultes S, Jansen S, Bathmann U (submitted) Influence of mesozooplankton grazing on the dissolution rate of Antarctic diatom silica. *Marine Ecology Progress Series*
- Shanks AL, Edmondson EW (1989) Laboratory-made artificial marine snow: A biological model of the real thing. *Marine Biology* 101:463-470
- Shanks AL, Trent JD (1980) Marine snow: sinking rates and potential role in marine flux. *Deep-Sea Research I* 27:137-144
- Silver MW, Shanks AL, Trent JD (1978) Marine snow: microplankton habitat and source of small-scale patchiness in pelagic populations. *Science* 201
- Smetacek V (1985) Role of sinking in diatom life history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology* 84:239-251

- Smith CR, Hoover DJ, Doan SE, Pope RH, Demaster DJ, Dobbs FC, Altabet MA (1996) Phytodetritus at the abyssal seafloor across 10° of latitude in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Research II* 43:1309-1338
- Smith DC, Simon M, Alldredge AL, Azam F (1992) Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature* 359:139-141
- Swisher R, Carroll GC (1980) Fluorescein diacetate hydrolysis as an estimator of microbial biomass on coniferous needle surfaces. --> 6:217-226
- Thornton DCO (2002) Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications. *European Journal of Phycology* 37:149-161
- Tréguer P, Le Corre P (1975) Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer: utilisation de l'auto-analyseur Technicon II. Université de Bretagne Occidentale, Brest, p 110
- Turner JT (2002) Zooplankton faecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquatic Microbial Ecology* 27:57-102
- Utermöhl H (1958) Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplanktonmethodik. --> 9:1-38
- Van Cappellen P, Dixit S, Van Beusekom J (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem Cycles* 16:1075, doi:10.1029/2001 GB001431,002002
- Van Cappellen P, Qiu L (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-sea Research II* 44:1109-1128
- Van Cappellen P, Qiu L (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-sea Research II* 44:1109-1128
- Velji MI, Albright LJ (1993) Improved Sample Preparation for Enumeration of Aggregated Aquatic Substrate Bacteria, Vol. Lewis Publishers
- Wassmann P, Hansen L, Andreassen IJ, Riser CW, Urban-Rich J (1999) Distribution and sedimentation of faecal pellets on the Nordvestbanken shelf, northern Norway, in 1994. --> 84:239-252

Figures:

Figure 1: Explanatory diagram of the dissolution experiments. In the first step, a dense batch culture was grown, one aliquot of this culture was transferred into a 4 litre rolling tank (preparation for aggregate treatment), whereas a second aliquot was incubated in a 1 litre bottle on a shaker table (preparation for freely suspended cells treatment). During step 2, aggregates collected from the roller tank were isolated and transferred into a smaller roller tank filled with artificial seawater. Freely suspended cells were allowed to sediment and the overlaying media was carefully exchanged for artificial seawater. During all phases except the culture, both treatment were incubated in the dark at 13°C, on the roller table (aggregate treatment) and in the shaker table (freely suspended cells treatment)

Figure 2: Dissolution of biogenic silica (BSi) as percent of the initial BSi dissolved with time. a) Experiment 3a and b, with aggregated (empty diamonds) and freely suspended (full diamonds) *Thalassiosira weissflogii*. b) Experiments 4a, b, with *Chaetoceros decipiens* aggregates (empty diamonds and triangles) and experiment 4c, with freely suspended *Chaetoceros decipiens* (full diamonds). c) Experiment 8a and b, with aggregated (empty diamonds) and freely suspended (full diamonds) *Skeletonema costatum*.

Figure 3: Initial dissolution rate of BSi in aggregates of *S. costatum* (4 experiments), *C. decipiens* (1 experiment) and *T. weissflogii* (1 experiment) as a function of TEP concentration ($r^2=0.78$, $n = 6$, $p<0.05$).

Figure 4: Viability of diatoms in aggregate treatment (empty triangles) and freely suspended (full diamonds) cells treatment during the dissolution experiment 3a and b with *T. weissflogii*.

Figure 5: Redrawn from Van Cappellen & Qiu 1997a: The rate of dissolved silicon released in the reactor is plotted versus the dissolved silicon concentration as measured in the outflow solution. Positive rates indicate net dissolution; negative rates correspond to net silica precipitation. The dissolved silicon concentration at which there is no net production or consumption of DSi is termed the apparent solubility. The cross hatched part added to the figure, represents the range of DSi concentrations in the surrounding seawater or inside aggregates during our experiments.

Figure 1:

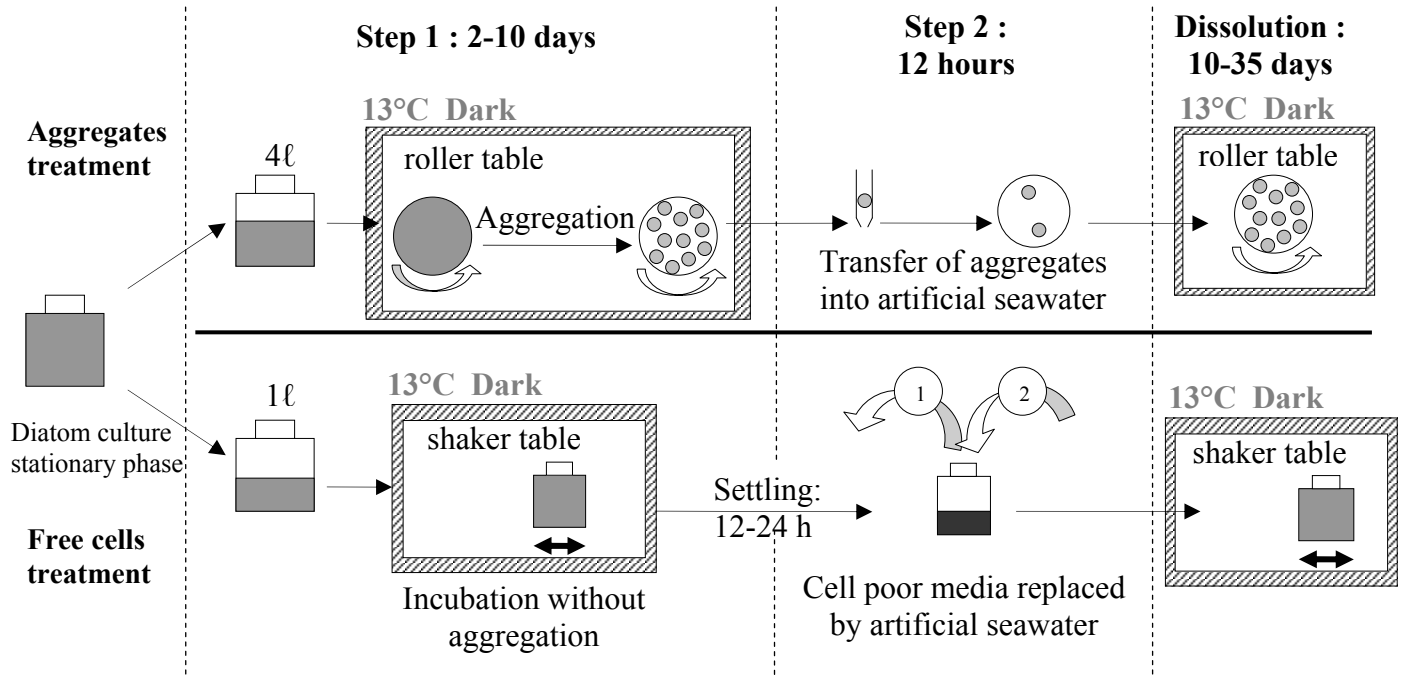


Figure 2:

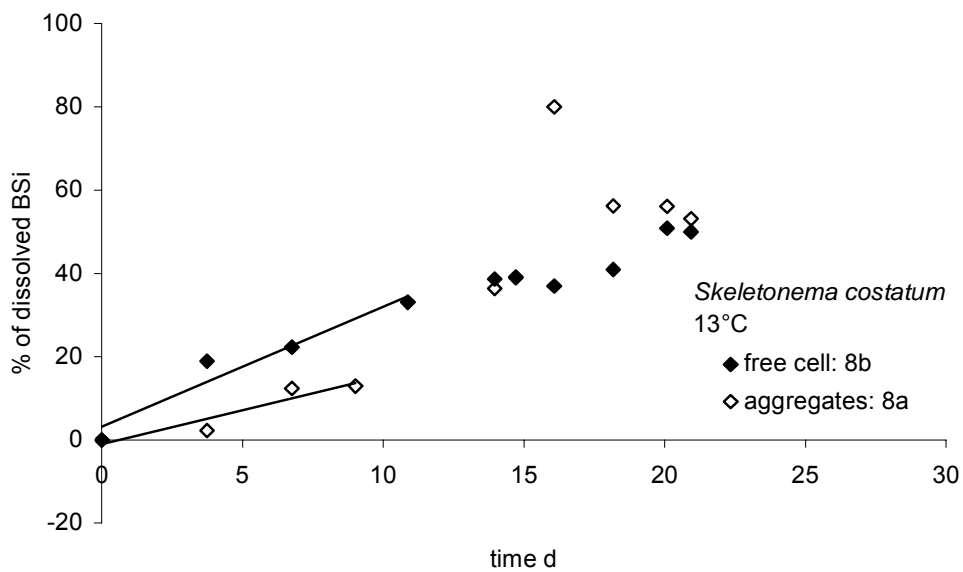
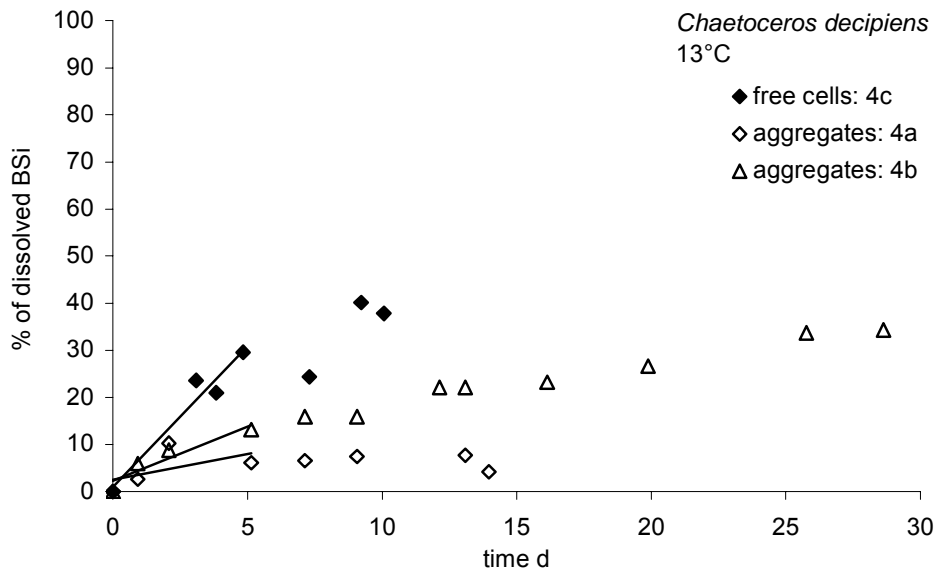
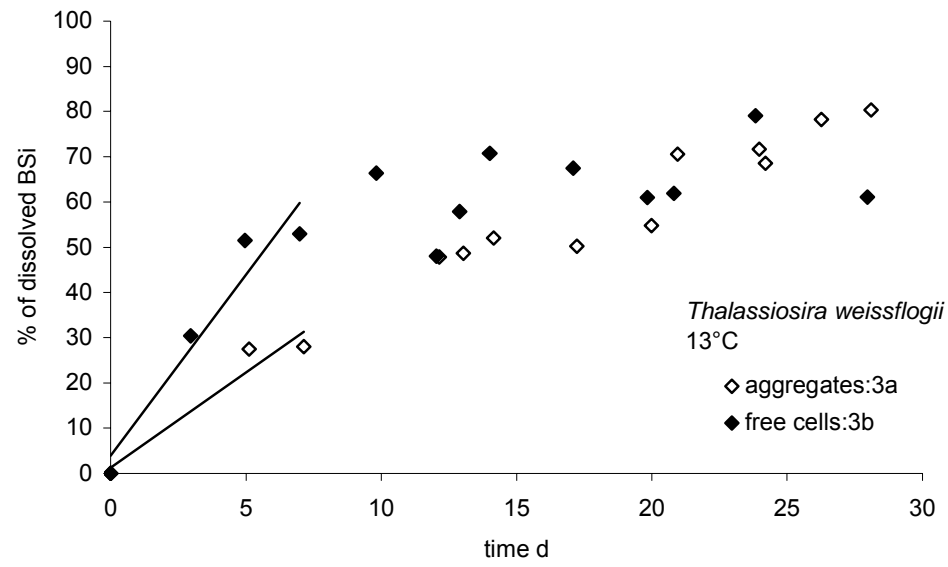


Figure 3:

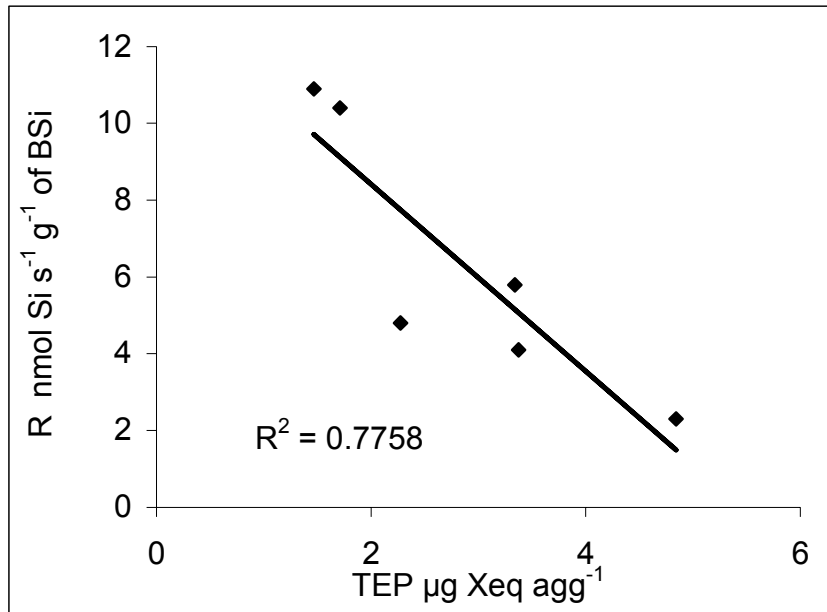


Figure 4:

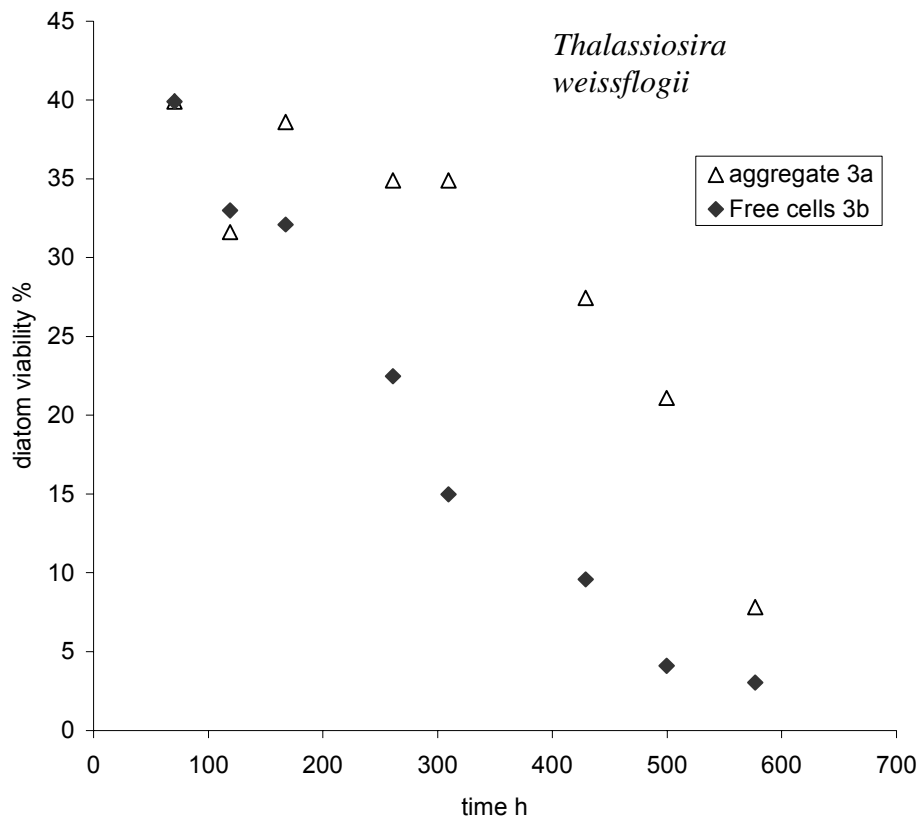


Figure 5:

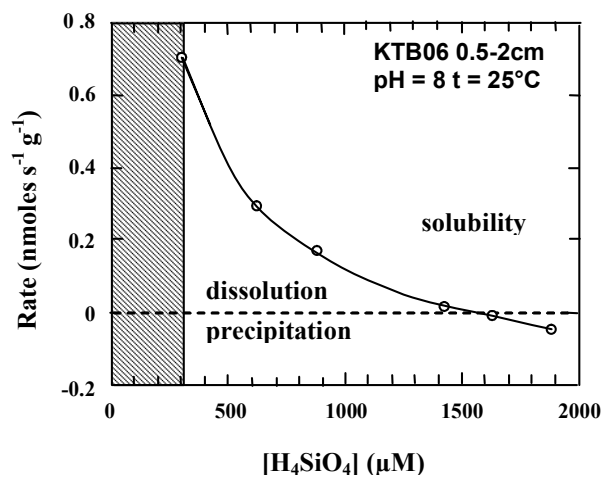


Table 1: Silica dissolution rate in the 18 experiments. Agg: Aggregate treatment, FC: freely suspended cells treatment. Experiments denoted with the same number, but different letter were conducted simultaneously from the same batch culture. Column 4, BSi initial denotes the BSi concentration in each batch at the beginning of the experiment. Initial silica dissolution rates (calculated from 3-4 points of the first linear part of the curve depicting DSi over time) in nmol silica per liter per second normalized to initial BSi concentration in g per litre are listed in column 5. The same value, recalculated per day is given in column 6. Column 7 depicts relative daily dissolution rates (the amount of silicic acid generated divided by initially present BSi) based on the total experiment. Column 8 presents relative dissolution during the first 10 days of the experiments. Column 9 lists the relative dissolution observed at the end of each experiment and column 10 gives the mean diameter of aggregates. NV = no value.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Species	N° experiment	Type of treatment	BSi initial mg.L ⁻¹	Initial dissolution rate nmol (s g _{BSi}) ⁻¹	Initial dissolution rate d ⁻¹	Daily dissolution %	Total Dissolution after 10 d %	Maximal Dissolution observed %	Mean size of aggregates mm ³
<i>Thalassiosira weissflogii</i> Strain 1	1a	Agg	0.3	4.6	0.024	2.7	NV	19.2	97
	1b	Agg	0.3	8.3	0.043	5.5	NV	38.5	97
	2a	Agg	0.2	5.1	0.027	2.4	NV	1.6	97
	2b	Agg	0.1	4.9	0.025	3.8	NV	2.4	97
	Average	Agg		5.7 +/- 1,7	0.030 +/- 0.009				
<i>Thalassiosira weissflogii</i> strain 2	3a	Agg	6.9	10.4	0.054	3.4	35.8	83.8	NV
	3b	FC	7.5	20.0	0.104	6.8	66.4	70.4	NV
<i>Chaetoceros decipiens</i>	4a	Agg	2.3	4.5	0.023	1.8	15.9	34.3	125
	4b	Agg	0.7	5.6	0.029	0.8	7.5	12.1	125
	4c	FC	4.0	10.5	0.054	4.4	40.2	37.8	-
	5a	Agg	2.9	3.9	0.020	1.9	12.4	12.1	417
	5b	FC	5.1	12.4	0.064	2.7	28.3	47.3	-
	Average	Agg		4.6 +/- 0,9	0.024 +/- 0.004		11.9	19.5	
	FC		11.4 +/- 1,4	0.059 +/- 0.007		34.2	42.5		
<i>Skeletonema costatum</i>	6a	Agg	1.0	2.3	0.012	1.1	NV	4.9	221
	6b	Agg	1.0	4.1	0.021	2.8	NV	5.6	221
	6c	FC	4.6	14.5	0.075	5.1	36.4	54.4	-
	7a	Agg	1.2	10.9	0.056	2.7	27.2	23.9	NV
	7b	Agg	2.0	4.8	0.025	2.0	20.6	22.2	NV
	8a	Agg	2.9	3.4	0.018	4.1	23.2	62.7	493
	8b	FC	2.5	6.5	0.034	2.9	36.1	52.5	-
	Average	Agg		3.6³ +/- 1.0	0.019¹ +/- 0.005		23.7		
	FC		10.5 +/- 5.6	0.054 +/- 0.029		36.3			

³ ignoring result of experiment 7a

	weight mg agg ⁻¹	%BSi	diatom cell number agg ⁻¹ (x 10 ⁶)	TEP µg agg ⁻¹	bacteria cell number agg ⁻¹ (x 10 ⁵)
Mean value	0.151	2.18	2.86	1.9	7.15
Minimum value	0.105	0.48	0.56	1.0	5.53
Maximum value	0.305	4.30	4.65	3.3	9.41

Table2: Heterogeneity of aggregates: examples of replicate aggregates at the end of the experiments 7 with *Skeletonema costatum*. Dry weight and %BSi (ratio of BSi to the total dry weight) variability was estimated from 12 aggregates; the number of diatom per aggregate was compared in 10 replicate aggregates; the variability of TEP per aggregate was calculated from 6 replicate aggregates; the number of bacteria per aggregate from 5 aggregates.

I.2 Modélisation d'un agrégat

Préambule

Dans les expériences de dissolution décrites précédemment, l'agrégation ralentit la dissolution de la BSiO₂ d'un facteur deux à trois (figure I.2). La formation d'agrégats fait donc partie des mécanismes qui influencent la dissolution de la BSiO₂, au même titre que la température (Kamatani 1982), la concentration en DSi (Van Cappellen et Qiu 1997a, 1997b, Rickert *et al.* 2002), l'activité bactérienne (Patrick et Holding 1985, Bidle et Azam 1999) ou la viabilité des cellules (Nelson *et al.* 1976).

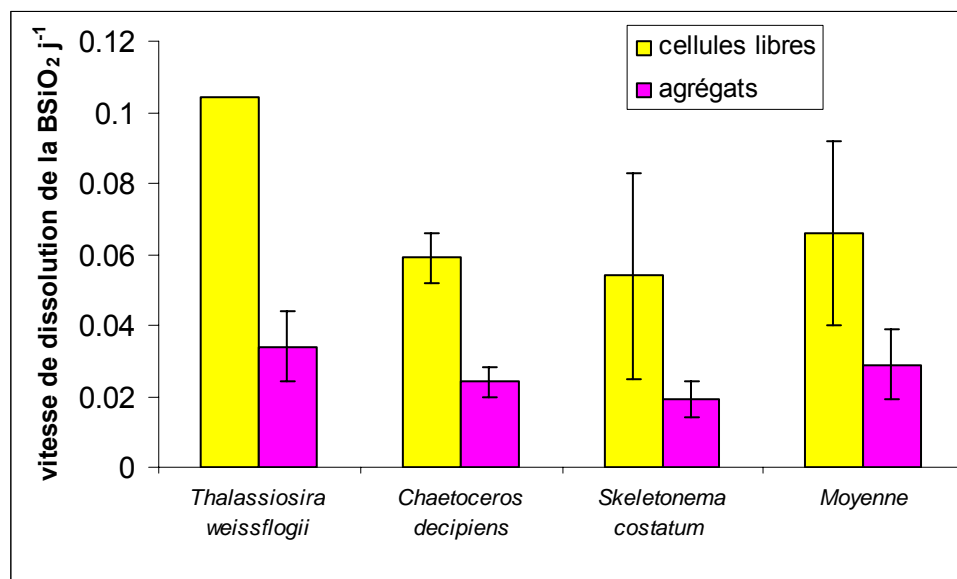


Figure I.2: Histogramme résumant les résultats expérimentaux des mesures de vitesse de dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats. 18 expériences ont été réalisées à 15°C sur trois espèces différentes de diatomées à l'état libre (jaune) ou sous la forme d'agrégat (rose).

Pour mesurer la vitesse de dissolution de la silice biogénique (BSiO₂) en batchs, l'augmentation de la concentration en silice dissoute (DSi) est suivie en fonction du temps. On

assume alors que le processus d'accumulation de la DSi dans le milieu est égal à la dissolution de la silice biogénique. Cette approximation est vraie si l'on considère une phase solide et une phase liquide, comme dans les mesures sur cellules libres. Or, la porosité des agrégats est comprise entre 95 et 99.9% selon si les TEP sont pris en compte dans le particulaire ou dans le dissout (Passow 2002). Dans les agrégats, trois phases sont donc en jeu : deux phases liquides et une phase solide. La dissolution apparente, c'est-à-dire, la vitesse d'accumulation de la DSi dans le milieu extérieur, est la conséquence de deux processus, d'une part la dissolution de la BSiO₂ contenue dans l'agrégat et d'autre part la diffusion de la DSi depuis l'intérieur vers l'extérieur de l'agrégat. La vitesse plus faible de cette dissolution apparente peut donc s'expliquer soit par (1) une forte rétention de la DSi dans les pores de l'agrégat, (2) une diminution de la vitesse réelle de dissolution de la BSiO₂ intégrée aux agrégats ou (3) une combinaison de ces deux processus. Face à la complexité de l'expérimentation sur les agrégats, l'utilisation d'un modèle d'agrégat capable de décrire l'augmentation de la DSi à l'extérieur de l'agrégat et la forte concentration interne en DSi, doit nous permettre de mieux comprendre les mécanismes internes de l'agrégat.

Si la dissolution de la BSiO₂ est effectivement ralentie et que la rétention de la DSi dans les agrégats n'est pas la seule cause de la diminution de la vitesse de dissolution apparente mesurée et décrite dans le chapitre I.1, le modèle permettra également de savoir si la forte viabilité maintenue dans les agrégats, la forte concentration en DSi environnant les diatomées agrégées et la faible concentration en bactéries comparativement à l'expérience sur les cellules libres sont susceptibles d'être responsables du ralentissement de la dissolution de la BSiO₂ observée lors de l'expérience en laboratoire (*cf.* chapitre I.1).

Dans le cadre du projet européen Si-WEBS, la collaboration avec Philippe Van Cappellen et Goulven Laruelle de l'université d'Utrecht aux Pays-Bas nous a permis de construire un modèle d'agrégat intégrant les facteurs susceptibles d'expliquer la faible vitesse de dissolution de la BSiO₂ des agrégats. Dans ce modèle, la vitesse de dissolution de la BSiO₂, R_{DSi} (nmol cm⁻³ aq s⁻¹), est calculée de la façon suivante :

$$R_{DSi} = \frac{1}{\phi} \cdot k_{dis} \cdot BSi \cdot (MW_{BSi} \cdot 10^{-6}) \cdot (1 - f_{viab}) \cdot \left(1 - \frac{DSi_{agg}}{DSi_{eq}}\right)^m$$

où ϕ est la porosité de l'agrégat, k_{dis} est la constante de vitesse (en $\text{nmol g}^{-1}_{BSiO_2} \text{ s}^{-1}$), $BSiO_2$ est le contenu en $BSiO_2$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$), MW_{BSi} est la masse molaire de la silice biogénique (66 g mol^{-1}), f_{viab} est la proportion de cellules vivantes par rapport aux cellules mortes, DSi_{agg} est la concentration interne des agrégats, DSi_{eq} est la solubilité de la $BSiO_2$ à 15°C ($1500 \mu\text{mol L}^{-1}$) et m est un paramètre représentant la non linéarité de la relation aux faibles concentrations en DSi (Van Cappellen et Qiu 1997b, Rickert 2000, Rickert *et al.* 2002), i.e. lorsque la relation est linéaire $m = 1$. La constante de vitesse k_{dis} , l'écart à l'équilibre $\left(1 - \frac{DSi_{agg}}{DSi_{eq}}\right)$ et le contenu en $BSiO_2$ sont des fonctions du temps.

Le modèle d'agrégat est construit à partir des données de deux expériences en laboratoire réalisées et décrites précédemment sur la diatomée *Skeletonema costatum*. Le rôle des bactéries n'est pas pris en compte dans ce modèle, le dénombrement des bactéries ne suffit pas et la mesure de l'activité bactérienne n'a pas pu être effectuée lors des expériences décrites au chapitre I.1. Les mesures de concentrations internes en DSi et l'étude de la viabilité des diatomées intégrées aux agrégats permettent, en revanche, de valider le modèle et donc de tester nos hypothèses sur les causes possibles du ralentissement de la dissolution de la $BSiO_2$ dans les agrégats. Ce travail est présenté sous la forme d'une publication soumise à *Limnology and Oceanography* : « Modelling biogenic silica dissolution in an aggregate ».

Modelling biogenic silica dissolution in an aggregate

Moriceau¹, Brivaëla, Passow², Uta, Van Cappellen³, Philippe,

Laruelle³, Goulven and Ragueneau¹, Olivier

1. UMR CNRS 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

2. Alfred-Wegener-Institute for Marine and Polar Research, Am Handelshafen 12, D – 27570 Bremerhaven, Germany

3. Faculty of Geosciences, Department of Earth Sciences – Geochemistry, Utrecht University, P.O. Box 80021, 3508 TA Utrecht, The Netherlands

Résumé : Les agrégats constituent la principale composante du flux de sédimentation, cependant, les processus biogéochimiques qui s’y déroulent sont fort peu connus. Dans une étude récente (chapitre I.1.), Moriceau et al. (en révision) ont quantifié les vitesses de dissolution de la silice biogénique (BSiO₂) pour trois espèces de diatomées et observé que les vitesses de dissolution apparentes étaient réduites de moitié lorsque les diatomées étaient incorporées dans les agrégats. Cette diminution pourrait n’être qu’apparente si c’était plutôt la diffusion de l’acide orthosilicique (DSi) depuis l’intérieur vers l’extérieur de l’agrégat qui était ralentie. De fait, les fortes teneurs en DSi au sein de l’agrégat sont une des trois hypothèses avancées pour expliquer le ralentissement de la dissolution des diatomées agrégées, avec le maintien d’une viabilité plus élevée et une concentration en bactéries plus faible. Dans cet article, nous présentons un modèle qui simule la dissolution de la BSiO₂ dans un agrégat, en simulant l’évolution des concentrations internes en DSi et BSiO₂, ainsi qu’en reproduisant l’accumulation de DSi dans le milieu environnant l’agrégat. La vitesse de dissolution est dépendante de l’écart à l’équilibre, qui décroît avec le temps à mesure que la concentration interne en DSi augmente suite au processus de dissolution, ainsi que de la viabilité des cellules, seules les cellules mortes se dissolvant. Ce modèle permet de montrer que seule la combinaison d’une dissolution réellement ralentie et une diffusion également ralentie, permet de reproduire les concentrations internes et externes en DSi.

Il est suggéré que le ralentissement de la diffusion pourrait être dû à une association étroite entre la DSi et les TEP. Le ralentissement de la dissolution est quant à lui attribué, pour 16 – 33% à la forte teneur en DSi au sein de l'agrégat et pour 33-66%, à une viabilité plus longue des diatomées agrégées.

Modelling biogenic silica dissolution in an aggregate

Moriceau¹, Brivaëla, Passow², Uta, Van Cappellen³, Philippe,

Laruelle³, Goulven and Ragueneau¹, Olivier

1. UMR CNRS 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

2. Alfred-Wegener-Institute for Marine and Polar Research, Am Handelshafen 12, D – 27570 Bremerhaven, Germany

3. Faculty of Geosciences, Department of Earth Sciences – Geochemistry, Utrecht University, P.O. Box 80021, 3508 TA Utrecht, The Netherlands

Manuscript to be submitted (July 2005) as a note to

Limnology and Oceanography

Manuscript submitted:

Revised version of ms submitted: _____

Manuscript eventually accepted: _____

For correspondence:

Brivaëla MORICEAU

UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer
Technopole Brest-Iroise, Place Nicolas Copernic
F – 29280 Plouzané, France

Tel: ++33 2.98.49.88.99 • Fax: ++33 2.98.49.86.45

E-mail: moriceau@univ-brest.fr

Abstract- Although a major fraction of the sinking flux in oceanic waters is constituted of aggregates, the biogeochemical processes occurring inside aggregates are poorly understood. In a recent study, Moriceau et al. (in revision) measured experimentally the dissolution rate of biogenic silica (BSiO_2) for three diatom species, and found that the observed dissolution rate was twice as low for aggregated cells compared than for freely suspended cells. Whether the observed decrease in the dissolution rate was real or only apparent, due to the retention of silicic acid (DSi) inside the aggregates, remained to be determined. If real, the decrease could be due to (1) a decrease of the undersaturation degree due to the high DSi concentrations inside aggregates, (2) the high viability sustained in aggregated cells, and (3) the low bacterial number in artificial aggregates compared to freely suspended cells. Here, we present a model that simulates the dissolution of BSiO_2 inside an aggregate, allowing us to model the evolution of the internal DSi and BSiO_2 concentrations and the accumulation of DSi in the surrounding water, hence, following dissolution inside the aggregate and diffusion towards the external medium. The dissolution inside the aggregate is dependent upon, the departure from equilibrium which changes with time as DSi concentrations build up inside the aggregate, and the viability of the cells, as only dead cells dissolve. The model allows us to highlight the fact that both processes, the retention of the DSi inside aggregates and the decrease of the BSiO_2 dissolution rate are involved in the decrease of the apparent dissolution rate of the BSiO_2 in aggregated cells *versus* non-aggregated cells. It is suggested that the decrease in diffusion could be due to chemical interactions between DSi and TEP. The decrease of the dissolution rate is attributed, not to a change in the dissolution properties of the frustules, but rather, for a small part (16-33%) to the high internal DSi concentrations and most importantly (33-66%), to the high viability maintained in aggregates.

Introduction

Improving our understanding of the mechanisms controlling the fate of the organic carbon produced in surface waters implies that we study the competition between sinking rates and remineralization rates of various sinking particles. Aggregates represent a major component of the sinking flux (Turner 2002) which explains that several studies have focused on the impact of aggregation on sinking rates (van Leussen 1988, Alldredge et Jackson 1995, Lundsgaard *et al.* 1999, Alldredge 2001). Aggregates are composed of a matrix of Transparent exopolymer particles (Tolosa *et al.*) that has a density lower than that of seawater, hence, observations have reported aggregates that do not sink (Rinaldi *et al.* 1995). However, aggregates are often comprised of phytoplankton cells with siliceous or calcareous shells that have a density high enough to promote rapid sinking through the so-called ballast effect (Armstrong *et al.* 2002). In addition, incorporation of small mineral particles and even faecal pellets, induces an increase of the sinking rate during the descent of these aggregates (Berelson 2002). Fewer studies have been devoted to remineralization processes inside aggregates. Dissolution of the siliceous shells is however, a very important study topic. Not only because these shells can act as ballasts as we have seen (Armstrong *et al.* 2002), but also because they may serve as a protection against degradation of the internal carbon pool (Hedges *et al.* 2001, Kennedy *et al.* 2002). Therefore, the fate of the carbon contained in sinking aggregates will depend upon the dissolution of these ballasts, be it in terms of sinking rate or degradation rate.

Before the study of Moriceau *et al.* (in revision), only two studies of biogenic silica (BSiO₂) dissolution in aggregates had been undertaken (Brzezinski *et al.* 1997, Passow *et al.* 2003). They yielded contradictory information, in terms of enhancing or decreasing the dissolution rates of diatom frustules incorporated inside aggregates. Moriceau *et al.* (in revision) provided unambiguous evidence, based on 18 dissolution experiments conducted on three diatom species, as single cells or within aggregates, that dissolution rates are 2-3 times lower in aggregates. They suggested three different mechanisms that may contribute to this observation:

higher silicic acid (DSi) inside the aggregate, longer viability of cells inside aggregates and lower bacterial activity inside aggregates.

During batch dissolution experiments, the rate of dissolution is estimated from the rate of DSi accumulation in the water surrounding the dissolving particle. It is thus assumed that the BSiO₂ dissolution rate is equal to the accumulation rate of DSi in the medium. This is true considering an experiment on freely suspended diatoms, as the batch contains only two phases. But for a dissolution experiment conducted on diatoms aggregates, this approximation is not completely true. The aggregate itself is composed of a 95% liquid phase, then three phases are present in the batch experiment: one solid and two liquid phases. The DSi accumulation rate in the external medium becomes the result of two processes: the dissolution of the BSi, that mostly occurs inside the aggregate, and the diffusion of the DSi from the inside of the aggregate towards the external medium. Thus, the decrease of the DSi accumulation rate in the surrounding media, when diatoms dissolve in aggregates compared to single cells (Moriceau et al. in revision) could be due to (1) the retention of the DSi inside the aggregate pores through a decrease of the diffusion coefficient, (2) the decrease of the BSi dissolution rate of the aggregated cells or (3) a combination of both.

In fact, the accumulation rate of DSi in the surrounding medium can only be used to calculate an apparent dissolution rate. This apparent dissolution rate is the most interesting parameter to use in ocean biogeochemical models that have begun to incorporate an explicit representation of particle dynamics during sinking (Kriest et Evans 1999, Heinze *et al.* 2003). In terms of understanding, however, we need to be able to separate the influences of retention inside the aggregate and true reduction of BSiO₂ dissolution rates. To do so, we have developed a model of an aggregate, that has been validated using *in vitro* dissolution experiments conducted on the diatom *Skeletonema costatum*, as aggregated and non-aggregated cells (Moriceau et al. in revision). This model is formulated, so the dissolution rate of BSiO₂ inside the aggregate is dependent upon the internal DSi concentration and the viability of cells. This allows us to test the

relative contribution of each of the mechanisms suggested by Moriceau et al. (in revision) to explain their observation of a reduced apparent dissolution rate of BSiO₂ in aggregates.

Model description

A reaction-diffusion model is used to describe the dissolution of biogenic silica in aggregates of the diatom *Skeletonema costatum*. Model results are then compared to measured BSi dissolution rates of aggregated diatoms, which were compared to BSi dissolution rates of non-aggregated cells of the same species. A complete description of the laboratory-based dissolution experiments of aggregates and free cells can be found elsewhere (Moriceau et al. in revision).

In the model, the aggregate is represented as a porous sphere of radius r_{agg} (McManus *et al.*) composed of biogenic silica embedded in a gel-like matrix of transparent exopolymer particles (Tolosa et al.). Most of the aggregate's volume is occupied by seawater, through which dissolved silica diffuses. A constant porosity ϕ of 0.95 ($\text{cm}^3_{aq} \text{cm}^{-3}_{tot}$) is assumed, based on the results of Alldredge et al (1998). The spatial and temporal change of dissolved silica concentration inside the aggregate (DSi_{agg} ; nmol cm^{-3}_{aq}) is calculated assuming spherical symmetry and molecular diffusion as the only solute transport mechanism:

$$\frac{\partial DSi_{agg}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{eff} \frac{\partial DSi_{agg}}{\partial r} \right) + R_{DSi} \quad \text{eq 1}$$

where t is time, r is the radial distance from the centre of the aggregate, D_{eff} is the effective diffusion coefficient, and R_{DSi} is the net rate of production of DSi due to BSi dissolution ($\text{nmol cm}^{-3}_{aq} \text{s}^{-1}$).

The effective diffusion coefficient inside the aggregate, D_{eff} , is based on the molecular diffusion coefficient of dissolved silica, D , measured in seawater at 25°C by Wollast and Garrels (1971). The diffusion coefficient is corrected for the ambient temperature of the experiments ($T = 15^\circ\text{C}$) and the tortuosity of the aggregate, θ that is a function of the aggregate porosity using (Boudreau, 1997):

$$D(T^{\circ}\text{C}) = D(0^{\circ}\text{C}) \times (1 + \alpha T) \quad \text{eq 2}$$

and

$$D_{\theta} = D(T^{\circ}\text{C}) / (1 - \ln(\phi^2)) \quad \text{eq 3}$$

where, temperature coefficient $\alpha = 0.06$ typical of neutral molecular species is assumed. To account for the possible retention of soluble silica by the TEP matrix, a retardation factor f_{ret} is introduced,

$$D_{\text{eff}} = D_{\theta} / f_{\text{ret}} \quad \text{eq 4}$$

where f_{ret} is equal or greater than one.

The diatom cells are assumed to be distributed homogeneously inside the aggregate. We further assume that no biogenic silica production takes place in aggregates. Hence, the temporal evolution of the concentration of biogenic silica (BSi) inside the aggregate ($\mu\text{mol cm}^{-3}_{\text{tot}}$) is described by

$$\frac{dBSi}{dt} = -\frac{\phi}{1000} R_{DSi} \quad \text{eq 5}$$

Different model runs were performed. In the first step, a constant silica dissolution rate, R_{DSi} , was assumed for BSiO_2 dissolution rates. In the second step, a different set of model runs incorporated a rate law that successively accounted for the dependence of the dissolution rate on the aggregate internal DSi concentration via the degree of undersaturation alone, and then both the undersaturation degree as well as the viability of the diatom cells. The impact of these mechanisms on the BSiO_2 dissolution rates in aggregated cells was determined by comparison with the first model runs obtained with a constant dissolution rate over time. For these model runs R_{DSi} of equation 1 is expressed by the following formula:

$$R_{DSi} = \frac{1}{\phi} \cdot k_{\text{dis}} \cdot BSi \cdot (MW_{BSi} \cdot 10^{-6}) \cdot (1 - f_{\text{viable}}) \cdot \left(1 - \frac{DSi_{\text{agg}}}{DSi_{\text{eq}}}\right)^m \quad \text{eq 6}$$

where k_{dis} is the mass-normalized dissolution rate constant of biogenic silica ($\text{nmol g}^{-1}_{\text{BSiO}_2} \text{ s}^{-1}$), MW_{BSiO_2} is the molecular weight of the biogenic silica (66 g mol^{-1}), f_{viable} is the fraction of

living cells, DSi_{eq} is the equilibrium solubility of biogenic silica at 15°C ($\mu\text{mol L}^{-1}$), and m is an apparent reaction order. Note that $m = 1$ corresponds to the so-called linear rate law, which is frequently used to describe the dissolution of biogenic silica (Van Cappellen et al. 2002). Also note that equation (6) assumes that diatom cells must be dead in order for net dissolution of the frustules to take place which is consistent with the study of Nelson et al. (1976).

In the dissolution experiments using diatom aggregates, the measured time-dependent variable is the dissolved silica in the seawater medium outside the aggregates. The model-predicted external dissolved silica concentration (DSi_{ext}) is obtained by computing the diffusion flux from the aggregate into the surrounding seawater, using the average volume of seawater per aggregate in the experiments (10 ml). The surrounding seawater volume is assumed to be perfectly mixed, and the boundary condition $DSi_{ext} = DSi_{agg}$ is imposed at the aggregate-medium interface (i.e., at $r = r_{agg}$). At each time step, the value of DSi_{ext} is updated, taking into account the accumulation of dissolved silica due to diffusion out of the aggregate. The computed variation of DSi_{ext} with time can then be compared with variations measured experimentally.

At the end of the dissolution experiments (260 hours), the aggregates were collected in order to measure their internal concentration of dissolved silica. This measured concentration can be compared to the radially-integrated concentration of dissolved silica in the aggregate, computed with the model at the end of the experimental duration:

$$\overline{DSi}_{agg} = \frac{1}{r_{agg}} \int_0^{r_{agg}} DSi_{agg} \cdot dr \quad \text{eq 7}$$

The numerical solution of the model equations used spatial steps of $r_{agg}/20$ and time steps of 10 hours. Parameter values and initial conditions for the simulations are summarized in Table 1.

Table1: Values and range of the parameters used in the model.

parameter	Values (range)	unit
Parameters		
MW_{BSi}	66	$g\ mol^{-1}$
Φ	0.95	$cm^3_{aq}\ cm^{-3}_{tot}$
D_{θ}	$0.72\ 10^{-5}$	$cm^2_{tot}\ s^{-1}$
r_{agg}	0.375 (0.3-0.5)	cm_{tot}
V	10	cm^3
DSi_{eq}	1500 (850-1500)	$\mu mol\ l^{-1}$
f_{ret}	10-500	$cm^2_{tot}\ s^{-1}$
k_{dis}	4-10	$nmol\ g^{-1}_{BSiO_2}\ s^{-1}$
Initial value		
DSi_{medium}	6	$\mu mol\ l^{-1} = nmol\ cm^{-3}_{aq}$
$DSi_{internal}$	6	$\mu mol\ l^{-1} = nmol\ cm^{-3}_{aq}$
BSi	1.45 (1.2-1.45)	$\mu mol\ cm^{-3}_{agg}$
experimental final value		
DSi_{medium}	12 (11-14)	$\mu mol\ l^{-1} = nmol\ cm^{-3}_{aq}$
$DSi_{internal}$	80 (53-182)	$\mu mol\ l^{-1} = nmol\ cm^{-3}_{aq}$
BSi	1.0 (0.8-1.1)	$\mu mol\ cm^{-3}_{tot} = mmol\ l^{-1}$

Results and discussion

The model is able to reconstruct the temporal evolution of the DSi and BSiO₂ concentrations inside the aggregate with values after 260h comparable to the final experimental measurements listed table 1 (Fig. 1). It also reproduces reasonably well the accumulation of DSi in the surrounding medium with time, (Fig. 2). We first ran the model with different dissolution rate constants, to determine whether diffusion, dissolution or both, are responsible for the observed decrease in the apparent dissolution rate of BSiO₂ inside aggregates. We then introduced step by step into the model, each factor that could influence the dissolution rate inside the aggregate and we evaluated the relative contribution of these factors.

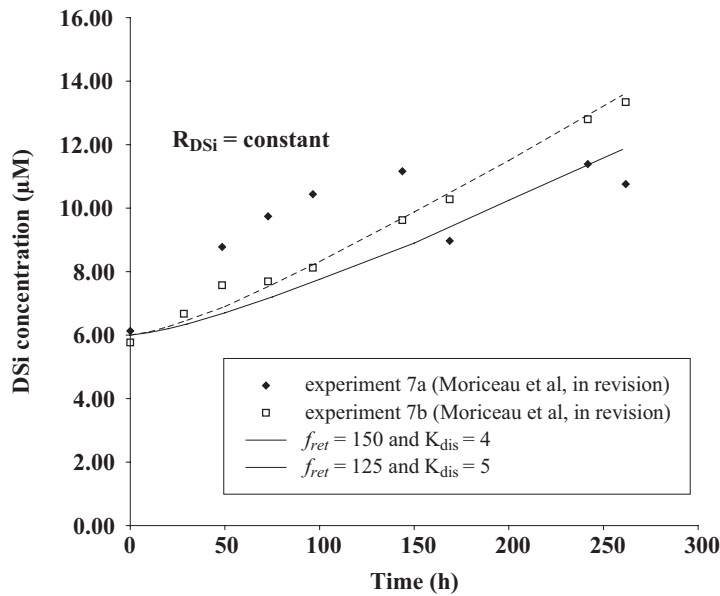


Figure 1: The Figure 1 compares the model output to the results of the experimental BSiO₂ dissolution of *Skeletonema costatum* aggregates. The graph represents the temporal evolution of the DSi concentration in the external media. The two lines are the model outputs using a BSiO₂ dissolution rate constant over time.

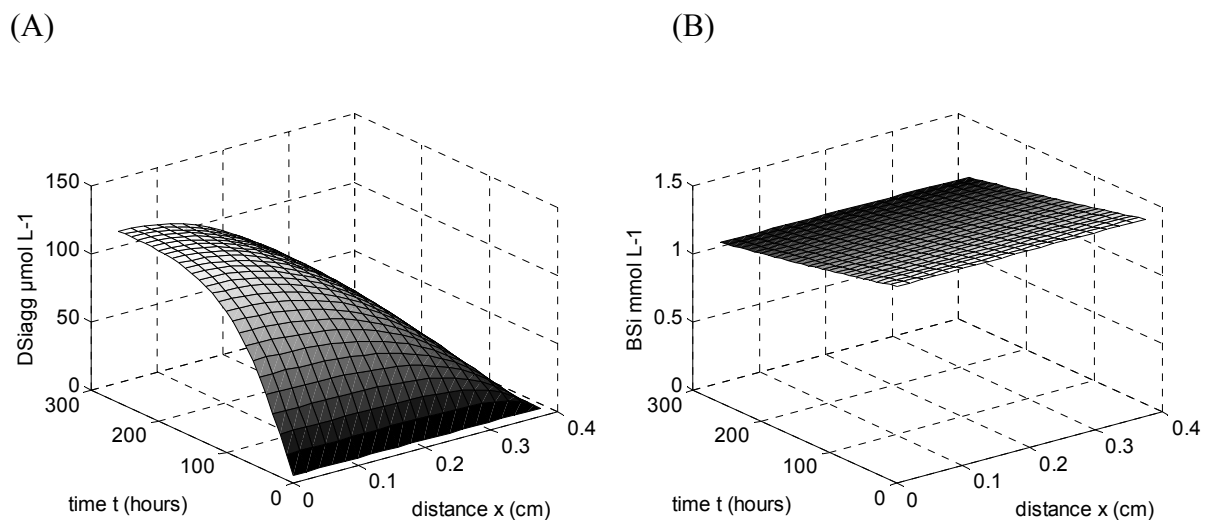


Figure 2: Model output of the spatial and temporal evolution of (A) the aggregates internal DSi concentration and (B) the aggregates internal BSiO₂ concentration. In this case, the model uses a constant dissolution rate.

Dissolution versus diffusion

The model is first run with constant dissolution rates, i.e. with no influence from the undersaturation degree and the viability (all cells are considered to be dead). These rate constants are taken to vary between 4 and 10 nmol Si g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹, corresponding to those measured for aggregated and freely suspended cells, respectively. For each dissolution rate constant, the final DSi_{ext} and the final $\overline{\text{DSi}}_{\text{agg}}$ are expressed as a function of the retardation factor (figure 3A and B). The experimental values of the final DSi_{ext} and $\overline{\text{DSi}}_{\text{agg}}$ are then compared to the model output to define the best combination of k_{dis} and f_{ret} that allows proper fitting of the laboratory experiments. When the dissolution rate is constant, the model closely fits the experiment when $k_{\text{dis}} = 4$ nmol Si g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹ and $f_{\text{ret}} = 150$ and provides a reasonable fit with $k_{\text{dis}} = 5$ nmol Si g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹ and $f_{\text{ret}} = 125$. These dissolution rate constants are close to the ones measured on aggregated cells, i.e. about ca. 2-fold lower than dissolution rates of freely suspended cells (Moriceau et al., in revision). If higher dissolution rates allowed proper fitting of the internal DSi concentration, they would imply a retardation factor that is too low (range 50 – 100, Fig. 3A) and accumulation of DSi in the surrounding media that would be too high (Fig. 3B).

Thus, in this configuration, the model suggests that both lower dissolution rate constants and retention inside aggregates are involved in the observation of lower apparent dissolution rates in aggregates. The retention factor of 150 implies a decrease of the DSi diffusion coefficient by two orders of magnitude compared to the value $0.72 \cdot 10^{-5}$ cm²_{tot} s⁻¹ measured in water (Wollast et Garrels 1971, Applin 1987). this is high if we consider that the maximum decrease of the diffusion coefficient in sediment porewaters is by a factor of ca. 5 (Ullman et Aller 1982). It is important to note that the retention factor estimated from the model is confirmed by two different approaches. Brzezinski et al (1997) derived a range of retention

factors from the build up of an Si budget in an aggregate. The retention factor of 150 calculated with our model is in the range of 20-200 evaluated by these authors.

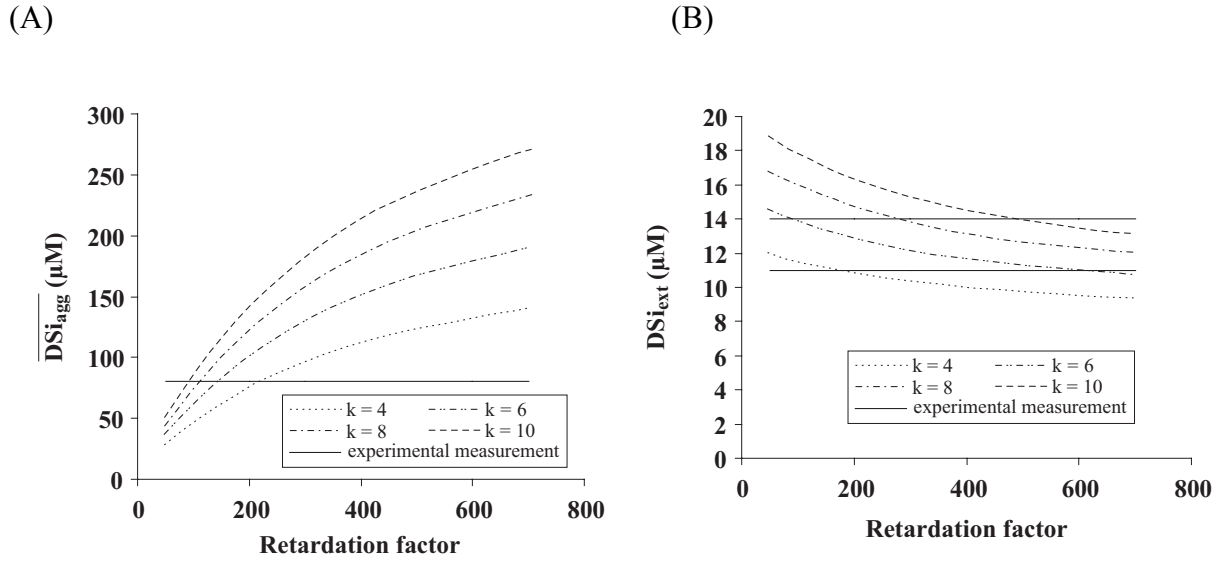


Figure 3: Sensitivity tests. (A) evolution of the final average DSi concentration inside the aggregate and (B) evolution of the final DSi concentration in the external media as a function of the retardation factor for 4 different dissolution rates between 4 and 10. The crossed line represents the experimental measurements of the DSi concentration inside and outside the aggregate after 260 hours of dissolution.

As a second approach, the diffusion flux can be estimated from Fick's law: (Eq. 8):

$$F_{diff} = \phi \cdot D_{eff} \cdot \frac{\Delta DSi}{dx} \quad \text{Eq. 8}$$

In the case of an aggregate, we can assume that the BSiO_2 mainly dissolved inside the aggregate. Then the apparent BSiO_2 dissolution rate measured by following the accumulation of DSi in the external media is mainly due to diffusion. The diffusion flux of the equation 8 (F_{diff}) can be calculated from the apparent BSiO_2 dissolution rate (R_{DSi}) measured in the experiment (equation 9). ΔDSi is the difference between the internal and the external DSi concentration ($\Delta DSi = 72 \mu\text{M}$) and the porosity is 0.95 (Table 1) and dx the distance where the diffusion takes place ($r_{agg}/20$ to r_{agg}).

$$F_{diff} = \frac{R_{DSi} \cdot BSi \cdot MW_{BSi} \cdot 10^{-6} \cdot V_{agg}}{S_{agg}} \quad \text{Eq. 9}$$

with V_{agg} and S_{agg} respectively the volume and the surface of the aggregate.

This calculation implies a reduction in the diffusion coefficient by a factor of 33 to 600 compared to the D_{Si} diffusion coefficient in water, depending on the dx used to make the calculation.

What could cause such a decrease in diffusion?

In parallel with high D_{Si} concentration inside the aggregates (Moriceau et al., in revision), high nutrient concentrations (Shanks et Trent 1979, Gotschalk et Alldredge 1989, Brzezinski *et al.* 1997, Moriceau *et al.* in revision) and low oxygen concentrations were measured inside aggregates (Alldredge et Cohen 1987). Ploug et al. (1997) measured no decrease in the diffusion coefficient of O₂ through transparent exopolymer particles TEP and the low oxygen concentrations were attributed to the fractal geometry of the aggregates by Dach and Bayona (1998).

The experiments used to parameterize the model, operate on artificial aggregates only composed of diatoms, bacteria, seawater, and a matrix made of TEP. During the first experimental phase described in the study of Moriceau et al. (in revision) the BSiO₂ dissolution rates obtained for different dissolution experiments with aggregates have been correlated with the concentration of TEP of the different aggregates. Thus we estimate that the best candidate to explain the decrease of the D_{Si} diffusion is the TEP. The term of “TEP” is defined by Mopper and co-workers (1995) and by Zhou and co-workers (1998) as alcian blue stainable particles. TEP regroup many compounds such as proteins, sulphur groups, sulphate, sugar, and others described in Bhaskar (2005), that could form chemical bounding with D_{Si} and reduce its diffusion towards the surrounding medium.

What controls the decrease in BSiO₂ dissolution rate?

The model results suggest that the decrease in diffusion, associated with enhanced retention of DSi inside the aggregates, is accompanied by a decrease in the BSiO₂ dissolution rate constant. Moriceau et al. (in revision) suggested that this decrease in the dissolution rate constant could be due to either (i) enhanced DSi concentrations inside aggregates, (ii) longer viability of cells inside aggregates or (iii) lower number of bacteria per diatom cell inside aggregates. The influence of bacteria can not be tested with the model described above, however, this model is used to separate the relative importance of DSi internal concentration and viability, in the observed decrease of the dissolution rate constant, from 10 nmol g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹, measured in the freely suspended cells to 4 nmol g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹, measured for the aggregated cells.

First, the influence of the enhanced internal DSi concentration was tested. We introduce a linear dependency of the rate constant with respect to the undersaturation degree in equation 6 ($m = 1$). In this new configuration, the best fit to the experimental results was obtained when k_{diss} was 6 nmol g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹, and f_{ret} was 150. Thus, the accumulation of DSi inside the aggregate accounts for 1-2 nmol Si g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹, of the 6 nmol Si g⁻¹_{BSiO₂} s⁻¹ decrease between free cells and aggregated cells, i.e. 16-33 %.

Van Cappellen et Qiu (1997a, 1997b) demonstrated that the dependency of the BSiO₂ dissolution rate upon the DSi concentration, when far from the solubility (undersaturation degree > 0.8), can be non-linear. The accumulation of DSi inside the aggregate is progressive (Fig. 1) and increases from the value of the surrounding sea water (6 μmol L⁻¹) to a value more than 10 times higher (80 μmol L⁻¹). These values of DSi concentrations are typically in the range where the relation between the dissolution rates and the DSi concentrations is non-linear (undersaturation degree goes from 0.99 to 0.94). They could therefore strongly impact the dissolution rate. To test the impact of the non-linearity, the final $\overline{\text{DSi}}_{\text{agg}}$ and the final DSi_{ext} were calculated as a function of the retention factor for values of m varying between 0.5 and 2. In fact,

the change in the undersaturation degree from 0.99 to 0.94 seems too low to significantly change the results of the model for both parameters K_{dis} and f_{ret} when using different values for m .

Following this study of the influence of internal DSi concentrations, we tested the impact of cell viability on the dissolution of BSiO₂ in aggregates as Nelson et al. (1976) observed dissolution rates close to zero, when cells were still alive. During the experiment conducted by Moriceau et al. (in revision), the viability of the aggregated cells stayed close to 40% during the first 300 hours. On the contrary, the viability of the freely suspended cells decreased from 40% to 15% during the same length of time. In the model, the viability is introduced as a constant parameter because the run lasted 260 h, and only dead cells (60% of total cells, see Table 1) dissolve. In this last configuration tested, two combinations allowed reproduction of the experimental DSi concentrations, $K_{\text{dis}} = 8$ and $10 \text{ nmol Si g}^{-1}_{\text{BSi}} \text{ s}^{-1}$ with retardation factors of 200 and 150, respectively. The longer viability of cells in aggregates may thus explain 33 to 66% of the decrease of the BSiO₂ dissolution rate constant. When viability and internal DSi concentration are taken into account, the BSi dissolution rate constant of the aggregated cells is close to the one measured for the freely suspended cells. This means that the apparent decrease in the dissolution rate constant between freely suspended and aggregated cells observed by Moriceau et al. (in revision) is not due to a modification of the dissolution properties of the diatoms themselves, but rather, to the conditions encountered inside aggregates which favour DSi retention and allow a longer viability of the cells.

Assumptions and significance of the model

The results described above give an estimation of the role of retention within aggregates, high DSi concentration inside aggregates and viability in the decrease of the BSiO₂ dissolution rate of aggregated cells compared to freely suspended cells. Despite the important role of bacteria in the BSiO₂ dissolution kinetics, the impact of bacteria was not taken into account for two reasons. (1) The number of bacteria was low in our artificial aggregates compared to the

media containing the freely suspended cells. However, we could not measure the bacterial activity and the number of bacteria attached to the cells which impact the dissolution of BSiO₂.

(2) The impact of bacteria on the BSiO₂ dissolution rate is complex to describe mathematically.

To model the dissolution of the BSiO₂ integrated within aggregates we assumed that the external media was well mixed and that the diffusion of the DSi was instantaneous in the solution surrounding the aggregate. Whereas Kiorboe and co-workers (2001) demonstrate the existence of a plume with high nutrient concentration in the wake of a sinking aggregate. We would have to improve the model, considering these experimental observations, to be able to simulate the dissolution of aggregated BSiO₂ during sinking.

Another assumption which could be discussed is the fact that all BSiO₂ dissolution occurs inside the aggregate whereas the diatoms composing the surface layer of the aggregate must directly dissolve in the external solution or at least in the plume of high nutrient concentrations surrounding the aggregate.

Applicability of data to the in situ environment

The first goal of this model was to reproduce the BSiO₂ dissolution experiment on aggregates and secondly to study the internal biogeochemical processes of an aggregate which are involved in the decrease of the apparent BSiO₂ dissolution rate measured in the experimental study. This mechanistic model does not aimed to be used to represent the in situ conditions of the BSiO₂ dissolution.

In natural conditions, aggregates are a lot more complex than those made in the laboratory. They are composed of multiple particles of which senescent and dead cells, fecal pellets, lithogenic particles and even zooplankton (Alldredge et Silver 1988, Kiorboe 2000, Thornton 2002, Turner 2002). Natural aggregates contain particles that dissolve slower than the diatom cells, used to form the artificial aggregates, for which we measured the dissolution rate. Diatom viability inside aggregates could depend on the robustness of the species encountered

and could vary on natural aggregates that contain a panel of phytoplankton species. Moreover, the viability of the cells inside aggregates will depend strongly on the viability of the cells promoting aggregation. Thus, the effect of aggregation on the dissolution rate of diatom frustules will depend strongly upon the physiological status of the cells at the time of aggregation.

On the contrary to what was measured during laboratory experiments, the number of bacteria within aggregates is high compared to the number of bacteria surrounding the freely suspended cells in natural bloom, and more important for the BSiO_2 dissolution rate, the bacterial activity is high within *in situ* aggregates (Alldredge et Gotschalk 1990, Simon *et al.* 1990). The decrease of the BSiO_2 dissolution rate measured for aggregated diatoms compared to freely suspended cells could be attenuated by the role of bacteria. In another way, TEP are often colonized by bacteria (Alldredge et al. 1993) and seem to be a good source of food that is possibly preferable to diatom cells within aggregates.

Conclusion

The decrease of the apparent BSiO_2 dissolution rate by a factor of 2 to 3 in aggregated versus non-aggregated cells is attributed to the retention of the DSi inside aggregates and to the decrease of the BSiO_2 dissolution rate inside aggregate. The DSi diffusion coefficient is decreased by a factor of 150, which is probably due to chemical bounding between TEP and DSi .

Inside the aggregate, 16 to 33 % of the decrease of the apparent BSi dissolution rate is explained by the high DSi concentration inside aggregates and 33 to 66 % by the high viability inside the aggregate.

- Allredge AL et Cohen Y (1987) Can microscale chemical patches persist in the sea? Microbial study of marine snow, faecal pellets. *Science* 235:689-691
- Allredge AL et Gotschalk C (1988) In situ settling behaviour of marine snow. *Limnol Oceanogr* 33:339-351
- Allredge AL et Silver MW (1988) Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Prog Oceanogr* 20:41-82
- Allredge AL et Gotschalk C (1990) The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Cont Shelf Res* 10:41-58
- Allredge AL, Passow U et Logan BE (1993) The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Res Part I* 40:1131-1140
- Allredge AL, Gotschalk C, Passow U et Riebesell U (1995) Mass aggregation of diatom blooms: Insights from a mesocosm study. *Deep-Sea Res Part II* 42:9-27
- Allredge AL et Jackson GA (1995) Aggregation in Marine Systems. *Deep-Sea Res Part II* 42:1-7
- Allredge AL, Passow U et Haddock HD (1998) The characteristics and transparent exopolymer particle (TEP) content of marine snow formed from thecate dinoflagellates. *J Plankton Res* 20:393-406
- Allredge AL (2001) Particle Aggregation Dynamics. In: *Encyclopedia of Ocean sciences*. Academic press, p 2090-2097
- Applin KR (1987) The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta* 51:2147-2151
- Armstrong RA, Lee C, Hedges JI, Honjo S et Wakeham SG (2002) A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Res Part II* 49:219-236
- Barker P, Fontes J-C, Gasse F et Druart J-C (1994) Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Limnol Oceanogr* 39:99-110
- Berelson WM (2002) Particle settling rates increase with depth in the ocean. *Deep-Sea Res Part II* 49:237-251
- Bhaskar PV, Grossart H-P, Bhosle NB et Simon M (2005) Production of macroaggregates from dissolved exopolymeric substances (EPS) of bacterial and diatom origin. *FEMS Microbiol Ecol* In press

- Bidle KD et Azam F (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* 397:508-512
- Bidle KD et Azam F (2001) Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnol Oceanogr* 46:1606-1623
- Bidle KD, Manganello M et Azam F (2002) Regulation of Oceanic Silicon and Carbon Preservation by Temperature Control on bacteria. *Science* 298:1980-1984
- Blank GS et Sullivan CW (1979) Diatom mineralization of silicic acid-III, $\text{Si}(\text{OH})_4$ binding and light dependent transport in *Nitzschia angularis*. *Arch Microbiol* 123:157-164
- Brzezinski MA, Alldredge AL et O'Bryan LM (1997) Silica cycling within marine snow. *Limnol Oceanogr* 42:1706-1713
- Crawford SA, Higgins MJ, Mulvaney P et Wetherbee R (2001) Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy. *J Phycol* 37:543-554
- Cushing DH (1989) A difference in structure between ecosystems in strongly stratified waters and in those that are only weakly stratified. *J Plankton Res* 11:1-13.
- Dachs J et Bayona JM (1998) On the occurrence of microscale chemical patches in fractal aggregates. --> 107:87-92
- Dixit S et Van Cappellen P (2002) Surface and reactivity of biogenic silica. *Geochim Cosmochim Acta* 66:2559-2568
- Dugdale RC, Wilkerson FP et Minas HJ (1995) The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res Part I* 42:697-719
- Fowler SW et Knauer GA (1986) Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog Oceanogr* 16:147-194
- Gallinari M, Ragueneau O, Sarthou G et Vincent D (in prep) Lower dissolution rates of biogenic silica in copepod fecal pellets. *Mar Ecol Prog Ser*
- Gehlen M, Beck L, Calas G, Flank A-M, Van Bennekom AJ et Van Beusekom JEE (2002) Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochim Cosmochim Acta* 66:1601-1609
- Gilbert F, Galgani F et Cadiou Y (1992) Rapid assessment of metabolic activity in marine microalgae: application in ecotoxicological tests and evaluation of water quality. *Marine Biology* 112:199-205
- Goldmann JC (1993) Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep-Sea Res Part I* 40:159-168

- Goldthwait S, Yen J, Brown J et Alldredge AL (2004) Quantification of marine snow fragmentation by swimming euphausiids. *Limnol Oceanogr* 49:940-952
- Gordon LI, Jennings JC, Ross AA et Krest JM (1993) A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients in the WOCE hydrography program and the JGOFS study. OSU, College of Oc Descriptive Chem Oc Grp Tech Rpt 93-1
- Gotschalk C et Alldredge AL (1989) Enhanced primary production and nutrient regeneration within aggregated marine diatoms. *Marine Biology* 103:119-129
- Graf G (1992) Benthic-pelagic coupling: a benthic view. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev* 30:149-190
- Greenwood J, Truesdale VW et Rendell AR (2001) Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography* 48:1-23
- Grossart H-P et Simon M (1993) Limnetic macroscopic organic aggregates (lake snow): Occurrence, characteristics, and microbial dynamics in lake Constance. *Limnol Oceanogr* 38:532-546
- Grossart H-P et Ploug H (2001) Microbial degradation of organic carbon and nitrogen on diatom aggregates. *Limnol Oceanogr* 46:267-277
- Guillard RRL et Ryther JH (1962) Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt and *Detonula confervacea* (Cleve). *Can J Microbiol* 8:229-239
- Guillard RRL (1975) Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates, Vol. Plenum Press, New York
- Hedges JJ, Baldock JA, Gélinas Y, Lee C, Meterson M et Wakeham SG (2001) Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409:801-804
- Heinze C, Hupe A, Maier-Reimer E, Dittert N et Ragueneau O (2003) Sensitivity of the marine "biospheric" Si cycle for biogeochemical parameter variations. *Global Biogeochem Cycles* 17:1086
- Hurd DC (1973) Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. *Geochim Cosmochim Acta* 37:2257-2282
- Hurd DC, Pankratz HS, Asper VL, Fugate J et Morrow H (1981) Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the Central Equatorial Pacific: Part III. Specific pore volume, mean pore size, and skeletal ultrastructure of acid-cleaned samples. *Am J Sci* 281:833-895
- Hurd DC (1983) Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In: Aston SR (ed) *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. Academic Press, London, p 187-244

- Iler RK (1973) Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in the water. *J Colloid Interface Sci* 43:399-408
- Kamatani A et Riley JP (1979) Rate dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology* 55:29-35
- Kamatani A (1982) Dissolution Rates of silica from diatoms decomposing at various temperature. *Marine Biology* 68:91-96
- Kennedy MJ, Pevear DR et Hill RJ (2002) Mineral Surface Control of organic Carbon in Black Shale. *Science* 295:657-660
- Kiorboe T et Hansen JLS (1993) Phytoplankton aggregate formation: Observations of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymer material. *J Plankton Res* 15
- Kiorboe T (2000) Colonization of marine snow aggregates by invertebrate zooplankton: Abundance, scaling, and possible role. *Limnol Oceanogr* 45:479-484
- Kiorboe T, Ploug H et Thygesen UH (2001) Fluid motion and solute distribution around sinking aggregates. I. Small scale fluxes and heterogeneity of nutrients in the pelagic environment. *Mar Ecol Prog Ser* 211:1-13
- Kriest I et Evans GT (1999) Representing phytoplankton aggregates in biogeochemical models. *Deep-Sea Res Part I* 46:1841-1859
- Logan BE et Alldredge AL (1989) Potential for increase nutrient uptake by flocculating diatoms. *Marine Biology* 101:443-450
- Lundsgaard C, Olesen M, Reigstad M et Olli K (1999) Sources of settling material: aggregation and zooplankton mediated fluxes in the Gulf of Riga. *J Mar Syst* 23:197-210
- McManus J, Hammond DE, Berelson WM, Kilgore TE, Demaster DJ, Ragueneau O et Collier RW (1995) Early diagenesis of biogenic opal: Dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. *Deep-Sea Res Part II* 42:871-903
- Mopper K, Zhou J, Ramana KS, Passow U, Dam HG et Drapeau DT (1995) The role of surface-active carbohydrates in the flocculation of a diatom bloom in a mesocosm. *Deep-Sea Res Part II* 42:47-73
- Moriceau B, Garvey M, Passow U et Ragueneau O (in revision) Evidence for Reduced Biogenic silica Dissolution rates in diatom aggregates. *Mar Ecol Prog Ser*
- Moriceau B, Garvey M, Passow U et Ragueneau O (submitted) Evidence for Reduced Biogenic silica Dissolution rates in diatom aggregates. *Marine Ecology Progress Series*
- Mullin JB et Riley JP (1965) The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to seawater. *Anal Chim Acta* 46:491-501.

- Nelson DM, Goering JJ, Kilham SS et Guillard RRL (1976) Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. J Phycol 12:246-252.
- Nelson DM, Ahern JA et Herlihy LJ (1991) Cycling of biogenic silica within the upper water column of the Ross Sea. Mar Chem 35:461-476
- Nelson DM, Tréguer P, Brzezinski MA, Leynaert A et Quéguiner B (1995) Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. Global Biogeochem Cycles 9:359-372
- Passow U et Alldredge AL (1994) Distribution, size and bacterial colonization of transparent exopolymer particles (TEP) in the ocean. Mar Ecol Prog Ser 113:185-198
- Passow U, Alldredge AL et Logan BE (1994) The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. Deep-Sea Res Part I 41:335-357
- Passow U et Alldredge AL (1995) A dye-binding assay for spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles. Limnol Oceanogr 40:1326-1335
- Passow U et Alldredge AL (1995) Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP). Deep-Sea Res Part II 42:99-109
- Passow U (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. Prog Oceanogr 55:287-333
- Passow U, Engel A et Ploug H (2003) The role of aggregation for the dissolution of diatom frustules. FEMS Microbiol Ecol 46:247-255
- Patrick S et Holding AJ (1985) The effect of bacteria on the solubilization of silica in diatom frustules. J Appl Bacteriol 59:7-16
- Peduzzi P et Herndl GJ (1991) Giant marine amorphous aggregations in the northern adriatic sea. In: Berthelin J (ed) Diversity of environmental biogeochemistry, Vol 6. ELSEVIER, p 185-192
- Ploug H, Kühl M, Buchholz-Cleven B et Jorgensen BB (1997) Anoxic aggregates- an ephemeral phenomenon in the pelagic environment? Aquat Microb Ecol 13:285-294
- Ragueneau O et Tréguer P (1994) Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. Mar Chem 45:43-51
- Ragueneau O, et al. (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. Global Planet Change 26:317-365.

- Ragueneau O, et al. (2001) The benthic silica cycle in the Northeast Atlantic: annual mass balance, seasonality, and importance of non steady state processes for the early diagenesis of biogenic opal in deep-sea sediments. *Prog Oceanogr* 50:171-200
- Ragueneau O, Conley DJ, Demaster DJ et Dittert N (2002) Si transformations along the Land-Ocean-Continuum: Implications for the global carbon cycle. *Carbon and nutrient fluxes in global continental margins*
- Ragueneau O, et al. (2002) Biogeochemical Transformations of Inorganic Nutrients in the Mixing Zone between the Danube River and the Northern-western Black Sea. *Est Coast Shelf Sci* 54:321-336
- Rickert D (2000) Dissolution Kinetics of biogenic silica in Marine environments. PhD, University of Bremen
- Rickert D, Schlüter M et Wallmann K (2002) Dissolution Kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 66:439-455
- Rinaldi A, Vollenweider RA, Montanari G, Ferrari CR et Ghetti A (1995) Mucilages in Italian seas: the Adriatic and Tyrrhenian Seas, 1988-1991. *The Science of the Total Environment* 165:165-183
- Sanchez-Vidal A, Calafat A, Canals M et Fabres J (in press) Particle fluxes in the Almeria-Oran Front: control by coastal upwelling and sea surface circulation. *J Mar Syst*
- Schultes S, Jansen S et Bathmann U (in revision) Influence of mesozooplankton grazing on the dissolution rate of Antarctic diatom silica. *Mar Ecol Prog Ser*
- Schultes S, Jansen S et Bathmann U (submitted) Influence of mesozooplankton grazing on the dissolution rate of Antarctic diatom silica. *Marine Ecology Progress Series*
- Shanks AL et Trent JD (1979) Marine snow: microscale nutrient patches. *Limnol Oceanogr* 24:850-854
- Shanks AL et Trent JD (1980) Marine snow: sinking rates and potential role in marine flux. *Deep-Sea Res Part I* 27:137-144
- Shanks AL et Edmondson EW (1989) Laboratory-made artificial marine snow: A biological model of the real thing. *Marine Biology* 101:463-470
- Silver MW, Shanks AL et Trent JD (1978) Marine snow: microplankton habitat and source of small-scale patchiness in pelagic populations. *Science* 201
- Simon M, Alldredge AL et Azam F (1990) Bacterial carbon dynamics on marine snow. *Mar Ecol Prog Ser* 65:205-211
- Smetacek V (1985) Role of sinking in diatom life history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology* 84:239-251

- Smith CR, Hoover DJ, Doan SE, Pope RH, Demaster DJ, Dobbs FC et Altabet MA (1996) Phytodetritus at the abyssal seafloor across 10° of latitude in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Res Part II* 43:1309-1338
- Smith DC, Simon M, Alldredge AL et Azam F (1992) Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature* 359:139-141
- Swisher R et Carroll GC (1980) Fluorescein diacetate hydrolysis as an estimator of microbial biomass on coniferous needle surfaces. *Microb Ecol* 6:217-226
- Thornton DCO (2002) Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications. *Eur J Phycol* 37:149-161
- Tolosa I, Leblond N, Jean-Clauze M, De Mora S et Prieur L (2005) Export fluxes of organic carbon and lipid biomarkers from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea) in winter. *J Sea Res* xx:xxxx-xxxx
- Tréguer P et Le Corre P (1975) Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer: utilisation de l'auto-analyseur Technicon II. Université de Bretagne Occidentale, Brest, p 110
- Turner JT (2002) Zooplankton faecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquat Microb Ecol* 27:57-102
- Ullman WJ et Aller RC (1982) Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol Oceanogr* 27:552-556
- Utermöhl H (1958) Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplanktonmethodik. *Mitt Int Ver Theor Angew Limnol* 9:1-38
- Van Bennekom AJ, Jansen JHF, Gaast vd, M. vIJ et Joop P (1989) Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep-Sea Research* 36:173-190
- Van Bennekom AJ, Buma AGJ et Nolting RF (1991) Dissolved aluminium in the Weddell-Scotia Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Mar Chem* 35:423-434
- Van Bennekom J et Van Beusekom J (1996) Coupling of aluminium and silica dynamics via biogenic silica in water and sediments. *Biogenic Silica Workshop*, Brest
- Van Cappellen P (1996) Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea sediments. *Chem Geol* 1:125-130
- Van Cappellen P et Qiu L (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128
- Van Cappellen P et Qiu L (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128

- Van Cappellen P, Dixit S et Gallinari M (2002) Biogenic silica dissolution and the marine Si cycle: kinetics, surface chemistry and preservation. *Océanis* 28:417-454
- Van Cappellen P, Dixit S et Van Beusekom J (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem Cycles* 16:1075, doi:10.1029/2001 GB001431,002002
- van Leussen W (1988) Aggregation of particles, settling velocity of mud flocs a review. In: Springer-verlag Bh (ed) *Physical processes in estuaries*, New York, p 347-403
- Velji MI et Albright LJ (1993) *Improved Sample Preparation for Enumeration of Aggregated Aquatic Substrate Bacteria*, Vol. Lewis Publishers
- Wassmann P, Hansen L, Andreassen IJ, Riser CW et Urban-Rich J (1999) Distribution and sedimentation of faecal pellets on the Nordvestbanken shelf, northern Norway, in 1994. *Sarsia* 84:239-252
- Willey JD (1974) The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in seawater at 0°C. *Mar Chem* 56:227-238
- Wollast R et Garrels RM (1971) Diffusion coefficient of silica in seawater. *Nature Physical Sciences* 229:94-95
- Yu E-F, François R, Bacon MP, Honjo S, Flier AP, Manganini SJ, Rutgers van der Loeff MM et Ittekkot V (2001) Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ²³⁰Th and ²³¹Pa. *Deep-Sea Res Part I* 48:865-889
- Zhou J, Mopper K et Passow U (1998) The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater. *Limnol Oceanogr* 43:1860-1871

Chapitre II

Modélisation des flux de silice biogénique dans la colonne d'eau

Préambule

Jusqu'à de récentes études, les modèles biogéochimiques utilisaient de simples exponentielles décroissantes pour représenter les flux de sédimentation du carbone et de la silice (Suess 1980, Betzer *et al.* 1984, Martin *et al.* 1987). Depuis peu, les profils de ces éléments sont reconstruits en utilisant la vitesse de reminéralisation de la matière organique ou de dissolution des minéraux et la vitesse de sédimentation des particules (Pondaven *et al.* 1998, Ridgwell *et al.* 2002, Heinze *et al.* 2003). Lorsque certains de ces modèles globaux sont comparés à des profils de sites sur lesquels des pièges à particules ont été déployés, les profils obtenus à partir des modèles ne correspondent pas aux mesures *in situ* (Heinze *et al.* 2003). Cette incohérence peut être provoquée par les problèmes d'échantillonnage par pièges à particules qui sont bien connus puisqu'un volume spécial publié par la station de biologie marine de Kristineberg en Suède leur a été consacré (Wassmann *et al.* 1990). Ces problèmes sont particulièrement nombreux dans la zone mésopélagique où la dynamique des particules est complexe et où de nombreux processus chimiques et biologiques peuvent fausser les mesures (*cf.* Introduction générale). La zone au dessus de 1000 m est donc très peu contrainte dans les modèles. La validité des mesures utilisant des pièges à particules déployés sous 1000 m est par contre prouvée à l'aide des flux de thorium et de palladium (Yu *et al.* 2001). D'après Turner (2002) le flux de sédimentation se compose majoritairement d'agrégats, puis de pelotes fécales et enfin de grosses diatomées. Pourtant les différences de comportement entre ces particules, et par conséquent leurs rôles sur les différents cycles biogéochimiques ne sont pas pris en compte dans les modèles. Mis à part le modèle de Kriest et Evans (1999) qui intègre la dynamique des cycles d'agrégation et de désagrégation, peu

de modèles représentent correctement la dynamique complexe de ces particules (Jackson et Burd 2002). De plus, très peu de valeurs sont disponibles concernant la dissolution des minéraux et la reminéralisation de la matière organique dans ces différents types de particules. Là encore, la validité des études expérimentales de processus utilisées pour paramétrer les modèles est problématique. De nombreuses incohérences existent entre mesures en laboratoires et mesures *in situ* comme le souligne le volume spécial de « Chemical Geology » (Brantley et Velbel 1993). Par conséquent, si la vitesse de sédimentation est de mieux en mieux représentée dans les modèles récents (Pondaven *et al.* 1998, Kriest et Evans 1999, Ridgwell *et al.* 2002, Heinze *et al.* 2003), une vitesse de dissolution constante est toujours utilisée pour la BSiO₂ tout au long de la sédimentation.

Dans le cadre du projet ORFOIS, dont l'objectif était d'améliorer la représentation de la dynamique des particules dans les modèles biogéochimiques, la contribution du LEMAR était de mesurer expérimentalement la dissolution de la BSiO₂ dans les pelotes fécales (Post doctorat de M. Gallinari) et dans les agrégats (Chapitre I et figure II.1). L'étude de la BSiO₂ des agrégats a été décrite au Chapitre I.1. Nous avons démontré dans les études expérimentales présentées précédemment que l'impact du type de particule sur la vitesse de dissolution de la BSiO₂ peut être important. Les vitesses de sédimentation des grosses particules peuvent être supérieures à celle des diatomées libres de deux ordres de grandeur (1 m par jour pour les cellules libres, Smayda 1970, Smayda 1971, Bienfang 1981, une moyenne de 100 m par jour pour les agrégats et les pelotes fécales, Alldredge et Gotschalk 1989, Wassmann *et al.* 1999). L'impact du type de particule sur la vitesse de dissolution de la BSiO₂ est moins important mais non négligeable. La BSiO₂ intégrée aux agrégats et aux pelotes fécales de gros brouteurs a une vitesse de dissolution 2.5 fois plus faible en moyenne (Figure II.1).

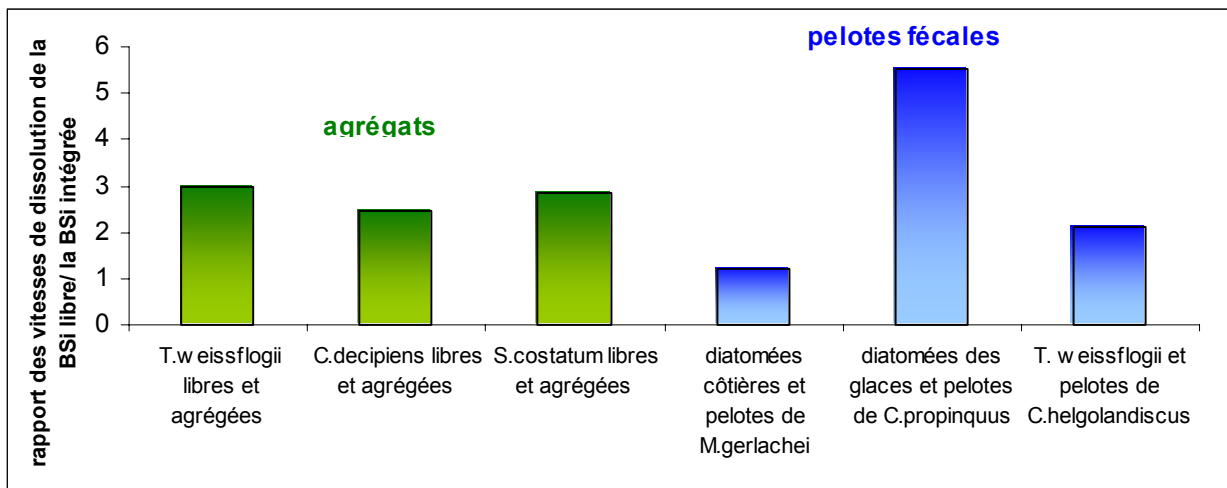


Figure II.1: Impact de l'intégration de la BSiO₂ aux agrégats (en vert) et aux pelotes fécales de gros brouteurs (en bleu). Pour les agrégats, les résultats sont présentés sous la forme de rapports des vitesses de dissolution de la BSiO₂ des cellules libres/ vitesses de dissolution de la BSiO₂ intégrée aux agrégats. Les trois barres représentent chacune une espèce différente de diatomées. Ces données résument les travaux présentés précédemment dans le chapitre I.1.

Pour les pelotes fécales, les résultats présentent les rapports des vitesses de dissolution de BSiO₂ de cellules libres/ cellules libres + pelotes fécales de gros brouteurs pour les deux premières barres bleues qui montrent des résultats provenant de la thèse de Sabine Schultes (2004). Ces résultats sont obtenus lors d'expériences effectuées pendant une campagne en Antarctique. La première barre bleue représente l'impact du broutage d'un mélange de diatomées côtières et du broutage du copépode *Metridia gerlachei* et la deuxième montre les résultats de la même expérience effectuée à partir d'un mélange de diatomées des glaces par le *Calanus propinquus*. La troisième barre bleue représente les résultats d'expériences effectuées par M. Gallinari (publication en préparation) pendant son post-doctorat. Ces résultats sont présentés sous la forme du rapport des vitesses de dissolution de la BSiO₂ de *Thalassiosira weissflogii* / BSiO₂ intégrée à des pelotes fécales *Calanus helgolandicus*.

Le travail présenté ci-après sous la forme d'une publication soumise à Global Biogeochemical Cycles, constitue une approche différente de celle des modèles biogéochimiques cités précédemment. Nous avons construit un modèle simple basé d'une part sur la composition

du flux de particules décrit par Turner et d'autre part sur les données expérimentales de dissolution de la BSiO₂ transportée par ces particules (Figure II.2). Le profil de flux de BSiO₂ transportée est calculé pour chacun des trois types de particule. Leur somme permet ensuite d'obtenir le flux total de BSiO₂. Ce dernier est ensuite comparé aux données de la base de données PANGAEA (mesures *in situ* de production, de flux à 1000 et 3000 m, calcul d'export à 150 m). Cette base regroupe des données sur plus de 100 sites de l'océan global, mais la nécessité de connaître la valeur de la production en surface réduit les sites comparables à 9 sites (Figure II.3). Malgré sa simplicité, un tel modèle permet de valider l'étude en laboratoire de la dissolution de la BSiO₂ dans les particules qui sédimentent. Il permet aussi de déduire des informations intéressantes à la fois sur la dynamique des particules sédimentant et sur les profondeurs de recyclage de la BSiO₂ particulièrement précieuses dans la zone mésopélagiques (*cf* Introduction générale).

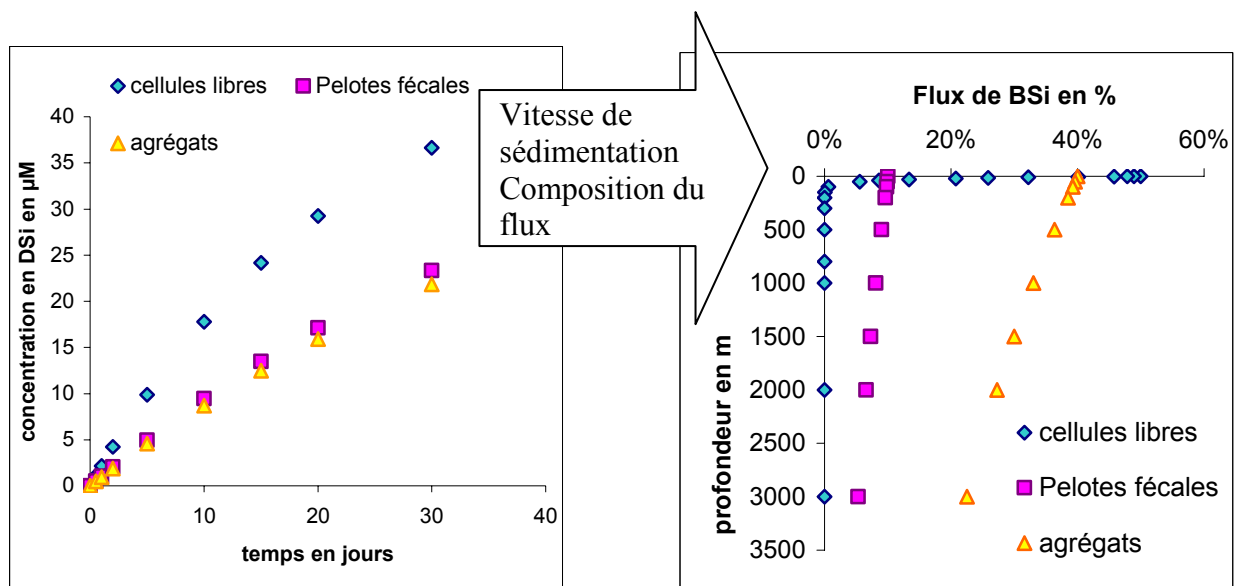


Figure II.2: Raisonement utilisé pour la construction du modèle. (a) Courbes de dissolution théoriques obtenues pour chaque particule à partir de la vitesse moyenne donnée par Van Cappellen et collaborateurs (2002) pour les cellules libres et des rapports entre les vitesses de cellules libres et d'agrégats (chapitre I.1) ou pelotes fécales (Gallinari *et al.* en préparation) mesurés en laboratoire. (b) Profils des flux calculés en ajoutant à la dissolution, les contributions des vitesses

de sédimentation données dans la littérature (1 m jour^{-1} pour les cellules libres, Smayda 1970, Smayda 1971, Bienfang 1981, 100 m jour^{-1} , pour les agrégats et les pelotes fécales, Alldredge et Gotschalk 1989, Wassmann *et al.* 1999), et de la composition du flux qui est déterminée à partir de l'estimation du recyclage de Nelson et collaborateurs (1995) et de la description du flux de Turner (2002).

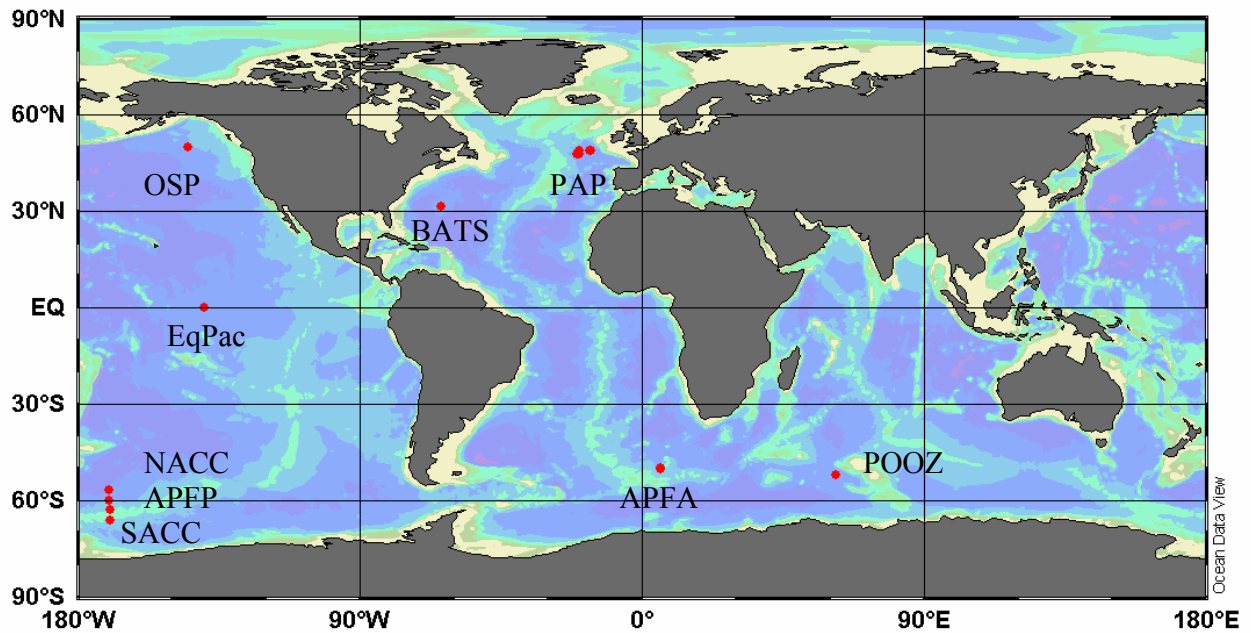


Figure II.3 : SINOPS, www.pangaea.de. Situation des 9 sites biogéochimiquement différents pour lesquels nous possédons à la fois des données fiables de production de BSiO_2 , de flux de BSiO_2 à 1000 et 3000 m, des estimations d'export autour de 100m et des mesures de BSiO_2 dans les sédiments. Ces meufs sites sont utilisés dans la présente étude pour valider notre modèle de colonne d'eau.

Qualitative and quantitative reconstruction of water column biogenic silica fluxes from dissolution experiments.

Moriceau Brivaëla, Gallinari Morgane, Ragueneau Olivier

UMR 6539, IUEM, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

Résumé: Les diatomées qui ont besoin de l'acide orthosilicique (DSi) pour construire leur frustule, jouent un rôle important dans le cycle global du carbone. La disponibilité de la DSi dans l'océan global dépend essentiellement de la profondeur de recyclage de la silice biogénique (BSiO_2). La capacité des diatomées à incorporer de grosses particules comme les agrégats ou les pelotes fécales de zooplancton favorise un recyclage profond en augmentant la vitesse de sédimentation et en diminuant la vitesse de dissolution. Cette étude combine des résultats expérimentaux de mesures de vitesses de dissolution de la BSiO_2 dans les cellules libres, les agrégats et les pelotes fécales avec des mesures *in situ* de flux de BSiO_2 de neuf provinces biogéochimiques de l'océan. Un modèle simple est établi afin de déterminer la composition du flux de sédimentation en qualité (vitesse de sédimentation et de dissolution) et en quantité (répartition de la BSiO_2 entre les cellules libres et les grosses particules). Nous déterminons que 40% à 90% de la BSiO_2 se dissout avant la profondeur maximale de la couche de mélange. Le recyclage domine dans tous les sites quelle que soit la vitesse de sédimentation calculée. L'intensité du recyclage en surface est attribuée à la capacité des cellules à rester libres. Indépendamment des ballasts, les cellules qui ne sédimentent pas sous la forme d'agrégats ou de pelotes fécales de gros brouteurs vont se dissoudre. Le modèle permet d'obtenir des informations sur la

dynamique des particules et nous avons pu déterminer que 200 m est une profondeur maximum optimale pour la couche de mélange, à laquelle les processus de terminaison des blooms tels que l'agrégation et le broutage semblent favorisés.

Qualitative and quantitative reconstruction of water column biogenic silica fluxes from dissolution experiments.

Moriceau Brivaëla, Gallinari Morgane, Ragueneau Olivier

UMR CNRS 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic,
Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

Manuscript to be submitted (June , 2005) to

Global Biogeochemical Cycles

Manuscript submitted:

Revised version of ms submitted: _____

Manuscript eventually accepted: _____

For correspondance:

Brivaëla MORICEAU

UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer
Technopole Brest-Iroise, Place Nicolas Copernic
F – 29280 Plouzané, France
Tel: ++33 2.98.49.88.99 · Fax: ++33 2.98.49.86.45
E-mail: moriceau@univ-brest.fr

abstract

Diatoms, that require silicic acid (DSi) to build their frustule, play an important role in the global carbon cycle. DSi availability in the global ocean depends essentially on the depth of biogenic silica (BSiO₂) dissolution and the propensity of the diatoms to be incorporated into large particles such as aggregates and zooplankton faecal pellets that favours deep recycling by increasing the particles sinking rate and decreasing the BSiO₂ dissolution rate. This work combines experimental measurements of BSiO₂ dissolution rates in freely suspended diatoms and large particles such as aggregates and zooplankton faecal pellets with *in situ* measurements of BSiO₂ fluxes in nine biogeochemical provinces. A simple model is established which is able to determine the composition of the sedimentation flux in quality (particles sinking rate and BSiO₂ dissolution rate) and quantity (repartition of BSiO₂ among free cells and large particles). The model outputs determine that with 40 to 90% of the BSiO₂ dissolved before the maximum depth of the wind mixed layer, the recycling mechanisms predominate whatever the particles sinking rates calculated for the nine sites. The importance of shallow recycling is attributed to the capacity of cells to stay freely suspended, whereas export is based on bloom ending mechanisms: aggregation and grazing, that are favoured by an optimal mixing depth of ca. 200 m; the export stays independent of the cell ballasting.

1. Introduction

Diatoms play an important role in the global carbon cycle [*Smetacek, 1999*], forming the basis of a short food chain that leads to carbon (C) export towards higher trophic levels [*Cushing, 1989, Thornton, 2002*] and towards the deep sea [*Buesseler, 1998*]. Because diatoms require silica to build their frustule, the contribution of diatoms to total primary production (PP) has been shown to depend on the availability of the nutrient silicic acid (DSi) in many regions of the world ocean like the equatorial Pacific [*Dugdale et al., 1995*] or the Southern Ocean [*Pondaven et al., 1998, Brzezinski et al., 2001*]. The availability of DSi in surface waters, in particular relative to other nutrients, depends on the composition of the source waters in upwelling regions and upon the intensity of biogenic silica (BSiO₂) dissolution in surface waters in other oceanic regions. Diatom production will be affected on different time scales according to the depth at which recycling occurs. Shallow depth mineralization will immediately influence diatom production and phytoplankton dynamics [*Officer and Ryther, 1980*]; recycling in intermediate waters [*Sarmiento et al., 2004*] and/or deep waters [*Ragueneau et al., 2002*] will affect the meridional distribution of DSi or the redistribution of DSi among oceanic basins, respectively, with implications on intermediate to long time scales.

The depth at which recycling occurs will be the result of a competition between dissolution and preservation mechanisms. Temperature [*Kamatani, 1982*], bacterial activity [*Bidle and Azam, 1999*], for example, will affect the intensity of recycling, whereas the incorporation of cells into large particles such as aggregates and faecal pellets of large grazers will transport rapidly these cells to the deep waters [*Allredge and Gotschalk, 1988, Wassmann et al., 1999*], leaving little time for dissolution to take place.

Acknowledging the importance of aggregate and faecal pellets of large grazers as major constituents of export and sinking fluxes [review in *Turner, 2002*], we hypothesize that

incorporation of diatoms in such particles will control the vertical distribution of the BSiO₂ dissolution flux, with implications for subsequent diatom production at different temporal and spatial scales. To test this hypothesis, we combine a series of *in vitro* BSiO₂ dissolution experiments made on the different constituents of the flux: freely suspended diatoms [compile in *Van Cappellen et al.*, 2002], zooplankton faecal pellets [*Gallinari et al.*, in prep, *Schultes et al.*, in revision] and aggregates [*Moriceau et al.*, in revision] with a data base of BSiO₂ production, export and deep fluxes from 9 biogeochemical provinces of the world ocean described by *Ragueneau et al.* [2002]. We could then derive important information on (i) particles sinking rates, (ii) particles composition and (iii) depth of BSiO₂ dissolution, particularly important in the mesopelagic zone where direct, *in situ*, measurements of BSiO₂ dissolution are absent and where sediment traps do not operate properly [*Yu et al.*, 2001]. Results are discussed in terms of silicate pump [*Dugdale and Wilkerson*, 1998], ballast theory [*Armstrong et al.*, 2002] and calibration of BSiO₂ mass accumulation rates as a paleoproductivity proxy [*Ragueneau et al.*, 2000].

2. APPROACH

Dissolution experiments

Aggregates are fragile particles of millimetre- to centimetre-sized that contain different types of small particles: phytoplankton cells, bacteria, zooplankton faecal pellets, lithogenic particles and even copepods [*Jackson*, 1993]. In the upper layer, the structure of the aggregates is too fragile for them to be sampled. Moreover, the effect of aggregation on the BSiO₂ dissolution could hardly be identified in a natural aggregate, which composition is highly heterogeneous. Laboratory BSiO₂ dissolution experiments were undertaken by *Moriceau et al.* [in revision] with artificial monospecific aggregates of the diatom *Thalassiosira weissflogii* made with the *Shanks and Edmondson* method [1989]. The BSiO₂ dissolution rates in aggregates and freely suspended diatoms were measured in parallel at 13°C by means of batch experiments. The aggregation

tends to protect BSiO₂ against dissolution, and the frustules of aggregated cells dissolved on average two times slower than the frustules of the freely suspended diatoms.

The zooplankton faecal pellets are the second major constituent of the sedimentation flux [Turner, 2002]. Gallinari *et al.* [in prep] collected regularly, during 9 months, faecal pellets of the large copepod *Calanus helgolandicus* fed with the diatom *T. weissflogii*. The BSiO₂ dissolution rates measured at 4°C simultaneously in freeze-dried copepod faecal pellets and in freeze-dried diatoms by means of flow-through reactors [Van Cappellen and Qiu, 1997a, 1997b], were also two times lower in faecal pellets than for the dried *T. weissflogii*.

We used these first direct measurements of BSiO₂ dissolution rates in large particles constituting the essential of a sinking flux, to try to reconstruct profiles of BSiO₂ fluxes through the water column. We considered two groups of particles, a free cell group (FC) and a large particle group (LP). The FC group owns the characteristics of the “free cells”, i.e. the non-aggregated diatoms, with a slow sinking rate and a fast dissolution rate. The LP group has the fast sinking rate usually measured for large particles, i.e. aggregates and large zooplankton faecal pellets and the slow dissolution rate previously measured in the laboratory experiments. Using only two groups of particles keeps the model as simple as possible and is consistent with the sedimentation flux observed and described by Turner [2002].

From laboratory experiments to a virtual water column

The profiles of the total BSiO₂ fluxes were reconstructed from the profiles of the BSiO₂ fluxes for the two groups of particles, FC and LP.

The dissolution of the BSiO₂ in batch experiments is expressed using a simple exponential increase of the DSi concentration as a function of time [equation 1, Greenwood *et al.*, 2001].

$$C(t) = \text{BSiO}_{2_0} \times (1 - \exp^{-K(T) \times t}) \quad (1)$$

With $C(t)$ the DSi concentration in mmol L^{-1} at time t , BSiO_2_0 the initial BSiO_2 concentration in mmol L^{-1} , $K(T)$ is the BSiO_2 dissolution rate in d^{-1} and t the time in days.

To deal with downward fluxes, the equation 1 is then transformed and modulated for each group of particle with their participation to the BSiO_2 production flux using α and β , respectively the percentage of the BSiO_2 production (PP_{BSiO_2} in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) integrated in the FC and the LP groups in the upper layer as shown by the equation 2.

$$\text{BSiO}_{2_{FC(orLP)}}(t) = \alpha(or\beta) \times PP_{\text{BSiO}_2} \times \exp(-K_{FC(orLP)}(T) \times t) \quad (2)$$

with $\text{BSiO}_{2_{FC}}$, $\text{BSiO}_{2_{LP}}$ in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ the respective BSiO_2 flux for the FC and the LP group.

The interval of time during which the particle sinks from one depth to another, is expressed as a function of depth (z in m) by using the sinking rate (s in m d^{-1}).

$$\Delta t = \frac{z - (z-1)}{s} \quad (3)$$

The profile of BSiO_2 fluxes is drawn from the calculation by incrementation of the BSiO_2 flux at each depth z , as what is left from the BSiO_2 flux at the previous depth ($z-1$) after a dissolution stage. The BSiO_2 flux is calculated for both groups of particles at the depth z with equation 4 ($\text{BSiO}_{2_{FC}}(z)$ and $\text{BSiO}_{2_{LP}}(z)$ in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) by incrementation from equation 1.

$$\text{BSiO}_{2\text{FC/LP}}(z) = \text{BSiO}_{2\text{FC/LP}}(z-1) \exp\left(-K_{\text{FC/LP}}(z,T) \times \frac{z-(z-1)}{s}\right) \quad (4)$$

$K_{\text{FC}}(z,T)$ and $K_{\text{LP}}(z,T)$ are the dissolution rate in d^{-1} , measured during the experimental phase for the FC and the LP recalculated with a temperature profile of the water column at each site provided by NODC (Levitus) World Ocean Atlas 1998 (*Web site at <http://www.cdc.noaa.gov/>*) and equation 5 from *Rickert et al.* [2001].

$$\ln(K_z(T_2)) = \ln(K_1) + \frac{E_{\text{app}}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (5)$$

With K_1 the BSiO_2 dissolution rate in d^{-1} measured in the controlled conditions of the laboratory; T_1 the experimental temperature in degrees Kelvin; $K_z(T_2)$ the rate recalculated for the depth z at the *in situ* temperature T_2 ; $E_{\text{app}}/R = 7211 \text{ }^\circ\text{K}$.

At each depth, the total BSiO_2 flux is then obtained by addition of the BSiO_2 fluxes of the two groups. This total flux is normalized to the production flux to obtain a profile of BSiO_2 fluxes expressed in % of BSiO_2 production, facilitating the comparison between sites (equation 6).

$$\% \text{BSiO}_{2\text{tot}}(z) = \frac{\text{BSiO}_{2\text{tot}}(z)}{PP_{\text{BSiO}_2}} \times 100 = \frac{\text{BSiO}_{2\text{FC}}(z) + \text{BSiO}_{2\text{LP}}(z)}{PP_{\text{BSiO}_2}} \times 100 \quad (6)$$

In equation 5, $\text{BSiO}_{2\text{tot}}(z)$ is the flux of total BSiO_2 in $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at the depth z ; PP_{BSiO_2} the production flux of BSiO_2 in $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $\text{BSiO}_{2\text{FC}}(z)$ is the flux of BSiO_2 in the FC group at depth z ; $\text{BSiO}_{2\text{LP}}(z)$ is the flux of BSiO_2 in the LP group at depth z .

Confrontation between *measured* and reconstructed profiles of BSiO_2 fluxes

The direct application of kinetic measurements performed *in vitro* to the real world, is not trivial [see the special issue of Chemical Geology devoted to discrepancies between field and

laboratory measurements, *Brantley and Velbel, 1993*]. The first test for the accuracy of experimental measurements is a confrontation with field measurements of BSiO₂ dissolution rates that are generally performed by means of the ³⁰Si isotope [*Nelson and Goering, 1977, Corvaisier et al., 2005*]. The BSiO₂ dissolution rates used in this study were measured in non-aggregated and aggregated diatoms and in diatoms integrated to faecal pellets of large grazers. They fall in the range of the field measurements compiled by *Van Cappellen et al.* in 2002 (table 1). However, it is interesting to observe that when such rates are used in global ocean biogeochemical models, they do not allow proper representation of fluxes measured by means of sediment traps [*Gnanadesikan, 1999, Ridgwell et al., 2002, Heinze et al., 2003*]. In these models the sinking rate of particles and the BSiO₂ dissolution rate are defined with a unique value and the latter is only dependent on temperature. Then the resulting BSiO₂ flux profile is compared with field data. We have chosen an inverse approach. The idea is to apply the model described above (Eqs. 1 to 6) to fit BSiO₂ profiles measured in the field. Using our *in vitro* experimental dissolution rates on FC and LP corrected for *in situ* temperature at each depth, we could derive important information in terms of sinking rates and distribution among FC and LP. This exercise has been carried out in 9 biogeochemical provinces of the world ocean, where annual measurements of BSiO₂ production, export and deep fluxes are available [data in *Ragueneau et al., 2002*]. Four sites are located outside the Southern Ocean: 2 in the Equatorial and North Pacific, 2 in the North Atlantic, East and West. Five are located in the Southern Ocean: 1 north of the Polar Front, 2 in the Polar Front of the Atlantic and Pacific sectors, and 2 just south of the Polar Front, in the Indian and Pacific sectors (see positions in Table 2).

Best fits between reconstructed and measured profiles have been obtained for each one of these nine sites, using the parameters α and β which represent the composition of the production flux in percentage of FC (α) and LP (β) in the upper layer (Eq. 5). This calculation was tested for more than 100 combinations of sinking rate for the two types of particles. The best possible combination of sinking rate (S_{FC} , S_{LP}) and percentage of particles (α , β) could be found (Table

2), except for the APFA site where the approach yielded two possible combinations to fit the *in situ* BSiO₂ profile. The sensitivity of the model was tested for S_{FC} the sinking rate of the FC (Figure 2a), for S_{LP} the sinking rate of the LP (Figure 2b), for the composition of the flux (Figure 2c) and for the BSiO₂ dissolution rates K_{FC} (Figure 2d) and K_{LP} (Figure 2e).

3. Results and Discussion

Accuracy of dissolution rates and robustness of the model

The BSiO₂ profiles of eight of the nine sites successfully reconstructed, (i.e. all sites except APFA where data are poorly constrained, Figure 1) show a realistic composition of the flux and a combination of sinking rates (Figure 1, Table 2) consistent with the range cited in the literature (Table 1). *In vitro* dissolution rates seem then consistent with reality. In addition, albeit simple, our model is quite robust as demonstrated by the sensitivity experiments conducted on sinking rates of each type of particles as well as on the distribution between FC and LP. Profiles of BSiO₂ fluxes are quite sensitive to changes in sinking rates, this is particularly true for the sinking rate of FC in the upper 1000 m and for the sinking rate of LP deeper (Figure 2). Similarly, the composition of the flux in the upper layer is well constrained. Actually, for all sites, changing the contribution of FC and LP from the one corresponding to the best fit by only 5-10 % yields a profile of BSiO₂ fluxes significantly different from the one measured (Figure 2 c). This robustness allows us to derive some important information in terms of flux composition during sinking,

Quality of the sinking fluxes

The sinking rates S_{LP} calculated for LP group range between 50 and 700 m d⁻¹ (Table 2). This confirms the prevalence of aggregates and faecal pellets in the LP group, as sinking rates of these particles mostly range between 1 and 370 m d⁻¹ (values and references in Table1). Following the same argument, the FC group must be essentially composed by freely suspended cells, small and large. However, the limit between these two groups is not so well defined. For example, giant

aggregates were observed by *Rinaldi et al.* [1995] and have a small and even null sinking rate, these particles must be integrated to the slow sinking/fast dissolving group (FC) of particles. Similar consideration would place broken aggregates and faecal pellets in the FC group, whereas large freely suspended cells could have a sinking rate of 50 m d^{-1} [Turner, 2002] and could be integrated in the LP group.

The % of BSiO₂ production integrated in the LP group in the upper layer (β), as a function of the maximum depth of the wind mixed layer (Table 2), brings into relief the existence of an optimum depth of the WML. The turbulence intensity linked to a WML maximum depth of 200 m seems to induce that more BSiO₂ are integrated into large particles. The impact of the WML depth on β could be explained by the effect of the turbulence intensity on the two processes governing the formation of the majority of the LP, aggregation and grazing. Aggregates, which are the main constituent of the sedimentation flux, are formed from the encounters of numerous particles provoked by turbulence and shear [Allredge and Jackson, 1995]. The maximum depth of the WML, which is function of the turbulence intensity, could be involved in an increase or a decrease of the aggregation [Pesant et al., 2002]. In a WML thinner than 200 m depth, the turbulence is weaker and provokes fewer collisions between particles. The intensity of the mixing favours aggregation but when the collisions between particles become too violent, aggregates mostly break [Allredge et al., 1990, Ruiz, 1997, Jackson and Burd, 1998, Stemmann et al., 2004]. In the case of the zooplankton faecal pellets production, the turbulence has a positive effect as it tends to increase the encounter likelihood between a grazer and its prey [Shimeta and Jumars, 1991].

APFP and SACC sites have a productivity strongly peaked with a seasonality index (SI) as defined in Berger and Wefer [1990] of 3.75 and 4.75 respectively (Table 1). Interestingly enough, the strongest seasonality index of the table is linked to the largest formation of LP, which moreover have the highest sinking rate (Table 2, SAAC: $\beta = 41\%$, $S_{LP} = 700 \text{ m d}^{-1}$). On

the contrary, the EqPac and BATS sites that have a constant productivity (SI = 0.33 and 1.3, respectively) induce the lowest formation of large particles ($\beta = 12\%$, 11%).

These observations seem to underline the fact that aggregation occurs mainly after a bloom event but we could not find any general relation between the composition of the sinking flux and SI. In fact, mass sedimentation does not occur only because of the turbulence due to wind mixing in the surface layer. It was also observed following physical processes such as concentration of particles at fronts [Yoder *et al.*, 1994], passage of tropical instability waves [Smith *et al.*, 1996] or disruption of the thermocline inducing the so-called “fall dump” event [Kemp *et al.*, 2000].

Implications for diatom production

The depth at which recycling occurs has a strong influence on diatom production at various time scales. On short time scales, i.e. the time scale of a phytoplankton bloom, the maintenance of diatoms depends crucially upon silicic acid (DSi) availability. Following a diatom bloom, DSi may become depleted and DSi availability will depend upon new inputs, from lateral advection, upwelling, or shallow BSiO₂ dissolution. Dugdale *et al.* [1995] proposed the concept of the silicate pump, which removes BSiO₂ from surface waters with a greater efficiency than PON, driving the system towards DSi limitation. This model has been developed for the equatorial Pacific [Dugdale and Wilkerson, 1998] and applied to the Southern Ocean [Brzezinski *et al.*, 2001]. One assumption behind this model is that BSiO₂ dissolution in surface waters is negligible. Our results clearly contradict this assumption, as EqPac is the site where shallow recycling is the highest (Table 3) which is consistent with the high temperature and the constant productivity encountered at that site (Table 1). To reconcile the high BSiO₂ dissolution in EqPac surface waters with the silicate pump model proposed by Dugdale *et al.* [1995] we have to consider the ambient DSi concentration. In EqPac waters, upwelling continuously brings DSi in surface waters and the ambient DSi concentration ranges from 1 to 2.3 μM [Leynaert *et al.*, 2001]. Chai *et al.* [2002] have modified the original silicate pump model and run a sensitivity

analysis to test the effect of increasing dissolution rates from 0 to 1 d⁻¹. Our estimate of the specific dissolution rate is 0.13 d⁻¹. In the model proposed by *Chai et al.* [2002], increasing the specific dissolution rate from 0 to 0.13 d⁻¹ would lead to an increase in DSi concentration from 3 to slightly less than 5 μM. This is an important effect that could not be neglected but at that site, the ambient DSi concentration with no dissolution at all is already higher than the K_s values measured [*Leynaert et al.*, 2001], so enhancing dissolution produces no influence on BSiO₂ production.

On the contrary to a second assumption of the silicate pump model [*Dugdale et al.*, 1995], the above observations imply that diatoms must consume DSi from this intense recycling as well as DSi from deeper layer brought by the upwelling. Because the upwelling waters contain DSi and nitrate in a relative proportion corresponding to that needed by diatoms, using regenerated DSi implies that diatoms also utilize NH₄ and not only nitrate.

Despite the two assumptions used to build the silicate pump model contradicted in this study, i.e. the importance of BSiO₂ dissolution and the possibility that diatoms use not only nitrate but also ammonia, the concept of silicate pump is still valid. At shallow depths, the BSiO₂ dissolution is lower than organic matter remineralization and grazing strongly decouples BSiO₂ and PON and these are the basic mechanisms that may lead a system towards DSi limitation [*Officer and Ryther*, 1980].

One question remains open: what is the effect of aggregation on this silicate pump model? Whereas it is well established that grazing actively decoupled Si and N or C [*Tande and Slagstad*, 1985, *Crowie and Hedges*, 1996], the relative fate of C and associated biogenic elements in aggregates is not well known. As phytoplankton cells stay viable longer in aggregates [*Moriceau et al.*, in revision], one might expect that the decoupling between elements will be smaller. On the other side, during their descent, aggregates collect all sorts of particles [*Passow*, 2004], including faecal pellets in which the decoupling already occurred. Until we

learn more about the relative fate of the biogenic components inside aggregates, it will be difficult to model the effect of aggregation on the silicate pump mechanism.

Export of particles

Until now, the export is mostly considered at a general depth, underneath 150 m, although the real limit where Si is lost for diatom production and the carbon for atmospheric gas exchange is the mixed layer maximum depth [Ragueneau *et al.*, in prep] which differs depending on the location. Figure 3 and table 3 show that 42 to 88% of the total BSiO₂ dissolved above the maximum depth of the WML. Below the flux is mostly composed by large particles as observed *in situ* [Thornton, 2002, Turner, 2002, Dagg *et al.*, 2003] except on the NACC, APFP and BATS sites where the flux is equally distributed between FC and LP. The results tend to demonstrate the predominance of the recycling on the preservation in most cases studied here (Table 3). In their global study of BSiO₂ production and dissolution, Brzezinski *et al.* [2003] demonstrated that D:P (dissolution over production) is low under bloom conditions, thereby leaving large room for export. Our results do not contradict this observation, but they suggest that this observation could be looked at from the opposite point of view, which has important implications, especially in the modelling perspective. Our results suggest that is when export is low, that there is room for intense dissolution. The intensity of recycling in surface waters clearly depends upon the ability of diatoms to remain as single cells: the comparison between graphs 2a and 2d demonstrates that a change in the dissolution rate (Figure 2d) had little effect on the BSiO₂ distribution in the euphotic zone (0-150 m) and in the mesopelagic zone (150- 1000 m) compared to a change in the sinking rate (Figure 2a). When incorporated into large particles, sinking rates are much higher than dissolution rates, leaving no time for dissolution, whatever the external factors controlling the dissolution properties of the BSiO₂ such as temperature, bacterial activity, etc. Thus, we suggest that the observation of low D:P ratios under bloom conditions are caused by a rapid export of bloom diatoms [Buesseler, 1998], which extracts BSiO₂ from the surface waters where intense recycling generally occurs, under non bloom conditions. An important implication of

this, is that proper modelling of diatom export versus recycling requires a major focus, not only on dissolution properties, but most importantly, on the representation of the particle dynamics during bloom termination.

Armstrong et al. [2002] demonstrated the importance of mineral ballasts (BSiO₂, CaCO₃) in the modelling of the carbon flux. Based on this model, the study of *Klaas and Archer* [2002] concluded that most of the organic carbon in the deep sea is carried by calcium carbonate because it is denser (2.71 g cm⁻³) than opal (2.1 g cm⁻³). Figure 3 and observations reported in *Turner* [2002] show that in some cases (here, APFP, NACC, OSP), freely suspended cells could be exported (Figure 3b and c; Table 3) because of a low temperature and/or a high sinking rate. However at most sites, even ballasted with a density of its frustule being 2-times higher than that of organic matter (1.06 g cm⁻³), a single diatom dissolves in the upper WML (Figure 3c and d). Thus, the sedimentation efficiency depends firstly on the capacity of cells to enter into large particles like aggregates or faecal pellets and then secondly, ballasting will be involved by changing the sinking rate of the aggregate or the faecal pellet and hence, the sedimentation flux (Figure 2b).

Impact on the biology and the biogeochemistry of the seafloor

The composition of the sinking particles strongly affects the profiles of BSiO₂ fluxes and particularly, the percentage of BSiO₂ production that sinks down to the seafloor (Figure 2c) which are mainly integrated to large particles. Actually the figure 4 shows a linear correlation between β the percentage of BSiO₂ from the BSiO₂ production that integrates the large particles in the upper layer and the percentage of the BSiO₂ from the BSiO₂ production reaching the seafloor ($r^2 = 0.71$) for the nine sites.

Both the biology and the biogeochemistry of the deep sea floor can be affected. Given the continuous darkness of the abyssal seafloor, the main food supply for the benthic fauna is the fresh material sinking from the euphotic zone by the mean of aggregation [*Graf, 1992, Smith et*

al., 1996, *Lampitt et al.*, 2001, *Smith et al.*, 2002]. The ecology of the benthic communities is thus linked to the amount of the primary production integrated to large particles in the upper layer which can be quantified in different sites using our simple model with only few *in situ* measurements (table 3). To determine the nutritional properties of the deep marine snow, it would be important to be able to differentiate the material sinking upon the aggregate form or upon the zooplankton faecal pellets form. This is impossible regarding the similar impact of these two bloom ending processes on the BSiO₂ dissolution kinetics, but the different impact of aggregation and zooplankton grazing on the nitrogen cycle could be a means of differentiation.

Another important implication of these results is linked to the calibration of BSiO₂ mass accumulation rate as a paleoproductivity proxy [*Ragueneau et al.*, 2000]. At the POOZ site, for example, a doubling in the BSiO₂ rain rate can be achieved without any change in surface BSiO₂ production, through either (1) an increase from 20 to 40% of the integration of the BSiO₂ into large particles, (2) an increase of the LP sinking rate from 30 to 100 m d⁻¹, and (3) a decrease of the LP dissolution rate from 0.4 to 0.015 d⁻¹. Note that the variations of each of these 3 factors stay in a realistic range and that when the 3 factors are combined, there is no need for a strong variation of one of them to induce an increase of the amount of BSiO₂ reaching the seafloor. For example, the integration into large particles will most probably both increase the particles sinking rate and decrease the BSiO₂ dissolution rate [*Moriceau et al.*, in revision]. Our study points out the crucial need to better represent particle dynamics in biogeochemical models; recent attempts have been made in this direction [*Ridgwell et al.*, 2002, *Heinze et al.*, 2003] but modelled fluxes still fail at representing adequately fluxes measured by means of sediment traps. In the calibration perspective, our study also calls for a better understanding of the fate of these large particles upon arrival at the seafloor even if a good correlation already exists between the integration of the BSiO₂ from the BSiO₂ production into large particles and the BSiO₂ rain ratio (figure 4) independently of the particles sinking rates.

4. Conclusion

Understanding the processes occurring during sedimentation in the water column is prescribed to correctly determine (1) the availability of DSi for the production and then, depending on the time scale, (2) the distribution of DSi in the upper, intermediate and deep waters and finally (3) the amount of material that will reach the sea floor to feed the benthic communities or to be preserved in the sediment. The processes were originally studied by the mean of laboratory experiments and this work permits to prove the validity of the BSiO₂ dissolution rates obtained in the controlled conditions of the laboratory by a confrontation with *in situ* measurements.

The model allows to determine the composition of the sedimentation flux in quality (particles sinking rate and BSiO₂ dissolution rate) and quantity (repartition of the BSiO₂ in 2 groups) and to deduce information on particles dynamics as the link between an optimum maximum depth of the wind mixed layer and the aggregates formation.

The distribution of the BSiO₂ produced in the upper layer between freely suspended cells and large particles is essential in biogeochemical studies. Actually the composition of the flux determines the intensity of BSiO₂ recycling in surface waters on which primary production depends for a large part and also the export that is independent from the fact that diatoms are ballasted by their mineral frustule.

In this model aggregates and fecal pellets of large grazers are not differentiated as they similarly influence BSiO₂ dissolution and sedimentation of particles. Is the influence of grazing correctly taken into account simply with the sedimentation rate and the BSiO₂ dissolution rate of the fecal pellets? The dynamic of the zooplankton is complex, but grazing is mostly known to emphasize the recycling of organic matter. The use of only two groups of particles could be scarce to correctly represent the particles dynamic and as long as aggregates and fecal pellets are pooled to the same group, the model could not be used to represent the decoupling between cycles.

Acknowledgements. We are grateful to Monique Briand for her technical assistance. Thanks to Sorcha ni Longphuirt who kindly accepted to correct this paper from the English mistakes. The authors acknowledge NODC (Levitus) World Ocean Atlas 1998 for their data provided by the NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center, Boulder, Colorado, USA, from their Web site at <http://www.cdc.noaa.gov/>. This work has been funded by the EU which is greatly acknowledged, partly through the ORFOIS (EVK2-CT2001-00100) project and partly through the Si-WEBS (HPRN-CT-2002-00218) Research Training network of the Marie Curie programme. This is contribution # xxx of the IUEM.

- ALLDREDGE, A. L. and C. GOTSCHALK (1988) In situ settling behaviour of marine snow. *Limnol Oceanogr*, 33, 339-351.
- ALLDREDGE, A. L. and G. A. JACKSON (1995) Aggregation in Marine Systems. *Deep-Sea Res Part II*, 42, 1-7.
- ALLDREDGE, A. L., T. C. GRANATA, C. C. GOTSCHALK and T. D. DICKEY (1990) The physical strength of marine snow and its implications for particle disaggregation in the ocean. *Limnol Oceanogr*, 35, 1415-1428.
- ARMSTRONG, R. A., C. LEE, J. I. HEDGES, S. HONJO and S. G. WAKEHAM (2002) A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Res Part II*, 49, 219-236.
- BERGER, W. H. and G. WEFER (1990) Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 89, 245-254.
- BIDLE, K. D. and F. AZAM (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, 397, 508-512.
- BIENFANG, P. K. (1981) Sinking rate of heterogeneous, temperate phytoplankton populations. *J Plankton Res*, 3, 235-253.
- BIENFANG, P. K. and P. J. HARRISON (1984) Sinking-rate response of natural assemblages of temperate and subtropical phytoplankton to nutrient depletion. *Marine Biology*, 83, 293-300.
- BRANTLEY, S. L. and M. A. VELBEL (1993) Preface EDITORIAL. *Chem Geol*, 105, VII-IX.
- BRZEZINSKI, M. A., D. M. NELSON, V. M. FRANCK and D. E. SIGMON (2001) Silicon dynamics within an intense open-ocean diatom bloom in the Pacific Sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research*, 48, 3997-4018.
- BUESSELER, K. O. (1998) The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochem Cycles*, 12, 297-310.
- CORVAISIER, R., P. TRÉGUER, C. BEUCHER and M. ELSKENS (2005) Determination of the rate of production and dissolution of biosilica in marine waters by thermal ionisation mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 534, 149-155.
- CROWIE, G. L. and J. I. HEDGES (1996) Digestion and alteration of the biochemical constituents of a diatom (*Thalassiosira weissflogii*) ingested by an herbivorous copepod (*Calanus pacificus*). *Limnol Oceanogr*, 41, 581-594.
- CUSHING, D. H. (1989) A difference in structure between ecosystems in strongly stratified waters and in those that are only weakly stratified. *J Plankton Res*, 11, 1-13.
- DAGG, M. J., J. URBAN-RICH and J. O. PETERSON (2003) The potential contribution of faecal pellets from large copepods to the flux of biogenic silica and particulate organic carbon in the Antarctic Polar Front region near 170°W. *Deep-Sea Res Part II*, 50, 675-691.
- DUGDALE, R. C. and F. P. WILKERSON (1998) Silicate regulation of new production in the equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 391, 270-273.
- DUGDALE, R. C., F. P. WILKERSON and H. J. MINAS (1995) The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res Part I*, 42, 697-719.
- GALLINARI, M., O. RAGUENEAU, G. SARTHOU and D. VINCENT (in prep) Lower dissolution rates of biogenic silica in copepod fecal pellets. *Mar Ecol Prog Ser*.
- GNANADESIKAN, A. (1999) Numerical issues for coupling biological models with isopycnal mixing schemes. *ocean Modelling*, 1, 1-15.
- GRAF, G. (1992) Benthic-pelagic coupling: a benthic view. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev*, 30, 149-190.
- GREENWOOD, J., V. W. TRUESDALE and A. R. RENDELL (2001) Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Prog Oceanogr*, 48, 1-23.

- HEINZE, C., A. HUPE, E. MAIER-REIMER, N. DITTERT and O. RAGUENEAU (2003) Sensitivity of the marine "biospheric" Si cycle for biogeochemical parameter variations. *Global Biogeochem Cycles*, 17, 1086.
- JACKSON, G. A. (1993) Flux feeding as a mechanism for zooplankton grazing and its implications for vertical particulate flux. *Limnol Oceanogr*, 38, 1328-1331.
- JACKSON, G. A. and A. B. BURD (1998) Aggregation in the marine environment. *Environ Sci Technol*, 32, 2805-2814.
- KAMATANI, A. (1982) Dissolution Rates of silica from diatoms decomposing at various temperature. *Marine Biology*, 68, 91-96.
- KEMP, A. E. S., J. PIKE, R. B. PEARCE and C. B. LANGE (2000) The "Fall dump" - a new perspective on the role of a "shade flora" in the annual cycle of diatom production and export flux. *Deep-Sea Res Part I*, 47, 2129-2154.
- KLAAS, C. and D. E. ARCHER (2002) Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochem Cycles*, 16, 116, doi:10.1029/2001GB001765,2002.
- LAMPITT, R. S., K. KIRIAKOULAKIS, O. RAGUENEAU, A. VANGRIESHEIM and G. WOLFF (2001) Material supply to the abyssal seafloor in the Northeast Atlantic. *Prog Oceanogr*, 50, 27-63.
- LEYNAERT, A., P. TRÉGUER, C. LANCELOT and M. RODIER (2001) Silicon limitation of biogenic silica production in the Equatorial Pacific. *Deep-Sea Res Part I*, 48, 639-660.
- MANN, K. H. and J. R. N. LAZIER (1996) *Dynamics of Marine Ecosystems: Biological-Physical Interactions in the Oceans*.
- MORICEAU, B., M. GARVEY, U. PASSOW and O. RAGUENEAU (in revision) Evidence for Reduced Biogenic silica Dissolution rates in diatom aggregates. *Mar Ecol Prog Ser*.
- NELSON, D. M. and J. J. GOERING (1977) A stable isotope tracer method to measure silicic acid uptake by marine phytoplankton. *Anal Biochem*, 78, 138-147.
- OFFICER, C. B. and J. H. RYTHER (1980) The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar Ecol Prog Ser*, 3, 83-91.
- PASSOW, U. (2004) Switching perspectives: Do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa? *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, 1-5.
- PESANT, S., L. LEGENDRE, M. GOSSELIN, E. BAUERFEIND and G. BUDEUS (2002) Wind-triggered events of phytoplankton downward flux in the Northeast Water Polynya. *J Mar Syst*, 31, 261-278.
- PONDAVEN, P., C. FRAVALO, D. RUIZ-PINO, P. TRÉGUER, B. QUÉGUINER and C. JEANDEL (1998) Modelling the silica pump in the Permanently Open Ocean Zone of the Southern Ocean. *J Mar Syst*, 17, 587-619.
- RAGUENEAU, O., N. DITTERT, P. PONDAVEN, P. TRÉGUER and L. CORRIN (2002) Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? *Deep-Sea Res Part II*, 49, 3127-3154.
- RAGUENEAU, O., B. MORICEAU, M. GALLINARI, U. PASSOW, N. DITTERT and L. CORRIN (in prep) Diatoms and C transport to the ocean interior. *Nature*.
- RAGUENEAU, O., P. TRÉGUER, A. LEYNAERT, R. F. ANDERSON, M. A. BRZEZINSKI, D. J. DEMASTER, R. C. DUGDALE, J. DYMOND, G. FISCHER, R. FRANÇOIS, C. HEINZE, E. MAIER-REIMER, V. MARTIN-JÉZÉQUEL, D. M. NELSON and B. QUÉGUINER (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global Planet Change*, 26, 317-365.
- RICKERT, D., M. SCHLÜTER and K. WALLMANN (2001) Dissolution kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 66, 439-455.

- RIDGWELL, A. J., A. J. WATSON and D. E. ARCHER (2002) Modeling the response on the oceanic Si inventory to perturbation, and consequences for atmospheric CO₂. *Global Biogeochem Cycles*, 16, 1071.
- RINALDI, A., R. A. VOLLENWEIDER, G. MONTANARI, C. R. FERRARI and A. GHETTI (1995) Mucilages in Italian seas: the Adriatic and Tyrrhenian Seas, 1988-1991. *The Science of the Total Environment*, 165, 165-183.
- RUIZ, J. (1997) What generates daily cycles of marine snow? *Deep-Sea Res Part I*, 44, 1105-1126.
- SARMIENTO, J. L., J. DUNNE and R. A. ARMSTRONG (2004) Do We Now Understand The Ocean's Biological Pump? *U.S. JGOFS Newsletter*, 12, 1-5.
- SCHULTES, S., S. JANSEN and U. BATHMANN (in revision) Influence of mesozooplankton grazing on the dissolution rate of Antarctic diatom silica. *Mar Ecol Prog Ser*.
- SHANKS, A. L. and E. W. EDMONDSON (1989) Laboratory-made artificial marine snow: A biological model of the real thing. *Marine Biology*, 101, 463-470.
- SHIMETA, J. and P. A. JUMARS (1991) Physical mechanisms and rates of particle capture by suspension-feeders. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev*, 29, 191-257.
- SMAYDA, T. J. (1970) The sinking and suspension of phytoplankton in the sea. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev*, 8, 353-414.
- SMAYDA, T. J. (1971) Normal and accelerated sinking of phytoplankton in the sea. *Marine Geology*, 11, 105-122.
- SMAYDA, T. J. and P. K. BIENFANG (1983) Suspension properties of various phyletic groups of phytoplankton and tintinnids in an oligotrophic, subtropical system. PSZN I. *Marine Ecology*, 4, 289-300.
- SMETACEK, V. (1985) Role of sinking in diatom life history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology*, 84, 239-251.
- SMETACEK, V. (1999) Diatoms and the Ocean Carbon Cycle. *Protist*, 150, 25-32.
- SMITH, C. R., S. L. MINKS, A. G. GLOVER, D. J. DEMASTER and P. Y. SUMIDA (2002) FOODBANCS on the Antarctic Peninsula Shelf: the benthic food bank hypothesis and the seasonal deposition pulse. *EOS Trans Am Geophys Union*, 83, 223.
- SMITH, C. R., D. J. HOOVER, S. E. DOAN, R. H. POPE, D. J. DEMASTER, F. C. DOBBS and M. A. ALTABET (1996) Phytodetritus at the abyssal seafloor across 10° of latitude in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Res Part II*, 43, 1309-1338.
- STEMMANN, L., G. A. JACKSON and D. IANSON (2004) A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes- Part I: model formulation. *Deep-Sea Res Part I*, 51, 865-884.
- TANDE, K. S. and D. SLAGSTAD (1985) Assimilation efficiency in herbivorous aquatic organisms-the potential of the ratio method using ¹⁴C and biogenic silica as markers. *Limnol Oceanogr*, 30, 1093-1090.
- THORNTON, D. C. O. (2002) Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications. *Eur J Phycol*, 37, 149-161.
- TURNER, J. T. (2002) Zooplankton faecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquat Microb Ecol*, 27, 57-102.
- VAN CAPPELLEN, P. and L. QIU (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Res Part II*, 44, 1109-1128.
- VAN CAPPELLEN, P. and L. QIU (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Res Part II*, 44, 1109-1128.
- VAN CAPPELLEN, P., S. DIXIT and J. VAN BEUSEKOM (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem Cycles*, 16, 1075, doi:10.1029/2001 GB001431,2002.

- WASSMANN, P., L. HANSEN, I. J. ANDREASSEN, C. W. RISER and J. URBAN-RICH (1999) Distribution and sedimentation of faecal pellets on the Nordvestbanken shelf, northern Norway, in 1994. *Sarsia*, 84, 239-252.
- YODER, J. A., S. G. ACKELSON, R. T. BARBER, P. FLAMANT and W. M. BALCH (1994) A line in the sea. *Nature*, 371, 689-692.
- YU, E.-F., R. FRANÇOIS, M. P. BACON, S. HONJO, A. P. FLEER, S. J. MANGANINI, M. M. RUTGERS VAN DER LOEFF and V. ITTEKOT (2001) Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ^{230}Th and ^{231}Pa . *Deep-Sea Res Part I*, 48, 865-889.

Figure caption

Figure 1: the graphs represent the theoretical and *in situ* BSiO₂ profiles, for the eight sites where the fit was possible. All profiles represented here fit really well to the *in situ* measurement of the BSiO₂ production, export and deep fluxes, but in the case of SACC and PAP, *in situ* measurements of the BSiO₂ fluxes increase from the intermediate and the deep measurements which can't be correctly reconstruct with this simple model.

Figure 2 : the sensibility of the model is tested by successive variation of the six parameters the sinking rate of the slow sinking/fast dissolving particles (FC) S_{FC} , the sinking rate of the fast sinking/slow dissolving particles (LP) S_{LP} , the percentage of repartition of the BSiO₂ between the FC group α , and the LP group β and the dissolution rate of the FC particles K_{FC} and the LP particles K_{LP} . The graphs represent the results of the test for the site POOZ, the full circles and the full line in each graph represent respectively the *in situ* measurements of the BSiO₂ fluxes and the results of the model giving the best fit. The graph (a) represents the sensibility of the model to a variation of S_{FC} ; the graph (b) represents the sensibility of the model to a variation of S_{LP} ; the graph (c) represents the sensibility of the model to the variation of α and β ; the graph (d) represents the sensibility of the model to the variation of K_{FC} ; the graph (e) represents the sensibility of the model to the variation of K_{LP} ;

Figure 3: The graphs depict the composition of the BSiO₂ fluxes at the maximum wind mixed layer depth for (a) the APFP site which has a strong export of slow sinking/ fast dissolving material (FC), (b) the POOZ site that has a medium export of FC, (c) the SACC site that has an export of FC close to 0 and a deep mixed layer, and (d) the EqPac site that has no export of FC and a thin maximum wind mixed layer depth.

Figure 4 shows the linear correlation between the percentage of the BSiO₂ production (also called β) integrated into large particles in the upper layer and the percentage of the BSiO₂ produced that is able to reach the seafloor.

	sinking rate m d ⁻¹		References	dissolution rate d ⁻¹			References
	minimum	maximum		Used in this study	minimum	maximum	
Cells	0.2	20	[<i>Smayda, 1970, 1971, Bienfang, 1981, Smayda and Bienfang, 1983, Bienfang and Harrison, 1984, Smetacek, 1985, Dugdale et al., 1995, Mann and Lazier, 1996, Turner, 2002</i>]	0.044	0.005	1.3	[<i>Van Cappellen et al., 2002</i>]
aggregates	1	370	[<i>Allredge and Gotschalk, 1988, Ridgwell et al., 2002</i>]	0.022	0.012	0.056	[<i>Moriceau et al., in revision</i>]
Copepod faecal pellets	5	220	[<i>Wassmann et al., 1999, Turner, 2002</i>]	0.022	0.003	0.027	[<i>Gallinari et al., in prep, Schultes et al., in revision</i>]

Table 1: The table listed the range of sinking rates and dissolution rates cited in the literature for freely suspended cells, aggregates and faecal pellets. The column “Used here”, gives the value used in this study for the dissolution rates of the slow sinking/fast dissolving group (FC) and the fast sinking/slow dissolving group (LP). For the FC, we used the mean value given by *Van Cappellen et al. [2002]* from a compilation of studies, whereas for the LP we calculated the rates from the average value given by *Van Cappellen et al. [2002]* divided by the factor of decrease gave in the study cited in the references column.

		POOZ	SACC	APFP	NACC	APFA	OSP	EqPac	BATS	PAP	
Latitude		-52	-64	-60	-56.9	-50.1	50	1	28	48.8	
Longitude		62	-169.8	-170	-170.1	5.8	-145	-139	-67.5	-16.5	
Maximum depth of the wind mix layer (m)		259	240	235	390	180	100	48	100	576	
Seasonality index		2.8	4.75	3.75	2.8	2.7	2.5	0.33	1.3	3	
FC	% of the flux α	69%	59%	82%	78%	17%	55%	64%	88%	89%	85%
	Sinking rate S_{FC}	1.5	0.5	5	10	0.1	17	2	0.1	6	7
LP	% of the flux β	31%	41%	18%	22%	83%	45%	36%	12%	11%	15%
	Sinking rate S_{LP}	55	700	700	240	45	200	60	700	700	700

Table 2: description of the $BSiO_2$ flux in nine sites of the global ocean: the first lines give the position of the sites, the subsequent lines represent parameters describe in *Ragueneau et al.* [2002]; the last lines depict combinations of sinking rates and percentage of $BSiO_2$ integrated to the two groups of particles obtained from the best fit from more than 100 combinations of sinking rate. The seasonality index of each site is defined according to *Berger and Wefer* [1990] as six minus the production half time (Table 2). The production half time is the number of month necessary to generate one half of the annual productivity when the data are ordered from the most productive to the less productive month. Considering the productivity, the nine sites could be classified in three groups [*Berger and Wefer*, 1990], EqPac and BATS have a constant productivity (seasonality index close to 0); OSP, APFA, NACC, POOZ, PAP have a sinusoidal production and SACC and APFP have a productivity strongly peaked.

	POOZ	SACC	APFP	NACC	OSP	EqPac	BATS	PAP
total % $BSiO_2$ reaching the maximum wind mixed layer depth	35%	41%	55%	58%	51%	12%	26%	18%
% of the $BSiO_2$ on FC stage at the maximum wind mixed layer depth	4%	0%	37%	35%	16%	0%	15%	3%
% of the $BSiO_2$ reaching the seafloor	17%	39%	17%	13%	19%	11%	10%	14%

Table 3: description of the $BSiO_2$ fluxes of eight sites at the maximum wind mixed layer, in term of total % of the $BSiO_2$ flux from the production at the surface layer and percentage of $BSiO_2$ of the slow sinking/fast dissolving group (FC) that reach the maximum depth of the WML and % of the $BSiO_2$ from the primary production that sink down to the seafloor.

Figure 1:

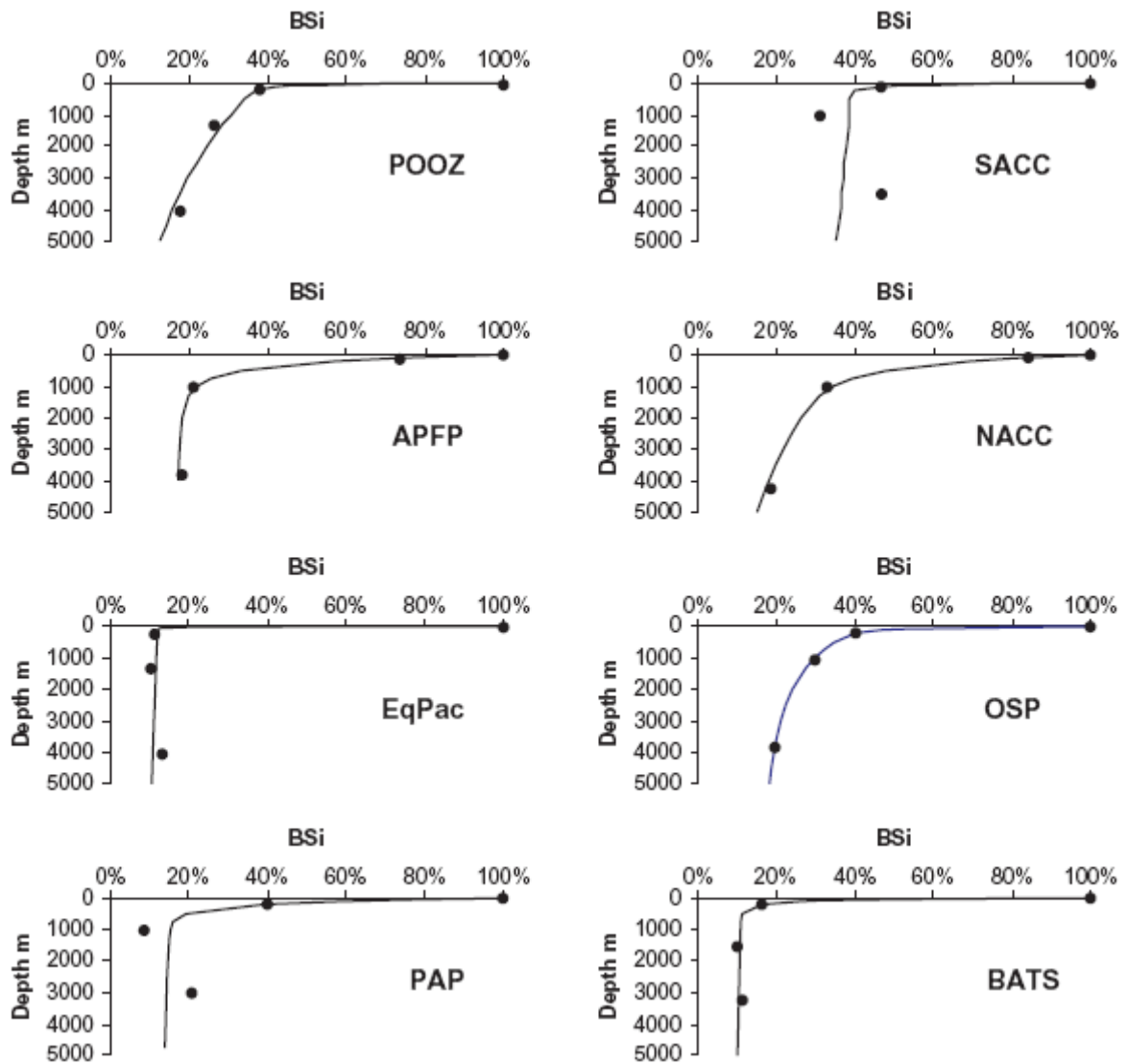


Figure 2 :

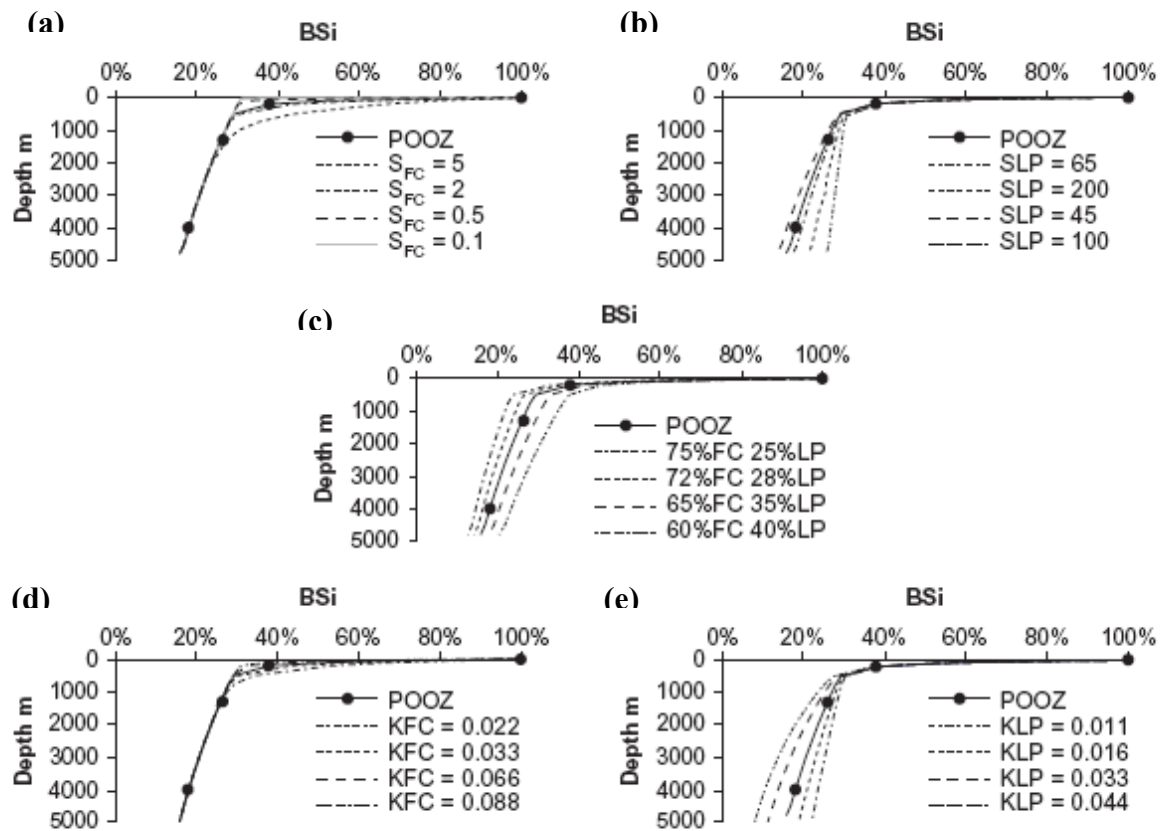


Figure 3 :

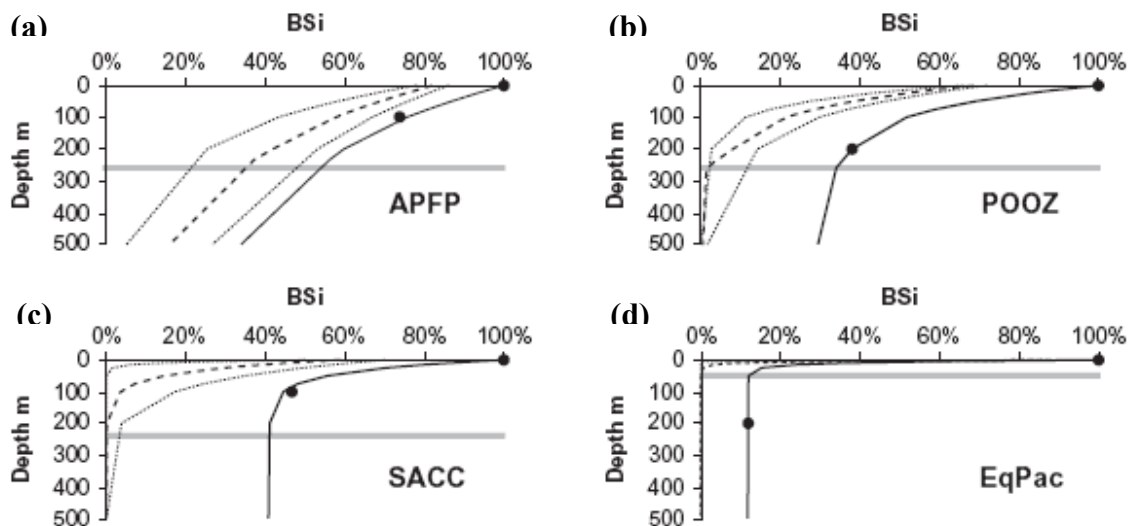
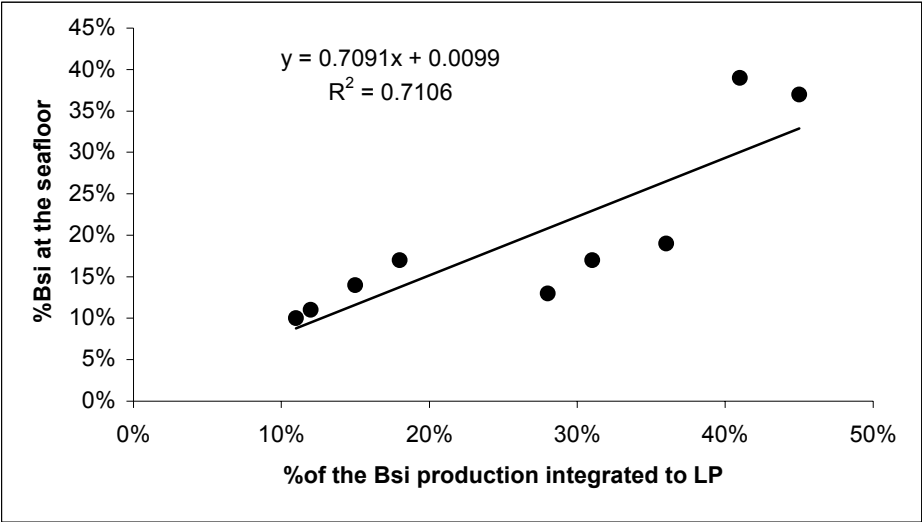


Figure 4 :



Chapitre III

Reconstruction des flux de carbone à partir des flux de BSiO₂

III.1 Introduction

En dépit des nombreux progrès réalisés dans le cadre du programme JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study), les mystères entourant la pompe biologique de carbone sont loin d'être éclaircis. Le terme de pompe biologique est employé de façon aussi abusive en milieu océanique que peut l'être le terme d'eutrophisation en milieu côtier. Dans ce chapitre, la pompe biologique correspond à *l'ensemble des mécanismes qui assurent le transfert d'une partie de la production primaire marine vers des profondeurs excédant la profondeur de la couche de mélange hivernale, de sorte que le carbone ne sera plus échangé avec l'atmosphère avant quelques décennies ou quelques siècles, c'est-à-dire sur des échelles de temps relevant de celle associée au changement climatique.*

La profondeur de la couche de mélange hivernale se situe, selon les régions, entre 50 et 500 mètres avec quelques pointes vers 800 m (Levitus, 1994). Il s'agit là des profondeurs correspondant à la zone mesopélagique dont nous savons peu de choses. Les flux de matière *in situ* sont en effet étudiés à l'aide des pièges à particules qui fonctionnent très mal dans cette zone (Yu *et al.* 2001). Ces incertitudes dans les estimations des flux se reflètent dans les hypothèses sur les mécanismes de la pompe biologique et sur ses variations spatio-temporelles. C'est ce que nous illustrerons dans la première partie de l'article présenté dans ce chapitre. Cette démonstration est fondée sur les concepts d'export hors de la couche de mélange (Antia *et al.* 2001) et d'efficacité de transfert à travers la zone mesopélagique (François *et al.* 2002). Nous verrons en particulier que le rôle attribué aux diatomées ou aux coccolithophoridés dans l'export

ou le transfert plus profond de carbone, est fortement dépendant de la façon avec laquelle l'export hors de la couche de surface est estimé.

Récemment, François et collaborateurs (2002) et Klaas et Archer (2002), ont utilisé des compilations globales de flux mesurés à l'aide de pièges à particules, et suggéré que les coccolithophoridés transporteraient le carbone plus efficacement que les diatomées vers les grandes profondeurs. Le rôle des diatomées dans l'export de carbone hors de la couche de surface (100 – 200 m) ne peut toutefois pas être remis en cause (Sarmiento sous presse). Dans cette étude, nous avons voulu évaluer le véritable rôle des diatomées dans la pompe biologique de carbone.

Il est vrai que, malgré l'importance des diatomées dans l'export vertical de carbone, nous ne savons rien, ou très peu, du devenir du carbone exporté par les diatomées. Le rapport Si:C croît fortement avec la profondeur ce qui signifie qu'une grande partie de ce carbone est reminéralisée avant d'atteindre 1000 m (François *et al.* 2002, Ragueneau *et al.* 2002). Toute la question est de savoir à quelle profondeur il est reminéralisé : au dessus ou au dessous de la couche hivernale de mélange ? Dans ce chapitre, l'approche décrite va nous permettre de réconcilier l'ensemble de ces informations contradictoires sur le rôle des diatomées dans la pompe biologique de carbone.

Antia et ses collaborateurs (2001) ont montré que la relation mesurant l'efficacité de l'export de carbone en fonction de la production primaire était fortement variable, en fonction de l'algorithme utilisé pour calculer les flux de carbone (Figure III.1, graphe de Antia *et al.* 2001).

Récemment, les modèles globaux ont incorporé une description plus mécanistique des flux, en remplaçant les exponentielles décroissantes par une compétition entre la vitesse de chute des particules et leur vitesse de reminéralisation (Ridgwell *et al.* 2002, Heinze *et al.* 2003). 2002).

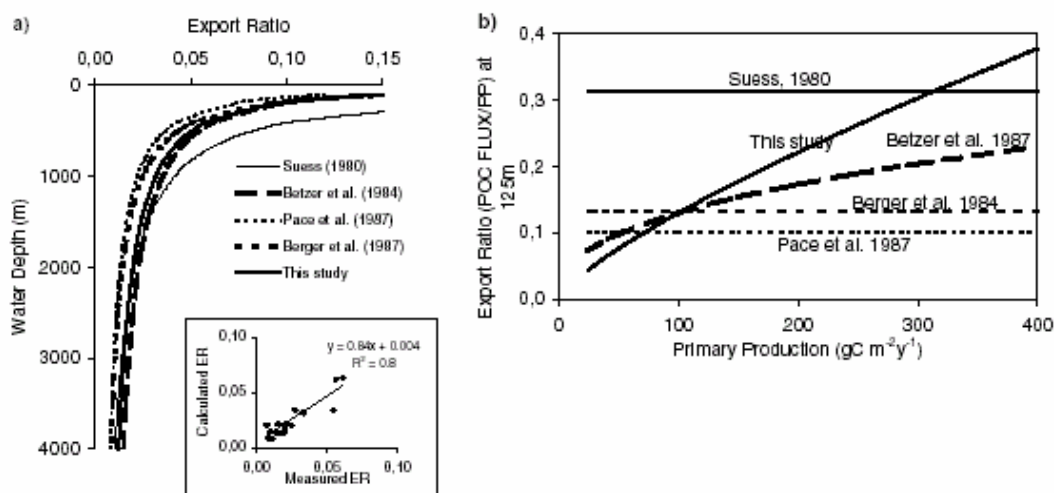


Figure 5. (a) Relationship between export ratio and water depth using algorithms from the literature and from this study using ^{230}Th corrected data only. Insert shows regression of measured flux at trap depth and calculated flux using the algorithm presented in this study. (b) Changes in the export ratio calculated at a depth of 125 m using the algorithms presented in Figure 5a. $ER_{125} = cPP^{a-1} \times 125^b$. Thus, when $a = 1$, ER_{125} is constant.

Fig. III.1 de Antia *et al.* (2001). (a) Relation entre l'export de carbone et la profondeur en utilisant des algorithmes de la littérature et de l'étude d'Antia et collaborateurs (2001) qui utilise seulement les données corrigées avec le ^{230}Th . L'encart représente la régression entre les flux mesurés aux profondeurs des trappes et les flux calculés dans l'étude d'Antia *et al.* (2001). (b) Changement dans le taux d'export calculé à 125m en utilisant les algorithmes figure III.1 (a). $ER_{125} = cPP^{a-1} \times 125^b$. Quand $a = 1$, ER_{125} est constant.

Nous présentons une approche dans laquelle les flux de carbone au bas de la couche hivernale de mélange ont été calculés à partir de la reconstitution des flux de BSiO_2 présentée dans le chapitre précédant (Moriceau *et al.* soumis) et d'une relation empirique décrivant l'évolution du rapport Si:C avec la profondeur, dans différentes provinces biogéochimiques (Ragueneau *et al.* 2002). L'idée est simple : l'utilisation des flux de Si comme traceur des flux de C permet de s'affranchir des difficultés liées à la chimie complexe à laquelle est soumis le C. Par ailleurs, s'il s'avère impossible de reconstruire les flux de C à partir des flux de Si dans l'océan moderne, l'utilisation de la BSiO_2 des sédiments comme paleotraceur de la productivité passée sera d'autant plus compromise.

Ragueneau et ses collaborateurs (2002) ont compilé des données annuelles de production et de flux de carbone et de silicium dans neuf provinces biogéochimiques (Figure II.3). Cette

compilation a montré que le devenir du rapport Si/C lors de la sédimentation peut être modélisé à l'aide d'une équation, valable dans ces différentes provinces (Figure III.2). Donc, en combinant les flux de BSiO_2 reconstruits au chapitre précédant avec cette équation, il est possible de reconstruire les flux de carbone à n'importe quelle profondeur et de calculer des efficacités d'export ou de transfert à travers la zone mesopélagique.

C'est cette approche, ses résultats, et les perspectives qu'elle ouvre, qui sont décrits dans l'article qui suit, soumis à la revue « Nature ».

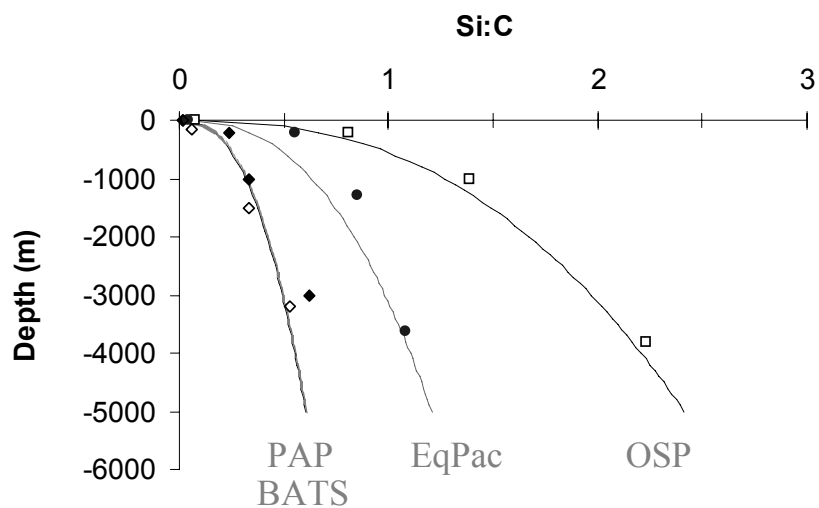


Figure III.2: Ragueneau *et al.* 2002. Profils *in situ* et calculés des rapports Si/C dans 4 sites de l'océan hors Austral. A partir de la relation $\text{Si}/\text{C}_z = \text{Si}/\text{C}_0 \times z^{0.41}$.

WHAT CONTROLS BIOLOGICAL PUMP EFFICIENCY IN TODAY'S OCEAN?

Ragueneau, O., Moriceau, B., Nicolas Dittert, Lydie Corrin,

UMR CNRS 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic,
Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

Résumé : Notre capacité à comprendre et à prévoir le rôle de l'océan dans le cycle global du carbone et sa réponse aux changements climatiques, dépend fortement de notre habilité à modéliser le fonctionnement de la pompe biologique à l'échelle globale. Les processus sont complexes et nos possibilités d'échantillonnage dans la zone mésopélagique sont réduites. Il est donc difficile de comprendre et surtout de prévoir quelle quantité de carbone produite dans les eaux de surface sera effectivement exportée sous la couche de mélange hivernale, i.e. à une profondeur à laquelle le carbone sera séquestré pendant un temps suffisamment long pour avoir un impact sur le changement climatique. Dans cette étude, nous combinons une base de données globale de mesures en pièges à particules avec des expériences de dissolution réalisées *in vitro* sur des cellules libres et des agrégats, pour reconstruire les flux de carbone dans l'océan à partir des flux de BSiO_2 provenant des diatomées. Les flux reconstruits à partir de cette approche semi-mécanistique sont plus faibles que ceux dérivés des algorithmes précédemment publiés et la proportion de carbone exporté diminue lorsque la productivité augmente. Cette reconstruction rappelle l'importance de la saisonnalité. Elle a des implications pour notre compréhension du fonctionnement de la pompe biologique dans l'océan actuel et pour nos interprétations des enregistrements paléocéanographiques sur son fonctionnement dans l'océan passé.

WHAT CONTROLS BIOLOGICAL PUMP EFFICIENCY IN TODAY'S OCEAN?

Ragueneau¹, O., Moriceau¹, B., Schlitzer², R., Dittert³, N. and Corrin¹, L.

1. UMR CNRS 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic,
Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France

2. Alfred-Wegener-Institute for Marine and Polar Research, Am Handelshafen 12, D – 27570
Bremerhaven, Germany

3. MARUM, University of Bremen, Leobener Strasse, 28359 Bremen, Germany

Manuscript to be submitted (July 22nd, 2005) as :

Article to Nature

Manuscript submitted:

Revised version of ms submitted: _____

Manuscript eventually accepted: _____

For correspondance:

Olivier Ragueneau

UMR 6539, Institut Universitaire Européen de la Mer
Technopole Brest-Iroise, Place Nicolas Copernic
F – 29280 Plouzané, France

Tel: ++33 2.98.49.86.56 · Fax: ++33 2.98.49.86.45

E-mail: Olivier.Ragueneau@univ-brest.fr

Our ability to understand and predict the role of the ocean in the global carbon cycle and its response to climate change strongly depends upon our capacity to model the functioning of the biological pump at the global scale. The complexity of the processes that take place in the mesopelagic and the difficulties in flux measurement at these depths complicate this capacity. Here, we combine *in vitro* diatom-silica dissolution experiments, regional budgets of Si and C fluxes and a global data base of sediment trap fluxes to reconstruct at global scale, the efficiency of the biological pump. We show that this efficiency increases with seasonality rather than primary production and is strongly modulated by the depth of the winter wind mixed layer. The role of diatoms, recently questioned, is discussed and implications of our results are presented in terms of paleoceanographic interpretations of the sediment record and future work needed to improve our understanding of how the biological has been and is working.

POC fluxes to the ocean interior: state of the art

Ongoing hypotheses

Fluxes of particulate organic carbon (POC) to the ocean interior have long been modelled through empirical power law relationships^{1,2,3} which are of very poor predictive value and poorly constrained in the so-called mesopelagic layer because sediment traps do not operate properly at depths between 100 and 1000 m. Recent discussions on vertical flux consider the relative role of particulate versus dissolved fluxes⁴, the importance of siliceous^{5,6} versus calcareous^{7,8} primary producers, the role of food web structure^{9,10}, the relative contribution of faecal pellets of large grazers¹¹ or marine snow¹², and the influence of different ballast minerals in accelerating sinking rates¹³. Or conversely, the role of aggregates carrying capacity to transport these minerals¹⁴. These debates reflect the complexity of the mechanisms involved. Additional difficulty arises

from definitions and concepts, and from the fact that the direct measurement of carbon export is very difficult.

Illustration of our difficulties using the POC transfer efficiency through the mesopelagic

The algorithms describing the downward decrease in POC fluxes have been used to derive estimates of export ratios (e), the ratio of export production (EP) to primary production (PP). Their comparison evidences dramatic differences when e ratios are plotted *versus* PP¹⁵. A similar observation can be made for the concept of transfer efficiency (TE), defined as the fraction of the EP that reaches a depth of 1000 m⁷. Here, we collected a comprehensive global data base of sediment trap fluxes, with severe selection criteria¹⁶, that represents 101 sites distributed among all ocean basins (see methods). For all sites, PP estimates have been obtained from SEAWIFS images¹⁷. Corresponding estimates of EP have been obtained using two different approaches, for the purpose of comparison. The first one uses an algorithm where EP is estimated from PP and temperature (T)¹⁸. This algorithm has been used on an annual basis in ref 7, which is problematic because the relationship between EP and PP is not linear (Laws, pers. Comm.); instead, we used monthly data of T (from Levitus atlas¹⁹) and PP at these sites, to compile annual EP estimates from monthly estimates. The second approach estimates EP at the 101 sites from inverse modelling (IM)²⁰. Based on our data set of sediment trap fluxes, TEs were then calculated for both approaches. Their latitudinal variations are significantly different (Figs 1a and 1b) and one can easily understand that the stories built upon such a concept, concerning the role of siliceous⁵ *versus* calcareous⁷ productivity in carbon transport through the mesopelagic differ just as dramatically, depending upon the way EP is estimated. Indeed, latitudinal variations in the TE calculated from laws-derived EP bears a resemblance with latitudinal variations in CaCO₃ fluxes, displaying a maximum in the subtropical regions (Fig. 1c). On the contrary, latitudinal variations in the TE calculated from IM-derived EP resembles more the latitudinal variations in BSiO₂ fluxes, with maxima at higher latitudes and a smaller peak in equatorial regions (Fig. 1d).

Reconstruction of POC fluxes from *in vitro* silica dissolution experiments

Using diatom-silica to reconstruct POC fluxes

Defining the biological pump efficiency as the fraction of PP that is exported below the winter wind mixed layer (WWML), makes the most important flux to be determined the POC flux at that depth. Such a measurement is also required to estimate a sequestration flux¹⁵. As POC fluxes at the base of the WWML can hardly be directly measured¹⁶ nor reasonably modelled yet, we used a novel approach using diatom-silica as a tracer of POC fluxes. POC downward fluxes can then be reconstructed from BSiO₂ profiles, using an equation (see methods) describing the fate of the Si:C ratio when particles are sinking²¹. The Si:C ratio is evolving in a similar fashion during sinking in 9 biogeochemical provinces of the world ocean that encompass a wide range of environmental conditions, from low latitude to high latitudes, from oligotrophic to mesotrophic conditions through HNLC regions, with production being limited by different factors²¹. The existence of this relationship strongly suggests that POC fluxes can not be considered independently from BSiO₂ fluxes as recently suggested⁷, and that similar mechanisms are operating in the mesopelagic and deep waters of all oceanic basins. Bacteria and grazers clearly play an important role^{22,11}, but more work is needed to better understand the interactions between Si and C during sinking. This relationship also holds promises in the paleoceanographic perspective, as regional differences in the surface Si:C ratio during production are conveyed quasi-unchanged down to the sediment-water interface²¹.

The starting point : in vitro silica dissolution experiments on sinking particles

To reconstruct POC fluxes from BSiO₂ fluxes using this equation, particularly in the mesopelagic where BSiO₂ fluxes can not be measured better than POC fluxes, one has to model the fate of diatom-silica produced in surface waters. Phytoplankton blooms do not sink as single cells, which have a too low sinking rate $< 1 \text{ m d}^{-1}$. The vast majority of sinking biogenic matter occurs in the form of large zooplankton faecal pellets and aggregates²³, with sinking rates that

are at least two orders of magnitude higher, thereby considerably reducing the time for shallow remineralization. Recognizing the importance of bloom termination (grazing, mass sedimentation) as a potentially key mechanism for preserving diatom integrity during sinking, a series of original dissolution experiments has been conducted *in vitro*, on diatoms as single cells, embedded in copepod faecal pellets, or incorporated in aggregates. Results (Fig. 2) consistently demonstrate that silica dissolution rates are reduced by a factor of 2-3 when frustules are incorporated in such micro-environments^{24,25}.

Comparison between reconstructed and measured silica fluxes

By combining dissolution rates and sinking velocities of small and large single cells, faecal pellets and aggregates one can reconstruct the fate of biogenic silica particles in a theoretical water column (see methods). By fitting these reconstructed profiles of BSiO₂ to field data, one can derive important information on sinking velocities and the mode of transport through the water column, whether it occurs as single cells or aggregates. This approach has been validated for 9 different biogeochemical provinces of the world ocean²⁷ and demonstrated that the association of organic matter with mineral ballasts is not sufficient to ensure sinking and preservation: a diatom sinking as a single cell has almost no chance to escape the surface layer, despite the fact that it is ballasted. Neither is ballasting a necessary condition since mass sedimentation of non-ballasted material has been observed²⁹. Note that observations have also been reported of large aggregates that don't sink³⁰. It seems that if not sufficient and possibly not necessary, ballasting is most efficient when combined with aggregation^{31,13}.

Results and discussion

Importance of seasonality and wind mixed layer depth

The downward profiles of POC fluxes reconstructed from *in vitro* silica dissolution experiments and Eq. 1 (see methods) can be used to calculate export fluxes and export ratios. These are plotted against PP at 100 m and at the WWML depth (Figs. 3a-b). At 100 m (Fig. 3a), the e ratio

is lower than the one estimated from other published algorithms^{1,2}. Most importantly, it decreases with increasing PP. Note that results from inverse modelling display a similar characteristic²⁰. Interestingly enough, when the e ratio is estimated at the depth of the WWML (Fig. 3b), this tendency of decreasing e ratio with increasing PP is conserved, whereas the relationships obtained by the other algorithms have disappeared.

It has been suggested 15 years ago, that for a similar level of PP, a system with pulsed productivity may export twice as much as a system with more constant productivity³². The seasonality index (SI, ref 32) has been calculated for the 9 sites. In agreement with this concept, and according to the relationships shown Figs. 3a,b and the hypothesis that a deeper mixed layer should allow more time for recycling, we found a highly significant ($p = 0,0025$) linear relationship (Fig. 3c) for e_{WWML} as a function of SI, PP and WWML: $e_{\text{WWML}} = 28,95 \times (\text{SI}/(\text{WWML} \times \text{PP})) + 0.0099$ (Eq. 2). Adding T didn't improve the significance of the relationship. 75 % of the variance in e_{WWML} can thus be explained by variations in $\text{SI}/(\text{WWML} \times \text{PP})$, which is moderately strong but allows a simple prediction of the fraction of POC production that will reach the depth of WWML, from satellite data and a compilation of WWML depths, with a standard deviation of 0.016. Latitudinal variations of e_{WWML} reconstructed for the 101 sites of the sediment trap data base display maximal values at high latitudes, with a smaller peak corresponding to equatorial regions (Fig. 4a). If we now calculate a TE ($\text{TE}_{100\text{-WWML}}$), defined as the fraction (%) of the POC exported below 100 m, that reaches the depth of WWML (and not 1000 m as in ref 7), we find a highly significant decreasing exponential (Fig. 3d) between $\text{TE}_{100\text{-WWML}}$ and the depth of WWML: $\text{TE}_{100\text{-WWML}} = 171.57 \times e^{-(0.0044 \times \text{WWML})}$ (Eq. 3). Note that this relationship disappears if TE is calculated down to 1000 m (not shown). This relationship can be used to estimate $\text{TE}_{100\text{-WWML}}$ simply from WWML at the 101 sites (Fig. 4b). Obviously, in the latitudinal band from 30°S to 30°N where WWML is < 100 m, all the material that is exported below 100 m passes the WWML ($\text{TE} > 100 \%$). At mid and high latitudes, in the northern and

southern hemispheres, TE is very variable and these variations do not depend on whether the flux is dominated by diatoms or coccolithophorids (not shown).

Role of diatoms in the biological pump

This last result is very important. At the end of the XXth century, diatoms were thought to play a key role in the biological pump^{5,6}. This paradigm was based on sound observations of an important contribution of diatoms to total primary production and to export production, be it towards higher trophic levels^{33,34} or towards the deep sea^{5,6}. It was also based on the propensity of diatoms to form aggregates^{12,23} which represent a major component of phytodetritus found on the seabed of the abysses^{35,36} and constitute an important food supply for deep sea benthos^{37,38}. This role of diatoms in the biological pump has been challenged at the beginning of the XXIth century with the analysis of global data sets of sediment trap fluxes conferring the major role in C transport to the deep to calcifying organisms^{7,8}. If these analyses are correct, the efficiency of the rain ratio mechanism, a potential key mechanism to resolving the glacial CO₂ question³⁹, might be strongly diminished⁴⁰.

Two observations presented herein bring diatoms back on the field. Not necessarily as THE key player, but as important as other organisms with a role that varies in space and time, and that certainly should not be discarded if we are to fully understand the factors controlling the efficiency of the biological pump. The first one is the realisation that depending upon the way EP is calculated, transfer efficiencies can be significantly different (Fig. 1), bringing either calcareous or siliceous organisms in the sunlight. This uncertainty in EP measurements calls for more modesty in ocean biogeochemistry: we don't know yet whether the e ratio increases or decreases with increasing PP (Fig. 3a) and we are certainly far from being able to remove any phytoplankton group from our statistical analyses. The second observation relates to the importance of seasonality. The efficiency of the biological pump, as defined herein, strongly increases with increasing seasonality (Fig. 3c). It is well established that diatoms dominate in

systems where nutrients are not continuously supplied but rather pulsed into surface waters, corresponding to hydrodynamical singularities, be they temporal or spatial (review in ref 41). Diatoms also dominate in systems where PP and EP are decoupled⁶. Because diatoms have the faculty to excrete TEP particles and form aggregates¹², we believe these aggregates may represent the proximal agent through which seasonality is transferred into biological pump efficiency. This hypothesis is consistent with the fact that diatoms are a major component of marine snow⁴².

Implications for paleoproductivity studies

These results have clear implications for our understanding of the way the biological pump is functioning in today's ocean but also for our interpretations of how it may have varied in the past. Past changes in POC rain to the sea floor are derived from different paleoceanographic proxies⁴³. They are often interpreted in terms of past changes in surface water productivity. However, the use of different proxies at a single location sometimes reveals contradictory information. Clearly, there is a need for a better understanding of the cycling of these proxies in the modern ocean, and the life cycle of the organisms whose remains are used for micropaleontological studies⁴¹. In this perspective, the fate of the BSiO₂ produced in surface waters is most often studied in terms of dissolution⁴⁴ but our results suggest that preservation mechanisms may be more important to look at. Indeed, we have shown (ref 27, see also Fig. S2, supporting material online) that in the Permanently Open Ocean Zone (POOZ) of the Southern Ocean, twice as much BSiO₂ may reach the seafloor, for a similar level of BSiO₂ production in surface waters, simply if the proportion of cells to be incorporated in large particles increases on an annual basis from 25 to 40 %. Hence changes in POC rain to the seafloor, as inferred from various proxies, may be linked to changes in seasonality rather than changes in PP and possibly to conditions that lead to rapid extraction of surface production from the surface waters and the recycling system.

Our results also bring back the rain ratio hypothesis as plausible mechanism to account for past changes in CO₂ levels. If POC is transported through the deep mostly in the form of aggregates then (1) BSiO₂ will be better preserved²⁴ while (2) CaCO₃ may dissolve above the lysocline⁴⁵. Because ballast minerals may be more important as agents protecting internal organic matter from bacterial degradation^{46,47} rather than for ensuring rapid sinking (this study; ref 27), POC transported in diatom aggregates may be better preserved than POC transported in coccolithophorid aggregates, thereby increasing the CaCO₃:POC ratio between export and the sediment surface where this measurement is important⁴⁸. However, very little is known about the processes that govern formation of aggregates and the fate of C and associated biogenic elements during the descent of these aggregates through the water column. OGCMs have started to describe the fate of the C_{org} produced in surface waters through an explicit representation of sinking and remineralisation rates⁴⁹. Presently, also particle dynamics are parameterized⁵⁰ to account for the importance of aggregation in sinking fluxes. In spite of that, models have failed so far to reproduce sinking fluxes as measured at depth with sediment traps⁴⁹. We suggest that beyond particle dynamics which are extremely difficult to model, this failure is also due to the largely unknown physical/chemical interaction between C_{org} and the associated ballast minerals inside aggregates in particular and sinking particles in general.

Perspectives

Much remains to be done. The results of this study strongly suggest that the mechanisms that lead to rapid transport of biogenic matter below the WWML play a key role in controlling the biological pump efficiency and have drastic implications for paleoceanographic interpretations. The interpretation of sediment trap fluxes on an annual basis certainly yields important information but it poorly reflects the importance of seasonality and episodic events. A major effort of investigation should be redirected towards time scales of days to weeks, corresponding to bloom termination and extraction from surface waters. Clearly, there is a need to improve

understanding of particle dynamics in surface waters and in the mesopelagic layer. The fate of sinking particles needs to be explored and focus on the coupling/uncoupling of C_{org} degradation and ballast ($BSiO_2$, $CaCO_3$) dissolution, when phytoplankton is sinking in the form of single cells, faecal pellets or, we suggest most importantly, aggregates. The approach proposed herein is a first step in this direction. It is a process-based approach, for the siliceous part of the flux, and an empirical relationship had to be used for the reconstruction of POC fluxes. It may become fully based on first principles once the interactions between C_{org} and ballasts are unravelled. A major step forward in this direction has been made recently²², when the impact of bacterial activity on $BSiO_2$ dissolution was related the removal of the external organic matter coating diatom surfaces. In a next step we need to understand the influence of ballast minerals on the fate of the internal carbon of the cells, be it in terms of increased sinking rates¹³ or possible protection from degradation^{45,47}.

Methods

Data base of sediment trap fluxes

These data have been collected within the framework of the EU SINOPS and ORFOIS projects. They are all published data, available at <http://www.pangaea.de>. Only 101 sites have been selected for the present study, they correspond to the following criteria: traps have been deployed for at least a year, below 1000 m and at least 500 m above the seafloor, to avoid problems due to trapping efficiency, grazers or resuspension events.

Reconstruction of biogenic silica ($BSiO_2$) fluxes

The fate of the $BSiO_2$ produced in surface waters needs to be modelled in the mesopelagic zone, where sediment traps do not operate well. We reconstruct $BSiO_2$ fluxes first in a theoretical

water column, by combining dissolution rates measured experimentally on different types of particles (see Fig. 2) and their corresponding sinking rates. We start from a BSiO₂ stock of 100 %, and apply a dissolution rate of 0.044 d⁻¹ (16 y⁻¹) to single cells sinking in a range of 0.1 to 10 m d⁻¹, and a dissolution rate of 0.022 d⁻¹ (8 y⁻¹) to aggregates sinking in a range of 50 to 500 m d⁻¹ (see legend of Fig. 2). Results of such an exercise are shown on Fig. S1, as supported material available on line.

This approach has been tested in 9 different biogeochemical provinces where reasonable estimates of annual BSiO₂ production have been obtained. These sites are described in detail in Ragueneau et al. (2002): 4 of them are located outside the Southern Ocean (EqPac in the equatorial Pacific, OSP in the north Pacific, BATS in the western Atlantic, PAP in the northeast Atlantic); 5 are located in the Southern Ocean, Atlantic sector (APFA in the Polar front zone), Indian sector (POOZ, just south of the polar front, shown here) and Pacific sector, in the polar front (APFP) and just north (NACC) and south (SACC) of it. The fate of the initial production of BSiO₂ is distributed as a combination of single cells and large particles, following Eq. (1): $B_{SiO_2}(z) = \alpha B_{SiO_2_{FC}}(z) + \beta B_{SiO_2_{LP}}(z)$. Dissolution rates are taken from laboratory experiments conducted on free cells (FC), aggregates and faecal pellets (note that faecal pellets and aggregates are regrouped into a unique category of large particles (LP), rapidly sinking phytoplankton). By fitting theoretical profiles to field estimates of BSiO₂ production, export (100 – 200 m) and water column fluxes, an ideal combination of sinking rates and initial distribution of particles among FC and LP is obtained for each of the nine sites (Moriceau et al., submitted). Note that the equation of Kamatani and Riley (1979) has been used to take into account at each site, the downward changes in temperature and its impact on dissolution kinetics. Sensitivity analyses on dissolution rates, sinking rates and distribution between FC and LP have been conducted at all sites (Moriceau et al., submitted). Only one site (POOZ) is illustrated Fig. S2 as supporting material online, which shows the impact on BSiO₂ fluxes, of varying the distribution

between FC and LP, while the sinking rates of FC and LP are fixed at 1.5 m d^{-1} and 55 m d^{-1} , respectively.

Reconstruction of C_{org} fluxes

The downward profile of POC fluxes can then be reconstructed from the best fit of the BSiO_2 downward profiles (Fig. S2) and the use of Eq. (1): $(\text{Si:C})_z = (\text{Si:C})_0 \times z^{0.41}$ (Ragueneau et al., 2002). Working with the 9 sites cited above, Ragueneau et al. (2002) were able to describe using this unique equation, the fate of the Si:C ratio measured during production ($(\text{Si:C})_0$) while particles are sinking. POC downward profiles reconstructed following this approach are shown Fig. S3 as supporting material available on line. They are compared with data and with estimates from other algorithms (Suess, 1980; Betzer et al., 1984) or the inverse modelling approach of Schlitzer et al. (2002).

References

1. Suess, E. Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* **288**, 258-263 (1980).
2. Betzer, P.R., Showers, W.J., Laws, E.A., Winn, C.D., DiTullio, G.R. & Kroopnick, P.M. Primary productivity and particle fluxes on a transect of the equator at 153°W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, **31**, 1-11 (1984).
3. Martin, J.H., Knauer, G.A., Karl, D.M. & Broenkow, W.W. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* **34**, 267-285 (1987).
4. Publi DOM
5. Goldman, J.C. Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep-Sea Research* **40**, 159-168 (1993).
6. Buesseler, K.O. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global biogeochemical cycles* **12**, 297-310 (1998).
7. François, R., Honjo, S., Krishfield, R. & Manganini, S. Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **16(4)**, 1087, doi:10.1029/2001GB001722, (2002).
8. Klaas, C. & Archer, D.E. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochemical Cycles* **16(4)**, 1116, doi:10.1029/2001GB001765, (2002).
9. Rivkin, R.B., et al. Vertical flux of biogenic carbon in the ocean : is there food web control ? *Science* **272**, 1163-1166 (1996).

10. Boyd, P. & Newton, P. Evidence of the potential influence of planktonic community structure on the interannual variability of particulate organic carbon flux. *Deep-Sea Research I* **42**, 619-639 (1995).
11. Dagg, M.J., Urban-Rich, J. & Peterson, J.O. The potential contribution of faecal pellets from large copepods to the flux of biogenic silica and particulate organic carbon in the Antarctic Polar Front region near 170°W. *Deep-Sea Research II* **50**, 675-691 (2003).
12. Alldredge, A.L. & Gotschalk, C.C. Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatoms aggregates. *Deep-Sea Research* **36** (2), 159-171 (1989).
13. Armstrong, R.A., Lee, C., Hedges, J.I., Honjo, S. & Wakeham, S.G. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II* **49**, 219-236 (2002).
14. Passow, U. Switching perspectives: do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa? *G³* **5** (4), Q04002, doi:10.1029/2003GC000670 (2004).
15. Antia, A.N. *et al.* Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic ocean: regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration. *Global Biogeochemical Cycles* **15**, 845-862 (2001).
16. Yu, E.-F., François, R., Bacon, M.P., Honjo, S., Fleer, A.P., Manganini, S.J., Rutgers van der Loeff, M.M. & Ittekkot, V. Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ²³⁰Th and ²³¹Pa. *Deep-Sea Research I* **48**, 865–889 (2001).
17. SEAWIFFS data have been provided for the years 2000 and 2001 by D. Kolber, from P. Falkowski group, and mean values have been calculated for this period.
18. Laws, E.A., Falkowski, P.G., Smith, W.O.J., Ducklow, H. & McCarthy, J.J. Temperature effects on export production in the open ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **14**(4), 1231-1246 (2000).
19. Levitus, S. NODC (Levitus) World Ocean Atlas 1994
20. Ref Inverse modelling. Full ref or explanation, depending upon Reiner's answer.
21. Ragueneau, O., Dittert, N., Corrin, L., Tréguer, P. & Pondaven, P. Si:C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different ? *Deep-Sea Research II* **49** (16), 3127-3154 (2002).
22. Bidle K.D. & Azam, F. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* **397**, 508-512 (1999).
23. Turner, J.T. Zooplankton faecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquatic Microbial Ecology* **27**, 57-102 (2002).
24. Moriceau B, Garvey M, Passow U & Ragueneau O. Evidence for reduced biogenic silica dissolution rates in diatom aggregates. *Marine Ecology Progress Series*, In revision.
25. Schultes, S. The role of mesozooplankton grazing in the biogeochemical cycle of silicon in the Southern Ocean. Ph.D. Dissertation, Universitaet Bremen, Bremen, 167 pp.
26. Velbel, M.A. Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: Implications for hydrologic control of differences in absolute rates. In: Brantley, S.L., and Velbel, M.A. (editors), *Geochemical Kinetics of Mineral-Water Reactions in the Field and the Laboratory*. *Chemical Geology* **105**, 89-99 (1993).
27. Moriceau, B., Gallinari, M. & Ragueneau, O. Qualitative and quantitative reconstruction of water column biogenic silica fluxes from *in vitro* dissolution experiments. *Global Biogeochemical Cycles*, submitted.
28. Van Cappellen, P., Dixit, S. & Van Beusekom, J. Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochemical Cycles* **16** (4), 1075, doi:10.1029/2001GB001431 (2002).

29. DiTullio, G.R., Grebmeier, J.M., Arrigo, K.R., Lizotte, M.P., Robinson, D.H., Leventer, A., Barry, J.P., VanWoert, M.L. & Dunbar, R.B. Rapid and early export of *Phaeocystis antarctica* blooms in the Ross Sea, Antarctica. *Nature* **404**, 595-598 (2000).
30. Kiorbe, T., Tiselius, P., Mitchell-Innes, B., Hansen, J.L.S., Visser, A.W. & Mari, X. Intensive aggregate formation with low vertical flux during an upwelling-induced diatom bloom. *Limnology and Oceanography* **43(1)**, 104-116 (1998).
31. Ittekkot, V., Nair, R.R., Honjo, S., Ramaswamy, V., Bartsch, M., Manganini, S. & Dessai, B.N. Enhanced particle fluxes in the Bay of Bengal induced by injection of freshwater. *Nature* **351**, 385-387 (1991).
32. Berger, W.H. & Wefer, G. Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology* **89**, 245-254 (1990).
33. Ryther, J.H. Photosynthesis and fish production in the sea. *Science* **166**, 72-76 (1969).
34. Cushing, D.H. A difference in structure between ecosystems in strongly stratified waters and in those that are only weakly stratified. *Journal of Plankton Research* **11**, 1-13 (1989).
35. Billet, D.S.M., Lampitt, R.S., Rice, A.L., & Mantoura, R.F.C. Seasonal sedimentation of phytodetritus to the deep-sea benthos. *Nature* **302**, 520-522 (1983).
36. Smith, C.R., Hoover, D.J., Doan, S.E., Pope, R.H., DeMaster, D.J., Dobbs, F.C., & Altabet, M.A. Phytodetritus at the abyssal seafloor across 10° of latitude in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Research II* **43 (4-6)**, 1309-1338 (1996).
37. Smith, C.R., Pope, R.H., DeMaster, D.J., & Magaard, L. Age-dependent mixing of deep-Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1473-1488 (1993).
38. Graf, G. Benthic-pelagic coupling: a benthic view. *Oceanography and Marine Biology Annual Review* **30**, 149-190 (1992).
39. Archer, D., Winguth, A., Lea, D. & Mahowald, N. What caused the glacial/interglacial atmospheric PCO₂ cycles? *Reviews of Geophysics* **38 (2)**, 159-189 (2000).
40. Ridgwell, A.J. An end to the 'rain ratio' reign? *G³* **4**, 1051, doi:10.1029/2003GC000512, (2003).
41. Ragueneau O., Tréguer P., Leynaert A., Anderson R.F., Brzezinski M.A., DeMaster D.J., Dugdale R.C., Dymond J., Fischer G., François R., Heinze C., Maier-Reimer E., Martin-Jézéquel V., Nelson D., & Quéguiner B. A review of the Si cycle in the modern ocean : recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change* **26 (4)**, 315-366 (2000).
42. Thornton, D.C.O. Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications. *European Journal of Phycology* **37**, 149-161 (2002).
43. Anderson, R.F., Kumar, N., Mortlock, R.A., Froelich, P.N., Kubik, P., Dittrich-Hannen, B. & Suter, M. Late-Quaternary changes in productivity of the Southern Ocean. *Journal of Marine Systems* **17 (1-4)**, 497-514 (1998).
44. Nelson, D. M., Tréguer, P., Brzezinski, M. A., Leynaert, A. & Quéguiner, B. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles* **9**, 359-372 (1995).
45. Jansen, H., Zeebe, R.E. & Wolf-Gladrow, D. Modelling the dissolution of settling CaCO₃ in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **16(2)**, 1027, doi:10.1029/2000GB001279, (2002).
46. Hedges, J.I., Baldock, J.A., Gélinas, Y., Lee, C., Peterson, M. & Wakeham, S.G. Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* **409**, 801-804 (2001).
47. Kennedy, M.J., Pevear, D.R. & Hill, R.J. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* **295**, 657-660 (2002).

48. Archer, D. & Maier-Reimer, E. Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration. *Nature* **367**, 260-263 (1994).
49. Heinze, C., Hupe, A., Maier-Reimer, E., Dittert, N. & Ragueneau, O. Sensitivity of the marine "biospheric" Si cycle for biogeochemical parameter variations. *Global biogeochemical cycles* **17(3)**, 1086, doi:10.1029/2002GB001943, (2003).
50. Kriest, I. & Evans, G.T. Representing phytoplankton aggregates in biogeochemical models. *Deep-Sea Research I* **46**, 1841-1859 (1999).

Acknowledgements

Monthly data of T and WML depths for the 101 study sites were obtained from the NODC (Levitus) World Ocean Atlas 1994, data provided by the NOAA-CIRES Climate Diagnostics Center, Boulder, Colorado, USA, from their Web site at <http://www.cdc.noaa.gov/>. We thank Dorota Kolber for her help with SEAWIFFS data. Many thanks also to all the scientists who have contributed to the build up of the sediment trap data base used in this study. This data collection has been performed during the EU-SINOPS (MAS3-CT97-0141) project. *In vitro* dissolution experiments have been conducted within the framework of the EU-ORFOIS (EVK2-CT2001-00100) project; many thanks to the EU for funding and to C. Heinze, our coordinator for these two projects. Finally, we are very grateful to P. Pondaven, S. Schultes and J. Sarmiento for critically reading first drafts of this article.

Author contributions

B.M. has conducted dissolution experiments on diatom aggregates, and developed the model to reconstruct opal fluxes through the water column from *in vitro* dissolution experiments. O.R. has combined this approach with his global study of Si and C decoupling (ref xx) to reconstruct POC fluxes; he wrote this article. N.D. and L.C. have collected and archived at www.pangaea.de the global data base of sediment trap fluxes collected during the SINOPS project.

Legends of the figures

Figure 1. Making use of a global (white circles: Atlantic ocean (42 sites); grey triangles: Pacific Ocean (46 sites); black squares: Indian Ocean (12 sites) and crosses: Southern Ocean (13 sites)) data base of sediment trap fluxes, collected during the EU SINOPS and ORFOIS projects. All traps deployed for at least a year, at depth > 1000 m (see text). All data available at : <http://www.pangaea.de>. Top panels - Latitudinal variations in the transfer efficiency (TE), as defined as the fraction of the export production (EP) that reaches a depth of 1000 m (François et al., 2002). a. EP estimated using the algorithm proposed in ref 18. b. EP estimated using inverse modelling (ref 20). Bottom panels – Latitudinal variations in the CaCO₃ flux (c) and BSiO₂ flux (d), in mol m⁻² yr⁻¹.

Figure 2. Dissolution rates of diatom-BSiO₂, measured on single cells (black bars) for 3 diatom species, and on the same cells, incorporated in aggregates (white bars). 13 experiments have been conducted, described in detail in Moriceau et al. (in press). On average, the frustules of diatoms incorporated in aggregates dissolve 2.3 times slower (0.029 d⁻¹) than the same diatoms as single cells (0,066 d⁻¹). In the method section, the dissolution rate for single cells is chosen at 0.044 d⁻¹, a world average given by ref 28, and the dissolution rate for aggregates is taken two times lower, following the observation shown in this figure for aggregates, and also found in studies of BSiO₂ dissolution conducted on faecal pellets of copepods²⁵.

Figure 3. 3a and 3b. e ratios, estimated at 100 m (3a) and at the depth of the WWML (3b), following our approach (black triangles) and compared to estimates from other studies: Suess, 1980 (open circles), Betzer et al., 1984 (grey squares) and Schlitzer et al., 2002 (open triangles, calculated at 133 m and only shown in 3a). 3c. Relationship between our estimates of the e ratio measured at the depth of WWML and a combination of SI, depth of WWML and PP. 3d. relationship between the TE calculated between 100 m and the depth of WWML, and the depth of the WWML.

Figure 4. Applications of Eqs. 2 and 3 (see Figs. 3c and 3d) to the global data set of 101 sites. a. Latitudinal variations in export ratios measured at the depth of WWML, estimated from SI, WWML depth and PP using Eq. (2) (see Fig. 3c). b; Latitudinal variations in the TE measured between 100 m and WWML, estimated from WWML using Eq. (3) (see Fig. 3d).

Figure S1. Reconstruction of BSiO₂ fluxes in a theoretical water column, combining dissolution and sinking rates of different types of particles. The starting point is a stock of 100% BSiO₂ in surface waters, distributed among single cells, faecal pellets and aggregates according to ref 23. The typical range of winter wind mixed layers depths (WWML) are shown in grey. This figure illustrates that ballasting alone is not a sufficient condition for a diatom for bringing C below the WWML where it might be sequestered on time scales relevant to climate change.

Figure S2. Sensitivity analysis on the reconstruction of BSiO₂ flux at the POOZ site in the Indian sector of the Southern Ocean. Black circles represent experimental data²¹. Solid lines represent fluxes reconstructed as described in the method section of the letter. On this plot, sinking rates of free cells and large particles have been set at 1.5 m d⁻¹ and 55 m d⁻¹, respectively, and the distribution of cells among free cells and large particles is allowed to vary. This analysis shows that the information obtained on the type of particles constituting the sinking flux is pretty well constrained, and this conclusion holds for the nine sites studied²⁷. In this case, the best fit is obtained when two thirds of the annual production remains as single cells, while one third integrates the pool of large particles and will sink below the WWML.

Figure S3. Four examples of C_{org} fluxes reconstructed following the approach described in the method section of the letter (solid lines, shown for 4 sites: POOZ and SACC, located south of the polar front in the Southern Ocean, OSP in the north Pacific and PAP in the north Atlantic); comparison is made (1) with estimates of POC export (black squares) and measurements of POC fluxes at these sites (all data in ref 21) and (2) with algorithms proposed by refs 1 and 2, dashed lines, as well as with export estimates from inverse modelling (open triangles).

Figure 1:

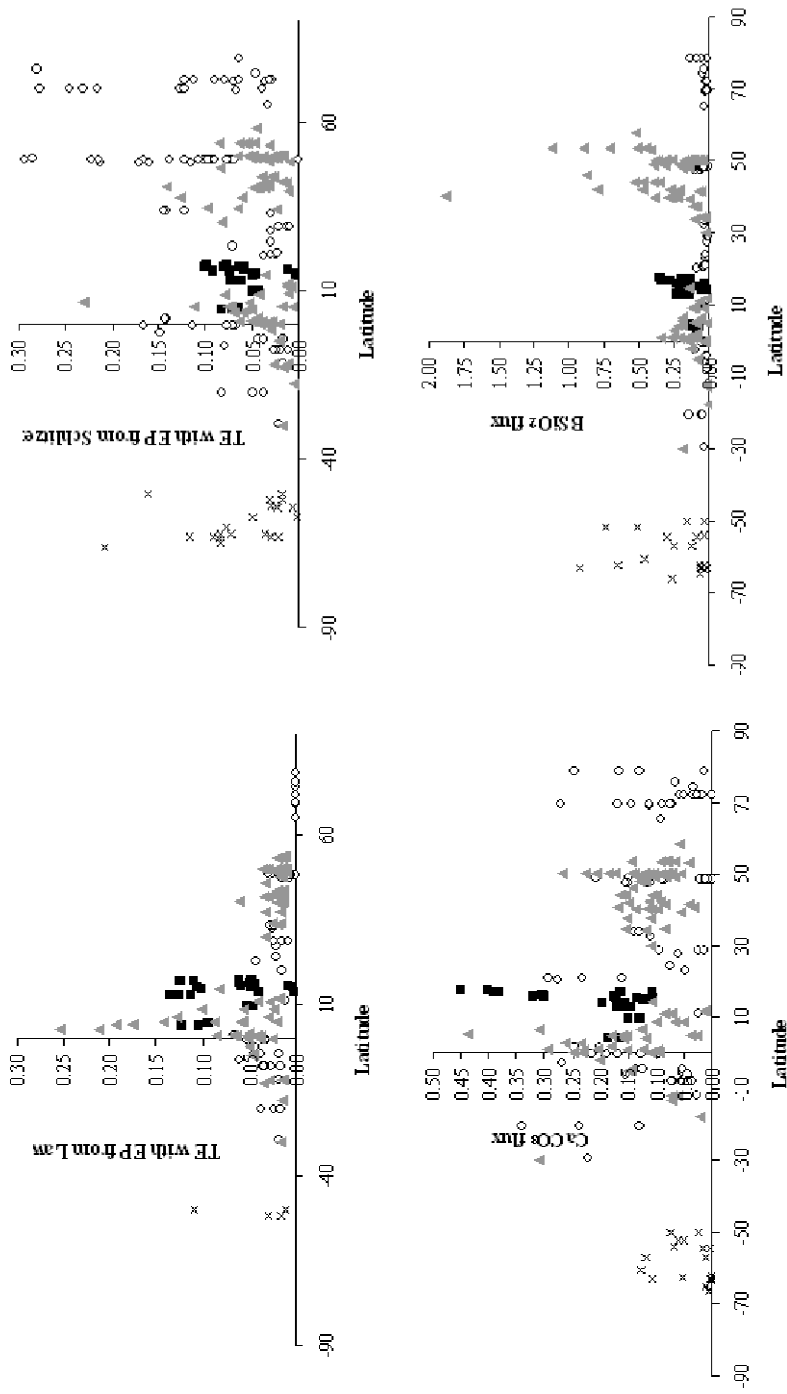


Figure 2

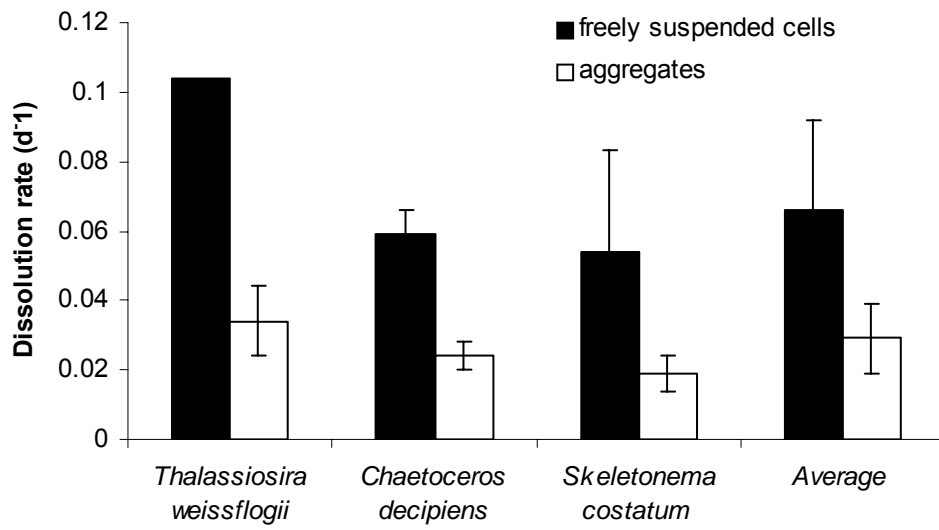


Figure 3:

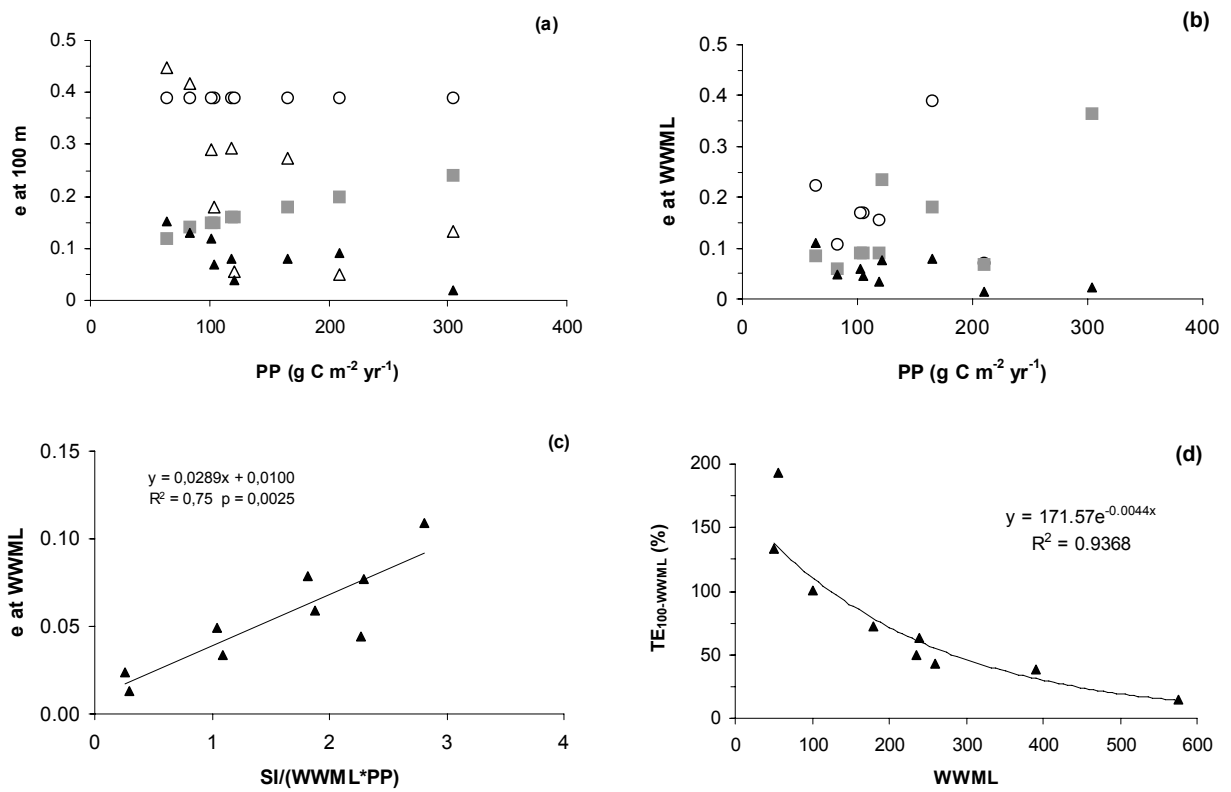


Figure 4:

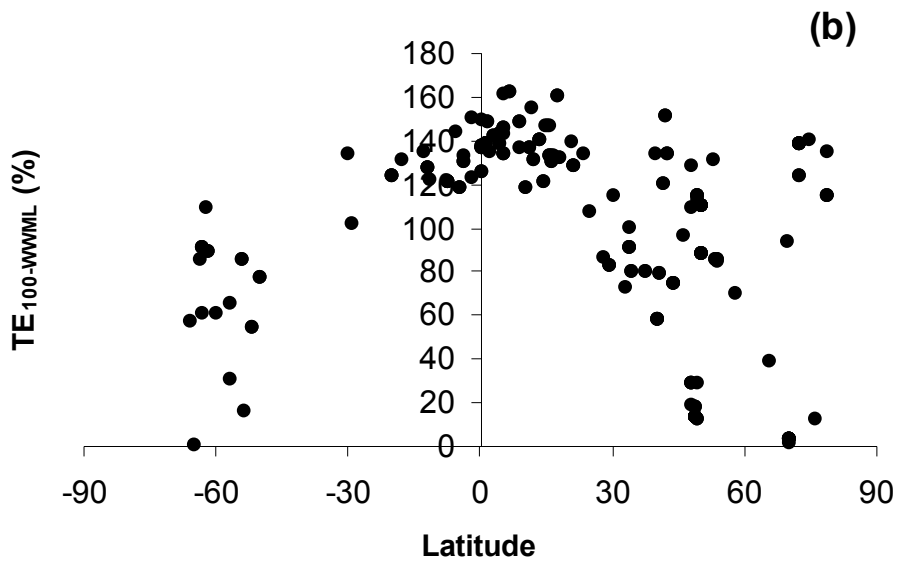


Figure S1:

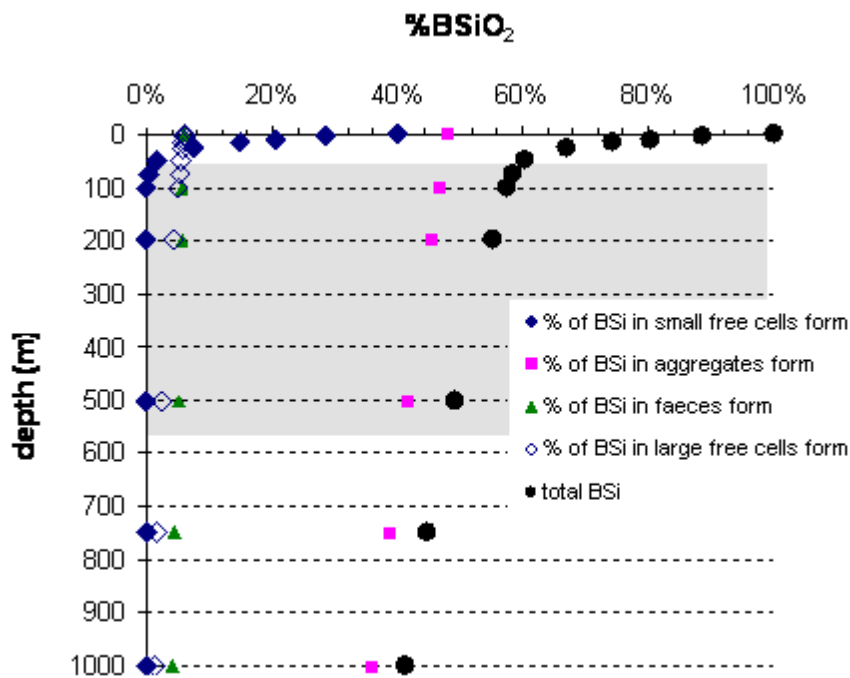


Figure S2:

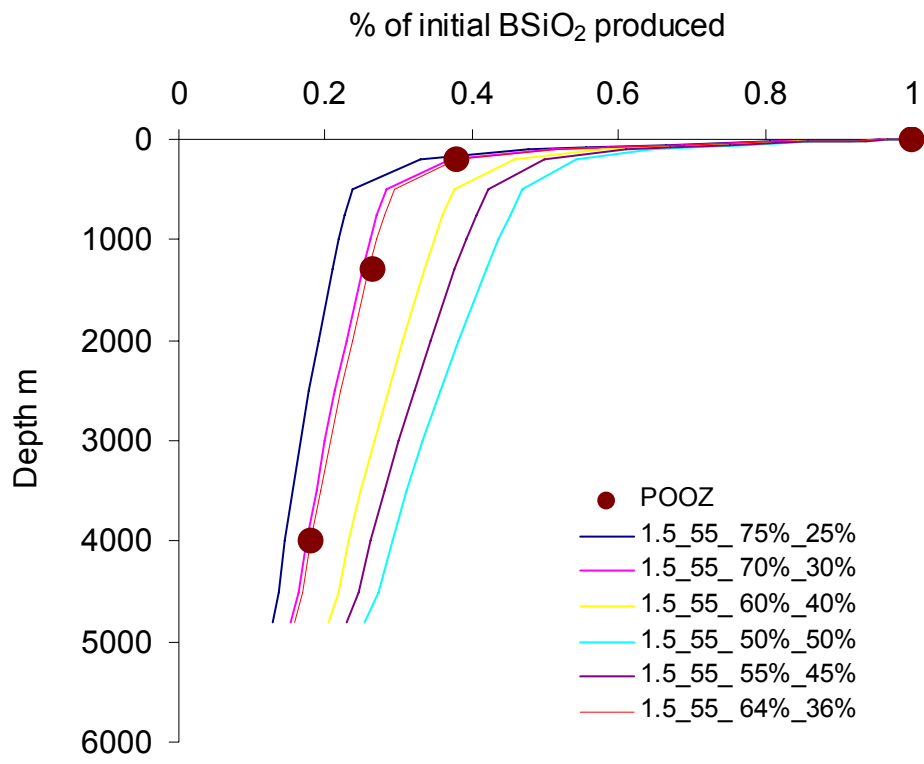
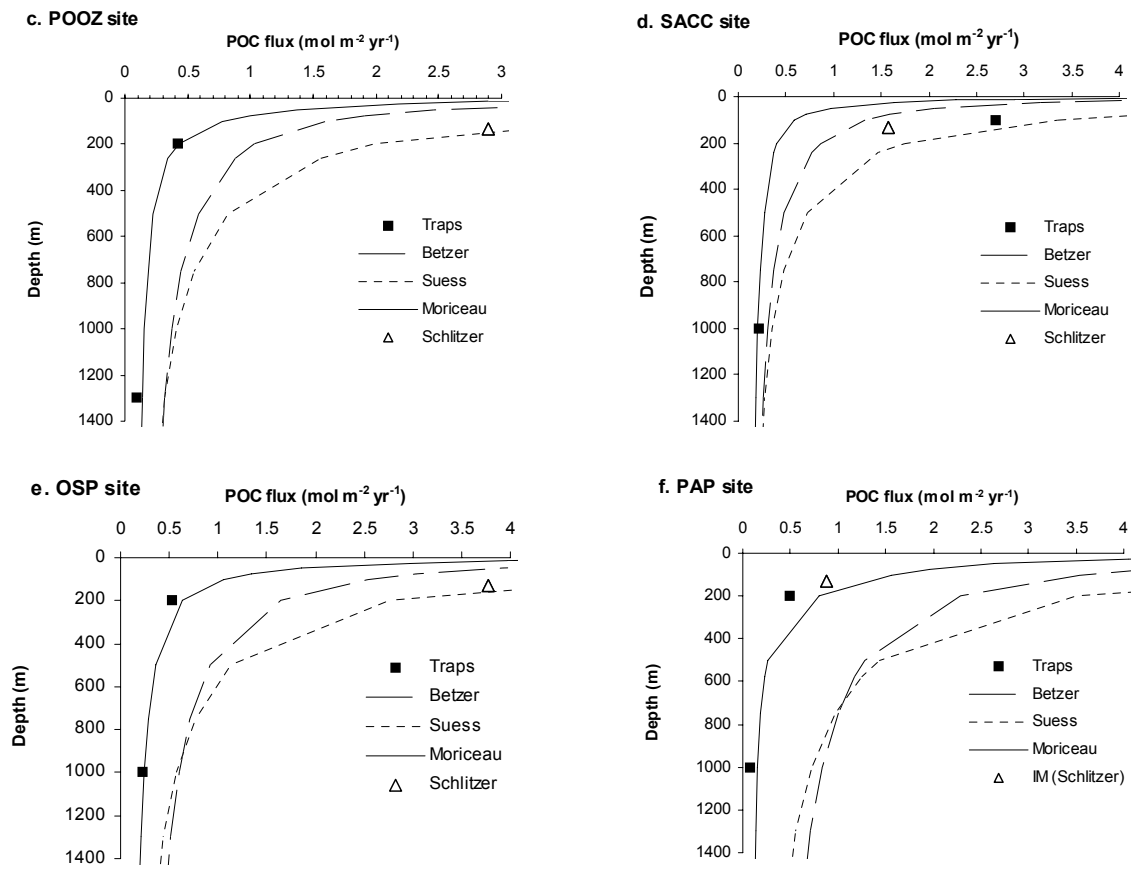


Figure S3:



Chapitre IV : Synthèse

IV.1. Dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats

IV.1.1 Approche expérimentale

Les premiers mois de ma thèse se sont déroulés à l'AWI de Bremerhaven, sous la direction d'Uta Passow, spécialiste des agrégats et de leur matrice, les TEP. Uta Passow a pour la première fois mesuré directement l'impact de la floculation des diatomées sur la dissolution de la BSiO₂ de leurs frustules en 2000. Pendant 7 mois, nous avons donc réalisé des mesures directes de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ dans des agrégats monospécifiques formés en laboratoire à partir de trois espèces de diatomées différentes. Ces vitesses ont ensuite pu être comparées à celles des cellules de diatomées libres correspondantes dans le but d'identifier l'impact de l'agrégation sur la dissolution de la BSiO₂ lors du séjour des diatomées dans la colonne d'eau.

Nos résultats démontrent sans ambiguïté que **les vitesses de dissolution de la BSiO₂ intégrée à des agrégats sont deux à trois fois plus faibles que les vitesses de dissolution mesurées sur les mêmes cellules à l'état libre.** Cette tendance a été démontrée pour des agrégats et des cellules libres **de trois espèces de diatomées différentes (figure IV.1).**

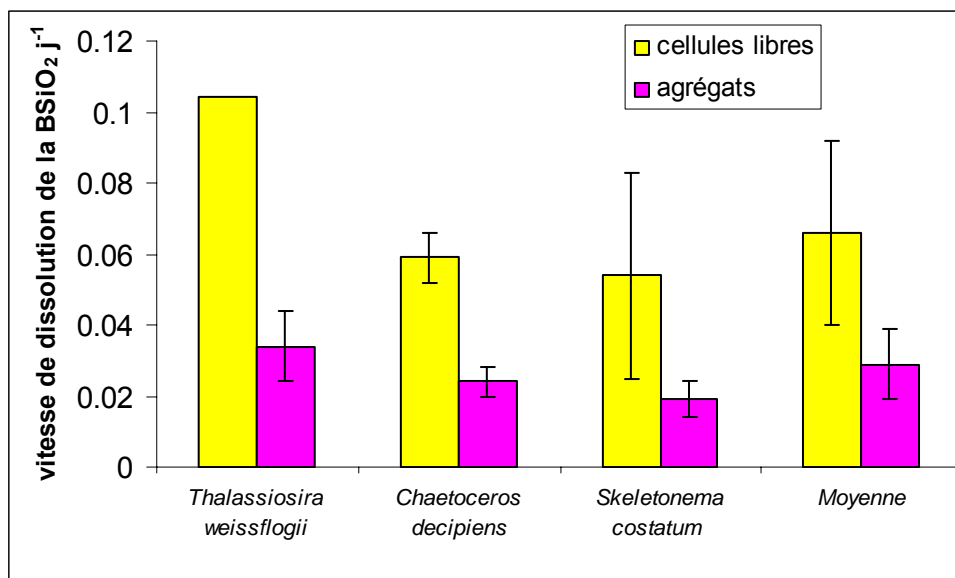


Figure IV.1 : L'histogramme présente les vitesses moyennes de dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats (rose) et dans les cellules libres (jaune) de trois différentes espèces de diatomées et leurs moyennes globales.

De nombreux travaux démontrent la grande complexité de la structure des agrégats [Aldredge and Gotschalk, 1989]. Les raisons permettant d'expliquer que la vitesse de dissolution de la BSiO₂ est plus faible dans les agrégats que dans les cellules libres sont donc difficiles à identifier. Cependant, au cours des expériences de dissolution nous avons pu mesurer des paramètres connus pour intervenir lors de la dissolution de la BSiO₂. Les résultats nous donnent des indications permettant de suggérer trois mécanismes explicatifs.

Nous avons en effet pu démontrer au Chapitre I que :

- Les agrégats maintiennent une viabilité élevée des diatomées agrégées
- La concentration interne en DSi des agrégats est 4 à 10 fois plus élevée que dans le milieu environnant
- La quantité de bactéries est 5 fois plus élevée dans les diatomées libres que dans les agrégats.

Ces trois faits sont susceptibles d'expliquer une vitesse de dissolution de la BSiO₂ plus faible lorsque celle-ci est intégrée aux agrégats plutôt que liée aux cellules libres.

IV.1.2. Modélisation de la dissolution de la BSiO₂ d'un agrégat

Le modèle mécanistique reproduisant l'accumulation de la DSi dans le milieu environnant l'agrégat est construit avec l'aide de Philippe Van Cappellen et Goulven Laruelle. L'augmentation des concentrations en DSi à l'extérieur de l'agrégat est la conséquence de deux processus successifs : la dissolution de la BSiO₂ dans l'agrégat et la diffusion de la DSi produite hors de l'agrégat. Ce modèle nous aide à comprendre les mécanismes expliquant les faibles vitesses de dissolution mesurées sur les agrégats de diatomées lors des expériences décrites au chapitre I.1 et I.2 et les fortes concentrations en DSi mesurées à l'intérieur des agrégats. Nous avons pu ainsi déterminer si l'impact de l'agrégation sur la dissolution apparente de la BSiO₂ est provoqué par de la rétention à l'intérieur de l'agrégat ou par une réelle diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂. Deux des hypothèses précédentes proposées pour expliquer le ralentissement de la dissolution de la BSiO₂ contenue dans les agrégats ont été testées. Pour cela, l'expérience de dissolution réalisée en laboratoire est reproduite à l'aide du modèle en utilisant les paramètres mesurés. La viabilité et l'écart à l'équilibre peuvent être facilement intégrés à l'équation de la vitesse de dissolution de la BSiO₂. Nous pouvons ainsi appréhender certains processus biogéochimiques internes des agrégats qui sont encore si peu connus [Thornton, 2002]. Par contre le rôle des bactéries n'a pas été testé car nos expériences ne nous ont pas permis de réaliser des mesures d'activité bactérienne et de dénombrer les bactéries attachées.

Dans un premier temps le modèle a donc permis de déterminer que lorsque des diatomées flocculent, deux processus interviennent pour ralentir la vitesse de dissolution apparente de la

BSiO₂. L'agrégation des diatomées implique d'une part un ralentissement de la vitesse de dissolution de la BSiO₂, et d'autre part une forte rétention de la DSi à l'intérieur de l'agrégat.

Le modèle mécanistique explique la diminution de la vitesse de dissolution apparente de la BSiO₂ des agrégats

→ Par une **forte rétention de la DSi à l'intérieur des agrégats**, le coefficient de diffusion est **150 fois plus faible** dans l'agrégat que dans l'eau de mer

→ Par une **diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂** par un **facteur 2** comparativement aux cellules libres

Puisque d'après les expériences du chapitre I.1, la diminution de la concentration en TEP des agrégats est liée à un ralentissement de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ de ces mêmes agrégats, la rétention de la DSi dans les agrégats semble être due aux interactions entre la matrice de l'agrégat formée par les TEP et la DSi.

Dans un deuxième temps, le modèle confirme deux des hypothèses proposées au chapitre I.1. Le ralentissement de la dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats est due à une modification des conditions environnant les frustules de diatomées et non à un changement des propriétés de dissolution de la BSiO₂ elle-même.

La diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ des agrégats est due (Figure IV.2):

→ Aux concentrations de DSi élevées dans l'agrégat, provoquant une diminution de l'écart à l'équilibre qui explique 16 à 33 % de la diminution apparente de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ dans les agrégats.

→ Au maintien d'une forte viabilité des cellules à l'intérieur de l'agrégat provoquant un ralentissement de 33 à 66% de la dissolution de la BSiO₂.

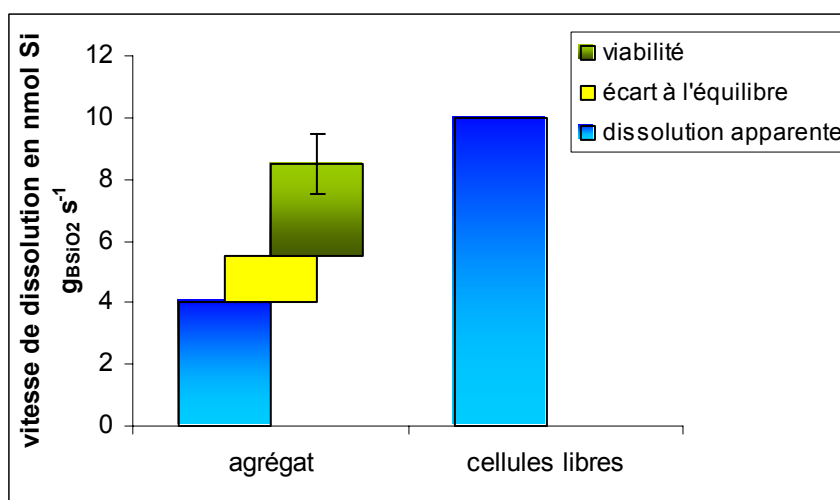


Figure IV.2 : Le modèle mécanistique d'agrégat a permis d'évaluer l'impact de la viabilité et de l'écart à l'équilibre mesurés dans les agrégats sur la vitesse de dissolution. La démarche a consisté à reconstruire la constante de dissolution de la BSiO₂ dans les cellules libres à partir de la vitesse apparente de dissolution mesurée dans les agrégats (Moriceau *et al.* en révision). Le diagramme représente la contribution de chacun de ces paramètres.

IV.1.3. Applicabilité au milieu naturel

Il existe dans la nature des agrégats dont la constitution est proche de celle des agrégats utilisés pour les expériences de dissolution décrites au chapitre I. En effet, à la suite d'un bloom de diatomées il est fréquent d'observer la formation d'agrégats uniquement constitués de diatomées. Dans la majorité des cas cependant, les agrégats sont bien plus complexes que ceux utilisés lors des expériences de dissolution décrites au chapitre I. Ils peuvent être constitués de différentes particules et notamment, plusieurs facteurs susceptibles d'amplifier la régénération comme l'activité bactérienne [Aldredge and Gotschalk, 1990, Simon *et al.*, 1990] ou le broutage y sont réunis [Kiorboe, 2000]. La concentration bactérienne mesurée dans des agrégats prélevés *in situ* est effectivement bien plus élevée que dans l'eau de mer environnante et la qualité du matériel transporté attire le zooplancton qui colonise les agrégats.

L'expérimentation en laboratoire est le meilleur outil disponible pour l'étude de processus complexe tel que la dissolution de la BSiO₂ qui dépend de facteurs chimiques,

biologique et physiques dont les rôles sont difficiles à identifier. Il a été toutefois prouvé que les expériences en laboratoire ne donnent pas toujours des résultats utilisables dans des modèles biogéochimiques, il est donc intéressant de tester les résultats et les hypothèses ainsi obtenus à l'aide d'un modèle mécanistique. C'est pourquoi dans un premier temps nous avons mesuré l'influence de l'agrégation sur la dissolution de la BSiO_2 (cf. Chapitre I.1). Puis, grâce au modèle mécanistique présenté au chapitre I.2, nous avons testé deux des hypothèses proposées pour expliquer la diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO_2 : L'impact de la forte concentration en DSi interne des agrégats et la forte viabilité maintenue dans les cellules composant l'agrégat. Les résultats de ce modèle sont donnés au chapitre I.2 et IV.1.2. La troisième hypothèse proposée au chapitre I.1 pour expliquer le ralentissement de la dissolution de la BSiO_2 lorsqu'elle est intégrée aux agrégats est l'influence des bactéries. Cette hypothèse n'a pas été testée dans le modèle, mais le rôle des bactéries sur la dissolution de la BSiO_2 ne peut être ignoré. Des expériences préliminaires ont d'ailleurs été menées afin d'étudier l'influence des bactéries sur la dissolution d'un agrégat en condition de sédimentation, c'est-à-dire sous l'influence d'une pression croissante. Ces expériences qui sont décrites dans l'annexe I seront poursuivies lors du post-doc CARBALIS. Nous chercherons à déterminer l'impact direct de la pression sur la dissolution de la BSiO_2 et à identifier le marqueur de l'activité bactérienne en rapport avec la dégradation des TEP. Il est possible que dans le cas des diatomées agrégées la première barrière face à la dissolution de la BSiO_2 du frustule soit les TEP.

Enfin, il est probable que le comportement des bactéries ne soit pas le même pour chaque type de particules, il serait donc intéressant d'effectuer le même genre d'expérience sur des pelotes fécales de gros brouteurs.

IV.2 Reconstruction des flux de BSiO₂ dans la colonne d'eau

Synthèse des résultats

Le modèle construit dans cette thèse dans le but de reconstruire les flux de sédimentation de la BSiO₂ (chapitre II) a permis d'appliquer les résultats expérimentaux obtenus à partir des études de dissolution dans les agrégats au milieu naturel. Ce modèle de colonne d'eau est inspiré des modèles biogéochimiques représentant les flux de matière de la colonne d'eau à partir des vitesses de sédimentation et des vitesses de reminéralisation [Pondaven *et al.*, 1998, Heinze *et al.*, 2003]. Cependant dans notre approche, les flux totaux sont reconstruits en se basant sur la composition du flux de sédimentation décrite par Turner (2002). Le modèle utilise deux types de particules, les cellules libres et les grosses particules, i.e. agrégats et pelotes fécales. En utilisant les vitesses de dissolution mesurées en laboratoire (*cf.* paragraphe I.1) le modèle reconstruit correctement les flux mesurés *in situ* sur neuf sites répartis sur des zones biogéochimiques différentes de l'océan. Les vitesses de sédimentation nécessaires à cette reconstruction sont cohérentes avec les vitesses de sédimentation mesurées et/ou calculées sur les différents types de particules composant le flux [Smayda, 1971, Shanks and Trent, 1980, Alldredge and Silver, 1988, Wassmann *et al.*, 1999, Thornton, 2002, Turner, 2002].

Le modèle démontre

→ La validité des mesures de vitesse de dissolution de la BSiO₂ des agrégats.

Le modèle souligne

→ L'importance d'utiliser deux types de particules lorsqu'on cherche à reconstruire la colonne d'eau.

Puisque la validité des mesures en laboratoire a été démontrée, nous avons utilisé le modèle pour obtenir des informations sur la composition du flux de sédimentation aux différents sites étudiés et sur la dynamique des particules. En accord avec la description du flux de

sédimentation de Turner (2002), les grosses particules dont les caractéristiques sont proches de celles des agrégats et des pelotes fécales, i.e. une sédimentation rapide et une reminéralisation lente, constituent la majorité du flux de sédimentation. Les petites particules qui ont les caractéristiques des cellules libres, i.e. une sédimentation lente et un recyclage rapide, constituent la majorité du stock de BSiO_2 qui se recycle en surface.

Il est important de comprendre les mécanismes déclencheurs de l'export de matière organique. Brzezinski et collaborateurs (2003) ont comparé les vitesses de production et les vitesses de dissolution de la BSiO_2 mesurées en surface dans un même site. Ces auteurs ont déduit des faibles rapports D:P observés dans des conditions de floraisons de diatomées, qu'une vitesse de dissolution faible autorise une grande quantité de matière à sédimenter. Si l'association dissolution faible et fort export est confirmée dans notre modèle, la cause première en est différente. Nous démontrons effectivement que l'intensité du recyclage de la BSiO_2 sur un site dépend de la capacité des cellules à être intégrées à des particules capables de sédimenter. En d'autres termes, si pour Brzezinski et ses collaborateurs c'est parce que les cellules ne se dissolvent pas qu'elles peuvent s'exporter, nous démontrons que c'est parce que les cellules ne sont pas exportées qu'elles ont le temps de se dissoudre.

Les résultats du modèle suggèrent de concentrer les efforts non seulement sur **les processus de dissolution**, mais surtout sur **les mécanismes de formation des grosses particules** qui extraient la matière de la couche de surface.

L'objectif de ce modèle était de tester la validité des mesures en laboratoire, nous l'avons donc construit le plus simplement possible. La représentation des flux de silice ne prend pas en compte de nombreux processus malgré leur importance lors de la dissolution de la BSiO_2 . L'effet de la pression, le rôle des bactéries et la modification des propriétés de dissolution de la BSiO_2

au court du temps par exemple, ne sont considérés ni dans notre modèle ni d'ailleurs dans les reconstructions des flux de BSiO_2 réalisées par de nombreux autres modèles biogéochimiques (*cf.* chapitre II et III).

Dans la perspective d'améliorer la représentation des profils de flux de BSiO_2 de la colonne d'eau, nous avons conscience de devoir intégrer l'impact de la pression et des bactéries comme le montrent les résultats d'expériences réalisées avec C. Tamburini au LMGEM, laboratoire de marseille (Annexe I). La totalité des résultats n'est malheureusement pas disponibles et ces expériences sont encore trop préliminaires pour pouvoir tenir compte de l'impact de la pression et des bactéries dans le modèle.

Le modèle développé démontre que lors de la représentation des flux de sédimentation de la matière organique dans la colonne d'eau, l'impact de l'agrégation sur la vitesse de sédimentation est un facteur plus influent que l'impact sur la vitesse de dissolution. Toutefois dans les couches profondes et particulièrement à l'interface eau-sédiment, le flux de BSiO_2 ne peut être fidèlement reproduit si les propriétés de dissolution de la BSiO_2 ne sont pas considérées. Nous avons donc commencé à étudier les modifications des propriétés de dissolution de la BSiO_2 provoquée par la dissolution partielle de la BSiO_2 initiale au cours de son séjour dans la colonne d'eau (Annexe II ; Gallinari, 2002). Lorsque ces résultats sont intégrés au modèle de colonne d'eau, les sorties de modèles confirment que la représentation des flux de BSiO_2 dans la colonne d'eau dépend surtout de la dynamique des particules (Annexe II). Mais l'impact de la dissolution de la silice biogénique sur la dégradation-protection du carbone reste peu connu, des expériences complémentaires seront effectuées dans le cadre du post doc CARBALIS.

IV.3. Modélisation des flux de carbone de la colonne d'eau

IV.3.1. Synthèse des résultats

Dans le chapitre III, nous avons combiné notre reconstitution des flux de BSiO₂ (chapitre II), réalisée à partir des études expérimentales sur la dissolution de la BSiO₂ (chapitre I), avec l'étude globale des interactions Si-C présentée par Ragueneau *et al.* (2002) pour reconstruire les flux de C_{org} dans l'océan (Introduction générale, Figure 5).

Lorsque cette approche est appliquée dans neuf provinces biogéochimiques fort différentes, cette approche a permis de :

- Démontrer qu'on pouvait utiliser les flux de BSiO₂ comme traceurs des flux de C_{org}

- Estimer les flux de C_{org} à n'importe quelle profondeur, en particulier dans la zone mesopélagique où les pièges à particules fonctionnent mal

La diminution de l'efficacité de l'export avec l'accroissement de la production primaire ne va pas dans le sens des algorithmes proposés par Suess (1980), Betzer *et al.*, (1984) ou encore Martin *et al.* (1987). Elle est par contre en accord avec l'approche de modélisation inverse proposée par Schlitzer *et al.* (2002).

Le modèle montre que l'efficacité de l'export dépend de la saisonnalité plus que de la productivité, comme l'avaient suggéré Berger et Wefer [1990]

Cette observation confirme que les diatomées doivent jouer un rôle essentiel dans l'export de carbone même si, leur rôle dans le transfert à travers la couche de mélange doit être encore approfondi. Certes, une grande partie du carbone qu'elles transportent est reminéralisée avant les premiers 1000 m [François *et al.*, 2002, Ragueneau *et al.*, 2002], mais est-ce que cette reminéralisation a lieu au-dessus ou au-dessous de la couche hivernale de mélange ? Cette

question est très importante dans la perspective de mieux comprendre les facteurs qui conduisent à la séquestration de carbone dans l'océan, à des échelles de temps qui sont celles du changement climatique.

Le modèle permet de produire des algorithmes permettant de **quantifier** à la fois **l'efficacité de l'export** hors de la couche de surface (0 – 100 m) et **l'efficacité de transfert à travers la couche de mélange, en n'importe quel lieu de l'océan**, à partir de compilations de données de production primaire et de profondeur de la couche de mélange.

L'efficacité de transfert est très variable aux moyennes et hautes latitudes et nous avons montré que cette efficacité ne pouvait ni dépendre uniquement des diatomées, ni dépendre uniquement des coccolithophoridés.

Pour comprendre le rôle des différents organismes dans la pompe biologique de carbone, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances des mécanismes affectant le devenir du carbone et des éléments biogéniques qui lui sont associés au cours de la sédimentation. Dans le chapitre III, nous avons travaillé à l'échelle annuelle. Paradoxalement, cette étude a mis en évidence l'importance de la saisonnalité et suggéré d'exploiter la richesse des informations contenues dans la base de données des flux, non plus à l'échelle annuelle, mais à partir des données mensuelles, « cup by cup ». Nous avons vu dans le chapitre II, toute l'importance des processus qui se déroulent à la fin des blooms et qui peuvent conduire à l'extraction des particules hors de la couche de surface où le recyclage est intense. L'influence de l'agrégation et celle du broutage, sont pour l'instant similaires dans notre reconstruction des flux de BSiO_2 et donc des flux de carbone. En effet le peu d'expériences réalisées sur la dissolution de la BSiO_2 dans ces particules ne permettent pas de les différencier du point de vue de la dissolution et de la sédimentation de la BSiO_2 . Pourtant ces mécanismes sont susceptibles d'agir de façon antagoniste sur certains processus telle que la reminéralisation de la matière organique. A

l'échelle saisonnière, les différences de comportement de ces deux types de particules peuvent devenir conséquentes, il est donc nécessaire d'envisager une séparation des pelotes fécales et des agrégats lors de la sédimentation dans la colonne d'eau.

La dynamique des particules doit donc être mieux représentée dans les modèles biogéochimiques. Des efforts sont réalisés dans ce sens, par exemple à travers l'incorporation d'un modèle d'agrégation type Kriest et Evans (1999) dans les modèles globaux comme ceux (HAMOCC, PISCES) utilisés dans le projet ORFOIS. Le travail que nous avons réalisé sur le recyclage de la BSiO_2 dans les particules qui sédimentent (pelotes fécales, agrégats, cf chapitre I et II) va permettre d'aider à la paramétrisation de ce type de modèle. Cependant, il n'est pas suffisant pour une raison simple : nous savons qu'il existe de très fortes interactions entre le carbone et les ballasts (BSiO_2 , CaCO_3 , particules minérales) qui lui sont associés, mais ces interactions ne sont pour le moment absolument pas représentées dans les modèles.

IV.3.2 Séparation des pelotes fécales et des agrégats dans le modèle de colonne d'eau

Jusqu'à présent, agrégats et pelotes fécales de zooplancton ne sont pas différenciés dans notre modèle de colonne d'eau car le comportement de la BSiO_2 intégrée aux agrégats et aux pelotes fécales est plus ou moins similaire face à la dissolution de la BSiO_2 et face à la sédimentation des particules. Par contre, la reminéralisation du carbone et de l'azote peut être très différente selon le type de particule considéré. En effet, alors que les agrégats sont des puits d'azote [Thornton, 2002], le broutage par le zooplancton accélère fortement la régénération de l'azote et la dégradation de la matière organique. Pour mieux comprendre le découplage entre les cycles, il faut être capable de différencier ces deux types de particules.

Les mesures *in situ* des flux de carbone et de silice montrent d'ailleurs un fort découplage dans les premiers 1000 m de la sédimentation et au niveau de l'interface eau-sédiment. Les

rappports Si/C sont plus ou moins stables entre 1000 m et l'interface eau/sédiment [*François et al.*, 2002, *Ragueneau et al.*, 2002]. Le découplage dans les couches de surface et à l'interface eau-sédiment peut s'expliquer par l'activité bactérienne, le broutage zooplanctonique et la coprophagie qui accélèrent la reminéralisation du carbone et de l'azote. Au contraire, dans le cas des gros brouteurs la silice biogénique est protégée de la dissolution et en surface, sa sédimentation est accélérée [*Kiorboe*, 2000, *Schultes et al.*, in revision]. Les pelotes fécales de gros brouteurs forment le deuxième groupe majoritaire du flux de sédimentation et sont régulièrement intégrées aux agrégats, expliquant une partie du découplage pendant la sédimentation. Puisque la biologie permet d'expliquer l'intense découplage des couches de surface et de l'interface eau-sédiment, l'absence de forte activité biologique en dessous de 1000 m expliquerait quant à elle que les rapports Si/C se maintiennent jusqu'aux sédiments.

Que devient le rôle des agrégats dans le flux de sédimentation ?

Quatre explications peuvent être avancées pour concilier l'abondance des agrégats dans le flux de sédimentation et le découplage mesuré entre les cycles (cf. chapitre III).

(1) La composition des agrégats est fortement variable dans la couche de surface et dépend de la composition des particules présentes. La proportion de particules lithogéniques et des particules organiques partiellement ou fortement dégradées augmentent avec la profondeur [*Newell et al.*, 2005]. Lors de sa sédimentation l'agrégat va donc augmenter son rapport Si/C en intégrant des particules lithogéniques ou organiques partiellement dégradées. Cette première hypothèse réduit considérablement le rôle des agrégats sur l'évolution avec la profondeur des rapports Si/C.

(2) L'évolution des rapports Si/C dans la colonne d'eau est fondée sur des mesures de flux annuels et ne tient pas compte de la saisonnalité (cf. Chapitre III). Il est donc possible d'envisager que l'intensité du découplage varie au cours de l'année. La formation d'agrégats est souvent décrite comme un phénomène saisonnier qui se produit à la fin d'un bloom [*Deuser and*

Ross, 1980, Deuser et al., 1981]. Après un bloom et lors d'une sédimentation massive par l'intermédiaire des agrégats, le découplage des cycles lors de la sédimentation peut être moins marqué. Le reste de l'année par contre, la sédimentation est moins intense et le flux de sédimentation est composé de pelotes fécales de gros brouteurs et de cellules libres partiellement dégradées. Ces particules possèdent des rapports Si/C qui augmentent fortement au dessus de 1000 m où la biologie est la plus active. Cet argument renforce l'une des propositions du chapitre III, d'étudier les flux en tenant compte de la saisonnalité.

(3) Etant donnée le peu d'informations disponible sur les agrégats on peut envisager une troisième explication. En effet jusqu'à ce point on considère que les agrégats ne découplent pas le cycle du silicium de ceux du carbone et de l'azote. Cette idée découle de l'expérience sur la viabilité présentée au chapitre I.1, et des fortes concentrations en nitrate, nitrite, phosphate et carbone organique dissous mesurées dans les agrégats [Shanks and Trent, 1979, Brzezinski et al., 1997, Thornton, 2002]. Des mesures de C/N dans des agrégats récoltés sur les sédiments en milieu côtier montrent pourtant que le matériel est fortement dégradé [Newell et al., 2005]. De plus, les fortes concentrations et activités bactériennes mesurées à l'intérieur des agrégats [Alldredge and Gotschalk, 1990, Simon et al., 1990, Passow and Alldredge, 1994, Grossart and Ploug, 2001] ainsi que la colonisation des agrégats par du zooplancton [Kiorboe, 2000] tendraient à envisager les mécanismes inverses. Il se peut que finalement les agrégats qui sont le siège d'une forte activité biologique accentuent le découplage entre les cycles.

(4) La dernière hypothèse remet en cause la validité des mesures de flux. Les problèmes d'échantillonnage par les pièges à particules ont déjà été discutés dans un chapitre précédent, mais sans revenir sur ce point particulier qui est pourtant bien réel, il est possible d'envisager que les mesures de flux de carbone soient sous-estimées. Les agrégats sont des particules extrêmement poreuses puisqu'ils sont constitués de 95 à 99.5 % d'eau de mer [Alldredge and Silver, 1988, Alldredge and Jackson, 1995]. Après l'eau de mer, le constituant majoritaire est la matrice de l'agrégat [0.4 à 5 %, Passow, 2002] qui est elle-même formée par les TEP

(Transparent Exopolymer Particules). En définitive, les agrégats ne transportent qu'environ 0.1 % à 2 % de leur volume sous forme solide (Passow, 2002). L'étude d'Uta Passow (2002) évalue la participation des TEP au flux de sédimentation à 30%. Ces particules ont des paramètres physiques comme la taille et l'élasticité qui ne permettent de les classer ni complètement dans le dissous ni complètement dans le particulaire. Une partie du carbone des TEP a donc de fortes chances d'échapper aux mesures classiques de carbone organique particulaire et dissous réalisées.

Il est donc nécessaire de séparer les agrégats des pelotes fécales de zooplancton dès que l'on envisage l'étude des autres cycles et de leurs interactions. Il semble que les agrégats ne découplent pas activement les cycles. Au contraire, lorsque les diatomées sont broutées par le zooplancton, la régénération de l'azote est fortement accélérée. Les différences entre l'impact de la formation d'agrégats et l'impact du broutage du zooplancton sur la régénération de l'azote, permettent d'envisager une solution. Nous pouvons envisager de réaliser des expériences sur les agrégats et sur les pelotes fécales de zooplancton afin de quantifier la régénération de l'azote contenu dans ces particules. Les vitesses de régénération différentes pour les agrégats et les pelotes fécales de zooplancton permettraient de différencier ces deux classes de particules dans le modèle. Le modèle pourrait être contraint par comparaison des flux d'azote calculés avec les flux d'azote *in situ*.

IV.3.3 Construction d'un modèle mécanistique

Dans le cadre de la collaboration avec C. Lee et R. Armstrong de l'université de Stony Brook et M. Goutx et C. Guigue du LMGEM de Marseille, des expériences préliminaires ont été menées pour étudier conjointement la dégradation du carbone et la dissolution des frustules de diatomées collectées *in situ* et séparées par vitesse de sédimentation. Les résultats ne sont pas présentés ici mais ils confirment sur le terrain, les résultats de Bidle et Azam (1999) obtenus en

laboratoire sur le rôle de protection joué par la membrane externe organique contre la dissolution de la BSiO₂ (Goutx, Moriceau et collaborateurs, en préparation).

Etant particulièrement encourageants, ces résultats m'ont amenée à réaliser une expérience en conditions contrôlées, sur une espèce de diatomée et sur une durée plus longue, permettant d'aborder les relations entre la dissolution du frustule et la dégradation du carbone interne des diatomées. Cette expérience a été réalisée lors d'un séjour à Marseille, en collaboration avec M. Goutx, C. Guigue et M. Duflos, séjour au cours duquel les expériences décrites en annexe I sur le rôle des bactéries à pression croissante ont également été réalisées (novembre/décembre 2004). Cette expérience est détaillée en annexe III car les résultats sont encore préliminaires, ce type d'expérience fera l'objet de mon post-doctorat à Stony Brook.

L'objectif du projet CARBALIS est de mieux comprendre les interactions entre le carbone et la BSiO₂ pendant la reminéralisation. Cet objectif sera atteint en réalisant des expériences *in-vitro* avec des diatomées pour étudier simultanément la dégradation du carbone et la dissolution de la silice biogénique, (2) la modélisation sera utilisée pour comprendre plus complètement les relations mécanistiques réunissant le carbone organique et ses ballasts lors de la dégradation et la chute dans la colonne d'eau, et (3) les résultats obtenus seront intégrés à des modèles 1-D et globaux, afin de les comparer à des données régionales ce qui permettra de tester la validité de cette paramétrisation.

L'idée de ce projet est de profiter de l'expérience de C. Lee en matière d'études expérimentales sur la dégradation du carbone, et de celle de R. Armstrong pour commencer de développer un modèle mécanistique qui décrirait les interactions entre le carbone et les ballasts, au cours de la sédimentation de différents types de particules (cellules libres, pelotes fécales, agrégats).

Les deux premiers objectifs spécifiques seront donc mis en oeuvre à l'université de Stony Brook, sous la supervision de R. Armstrong (formation à la modélisation) et C. Lee (Formation

aux différents aspects de la dégradation de la matière organique). Le troisième objectif sera réalisé au LEMAR (France), sous la supervision d'Olivier Ragueneau. Ce projet inclut des collaborations avec le NIOO, le LSCE, l'AWI et les universités de Marseille et Bergen.

Bibliographie

- Allredge AL et Gotschalk C (1988) In situ settling behaviour of marine snow. *Limnol Oceanogr* 33:339-351
- Allredge AL et Silver MW (1988) Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Prog Oceanogr* 20:41-82
- Allredge AL et Gotschalk C (1989) Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Res Part II* 36:159-171
- Allredge AL et Gotschalk C (1990) The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Cont Shelf Res* 10:41-58
- Allredge AL, Granata TC, Gotschalk CC et Dickey TD (1990) The physical strength of marine snow and its implications for particle disaggregation in the ocean. *Limnol Oceanogr* 35:1415-1428
- Allredge AL, Passow U et Logan BE (1993) The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. *Deep-Sea Res Part I* 40:1131-1140
- Allredge AL et Crocker KM (1995) Why do sinking mucilage aggregates accumulate in the water column? In: *the Science of the Total Environment*, Vol 165, p 15-22
- Allredge AL, Gotschalk C, Passow U et Riebesell U (1995) Mass aggregation of diatom blooms: Insights from a mesocosm study. *Deep-Sea Res Part II* 42:9-27
- Allredge AL et Jackson GA (1995) Aggregation in Marine Systems. *Deep-Sea Res Part II* 42:1-7
- Allredge AL (2001) Particle Aggregation Dynamics. In: *Encyclopedia of Ocean sciences*. Academic press, p 2090-2097
- Antia AN, et al. (2001) Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic ocean: regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration. *Global Biogeochem Cycles* 15:845-862
- Archer DE, Lyle M, Rodgers K et Froelich PN (1993) What controls opal preservation in tropical deep-sea sediments? *Paleoceanography* 8:7-21
- Azam F et Smith DC (1991) Bacterial influence on the variability in the oceans biochemical state: A mechanistic view. In: Demers S (ed) *Particle analysis in Oceanography*. Springer verlag NATO ASI, Berlin, p 213-233
- Barbeau K, Kujawinski EB et Moffet JW (2001) Remineralization and recycling of iron, thorium and organic carbon by heterotrophic marine protists in culture. *Aquat Microb Ecol* 24:69-81
- Barker P, Fontes J-C, Gasse F et Druart J-C (1994) Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Limnol Oceanogr* 39:99-110
- Berger WH et Wefer G (1990) Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 89:245-254
- Betzer PR, Showers WJ, Laws EA, Winn CD, DiTullio GR et Kroopnick PM (1984) Primary productivity and particulate fluxes on a transect of the equator at 153°W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research* 31:1-11

- Bianchi A et Garcin J (1993) In stratified waters the metabolic rate of deep-sea bacteria decreases with decompression. *Deep-Sea Res Part I* 40:1703-1710
- Bidle KD et Azam F (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* 397:508-512
- Bidle KD et Azam F (2001) Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnol Oceanogr* 46:1606-1623
- Bidle KD, Manganelli M et Azam F (2002) Regulation of Oceanic Silicon and Carbon Preservation by Temperature Control on bacteria. *Science* 298:1980-1984
- Bienfang PK (1981) Sinking rate of heterogeneous, temperate phytoplankton populations. *J Plankton Res* 3:235-253
- Blain S, Tréguer P et Rodier M (1999) Stocks and fluxes of biogenic silica in the western oligotrophic equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research* 104:3357-3367
- Brantley SL et Velbel MA (1993) Preface EDITORIAL. *Chem Geol* 105:VII-IX
- Brzezinski MA, Alldredge AL et O'Bryan LM (1997) Silica cycling within marine snow. *Limnol Oceanogr* 42:1706-1713
- Brzezinski MA, Jones JL, Bidle KD et Azam F (2003) The balance between silica production and silica dissolution in the sea: Insights from Monterey Bay, California, applied to the global data set. *Limnol Oceanogr* 48:1846-1854
- Corvaisier R, Tréguer P, Beucher C et Elskens M (2005) Determination of the rate of production and dissolution of biosilica in marine waters by thermal ionisation mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 534:149-155
- Crawford SA, Higgins MJ, Mulvaney P et Wetherbee R (2001) Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy. *J Phycol* 37:543-554
- Dachs J et Bayona JM (1998) On the occurrence of microscale chemical patches in fractal aggregates. --> 107:87-92
- Deming JW, Tabor PS et Colwell RR (1980) Deep ocean microbiology. In: Diemer F, Vernberg J et Mirkes D (eds) *Advanced concepts in Ocean measurements for marine biology*. University of South Carolina Press., p 285-305
- Deming JW (2001) Unusual or extreme high-pressure marine environments. In: Hurst CJ, Knudsen GR, McInerney MJ, Stetzenbach LD et Walter MV (eds) *ASM Manual of Environmental Microbiology*. ASM press
- Deuser WG et Ross AA (1980) Seasonal change in the flux of organic carbon to the deep Sargasso Sea. *Nature* 283:364-365
- Deuser WG, Ross AA et Anderson RE (1981) Seasonality in the supply of sediment to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of matter to the deep ocean. *Deep-Sea Research* 28A:495-505
- Dixit S et Van Cappellen P (2002) Surface and reactivity of biogenic silica. *Geochim Cosmochim Acta* 66:2559-2568
- Dugdale RC, Wilkerson FP et Minas HJ (1995) The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res Part I* 42:697-719
- Emerson S et Hedges JI (1988) Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3:621-634
- Fowler SW et Knauer GA (1986) Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Prog Oceanogr* 16:147-194
- François R, Honjo S, Krishfield R et Manganini S (2002) Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochem Cycles* 16:1087
- Fujii M et Chai F (2005) Effects of biogenic silica dissolution on silicon cycling and export production. *Geophys Res Lett* 32

- Gallinari M (2002) Dissolution et préservation de la silice biogénique dans les sédiments marins. PhD, Université de Bretagne occidentale
- Gallinari M, Ragueneau O, Sarthou G et Vincent D (in prep) Lower dissolution rates of biogenic silica in copepod fecal pellets. *Mar Ecol Prog Ser*
- Gehlen M, Beck L, Calas G, Flank A-M, Van Bennekom AJ et Van Beusekom JEE (2002) Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochim Cosmochim Acta* 66:1601-1609
- Goldthwait S, Yen J, Brown J et Alldredge AL (2004) Quantification of marine snow fragmentation by swimming euphausiids. *Limnol Oceanogr* 49:940-952
- Grossart H-P et Simon M (1993) Limnetic macroscopic organic aggregates (lake snow): Occurrence, characteristics, and microbial dynamics in lake Constance. *Limnol Oceanogr* 38:532-546
- Grossart H-P et Ploug H (2001) Microbial degradation of organic carbon and nitrogen on diatom aggregates. *Limnol Oceanogr* 46:267-277
- Hedges JL, Baldock JA, Gélinas Y, Lee C, Meterson M et Wakeham SG (2001) Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409:801-804
- Heinze C, Hupe A, Maier-Reimer E, Dittert N et Ragueneau O (2003) Sensitivity of the marine "biospheric" Si cycle for biogeochemical parameter variations. *Global Biogeochem Cycles* 17:1086
- Hurd DC (1973) Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. *Geochim Cosmochim Acta* 37:2257-2282
- Hurd DC et Theyer F (1975) Changes in the physical and chemical properties of BSi from the Central Equatorial Pacific. Part I. Solubility, specific surface area, and solution rate constants of cleaned samples, Vol *Advances in Chemistry* 147. American Chemical Society
- Hurd DC, Pankratz HS, Asper VL, Fugate J et Morrow H (1981) Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the Central Equatorial Pacific: Part III. Specific pore volume, mean pore size, and skeletal ultrastructure of acid-cleaned samples. *Am J Sci* 281:833-895
- Hurd DC (1983) Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In: Aston SR (ed) *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. Academic Press, London, p 187-244
- Iler RK (1973) Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in the water. *J Colloid Interface Sci* 43:399-408
- Jackson GA et Burd AB (1998) Aggregation in the marine environment. *Environ Sci Technol* 32:2805-2814
- Jackson GA et Burd AB (2002) A model for the distribution of particle flux in the mid-water column controlled by subsurface biotic interactions. *Deep-Sea Res Part II* 49:193-217
- Kamatani A et Riley JP (1979) Rate dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology* 55:29-35
- Kamatani A, Riley JP et Skirrow G (1980) The dissolution of opaline silica of diatom tests in seawater. *Journal of the Japanese Oceanographic Society* 36:201-208
- Kamatani A (1982) Dissolution Rates of silica from diatoms decomposing at various temperature. *Marine Biology* 68:91-96
- Kennedy MJ, Pevear DR et Hill RJ (2002) Mineral Surface Control of organic Carbon in Black Shale. *Science* 295:657-660
- Khalil K, Rabouille C, Gallinari M et Ragueneau O (in prep) Modeling biogenic silica early diagenesis in marine sediments: incompatibilities between measured and modeled dissolution kinetics. *Mar Chem*
- Kiorboe T et Hansen JLS (1993) Phytoplankton aggregate formation: Observations of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymer material. *J Plankton Res* 15

- Kiorboe T (2000) Colonization of marine snow aggregates by invertebrate zooplankton: Abundance, scaling, and possible role. *Limnol Oceanogr* 45:479-484
- Klaas C et Archer DE (2002) Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochem Cycles* 16:116, doi:110.1029/2001GB001765,002002.
- Koning E, Brummer G-J, Van Raaphorst W, Van Bennekom AJ, Helder W et Van Iperen J (1997) Settling, dissolution and burial of biogenic silica in the sediments of Somalia (northwestern Indian Ocean). *Deep-Sea Res Part II* 44:1341-1360
- Kriest I et Evans GT (1999) Representing phytoplankton aggregates in biogeochemical models. *Deep-Sea Res Part I* 46:1841-1859
- Logan BE et Alldredge AL (1989) Potential for increase nutrient uptake by flocculating diatoms. *Marine Biology* 101:443-450
- Lundsgaard C, Olesen M, Reigstad M et Olli K (1999) Sources of settling material: aggregation and zooplankton mediated fluxes in the Gulf of Riga. *J Mar Syst* 23:197-210
- Mann DG et Droop SJM (1996) Biodiversity, biogeography and conservation of diatoms. *Hydrobiologia* 336:19-32
- Martin JH, Knauer GA, Karl DM et Broenkow WW (1987) VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 34:267-285
- McManus J, Hammond DE, Berelson WM, Kilgore TE, Demaster DJ, Ragueneau O et Collier RW (1995) Early diagenesis of biogenic opal: Dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. *Deep-Sea Res Part II* 42:871-903
- Michalopoulos P et Aller RC (1995) Rapid clay Mineral Formation in Amazon Delta Sediments: Reverse Weathering and Oceanic Elemental Cycles. *Science* 270:614-617
- Moriceau B, Garvey M, Passow U et Ragueneau O (submitted) Evidence for Reduced Biogenic silica Dissolution rates in diatom aggregates. *Marine Ecology Progress Series*
- Nelson DM, Goering JJ, Kilham SS et Guillard RRL (1976) Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *J Phycol* 12:246-252.
- Nelson DM et Goering JJ (1977) Near-surface silica dissolution in the upwelling region off northwest Africa. *Deep-Sea Research* 24:65-73
- Nelson DM et Goering JJ (1977) A stable isotope tracer method to measure silicic acid uptake by marine phytoplankton. *Anal Biochem* 78:138-147
- Nelson DM, Ahern JA et Herlihy LJ (1991) Cycling of biogenic silica within the upper water column of the Ross Sea. *Mar Chem* 35:461-476
- Nelson DM, Tréguer P, Brzezinski MA, Leynaert A et Quéguiner B (1995) Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochem Cycles* 9:359-372
- Newell CR, Pilskaln CH, Robinson SM et MacDonald BA (2005) The contribution of marine snow to the particle food supply of the benthic suspension feeder, *Mytilus edulis*. *J Exp Mar Biol Ecol* xx:xxx-xxx
- Passow U et Alldredge AL (1994) Distribution, size and bacterial colonization of transparent exopolymer particles (TEP) in the ocean. *Mar Ecol Prog Ser* 113:185-198
- Passow U, Alldredge AL et Logan BE (1994) The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms. *Deep-Sea Res Part I* 41:335-357
- Passow U et Alldredge AL (1995) Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP). *Deep-Sea Res Part II* 42:99-109
- Passow U (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog Oceanogr* 55:287-333
- Passow U, Engel A et Ploug H (2003) The role of aggregation for the dissolution of diatom frustules. *FEMS Microbiol Ecol* 46:247-255

- Passow U (2004) Switching perspectives: Do mineral fluxes determine particulate organic carbon fluxes or vice versa? *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5:1-5
- Patrick S et Holding AJ (1985) The effect of bacteria on the solubilization of silica in diatom frustules. *J Appl Bacteriol* 59:7-16
- Peduzzi P et Herndl GJ (1991) Giant marine amorphous aggregations in the northern adriatic sea. In: Berthelin J (ed) *Diversity of environmental biogeochemistry*, Vol 6. ELSEVIER, p 185-192
- Pesant S, Legendre L, Gosselin M, Bauerfeind E et Budeus G (2002) Wind-triggered events of phytoplankton downward flux in the Northeast Water Polynya. *J Mar Syst* 31:261-278
- Ploug H (2002) Diffusion and advection within and around sinking, porous diatom aggregates. *Limnol Oceanogr* 47:1129-1136
- Pondaven P, Fravallo C, Ruiz-Pino D, Tréguer P, Quéguiner B et Jeandel C (1998) Modelling the silica pump in the Permanently Open Ocean Zone of the Southern Ocean. *J Mar Syst* 17:587-619
- Rabouille C, Gaillard J-F, Tréguer P et Vincendeau M-A (1997) Biogenic silica recycling in surficial sediments across the Polar Front of the Southern Ocean (Indian sector). *Deep-Sea Res Part II* 44:1151-1176
- Ragueneau O, Quéguiner B et Tréguer P (1996) Contrast in biological responses to tidally-induced vertical mixing for two macrotidal ecosystems of Western Europe. *Est. Coast. and Shelf. Science* 42:645-665
- Ragueneau O, et al. (2000) A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global Planet Change* 26:317-365.
- Ragueneau O, Dittert N, Pondaven P, Tréguer P et Corrin L (2002) Si/C decoupling in the world ocean: is the Southern Ocean different? *Deep-Sea Res Part II* 49:3127-3154
- Rickert D (2000) *Dissolution Kinetics of biogenic silica in Marine environments*. PhD, University of Bremen
- Rickert D, Schlüter M et Wallmann K (2002) Dissolution Kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 66:439-455
- Ridgwell AJ, Watson AJ et Archer DE (2002) Modeling the response on the oceanic Si inventory to perturbation, and consequences for atmospheric CO₂. *Global Biogeochem Cycles* 16:1071
- Ruiz J (1997) What generates daily cycles of marine snow? *Deep-Sea Res Part I* 44:1105-1126
- Sarmiento (submitted) Silicon cycle. In: *Ocean Biogeochemical Dynamics*, chapter 7
- Sarmiento JL, Hughes TMC, Stouffer RJ et Manabe S (1998) Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature* 393:245-249
- Schultes S, Jansen S et Bathmann U (in revision) Influence of mesozooplankton grazing on the dissolution rate of Antarctic diatom silica. *Mar Ecol Prog Ser*
- Shanks AL et Trent JD (1979) Marine snow: microscale nutrient patches. *Limnol Oceanogr* 24:850-854
- Shanks AL et Trent JD (1980) Marine snow: sinking rates and potential role in marine flux. *Deep-Sea Res Part I* 27:137-144
- Shemesh A, Burckle LH et Froelich PN (1989) Dissolution and preservation of Antarctic diatoms and the effect on sediment thanatocoenoses. *Quat Res* 31:288-308
- Silver MW, Coale SL, Pilskaln CH et Steinberg DR (1998) Giant aggregates: Importance as microbial centers and agents of material flux in the mesopelagic zone. *Limnol Oceanogr* 43:498-507
- Simon M, Alldredge AL et Azam F (1990) Bacterial carbon dynamics on marine snow. *Mar Ecol Prog Ser* 65:205-211
- Simon M, Grossart H-P, Schweitzer B et Ploug H (2002) Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquat Microb Ecol* 28:175-211

- Smayda TJ (1970) The sinking and suspension of phytoplankton in the sea. *Oceanogr Mar Biol Annu Rev* 8:353-414
- Smayda TJ (1971) Normal and accelerated sinking of phytoplankton in the sea. *Marine Geology* 11:105-122
- Smetacek V (1985) Role of sinking in diatom life history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology* 84:239-251
- Smith DC, Simon M, Alldredge AL et Azam F (1992) Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. *Nature* 359:139-141
- Stemmann L, Jackson GA et Janson D (2004) A vertical model of particle size distributions and fluxes in the midwater column that includes biological and physical processes- Part I: model formulation. *Deep-Sea Res Part I* 51:865-884
- Suess E (1980) Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288:258-263
- Tamburini C, Garcin J et Bianchi A (2003) Role of deep-sea bacteria in organic matter mineralization and adaptation to hydrostatic pressure conditions in the NW Mediterranean Sea. *Aquat Microb Ecol* 32:209-218
- Tamburini C, Garcin J, Grégory G, Leblanc K, Rimmelin P et Kirchman DL (In revision) Pressure effects on marine prokaryotes responsible for biogenic silica dissolution during a diatom sinking experiment. *Limnol Oceanogr*
- Thornton DCO (2002) Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications. *Eur J Phycol* 37:149-161
- Tolosa I, Leblond N, Jean-Clause M, De Mora S et Prieur L (2005) Export fluxes of organic carbon and lipid biomarkers from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea) in winter. *J Sea Res* xx:xxxx-xxxx
- Tréguer P, Nelson DM, Bennekoum AJV, Demaster DJ, Leynaert A et Quéguiner B (1995) The silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science* 268:375-379
- Turner JT (2002) Zooplankton faecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquat Microb Ecol* 27:57-102
- Van Bennekoum AJ, Jansen JHF, Gaast vd, M. vIJ et Joop P (1989) Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep-Sea Research* 36:173-190
- Van Bennekoum AJ, Buma AGJ et Nolting RF (1991) Dissolved aluminium in the Weddell-Scotia Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Mar Chem* 35:423-434
- Van Bennekoum J et Van Beusekom J (1996) Coupling of aluminium and silica dynamics via biogenic silica in water and sediments. *Biogenic Silica Workshop, Brest*
- Van Cappellen P (1996) Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea sediments. *Chem Geol* 1:125-130
- Van Cappellen P et Qiu L (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128
- Van Cappellen P et Qiu L (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128
- Van Cappellen P, Dixit S et Van Beusekom J (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem Cycles* 16:1075, doi:10.1029/2001 GB001431,002002
- van Leussen W (1988) Aggregation of particles, settling velocity of mud flocs a review. In: Springer-verlag Bh (ed) *Physical processes in estuaries*, New York, p 347-403
- Wassmann P, Heiskanen A-S et Lindhal O (eds) (1990) *Sediment trap studies in the nordic countries*, Vol, Sweden

- Wassmann P, Hansen L, Andreassen IJ, Riser CW et Urban-Rich J (1999) Distribution and sedimentation of faecal pellets on the Nordvestbanken shelf, northern Norway, in 1994. *Sarsia* 84:239-252
- Willey JD (1974) The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in seawater at 0°C. *Mar Chem* 56:227-238
- Willey JD (1980) Effects of aging on silica solubility: a laboratory study. *Geochim Cosmochim Acta* 44:573-578
- Yu E-F, François R, Bacon MP, Honjo S, Fler AP, Manganini SJ, Rutgers van der Loeff MM et Ittekkot V (2001) Trapping efficiency of bottom-tethered sediment traps estimated from the intercepted fluxes of ^{230}Th and ^{231}Pa . *Deep-Sea Res Part I* 48:865-889

ANNEXES

Annexe I

Etude de l'effet indirect de la pression sur la dissolution de BSiO₂ intégrée à des agrégats par l'intermédiaire des bactéries

I. Introduction

Parmi les nombreux paramètres susceptibles d'influencer la dissolution de la BSiO₂ lors de la sédimentation, la dégradation de la membrane organique recouvrant le frustule des diatomées par les bactéries est l'un des plus incontournables. Dès 1961, Lewin suggère que cette membrane pourrait agir comme protection contre la dissolution de la BSiO₂. Les travaux de Patrick et Holding (1985) et plus tard de Bidle et Azam (1999) démontrent expérimentalement que la vitesse de dissolution de la BSiO₂ dépend de l'activité bactérienne, par l'intermédiaire de la dégradation de la membrane organique externe. La température et la pression sont des paramètres qui agissent directement sur la dissolution de la BSiO₂ (Willey 1974, Kamatani *et al.* 1980, Kamatani 1982, Rickert 2000), mais aussi sur l'activité bactérienne (Bidle *et al.* 2002, Tamburini *et al.*, en révision). Etant donné le rôle des bactéries sur la dissolution de la BSiO₂ ces facteurs affectant l'activité bactérienne vont aussi agir de manière indirecte sur la vitesse de dissolution de la BSiO₂. L'effet indirect de la température et la pression sur la dissolution de la BSiO₂ par l'intermédiaire de leur influence sur l'activité bactérienne est démontré par les travaux de Bidle et collaborateurs (2002) et de Tamburini et collaborateurs (en révision). Les bactéries ont une forte capacité d'adaptation puisque leur cycle de reproduction est rapide, les communautés bactériennes des couches d'eaux profondes sont donc adaptées à de fortes pressions et leurs activités ont longtemps été ignorées en raison de la difficulté d'échantillonnage (Deming *et al.* 1980, Bianchi et Garcin 1993, Deming 2001, Tamburini *et al.* 2003).

Lors de la sédimentation des agrégats, l'activité bactérienne peut évoluer de deux façons différentes. D'une part les agrégats peuvent intégrer des bactéries d'une nouvelle espèce,

adaptées aux couches d'eau successivement traversées et d'autre part, l'activité des bactéries intégrées aux agrégats évolue avec l'augmentation de la pression hydrostatique. La porosité des agrégats est proche de 99.5% (Alldredge et Gotschalk 1988, Logan et Alldredge 1989, Alldredge et Crocker 1995, Passow 2002) et malgré le fait que les concentrations élevées des sels nutritifs dans l'agrégats démontre qu'ils s'accumulent dans les agrégats, l'eau de mer traverse l'agrégat lors de sa sédimentation dans la colonne d'eau (Ploug 2002). Les bactéries présentes dans ces couches d'eau successives sont adaptées à la pression hydrostatique ambiante et sont susceptibles de se rattacher aux agrégats. Mais dès sa formation en surface l'agrégat contient de nombreuses bactéries (Alldredge et Gotschalk 1990, Passow et Alldredge 1994, Simon *et al.* 2002). Ces bactéries sont adaptées à une pression de surface. Elles vont pourtant être transportées avec l'agrégat lors de sa chute dans la colonne d'eau. Elles subissent alors une augmentation de pression importante, proportionnelle à la vitesse de chute des particules. Tamburini et collaborateurs (en révision) démontrent que l'augmentation de pression affecte l'activité des bactéries de surface et donc indirectement la dissolution de la BSiO₂. Ces expériences de dissolution en condition de sédimentation ont été effectuées sur des diatomées libres. Pourtant seul un petit nombre de diatomées libres peuvent sédimenter à de grandes profondeurs alors que les agrégats forment la majeure partie du flux de sédimentation (*cf.* Chapitre II). Un séjour d'un mois et demi au LMGEM à Marseille, a permis de réaliser le même genre d'expérience sur des agrégats de diatomées en collaboration avec C. Tamburini, Ces agrégats ont été formés en présence d'un assemblage naturel de bactéries prélevées dans des eaux de surface.

II. Matériel et méthodes

Préparation du matériel

Pour cette expérience, nous avons utilisé une culture axénique de diatomées *Skeletonema costatum* à la concentration $6,5 \cdot 10^6$ cellules ml⁻¹ provenant du centre IFREMER d'Argenton. La

croissance des diatomées était en phase stationnaire. La *Skeletonema costatum* a été choisie en raison de la facilité à laquelle ses cellules sédimentent et forment des agrégats. De plus, cette espèce est représentative des floraisons océaniques. Les diatomées ont sédimenté pendant 24h et l'eau de mer surnageante a été remplacée par de l'eau de mer naturelle filtrée à $0.65\mu\text{m}$ sur filtres GF/F. L'eau de mer a été prélevée à la calanque d'Endoume afin d'obtenir un assemblage de bactéries naturel. Un batch de 10L de cette solution a été placé sur une table roulante afin de provoquer la floculation selon la méthode de Shanks et Edmondson (1989). Après trois jours sur la table roulante, nous avons pu observer la formation d'une multitude d'agrégats d'environ 1 mm de diamètre dont la vitesse de chute variait entre 120 et 220 m j^{-1} .

Bouteille hyperbare

Le principe d'une bouteille de prélèvement hyperbare (HPSU) est basé sur celui d'une seringue (Figure I). Le corps est en acier inoxydable chemisé d'un revêtement chimiquement inerte en PEEK. Les bouteilles ont été remplies à l'aide d'une seringue. Une fois le remplissage terminé, la pression hydrostatique de l'échantillon a été progressivement augmentée afin de simuler une chute des agrégats de 200 m j^{-1} . Le prélèvement de sous-échantillons s'est effectué en exerçant une contre pression, supérieure d'environ 0,2 MPa à la pression interne pour faire remonter le piston. Ainsi, l'échantillon principal n'a subi aucune décompression pendant les prélèvements et tout au long de l'incubation.

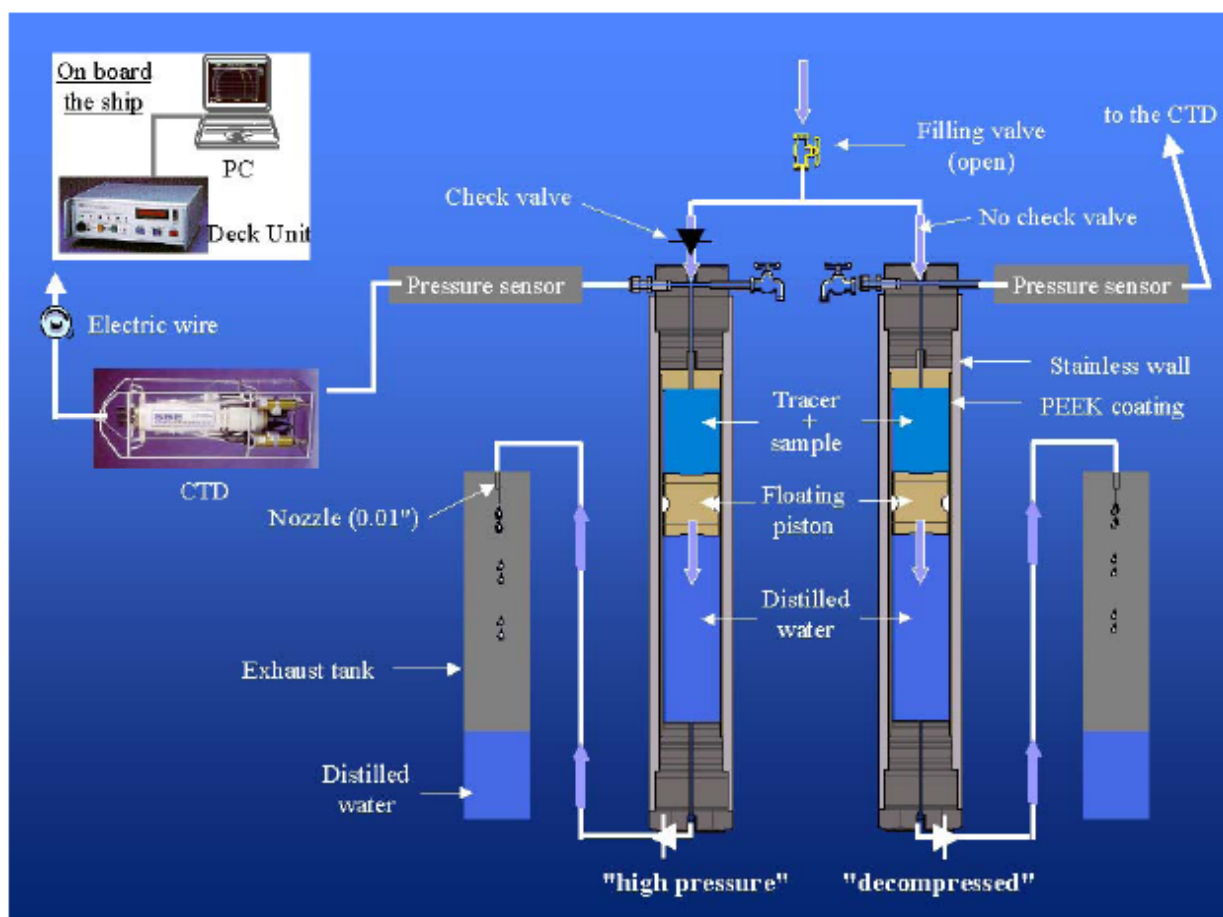


Figure I provenant de la thèse de C. Tamburini (). Diagramme représentant les bouteilles hyperbares (HP) en configuration de prélèvement d'échantillons. La vanne de remplissage est lancée par le scientifique. Lorsque cette vanne est ouverte, la pression hydrostatique pousse le piston vers le bas et l'eau de mer entre dans la chambre haute de la bouteille hyperbare. L'eau distillée est repoussée hors de la chambre, à travers un embout de tuyau qui agit comme un frein hydraulique (Bianchi et al. 1999b). Pour la récupération, la pression hydrostatique est maintenue grâce à une valve de sécurité qui évite toute décompression dans la bouteille haute pression (HP), contrairement à la bouteille à pression atmosphérique qui est dénuée de valve de sécurité.

Déroulement de l'expérience

Pendant que les agrégats sédimentaient quelques heures, deux bouteilles hyperbares ont été remplies de 400 ml d'eau de mer provenant de la calanque d'Endoume et préalablement filtrée à 0.65 μm sur filtre GF/F. Les agrégats ont ensuite été délicatement prélevés à l'aide d'une pipette

stérile en plastique de 50 ml. Un volume de 100 ml de la solution contenant les agrégats a été transféré avec précaution dans chacune des bouteilles hyperbares.

Trois T0 de 250 ml ont été constitués dans des flacons en verre en suivant la même méthode afin de pouvoir mesurer la concentration initiale en BSiO₂, en POC, la composition et la concentration bactérienne et l'activité bactérienne en début de l'expérience.

Une bouteille hyperbare (ATM) a été conservée à pression atmosphérique toute la durée de l'expérience, i.e. 11 jours, afin d'obtenir une mesure de vitesse de dissolution de la BSiO₂ à pression atmosphérique qui est utilisée comme référence. Dans l'autre bouteille (HP), la pression a été augmentée progressivement pour simuler la chute d'un agrégat (200m j⁻¹).

Les deux bouteilles ont été placées dans un bain marie à 13°C et rattachées à un système de basculement hydraulique qui a permis de garder les agrégats en suspension afin de simuler la sédimentation. Des sous-échantillons ont été prélevés au jour 2, 4, 6, 8 et 11 en utilisant un système de vanne permettant de conserver la pression constante à l'intérieur de la bouteille à haute pression. Ces prélèvements ont permis de réaliser les mesures de l'activité aminopeptidasique (EAA), des concentrations en DSi et BSiO₂, les concentrations en POC et le comptage des cellules bactériennes.

L'activité aminopeptidasique (EAA): L'activité a été mesurée en utilisant le substrat fluorescent MCA-Leucine (L-leucine-7-amino-4-methylcoumarin) à une concentration finale égale à 100 µM. 20 ml de la solution ont été transférés dans des bouteilles hyperbares à pression atmosphérique pour l'échantillon ATM, et à la pression correspondante au jour du prélèvement pour l'échantillon HP. Ces échantillons ont été incubés à température de 13°C et à la pression du jour pour l'échantillon HP. Le devenir de la MCA-Leu a été suivi au cours du temps sur une période d'incubation d'environ 4 heures. La détermination des paramètres cinétiques (la vitesse maximale V_{max} et la constante de demi-saturation K_m) a été réalisée sur les échantillons décomprimés selon la méthode des multiconcentrations. La MCA-Leu a été ajoutée à 8 concentrations finales différentes : 0,05, 0,1, 0,25, 0,50, 1, 1,5, 2, et 5 µM. L'accroissement de la

fluorescence du chromophore MCA, produit de l'hydrolyse du substrat MCA-Leu après clivage de la liaison peptidique, a été quantifiée à l'aide d'un spectrofluorimètre (Kontron SFM 25) aux longueurs d'onde d'émission et d'excitation de 365 et 455 nm. La calibration était réalisée à partir du 4-méthylcoumarinyl-7-amide (MCA) sur les mêmes échantillons que les mesures d'activité aminopeptidasique dans les gammes adaptées aux mesures réalisées. Les paramètres cinétiques de Michaëlis-Menten (V_{max} et K_m) ont été estimés en utilisant une équation de régression non-linéaire qui minimise les erreurs à l'aide du programme Kinetics (Brooks, 1992).

Silice Biogénique (BSiO₂): La concentration initiale en BSiO₂ a été réalisée sur les T0 en triplicats en utilisant 20 ml de solution, les mesures suivantes ont été effectuées sur des échantillons de 10 ml. Les échantillons ont été filtrés sur membrane millipore 0.45 µm. Le filtre a été séché à l'étuve et conservé avant analyse et le filtrat a été utilisé pour les mesures de DSi. La mesure de la BSiO₂ à T0 a permis de normaliser les calculs de vitesses, et le triplicat a permis de contrôler l'hétérogénéité de la méthode de transfert des agrégats dans la bouteille. La BSiO₂ a été mesurée à partir d'une variation de la méthode de Ragueneau et Tréguer (1994). Etant donné qu'une culture d'algues en laboratoire ne contient pas de silice lithogénique, l'étape utilisant de l'acide fluorhydrique (HF) n'a pas été nécessaire. Le volume de digestion ainsi que sa durée ont été augmentés afin d'assurer une dissolution totale de la BSiO₂ en maintenant les concentrations en DSi le plus loin possible de la solubilité. Les échantillons ont été digérés dans 20 ml de Na(OH) 0.2 M pendant 3h à 95°C. La solution a ensuite été refroidie et 5 ml d'HCl 1 M ont été ajoutés avant de centrifuger la solution et d'analyser la concentration en DSi dans le surnageant.

Acide orthosilicique (DSi): Les concentrations en DSi ont été mesurées dans les filtrats des échantillons précédents à l'aide de la méthode spectrophotométrique de Mulin et Riley (1965), adaptée par Tréguer et Le Corre (1975) et modifiée par Gordon et collaborateurs (1993) à la colorimétrie en flux segmenté. Un autoanalyseur à chaîne technicon de type Bran and Luebbe a été utilisé.

Analyse du carbone organique particulaire (POC) : Avant chaque utilisation, la verrerie a donc été lavée à l'acide chlorhydrique 1M, puis à l'eau déminéralisée avant d'être brûlée dans un four à 450°C pendant 4h. Les filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) ont également été brûlés avant l'étape de filtration. Les échantillons de 5 ml ont été filtrés sur des tulipes de filtration en verre. Le filtre a été séché à l'étuve à 50°C et conservé dans un pilulier. Les filtres ont ensuite été pliés et insérés dans des capsules d'étain avant d'être analysés. Les filtres ont été analysés par Annick Masson du LEMAR. La capsule d'étain emprisonnant le filtre a été introduite dans un analyseur élémentaire Carlo Erba NA 2100 configuré pour les analyses C et N.

Comptage bactérien : Le comptage a été effectué par C. Tamburini. Pour le comptage des cellules bactériennes, des sous-échantillons (de 5 à 20 ml) étaient récupérés juste après l'échantillonnage et fixés par addition de 2 ml de formaldéhyde tamponné par 70 g l^{-1} de borate (concentration finale égale à 2 %, filtré sur Acrodisc[®] 0,2 μm) et conservé à 4°C. L'échantillon était alors filtré, sur une membrane en polycarbonate noire (0,2 μm de porosité, 25 mm de diamètre ; Poretics[®] Products) posée sur un pré-filtre Whatman GF/C pour homogénéiser la surface de filtration, et coloré par du DAPI à $2\text{-}2,5 \text{ }\mu\text{g ml}^{-1}$ en concentration finale (Porter & Feig, 1980). La coloration se fait directement dans la tourelle de filtration pendant 10 min, puis les filtres ont été disposés entre lame et lamelle avec de l'huile à immersion (Olympus UVFL.SI). Les lames peuvent être stockées à -18°C jusqu'à visualisation au microscope à épifluorescence. Les bactéries apparaissent alors fluorescentes bleues sous lumière UV.

II. Résultats

Vitesse de dissolution de la silice biogénique

La dissolution de la BSiO_2 est plus rapide dans l'échantillon à pression atmosphérique (ATM) que dans l'échantillon subissant une augmentation de pression régulière (HP) (Figure IV.3). Les mesures de vitesse de dissolution sont réalisées à l'aide de l'équation 1 donnée dans l'étude de Kamatani et Riley (1979). La vitesse de dissolution de l'échantillon ATM servant de témoin, était 0.0031 j^{-1} , et celle de l'échantillon HP était 0.0019 j^{-1} .

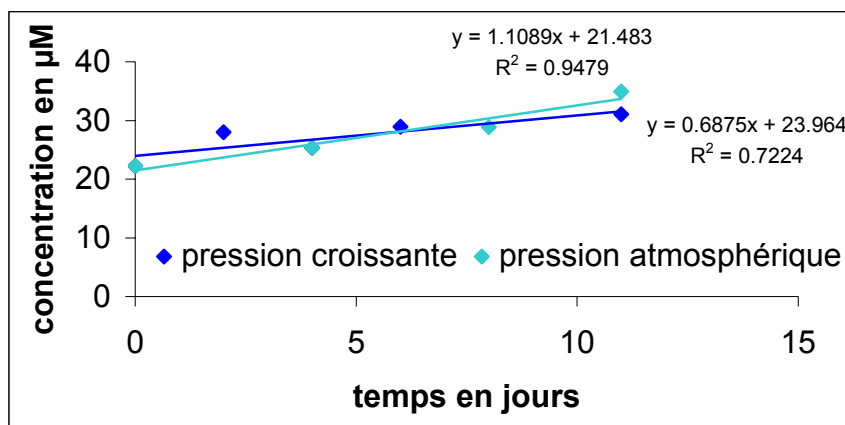


Figure IV.3 : Evolution des concentrations en DSi au cours du temps dans l'eau de mer des échantillons contenant des agrégats de *S. costatum*. En bleu foncé, l'expérience de dissolution a lieu à pression hydrostatique croissante pour simuler une chute de particule de 15 m j^{-1} . En bleu clair, la pression hydrostatique est constante et égale à la pression atmosphérique.

Activité bactérienne

Nous avons enregistré des valeurs d'activités aminopeptidasiques (EAA) bien plus faibles que celles mesurées par Tamburini et collaborateurs (en révision) lorsqu'ils ont réalisés leur expérience sur des cellules libres. L'EAA au départ de leur expérience était de 80 et 150 $\text{nmol MCA-Leu L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, alors que dans les agrégats, les bactéries ont une EAA de 44 $\text{nmol MCA-Leu L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. De même, leurs valeurs maximales atteignent 3500 $\text{nmol MCA-Leu L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, alors que dans nos échantillons les EAA ne dépassent pas 80 $\text{nmol MCA-Leu L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Les rapports entre l'activité sous pression atmosphérique et l'activité bactérienne sous pression croissante sont exprimés en fonction de la profondeur qui est simulée par la pression (Figure IV.4). Lorsque la

pression augmente, l'activité bactérienne diminue pendant les 1500 premiers mètres avant de se stabiliser autour de 60% de l'activité bactérienne sous pression atmosphérique.

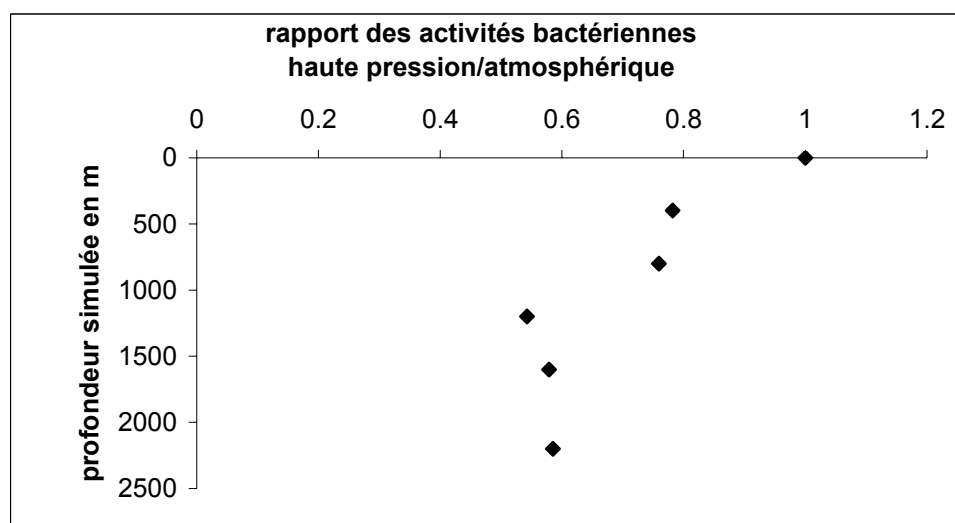


Figure IV.4: Evolution de l'activité aminopeptidasique en fonction de la profondeur par rapport à l'activité à pression atmosphérique. La profondeur a été simulée par la pression hydrostatique en considérant une vitesse de chute de 150 m j⁻¹.

C. Discussion

Les vitesses de dissolution mesurées pour la BSiO₂ sont très faibles dans les deux échantillons, ATM et HP. Sous pression atmosphérique la vitesse de dissolution est de 0.0031 j⁻¹, soit 15 fois plus faible que la mesure effectuée en batch sur la même diatomée à l'état libre (0.048 j⁻¹). Cette dernière est proche de la moyenne globale de 0.044 j⁻¹ donnée par Van Cappellen et ses collaborateurs (2002). Ces faibles vitesses de dissolution sont associées à une activité aminopeptidasique faible comparativement à celles mesurées par Tamburini et collaborateurs (2004). L'EAA de l'échantillon HP est plus faible que celle de l'échantillon ATM, particulièrement lorsque la pression atteint des valeurs correspondant aux profondeurs sous 1000 m. L'activité ectohydrolytique clé pour la dégradation de la membrane externe protégeant la BSiO₂ de la dissolution est celle de l'aminopeptidase (Bidle et Azam 2001). Puisque cette activité est réduite lorsque la pression hydrostatique augmente dans

l'environnement des bactéries, la dissolution de la BSiO₂ doit être ralentie. Nous avons pu noter que l'activité des bactéries présentes dans le milieu contenant les agrégats diminue jusqu'à atteindre 0.6 fois la valeur de leur activité sous pression atmosphérique (Figure IV.4). La dissolution de la BSiO₂ entre les deux échantillons est ralentie de 0.0031 j⁻¹ sous pression atmosphérique à 0.0019 j⁻¹ sous l'effet de la pression croissante. L'EAA et la vitesse de dissolution de la BSiO₂ sont donc toutes deux diminuées de 30% entre les deux échantillons. Cette baisse simultanée souligne là encore le rôle des bactéries dans la dissolution de la BSiO₂. La sensibilité de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ à l'activité bactérienne est telle que lorsque les bactéries sont affectées par un paramètre extérieur comme ici la pression, les paramètres cinétiques de la dissolution sont eux même influencés.

Bidle et collaborateurs (2002) déterminent l'importance de la température sur la dégradation de la membrane externe puisqu'un changement de température de 5 à 33°C augmente le pourcentage de carbone dégradé en 7.5 jours de 27 à 83 %. Dans le même temps, la vitesse de dissolution de la BSiO₂ augmente de deux ordres de grandeur (de 0.001 jour⁻¹ à 0.138 jour⁻¹). Grâce aux relations données dans l'étude de Kamatani et Riley (1979), il est possible de séparer l'impact direct de la température sur la dissolution de la BSiO₂ de l'impact indirect *via* les bactéries. Avec l'impact de la température sur l'activité bactérienne, la dissolution est accélérée d'un facteur 138, d'un point de vue uniquement chimique, l'augmentation de température de 5 à 33°C accélérerait la dissolution d'un facteur 8. Une telle différence démontre l'importance de l'étude du rôle des bactéries dans la dissolution puisque la vitesse de dissolution de la silice biogénique est susceptible de varier de deux ordres de grandeur.

Peu d'études ont été effectuées sur l'effet direct de la pression sur la dissolution de la silice biogénique. Les travaux de Willey (1974) permettent de corriger la solubilité des effets de pression (Rickert 2000, Gallinari 2002), mais on ne connaît pas de relation entre pression et vitesse de dissolution. Nous ne pouvons donc pas pour l'instant corriger l'impact indirect de la

pression sur la dissolution de la BSiO₂ par l'intermédiaire des bactéries, de l'impact direct de la pression sur la dissolution de la BSiO₂.

Ces expériences démontrent une fois encore les difficultés liées à l'étude des agrégats. Les résultats des analyses de BSiO₂ et de POC, soulignent la variabilité de l'échantillonnage et la nécessité d'améliorer le système de prélèvement. Le premier problème est provoqué par l'hétérogénéité de la solution contenant les agrégats. Cette hétérogénéité s'allie à la sédimentation rapide des agrégats pour provoquer une forte variabilité entre les échantillons, particulièrement sur la quantité de matière particulaire prélevée. Le deuxième problème concerne l'hétérogénéité des agrégats entre eux et leur constitution même (*cf.* chapitre I). Les concentrations en DSi à l'intérieur des agrégats sont très élevées en comparaison de la concentration en DSi du milieu dans lequel les agrégats évoluent. Lors du prélèvement du milieu environnant, le risque de prélever, de casser et donc de contaminer l'échantillon est grand. Ce risque, déjà important dans une expérience en récipient transparent est multiplié lorsque les prélèvements sont réalisés « à l'aveugle » ce qui est le cas de notre expérience en bouteilles hyperbares (voir annexe I). Cette expérience est donc préliminaire et les conclusions obtenues doivent être considérées avec précautions.

Comparaison agrégats versus cellules libres

Nous avons voulu reproduire la comparaison diatomées agrégées/ diatomées libres décrite au chapitre I, en tenant compte de l'effet de la pression hydrostatique. D'un côté, Tamburini et collaborateurs (en révision) ont étudiés l'impact de la pression sur la dissolution de la BSiO₂ de *Thalassiosira weissflogii* libres *via* les bactéries. D'un autre côté, les expériences de dissolution comparées pour la BSiO₂ des agrégats et des cellules libres présentées au chapitre I, ont montré peu de différences entre les vitesses de dissolution de la BSiO₂ de la *Skeletonema*

costatum et de la *Thalassiosira weissflogii* lorsqu'elles sont mesurées dans les mêmes conditions expérimentales. Puisqu'il est difficile de former des agrégats à partir de *T. weissflogii*, nos expériences ont été réalisées sur des agrégats de *S. costatum* et nous avons comparé les résultats préliminaires obtenus lors de cette expérience, aux résultats de Tamburini et collaborateurs (en révision).

Dans l'expérience de Tamburini et collaborateurs (en révision) la composition des communautés bactériennes ne semblait pas avoir été influencée par l'augmentation de la pression hydrostatique. Des échantillons ont été prélevés au cours de notre expérience, pour tester l'impact de la pression sur les communautés bactériennes liées aux agrégats mais les résultats ne sont pas encore disponibles.

La BSiO₂ des agrégats s'est dissoute 3 à 10 fois plus lentement dans les agrégats que dans la BSiO₂ des cellules libres de *T. weissflogii*. Ces résultats vont dans le sens des expériences de dissolution présentées au chapitre I qui mettent en évidence un ralentissement de la dissolution lorsque la BSiO₂ est intégrée aux agrégats. Le facteur de ralentissement plus élevé dans cette étude ne peut pas, à priori, être mis sur le compte des différences entre espèces ou des différences de communautés bactériennes, mais cette hypothèse doit être confirmée. Les EAA mesurées dans les échantillons ATM et HP était 2 à 45 fois plus faibles dans l'étude sur les agrégats que dans celle sur les cellules libres de Tamburini et collaborateurs (en révision). Ces résultats démontrent que les bactéries sont impliquées dans le ralentissement de la dissolution de la BSiO₂ des agrégats par rapport aux cellules libres. Cette étude permet de confirmer la 3^{ème} hypothèse proposée au chapitre I pour expliquer l'effet de la formation d'agrégats sur la dissolution de la BSiO₂. Une question demeure, pourquoi ces deux séries d'expériences utilisant des agrégats fabriqués en laboratoire montrent-ils des résultats opposés aux mesures effectuées *in situ* ?

En effet de nombreux auteurs ont mesuré sur des échantillons prélevés *in situ* des concentrations et des activités bactériennes plus fortes dans les agrégats que dans les cellules

libres (Alldredge et Gotschalk 1990, Simon *et al.* 1990, Simon *et al.* 2002). Les concentrations en matière organique dans l'océan sont plus faibles que dans nos expériences. Dans la nature les bactéries se regroupent dans les agrégats où la nourriture est concentrée (Passow et Alldredge 1994). Par contre dans les expériences *in vitro*, la concentration de matière organique est plus forte, les bactéries trouvent suffisamment de nourriture sur les cellules libres. D'un autre côté, les TEP qui sont probablement excrétés pour protéger la cellule des attaques bactériennes ou microbiennes (Azam et Smith 1991, Passow 2002), sont plus concentrés autour des diatomées agrégées que dans les cellules à l'état libre. A abondance de nourriture égale il peut être plus facile pour les bactéries de se nourrir sur les diatomées moins protégées par les TEP.

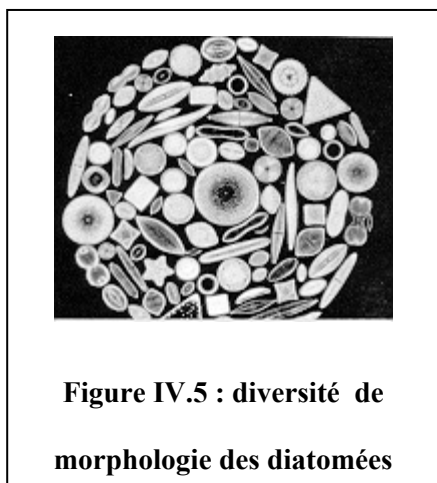
Dans les agrégats, la première protection de la BSiO₂ face à la dissolution est la matrice formée par les TEP. L'activité aminopeptidasique peut ne pas être adaptée pour mesurer l'impact des bactéries sur la dissolution de la BSiO₂ dans les expériences impliquant des agrégats.

Annexe II

Etude des modifications des propriétés de dissolution de la BSiO_2 en fonction du degré de dissolution partielle du frustule de diatomée

I. Introduction

D'après Mann et Droop (1996), il existe plus de 200 000 espèces de diatomées dans le



monde. Les propriétés de dissolution de la BSiO_2 constituant les frustules de diatomées varient avec la taille et la morphologie de la diatomée (Shemesh *et al.* 1989). C'est en effet la taille et la forme des frustules qui vont déterminer la surface spécifique de la BSiO_2 en contact avec l'eau de mer. Les diatomées se divisent en deux groupes, les centriques et les pennées mais leur forme peut être très variable (Figure IV.5).

En plus du fait que différentes diatomées sont susceptibles de présenter des propriétés de dissolution de la BSiO_2 différentes, certains processus synthétisés dans l'étude de Van Cappellen et collaborateurs (2002) modifient la cinétique de dissolution de la BSiO_2 d'un même frustule. Ces auteurs citent évidemment l'évolution de la surface spécifique, mais aussi la modification de la réactivité due au phénomène de vieillissement. Dans ce cas le vieillissement représente l'ensemble des processus susceptibles de modifier la surface de la BSiO_2 . Parmi ces processus, l'incorporation de l'aluminium à la silice biogénique joue un grand rôle (Van Bennekom *et al.* 1989). Certaines études suggèrent que cette intégration a lieu dès la production de diatomées en surface (Gehlen *et al.* 2002). D'autres, que l'aluminium intègre en faible quantité la structure de

la BSiO₂ lors de la sédimentation dans la colonne d'eau (Koning *et al.* 1997, Rickert 2000). Par contre, une fois à l'interface eau/sédiment, les fortes concentrations en aluminium des eaux interstitielles provoquent une augmentation importante des rapports Al/Si (Van Cappellen *et al.* 2002). En 1980, Willey démontre que le vieillissement influence la solubilité. Dans ce cas le vieillissement est dû à la reprécipitation de la DSi à la surface de la BSiO₂. Cette précipitation est un processus à long terme qui crée une nouvelle phase de silice généralement proche des minéraux dont la solubilité est faible (Michalopoulos et Aller 1995). Dans ces deux cas, les propriétés de dissolution de la BSiO₂ évoluent à cause d'un élément ou d'une phase nouvelle s'intégrant à la surface du frustule. Dixit et Van Cappellen (2002) quant à eux, expliquent la baisse de réactivité de la surface de la BSiO₂ après un séjour dans la colonne d'eau et dans les sédiments par une diminution du nombre de groupements de silanols ionisables de surface. La baisse de la densité des charges de surface provoque un ralentissement de la solubilisation de la BSiO₂.

Tous ces travaux sont basés sur l'existence d'une seule phase de BSiO₂, pourtant lorsqu'en 1982, Kamatani obtient deux vitesses de dissolution différentes lors d'expériences de laboratoire sur des diatomées fraîches, il formule l'hypothèse que le frustule pourrait être naturellement constitué de plus d'une phase de silice biogénique. L'étude de Gallinari (2002) fait partie des rares travaux effectués sur la cinétique de dissolution de la silice biogénique sous la zone euphotique, elle met elle aussi en évidence l'existence de plusieurs phases de silice biogénique. En effet, non seulement Gallinari (2002) mesure une vitesse de dissolution plus faible que celle des diatomées fraîches, sur la BSiO₂ de matériel récolté à 1000 m ; mais surtout elle mesure deux solubilités différentes à 4°C, ~500 µM et ~1000 µM. On sait que le frustule des diatomées n'est pas homogène puisqu'il est constitué de deux coquilles possédant une architecture compliquée qui sont reliées par des bandes intercalaires (Crawford *et al.* 2001). Le frustule de diatomées peut donc être formé de plusieurs phases de BSiO₂ ayant des propriétés de dissolution différentes.

Pendant la dissolution, la phase la plus réactive doit se dissoudre en premier, ce sont donc les caractéristiques de la phase la plus réactive qui sont mesurées sur du matériel frais. Lorsque la phase réactive est totalement dissoute il est possible de mesurer la vitesse de dissolution et la solubilité de la phase la plus réfractaire. Partant de cette hypothèse, Gallinari (2002) a réalisé une première étape de dissolution sur des diatomées de culture. Lorsque 50% de la masse de BSiO_2 initialement contenue dans son échantillon sont passés sous forme dissoute, la première étape de dissolution est stoppée. La vitesse de dissolution et la solubilité de la BSiO_2 restante sont ensuite mesurées en batchs et comparées aux propriétés de dissolution de la BSiO_2 du matériel d'origine.

Après une perte par dissolution de 50% de sa masse de BSiO_2 , le matériel possède une solubilité plus basse et une vitesse de dissolution plus faible (Figure IV.6). Ces études expérimentales suggèrent des modifications pour améliorer les modèles décrivant la diagénèse de la BSiO_2 dans les sédiments marins. Jusqu'à présent, aucun des modèles diagénétiques décrivant le devenir de la BSiO_2 à l'interface eau-sédiment n'était en mesure de reproduire les profils de DSi dans les eaux interstitielles en même temps que les profils de BSiO_2 dans les sédiments (Archer *et al.* 1993, McManus *et al.* 1995, Rabouille *et al.* 1997). Dans le cadre du projet européen ORFOIS (2001-2004), un modèle diagénétique a été développé par Karima Khalil, post-doctorante travaillant au LSCE sous la direction de Christophe Rabouille, en forte interaction avec notre équipe. Deux phases de BSiO_2 ont été introduites par K. Khalil et seul le modèle incorporant ces deux phases a permis de reproduire relativement fidèlement à la fois les profils de DSi et de BSiO_2 (Khalil *et al.* en préparation).

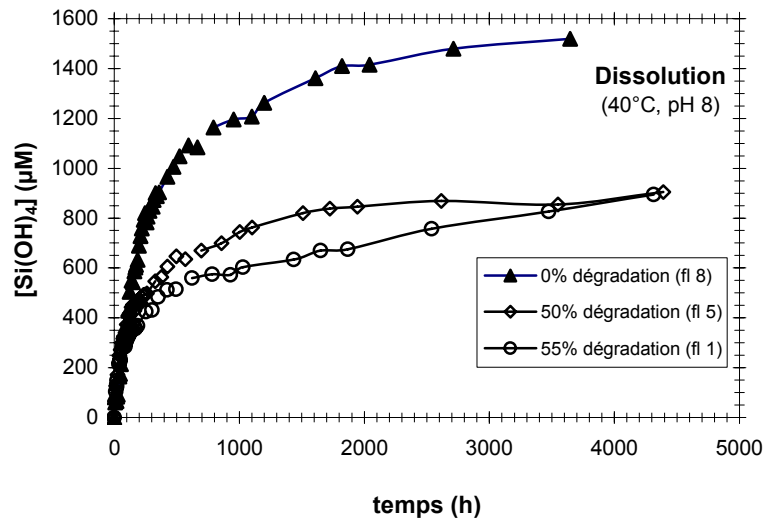


Figure IV.6 : Graphique provenant de la thèse de Gallinari (2002) décrivant l'évolution des concentrations en DSi lors d'expériences en batch à 40°C effectuées afin de mesurer les différentes solubilités de diatomées lyophilisées (triangles noirs), ayant perdu 50% en masse de leur BSiO₂ initiale (losanges vides) et ayant perdu 55% en masse de leur BSiO₂ initiale (carrés vides).

Nous avons réitéré cette expérience sur du matériel ayant préalablement perdu par dissolution 50%, 75% et 90% de sa BSiO₂. L'expérience se divise donc en trois étapes :

- (1) préparation du phytoplancton,
- (2) première étape de dissolution accélérée par une température élevée, dans le but d'obtenir du matériel ayant perdu 50%, 75% et 90% de sa BSiO₂ initiale en masse,
- (3) deuxième étape de dissolution de dissolution en batch à 20°C et à pH 8, permettant la mesure des vitesses de dissolution et de la solubilité de la BSiO₂ non dissoute.

II. Matériel et Méthode

Préparation du phytoplancton

La diatomée *Thalassiosira weissflogii* est choisie en raison de la facilité à laquelle elle est mise en culture et de son abondance dans les floraisons phytoplanctoniques. Cette diatomée est de plus, couramment utilisée dans les expériences de dissolution et les résultats obtenus pourront

ainsi être facilement comparés. Cette expérience utilise du matériel lyophilisé, ce qui permet à la fois d'éviter les effets parasites provoqués par le métabolisme des diatomées et d'obtenir une plus grande homogénéité entre les échantillons.

Les diatomées proviennent d'une culture en ballon effectuée au centre IFREMER d'Argenton dont la concentration approche $5 \cdot 10^6$ cellules ml^{-1} . Un batch de 20 L est centrifugé dans des tubes PC de 50 ml à 1500 tours min^{-1} pendant 5 à 10 minutes. Le surnageant est évacué et le fond des tubes est congelé à -25°C pendant 2 jours avant d'être lyophilisé pendant 2 à 4 jours. Le contenu en BSiO_2 du matériel est mesuré après avoir été homogénéisé délicatement. Les diatomées lyophilisées sont finalement séparées en quatre échantillons pour subir l'étape 2.

Première étape de dissolution : préparation de différents degrés de dissolution partielle

Obtenir un degré x de dissolution partielle du frustule signifie une dissolution de x % en masse de la BSiO_2 constituant le frustule. La première étape de dissolution va permettre d'obtenir 4 degrés de dissolution partielle entre 0 et 90%. Cette première dissolution est réalisée à 40°C , dans des bouteilles en polycarbonates remplies d'eau de mer artificielle tamponnée à pH 8 à l'aide de tris(hydroxyméthyl)-aminométhane. Les quatre échantillons vont perdre une proportion différente de leur BSiO_2 initiale. Le premier groupe n'est soumis à aucune dissolution et servira de groupe témoin avec un degré de dissolution partielle de ces frustules de 0%. Pour que le temps de résidence dans les batchs soit similaire pour les trois échantillons restants, le volume d'eau de mer artificielle est adapté à la quantité de BSiO_2 initiale de chacun des échantillons. Ainsi, lorsque la solution atteint une concentration en DSi proche de la solubilité, la quantité de BSiO_2 dissoute correspond à un pourcentage bien précis de perte en masse par rapport à la quantité de BSiO_2 initiale. Le pourcentage de BSiO_2 dissout correspond au degré de dissolution partielle désiré pour chacun des échantillons. Les bouteilles placées dans une étuve à 40°C sont agitées une fois par jour. La concentration en DSi de l'eau de mer artificielle est mesurée une fois par semaine. La solubilité est atteinte au bout de deux mois pour les trois degrés de

dissolution partielle et la première étape de dissolution est stoppée. La solution est à nouveau centrifugée, congelée puis lyophilisée. Le degré de dissolution du frustule de chaque échantillon correspond à une perte en masse de 52%, 76% et 88% de la BSiO_2 initiale.

Mesures des paramètres cinétiques de la BSiO_2

La deuxième étape de dissolution se déroule en batch à 20°C dans de l'eau de mer artificielle tamponnée à pH 8. Un poids précis de phytoplancton sec (100 à 150 mg) correspondant à 100 μmoles , est introduit dans des tubes PC de 50ml contenant 50 ml d'eau de mer artificielle. Pour le groupe témoin l'expérience de dissolution est réalisée en triplicat, avec une concentration initiale en DSi de 0 μM . Pour les autres groupes, l'expérience de dissolution est réalisée avec des concentrations initiales en DSi différentes, comprises entre 0 et 200 μM . Ces concentrations initiales sont choisies car elles sont à la fois représentatives des concentrations internes de DSi des agrégats et de la variabilité des concentrations en DSi des eaux océaniques. La vitesse de dissolution de la BSiO_2 de l'échantillon à 50% est mesurée dans 4 batchs de concentrations initiales en DSi égales à 0 μM , 50 μM , 100 μM et 200 μM . L'échantillon à 75% est réparti dans trois batchs dont les concentrations initiales en DSi sont 0 μM , 100 μM et 200 μM tandis que l'échantillon à 90% est divisé entre 5 batchs de concentrations initiales égales à 0 μM , 50 μM , 100 μM , 150 μM et 200 μM . Les batchs sont agités avant chaque prélèvement, la solution est prélevée une fois par jour pendant les deux premiers mois, puis l'échantillonnage s'espace progressivement jusqu'à devenir bimestriel. Lors du prélèvement on essaie autant que possible de ne pas changer le rapport solide / volume du batch en prélevant la solution de façon la plus homogène possible. Les échantillons sont filtrés sur des filtres à seringue de porosité 0.2 μm (Millex GP membrane PES; Millipore) puis stockés à 8°C avant analyses.

Analyses

Silice Biogénique (BSiO_2): La première mesure de BSiO_2 est réalisée sur des triplicats de 5 mg de *Thalassiosira weissflogii* lyophilisée. Cette première mesure permet de déterminer le

poids nécessaire à l'obtention des différents pourcentages de perte de la BSiO₂. Ces mesures sont ensuite reproduites sur le matériel résultant de la première étape de dissolution afin de calculer avec précision la dissolution partielle du frustule en pourcentage de perte de BSiO₂ en masse.

La BSiO₂ est mesurée à partir d'une variation de la méthode de Ragueneau et Tréguer (1994). Comme une culture d'algues en laboratoire ne contient pas de silice lithogénique, l'étape utilisant de l'acide fluorhydrique (François *et al.*) n'est pas nécessaire. Le volume de digestion ainsi que sa durée sont augmentés afin d'assurer une dissolution totale de la BSiO₂ en maintenant les concentrations en DSi le plus loin possible de la solubilité. Les échantillons sont digérés dans 20 ml de Na(OH) 0.2 M pendant 3h à 95°C. La solution est ensuite refroidie et 5 ml d'HCl 1 M sont ajoutés avant de centrifuger la solution et d'analyser la concentration en DSi dans le surnageant.

Acide orthosilicique (DSi): Les concentrations en DSi sont mesurées dans les échantillons après filtration à 0.2µm (filtres à seringues en PC) à l'aide de la méthode spectrophotométrique de Mulin et Riley (1965), adaptée par Tréguer et Le Corre (1975) et modifiée par Gordon et collaborateurs (1993) à la colorimétrie en flux segmenté. Un autoanalyseur à chaîne technicon de type Bran and Luebbe est utilisé.

Calcul du degré de dissolution partielle du frustule: Le degré de dissolution partielle est exprimé en pourcentage de BSiO₂ initiale dissoute par rapport à la BSiO₂ initiale en masse (équation 1). On mesure donc la BSiO₂ initialement introduite dans les bouteilles PC pour la première étape de dissolution (BSi₀) et la quantité de BSiO₂ à la fin de cette étape (BSi_f) après deux mois de dissolution à 40°C.

$$\% \text{ de perte de BSiO}_2 = \frac{\text{BSi}_0 - \text{BSi}_f}{\text{BSi}_0} \times 100 \quad (\text{eq 1})$$

Calcul de la vitesse de dissolution de la BSiO₂: Il existe un grand nombre de possibilités pour calculer de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ (K_{diss} en j⁻¹) à partir d'expériences de

dissolution en batch (Greenwood *et al.* 2001). Nous avons choisi la méthode décrite dans les travaux de Kamatani et Riley (1979) qui utilisent l'équation 2.

$$\text{Ln}\left(\frac{C_{\text{eq}} - C}{C_{\text{eq}}}\right) = -K_{\text{diss}} \times t \quad (\text{eq 2})$$

Avec C_{eq} la solubilité en μM et C la concentration en DSi au temps t .

On peut tracer la droite des $\text{Ln}\left(\frac{C_{\text{eq}} - C}{C_{\text{eq}}}\right)$ en fonction du temps et obtenir ainsi la vitesse de dissolution de la BSi en calculant la pente de la droite.

III. Résultats

A l'issue de la première étape de dissolution nous avons obtenu quatre différents types de matériel. Le premier échantillon contient de la BSiO₂ qui n'a pas subi de pré-dissolution. Ce matériel (échantillon 0%) permettra de mesurer les paramètres de dissolution de l'éventuelle phase réactive du frustule. Les trois autres échantillons ont perdu respectivement 52 %, 76 % et 88 % de leur BSiO₂ initiale. Pour ces trois derniers échantillons plusieurs expériences de dissolution ont été réalisées dans de l'eau de mer artificielle tamponnée dont la concentration initiale en DSi couvre la gamme de concentrations des eaux océaniques de 0 à 200 μM (Introduction générale, Figure 10).

L'augmentation de la concentration en DSi dans la solution met en évidence deux mécanismes distincts. Pour l'échantillon 76 %, on observe une première augmentation rapide de 200 μM de concentration en DSi dans les trois batchs dont les concentrations initiales en DSi différaient (0 μM , 100 μM , 200 μM). Pour l'échantillon 88%, l'augmentation est de 150 μM dans les cinq batchs de concentration initiales en DSi de 0, 50, 100, 150 et 200 μM (Figure IV.7). Il semble donc que cette partie du graphe soit due à de la désorption de la DSi. En effet, lors de la phase de préparation des échantillons suivant la première étape de dissolution, le matériel a été centrifugé à partir d'une solution dont la concentration en DSi était élevée (1500

μM). Le culot des tubes contenait sans doute de la DSi lorsque ils ont été congelés et lyophilisés. C'est la désorption de cette DSi qui provoque la forte augmentation de la concentration en DSi indépendante de la concentration initiale, au début de la deuxième étape de dissolution. Pour les échantillons 0 % et 52 %, la désorption est cachée par une dissolution rapide de la BSiO_2 . Pour les échantillons 76 % et 88 %, il semble que ce soit la dissolution plus lente qui soit cachée par la désorption. L'utilisation de l'équation de Kamatani et Riley (1979) permet de clairement séparer les phases de désorption et de dissolution (figure IV.8).

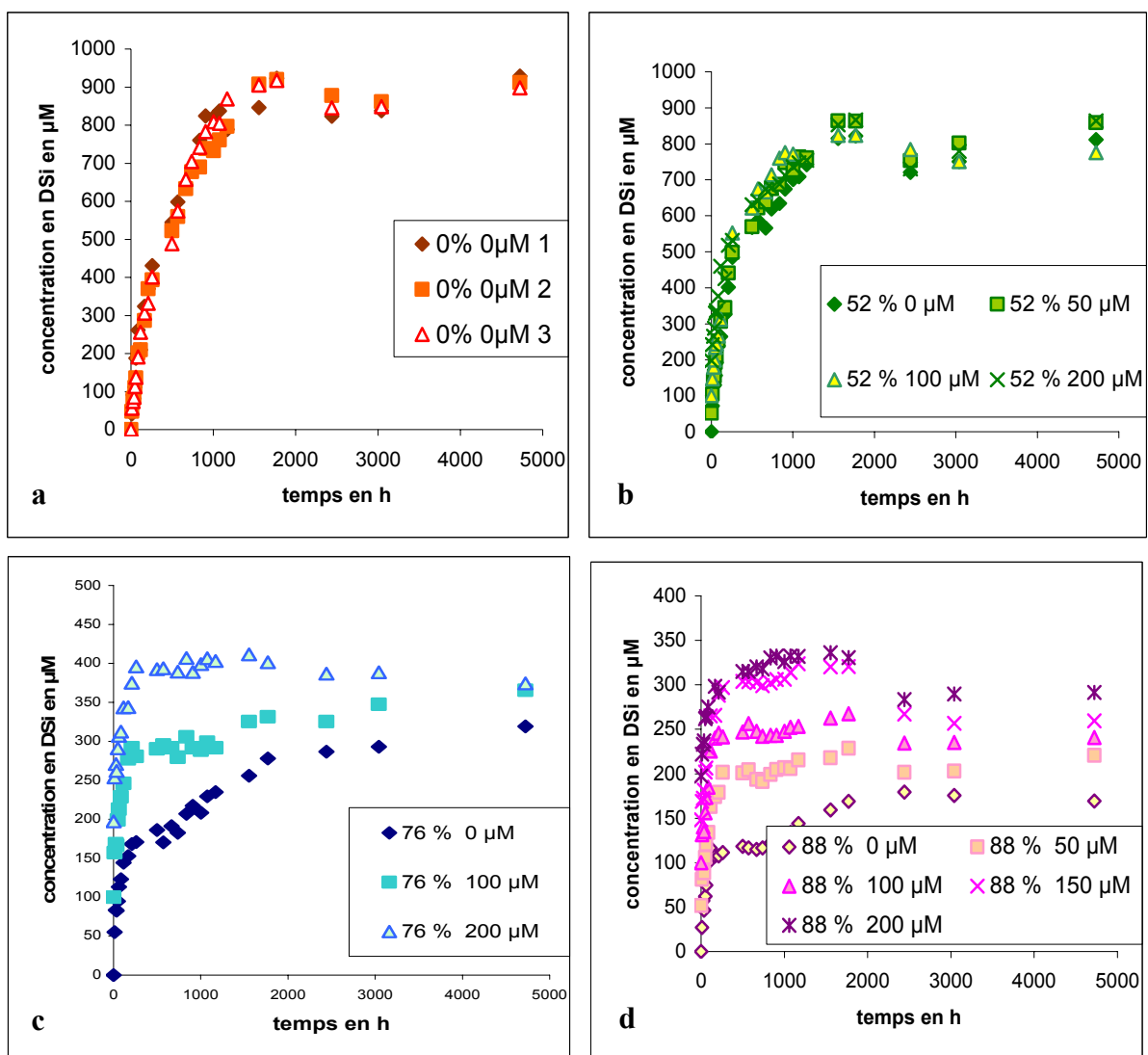


Figure IV.7 : Les expériences de dissolution de la BSiO_2 se sont déroulées en batchs à 20°C et à pH 8. Les concentrations en DSi évoluent en fonction du temps et représentent la dissolution de la BSiO_2 dans du matériel ayant perdu un % différent de sa BSiO_2 initiale

par dissolution. (a) triplicatas de l'expérience de dissolution de la BSiO₂ originelle, à 0 % de pré-dissolution (b) dissolution de l'échantillon 52 % (perte par dissolution de 52 % de la masse de la BSiO₂ initiale) ; les concentrations initiales en DSi sont : de 0 μM (losanges pleins verts), de 50 μM (carrés verts), de 100 μM (triangles verts et jaunes) et de 200 μM (croix vertes) (c) dissolution de l'échantillon 76 %, pour une concentration initiale en DSi de 0 μM (losanges pleins bleu foncé), de 100 μM (carrés bleu clair), de 200 μM (triangles bleus) (d) dissolution de l'échantillon 88 % avec une concentration initiale de 0 μM (losanges vides violets), de 50 μM (carrés rose pâle), de 100 μM (triangles rose pâle), de 150 μM (croix roses), de 200 μM (croix doubles violettes).

Solubilité

Pour l'échantillon 0%, la concentration de la DSi dans les trois batchs triplicats atteint un plateau à 921 μM. Pourtant la dissolution calculée à 20°C sur du matériel frais est comprise entre 1400 et 1600 μM (Hurd et Theyer 1975, Kamatani et Riley 1979, Van Cappellen et Qiu 1997a). La solubilité est longue à atteindre et nos expériences en batchs ne sont pas terminées, mais les plateaux atteints (921 μM pour 0 %, 866 μM pour 52 %, 411 μM pour 76 % et 336 μM pour 88 %) semblent montrer une séparation en deux groupes dont les propriétés de dissolution varient (Figure IV.7).

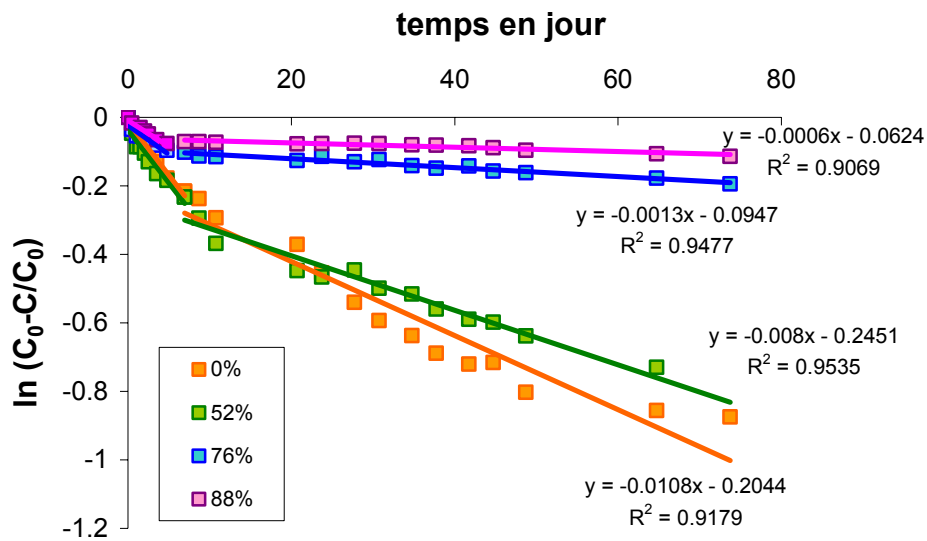


Figure IV.8 : Les graphes représentent les quatre expériences de dissolution en batch réalisées avec une concentration initiale en DSi de 0 μM , à 20°C et à pH = 8. Chaque droite représente un échantillon dont la BSiO₂ a subi un certain % de perte en masse de sa BSiO₂ initiale. La dissolution est représentée en utilisant la relation décrite par Kamatani et Riley (1979). On compare la dissolution de l'échantillon 0 % (carrés oranges), 52 % (carrés verts), 76 % (carrés bleus) et 88 % (carrés roses). La première partie de chaque graphe est provoquée par un phénomène de désorption, la deuxième partie représente la dissolution de la BSiO₂. La pente de ces droites représente la vitesse à laquelle se dissout la BSiO₂ pour chacun des groupes de vieillissement différent.

Vitesse de dissolution

Le graphique présentant les droites tracées à partir de l'équation de Kamatani et Riley (Figure IV.8) met en évidence une modification de la vitesse de dissolution avec la perte progressive d'une partie de la BSiO₂ constituant le frustule. On considère que la concentration en DSi de la solution n'a pas encore atteint la solubilité dans nos expériences en batchs. Pour exprimer la dissolution de la BSiO₂ à l'aide de la relation de Kamatani et Riley (1979), nous avons utilisé la solubilité de 1500 μM calculée à 20°C pour du phytoplancton frais (Hurd et Theyer 1975, Kamatani et Riley 1979, Van Cappellen et Qiu 1997b, Rickert *et al.* 2002). Les vitesses de dissolution obtenues pour les différents échantillons sont 0.0108 jour⁻¹ pour l'échantillon 0 %, 0.008 jour⁻¹ pour 52 %, 0.0013 jour⁻¹ pour 76 % et 0.0006 jour⁻¹ pour 88 %.

Puisque Gallinari (2002) a mis en évidence l'existence de deux phases dans les échantillons de pièges à particules, on utilise également la solubilité mesurée pour la phase réfractaire (500 μM à 4°C) après correction pour une température de 20°C (1000 μM à 20°C). On recalcule ensuite la vitesse de dissolution des deux derniers échantillons (76 % et 88 %) avec la solubilité de 1000 μM . La vitesse de dissolution de la BSiO₂ devient 0.0022 jour⁻¹ pour le groupe 76 % et 0.0012 jour⁻¹ pour le groupe 88 %. Lorsque la solubilité utilisée diminue d'un tiers comme mesurée par Gallinari (2002), la corrélation entre la vitesse de dissolution et le % de BSiO₂ perdue par dissolution garde la même tendance en utilisant une solubilité unique ou la combinaison des deux suggérés par Gallinari (2002) (Figure IV.9).

La diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ avec le % en masse de BSiO₂ perdue par dissolution est presque linéaire ($r^2 = 0.8212$ ou 0.8383). Lorsque les calculs de vitesse de dissolution utilisent une seule solubilité, la pente est 0.0089, avec deux solubilités différentes, la pente est 0.0091. K_{diss}^A , la vitesse de dissolution de la BSiO₂ peut être exprimée en fonction du % de BSiO₂ dissoute selon l'équation :

$$K_{\text{diss}}^A = -0.0090 (\pm 0.0001) * \% \text{BSiO}_2 \text{ dissoute} + K_{\text{diss}}^0 \quad \text{Equation IV.1}$$

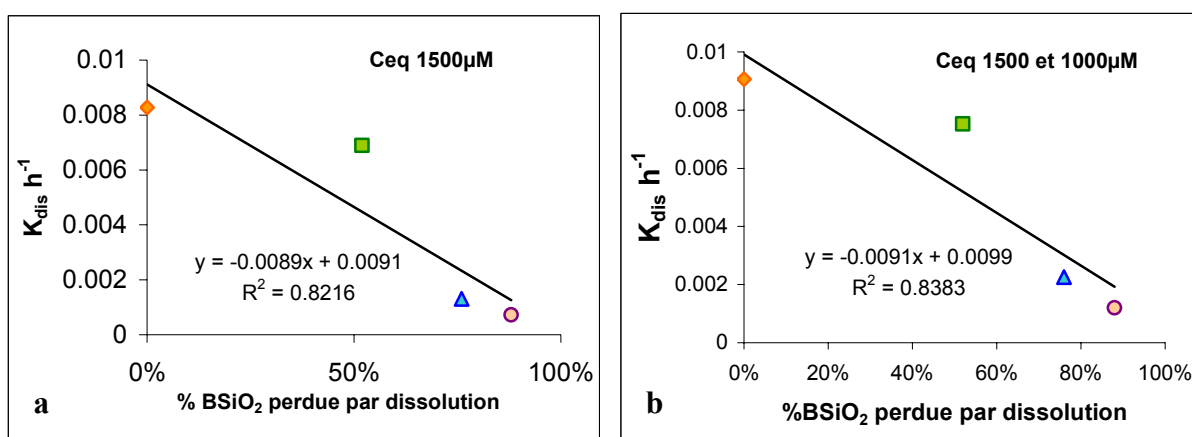


Figure IV.9: Les vitesses de dissolution de la BSiO₂ des échantillons ayant perdu par dissolution 52 % (vert), 76 % (bleu) et 88 % (violet) de leur en masse BSiO₂ sont comparés à la vitesse de dissolution de la BSiO₂ originale (orange). Les vitesses de dissolution sont calculées en utilisant (a) une seule solubilité ou (b) deux solubilités différentes : 1500 μM pour les échantillons 0 % et 52 % et 1000 μM pour les échantillons 76 % et 88 %.

IV. Discussion

Avant de s'interroger sur la présence de phases dans la BSiO_2 , il convient de passer en revue l'évolution de certains paramètres connus pour influencer la vitesse de dissolution de la BSiO_2 entre les différents échantillons.

La quantité de matériel obtenu après la première étape de dissolution n'a pas permis de suivre l'évolution de la surface spécifique plus loin que 54% de perte de la BSiO_2 initiale. Malgré tout, lors de la dissolution d'une partie du frustule, la figure IV.10 montre que la surface spécifique augmente. Une augmentation de la surface spécifique implique une vitesse de dissolution plus élevée (Hurd et Theyer 1975), ce qui est en contradiction avec nos résultats. Cette observation suggère que nos résultats ne peuvent s'expliquer par des variations dans la surface spécifique.

Si la diminution du nombre de groupement silanols de surface est proportionnelle au temps de séjour dans l'eau, on peut supposer que les échantillons 52 %, 76 % et 88 % ont subi la même évolution. La diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO_2 ne semble pas être provoquée par une baisse de la charge de surface, mais ce point mérite d'être vérifié par une nouvelle série d'expériences qui seraient réalisées en collaboration avec Philippe Van Cappellen.

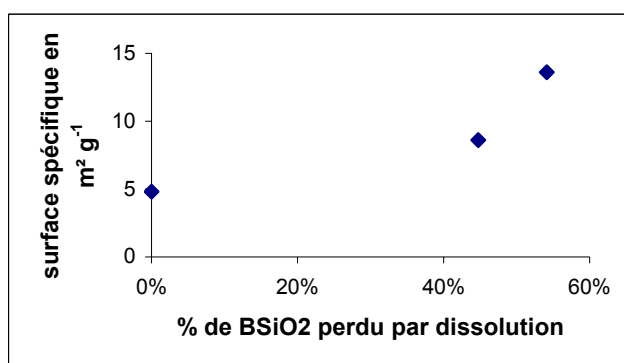


Figure IV.10 : Evolution de la surface spécifique en fonction du % de BSiO_2 perdue par dissolution

Comme cela a été mis en évidence pour l'aluminium (Van Bennekom *et al.* 1989), une modification des propriétés de dissolution peut aussi mettre en évidence des interactions chimiques avec des éléments extérieurs à la BSiO₂. Dans notre étude, l'utilisation d'eau de mer artificielle pour les expériences de dissolution de la BSiO₂ permet d'affirmer qu'aucunes réactions chimiques avec des éléments extérieurs ne peuvent être à l'origine de la baisse observée des vitesses de dissolution.

Deux hypothèses demeurent envisagées. S'il semble bien que nous ayons à faire à des phases différentes, ces phases peuvent correspondre (1) à des propriétés physiques intrinsèques à la BSiO₂ ou (2) à des interactions entre la BSiO₂ et la matière organique. Il est possible que la dissolution partielle de la BSiO₂ des diatomées révèle des parties du frustule dont les interactions avec la matière organique sont plus ou moins fortes. Pour avancer sur ce sujet, il faudrait étudier plus avant les interactions Si-C au sein des frustules. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant. Notons toutefois que ce type d'étude implique un approfondissement de nos connaissances sur le processus de silicification au cours duquel ces interactions ont lieu. Ces interactions commencent à être explorées (Crawford *et al.* 2001).

Perspectives d'expérimentations

Comme première perspective, nous proposons donc de reproduire l'expérience en utilisant les réacteurs à flux (Van Cappellen et Qiu 1997a, 1997b). L'avantage de cet appareillage est que le temps d'expérimentation nécessaire à la mesure de la solubilité est plus court ce qui permet entre autre, de déterminer les valeurs des solubilités sans ambiguïté.

Malgré tout, les expériences en batchs ne sont pas terminées, elles vont continuer pendant plusieurs années afin d'identifier les solubilités définitives et de pouvoir les comparer à celles mesurées en réacteurs à flux.

On peut envisager d'utiliser ce type d'expérience pour améliorer notre compréhension des interactions Si-C. L'une des méthodes serait d'utiliser des frustules de diatomées nettoyés de

leur gangue de matière organique et de comparer les résultats obtenus avec ceux décrits précédemment, qui utilisent des diatomées possédant leur matière organique. Un nettoyage effectué en solution risque de changer la structure de surface de la BSiO_2 . Il serait donc nécessaire de sélectionner le protocole utilisé, par exemple la combustion douce. Lorsqu'on travaille sur de la BSiO_2 pure, il est possible de corriger les mesures des effets de la surface spécifiques et de la réactivité de surface. Il est en effet souhaitable de vérifier que ni la surface spécifique ni les modifications de la réactivité de surface ne sont responsables des changements de propriétés de dissolution de la BSiO_2 après dissolution partielle d'une partie de sa masse.

Introduction dans le modèle de colonne d'eau, des modifications de la vitesse de dissolution provoquées par la perte d'une partie de la BSiO_2 initiale par dissolution

Dans le milieu naturel, les concentrations en BSiO_2 sont très faibles et ne permettent pas d'atteindre la solubilité ce qui explique la sous-saturation des eaux océaniques en DSi . Les flux de BSiO_2 de la colonne d'eau sont donc calculés en utilisant la concentration en BSiO_2 initiale et non la solubilité (Kamatani et Riley 1979). Dans notre modèle de colonne d'eau (chapitre II), les constantes de dissolution sont recalculées en utilisant l'équation IV.1 à chaque profondeur. Les profils de flux de BSiO_2 résultants prennent en compte la diminution de la vitesse de dissolution avec le pourcentage de BSiO_2 dissoute à la profondeur précédente. Les profils des flux de BSiO_2 sont très peu changés lorsqu'on introduit l'influence des modifications des propriétés de dissolution de la BSiO_2 partiellement dissoute. La figure IV.11 compare le profil de flux de BSiO_2 calculé par le modèle lorsque seule la température influence la dissolution de la BSiO_2 lors de la sédimentation des particules dans la colonne d'eau et le profil obtenu en introduisant la modification des propriétés cinétiques provoquée par la dissolution partielle du frustule. Seuls les profils de flux de BSiO_2 à l'état de cellules libres évoluent, c'est pourquoi le principal changement est observé dans la zone mésopélagique (Figure IV.11).

Puisque 50 % de la BSiO₂ produite se dissout en surface, on aurait pu imaginer que les propriétés de dissolution de la BSiO₂ évolueraient en fonction. Pourtant, les flux de sédimentation ne changent pas. Les pourcentages de cellules libres atteignant la profondeur maximale de la couche de mélange augmentent au maximum de 1 % (figure IV.12). De plus les flux de sédimentation de la BSiO₂ transportée par les agrégats n'évoluent pas du tout lorsqu'on considère l'influence d'une perte d'un pourcentage en masse de BSiO₂ par dissolution. Les propriétés de dissolution de la BSiO₂ intégrées aux agrégats ne changent pas dans la colonne d'eau car leur sédimentation est trop rapide et leur dissolution trop lente. Finalement, les 50% de BSiO₂ produite qui se dissolvent dans les premiers mètres se dissolvent complètement tandis que la BSiO₂ qui sédimente *via* les agrégats ne se dissout pas suffisamment pour modifier ses propriétés de dissolution.

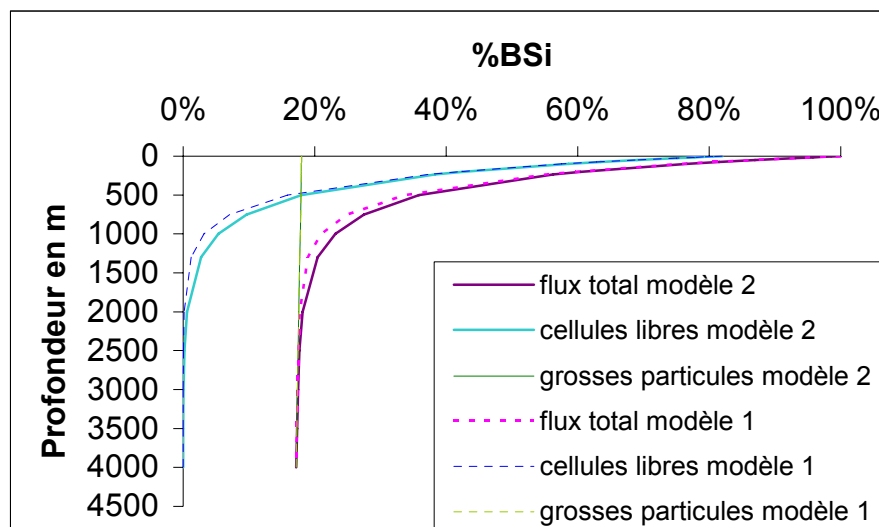


Figure IV.11 : Le modèle 1 est le modèle décrit au chapitre II qui ne prend en compte que les changements de vitesse de dissolution provoqués par la température. Le modèle 2 est basé sur le modèle 1 mais introduit l'évolution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ avec la dissolution partielle du frustule. Le site APFP est ici choisi comme exemple car c'est pour ce site que le profil de flux de BSiO₂ recalculé par le modèle 2 diffère le plus du profil calculé avec le modèle 1. Pour les autres sites le changement est plus faible ou inexistant. Les profils de flux de BSiO₂ calculés par le modèle 1 sont en pointillés tandis que les profils calculés par le modèle 2 sont représentés par des lignes pleines. Les couleurs bleu clair et bleu marine représentent les profils de flux de BSiO₂

transportée par les cellules libres, le vert et le vert clair représentent la BSiO₂ transportée par les grosses particules, et le rose et le violet représentent les profils de flux de BSiO₂ totaux.

Par contre lorsque la BSiO₂ atteint les sédiments, le temps de dissolution est plus long. L'impact de la modification de la vitesse de dissolution et de la solubilité de la BSiO₂ devient important. Ces modifications s'associent aux mécanismes de vieillissement de surface et de réactions diagénétiques pour compliquer l'interprétation des enregistrements sédimentaires. La reconstruction des productions phytoplanctoniques passées à partir des enregistrements sédimentaires nécessite une parfaite connaissance de tous les processus impliqués dans la modification des propriétés de dissolution du phytodétritus atteignant les sédiments.

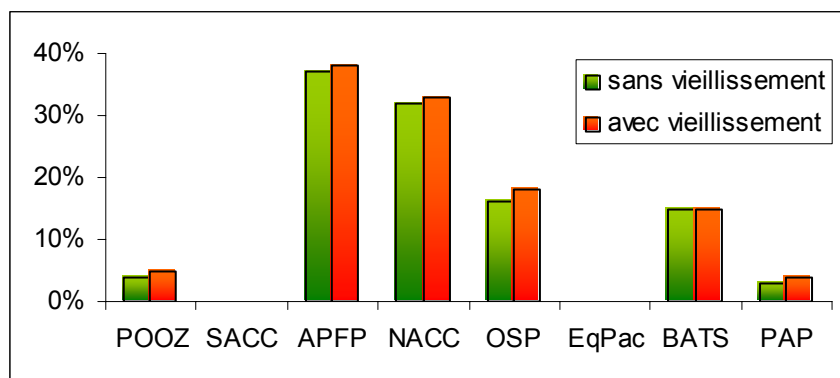


Figure IV.12 : Histogramme représentant le % de BSiO₂ produite en surface qui va atteindre la profondeur maximum de la couche de mélange (WML). En vert, seul l'effet de la température est considéré (modèle 1), et en orange, la diminution de la vitesse de dissolution de la BSiO₂ avec le degré de dissolution partielle du frustule est prise en compte (modèle 2).

Archer DE, Lyle M, Rodgers K et Froelich PN (1993) What controls opal preservation in tropical deep-sea sediments? *Paleoceanography* 8:7-21

Crawford SA, Higgins MJ, Mulvaney P et Wetherbee R (2001) Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy. *J Phycol* 37:543-554

Dixit S et Van Cappellen P (2002) Surface and reactivity of biogenic silica. *Geochim Cosmochim Acta* 66:2559-2568

François R, Honjo S, Krishfield R et Manganini S (2002) Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochem Cycles* 16:1087

- Gehlen M, Beck L, Calas G, Flank A-M, Van Bennekom AJ et Van Beusekom JEE (2002) Unraveling the atomic structure of biogenic silica: Evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochim Cosmochim Acta* 66:1601-1609
- Gordon LI, Jennings JC, Ross AA et Krest JM (1993) A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients in the WOCE hydrography program and the JGOFS study. OSU, College of Oc Descriptive Chem Oc Grp Tech Rpt 93-1
- Greenwood J, Truesdale VW et Rendell AR (2001) Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Prog Oceanogr* 48:1-23
- Hurd DC et Theyer F (1975) Changes in the physical and chemical properties of BSi from the Central Equatorial Pacific. Part I. Solubility, specific surface area, and solution rate constants of cleaned samples, Vol *Advances in Chemistry* 147. American Chemical Society
- Kamatani A et Riley JP (1979) Rate dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology* 55:29-35
- Kamatani A (1982) Dissolution Rates of silica from diatoms decomposing at various temperature. *Marine Biology* 68:91-96
- Khalil K, Rabouille C, Gallinari M et Ragueneau O (in prep) Modeling biogenic silica early diagenesis in marine sediments: incompatibilities between measured and modeled dissolution kinetics. *Mar Chem*
- Koning E, Brummer G-J, Van Raaphorst W, Van Bennekom AJ, Helder W et Van Iperen J (1997) Settling, dissolution and burial of biogenic silica in the sediments of Somalia (northwestern Indian Ocean). *Deep-Sea Res Part II* 44:1341-1360
- Mann DG et Droop SJM (1996) Biodiversity, biogeography and conservation of diatoms. *Hydrobiologia* 336:19-32
- McManus J, Hammond DE, Berelson WM, Kilgore TE, Demaster DJ, Ragueneau O et Collier RW (1995) Early diagenesis of biogenic opal: Dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. *Deep-Sea Res Part II* 42:871-903
- Michalopoulos P et Aller RC (1995) Rapid clay Mineral Formation in Amazon Delta Sediments: Reverse Weathering and Oceanic Elemental Cycles. *Science* 270:614-617
- Mullin JB et Riley JP (1965) The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to seawater. *Anal Chim Acta* 46:491-501.
- Rabouille C, Gaillard J-F, Tréguer P et Vincendeau M-A (1997) Biogenic silica recycling in surficial sediments across the Polar Front of the Southern Ocean (Indian sector). *Deep-Sea Res Part II* 44:1151-1176
- Ragueneau O et Tréguer P (1994) Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Mar Chem* 45:43-51
- Rickert D (2000) Dissolution Kinetics of biogenic silica in Marine environments. PhD, University of Bremen
- Rickert D, Schlüter M et Wallmann K (2002) Dissolution Kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 66:439-455
- Shemesh A, Burckle LH et Froelich PN (1989) Dissolution and preservation of Antarctic diatoms and the effect on sediment thanatocoenoses. *Quat Res* 31:288-308
- Tréguer P et Le Corre P (1975) Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer: utilisation de l'auto-analyseur Technicon II. Université de Bretagne Occidentale, Brest, p 110
- Van Bennekom AJ, Jansen JHF, Gaast vd, M. vIJ et Joop P (1989) Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep-Sea Research* 36:173-190
- Van Cappellen P et Qiu L (1997a) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128
- Van Cappellen P et Qiu L (1997b) Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Res Part II* 44:1109-1128

- Van Cappellen P, Dixit S et Van Beusekom J (2002) Biogenic silica dissolution in the oceans: Reconciling experimental and field-based dissolution rates. *Global Biogeochem Cycles* 16:1075, doi:10.1029/2001 GB001431,002002
- Willey JD (1980) Effects of aging on silica solubility: a laboratory study. *Geochim Cosmochim Acta* 44:573-578

Annexe III : matériel et méthode

Etude couplée de la dissolution de la BSiO₂ et de la dégradation du C

I. Introduction

La protection de la silice biogénique par le carbone de la membrane externe est reconnue depuis plus de 50 ans. Hedges et collaborateurs (2001) émettent l'hypothèse que la protection ne soit pas unidirectionnelle, le carbone interne semble être protégé à son tour par le frustule. Ces interactions Si-C sont soulignées par les expériences de dégradation présentées précédemment, effectuées pendant la campagne MedFlux. Nous avons reproduit le même type d'expérience sur une culture de diatomées *Skeletonema costatum* dans les conditions contrôlées du laboratoire. L'objectif de cette expérience a été d'identifier le type d'interactions observées (inter-protection ?). Pour ce faire nous avons besoin de connaître quel type de carbone dégrade à quel moment par rapport à la dissolution de la BSiO₂. Nous espérons que l'étude des différentes classes de lipides permettra d'identifier l'origine interne ou externe du carbone.

II. Matériel et Méthodes

Préparation du matériel

Une expérience d'incubation a été mise en place au laboratoire LMGEM de Marseille avec l'aide de C. Guigue, M. Goutx, M. Duflos, afin de suivre en parallèle la dissolution de la BSiO₂ et la dégradation du C pendant 3 mois. L'espèce de diatomées choisie pour cette expérience était la *Skeletonema costatum*.

On a disposé de 10L de culture axénique de *Skeletonema costatum* à $6,5 \cdot 10^6$ cellules/ml (IFREMER, Argenton) que l'on a laissé sédimenter pendant 24h. L'eau surnageante a été ensuite remplacée par 10L d'eau de mer naturelle filtrée à $0,7 \mu\text{m}$ (GF/F) qui a été prélevée dans la calanque d'Endoume de manière à conserver l'assemblage de bactéries naturel. La solution

obtenue a été utilisée pour constituer trois séries de témoins et le batch d'incubation principal de 9 L.

Une première série de quatre batchs témoin de 150 ml a été empoisonnée au chlorure mercurique pour tuer diatomées et bactéries afin de supprimer toute activité biologique. La deuxième série de quatre batchs contenait un cocktail d'antibiotiques pour tuer uniquement les bactéries sans contaminer la solution en carbone. Ces deux séries de batchs ont permis de tester l'influence des bactéries et du métabolisme des diatomées sur la dissolution de la BSiO₂ et sur la dégradation du carbone. Le dernier témoin a simplement été constitué d'eau de mer afin de pouvoir tester la contamination en DSi par le flacon en verre sur les trois mois de l'expérience.

Afin d'éviter toute contamination bactérienne, les flacons ont été fermés par des bouchons entourés de téflon et transpercés d'une canule sur laquelle a été fixé un filtre 0,2µm permettant les échanges gazeux. Le bouchon du flacon de 9L comporte deux entrées : l'une est connectée au système de prélèvement (et protégée par un filtre entre deux échantillonnages), l'autre est continuellement connectée à un filtre sweenex (0,2µm) et permet aux échanges gazeux de s'effectuer. Les 10 flacons ont été placés dans le noir à 20°C, sous agitation magnétique.

Echantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique connectée à la canule de verre traversant le bouchon du batch de 9L.

Les témoins ont été stoppés à 2, 5, 11 et 50 jours, et dans le flacon principal, des prélèvements ont été effectués tous les jours pendant 21 jours puis à 23, 25, 45, 50 et 102 jours.

La DSi et la BSiO₂, le POC et le DOC, le PON, les lipides particuliers et dissous, les protéines, la structure des communautés et les biomasses bactériennes ont été suivis tout au long de l'expérience.

Analyse

Les analyses en DSi, BSiO₂, POC, PON ont été décrites dans les annexes I et II.

Les lipides : Les échantillons prélevés ont été filtrés sur des filtres de 0,7µm (GF/F) afin de séparer les fractions dissoutes et particulaires. Une quantité connue d'un standard interne, l'hexadécane, a été ajoutée à l'échantillon afin de connaître la perte de matériel lipidique lors des étapes suivantes. Les lipides ont ensuite été extraits selon la méthode de Bligh and Dyer (1959) pour séparer les lipides des autres substances organiques et inorganiques présentes dans l'échantillon. L'extraction a utilisé un mélange monophasique de solvants (dichlorométhane-méthanol-eau, 1:2:0,8 v/v/v). Le mélange a été ensuite rendu biphasique par ajout de dichlorométhane et d'eau salée à 0,73 %, ce qui a permis le relargage de l'extrait lipidique dans la phase organique constituée par le dichlorométhane. L'extraction a été répétée trois fois. Les phases organiques ont été réunies et placées sous flux d'azote ce qui a permis de concentrer les lipides. Les extraits lipidiques secs ont ensuite été placés dans des inserts de 300 µL et stockés au congélateur à -18 °C.

Après analyse des extraits lipidiques par CCM/DIF, le rendement d'extraction a été calculé grâce à l'ajout d'hexadécane en début d'analyse. Ce rendement a été multiplié à la concentration de chaque classe de lipides pour connaître la concentration réelle en lipides dans les échantillons.

Les analyses de la BSiO₂, de la DSi, du POC et du comptage bactérien sont décrites dans les annexes I et II.

III. Résultats

La figure IV.13 montre la décroissance de la BSiO₂ et du POC au cours du temps. Dès les premiers 5 jours de l'expérience, la silice biogénique se dissout dans le batch alors que pendant le même temps le carbone organique particulaire et l'azote organique particulaire restent

constants. Jusqu'au 12^{ème} jour environ les trois éléments se dissolvent régulièrement. Le contenu en silice biogénique se stabilise tandis que le contenu en azote et en carbone diminue brutalement avant d'augmenter à nouveau au jour 21.

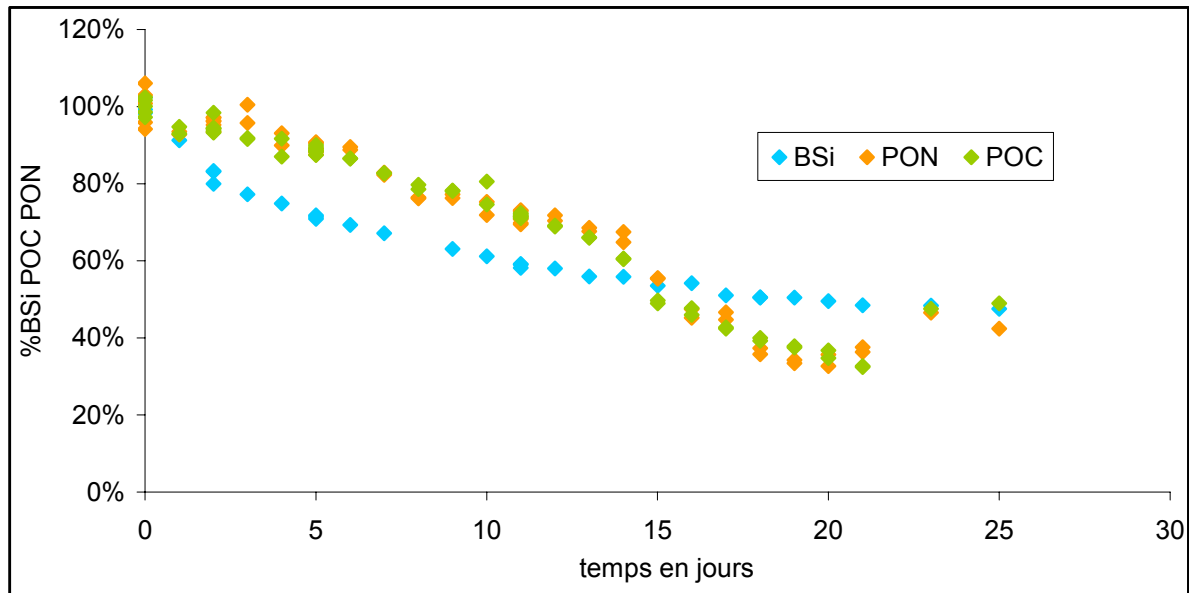


Figure IV.13: Les expériences couplées de dissolution de la BSiO₂ et de dégradation du carbone ont été réalisées en batch à 20°C à pH 8. L'évolution des teneurs en BSiO₂, POC et PON en fonction du temps est représentée sous forme de % de masse restant à chaque temps, par rapport aux masses initiales de BSiO₂, POC, PON mesurée au temps 0.

IV. Discussion

L'utilisation d'une culture en phase exponentielle permet de travailler sur des cellules dont l'état physiologique est synchronisé. Nous espérons, par ce moyen, avoir pu limiter le décalage entre la dégradation de la matière organique des cellules d'un même batch. Il est nécessaire de travailler sur des cellules susceptibles de réagir de façon similaire au processus de dégradation et de dissolution.

Les travaux de Patrick et Holding (1985) et de Bidle et Azam (1999), nous ont fait espérer l'observation d'une première étape de dégradation du carbone organique et un retard de quelques jours pour la dissolution de la BSiO₂. Il semble que pour cette expérience, la

dégradation de la membrane externe du frustule par les bactéries ait eu lieu avant les premières mesures. La dissolution de la BSiO_2 est immédiate, tandis que la dégradation du carbone et de l'azote organique particulaire commence 4 jours après le début de l'expérience. Ce décalage semble confirmer l'action de protection du frustule sur la matière organique interne. La dissolution de la BSiO_2 et la dégradation du POC et du PON sont ensuite parallèles pendant une dizaine de jours.

La structure du frustule se compose de nombreux pores, par lesquels commence la dissolution de la BSiO_2 (rapport de la DEA de sabine). Le carbone et l'azote interne sont donc en contact avec le milieu avant la dissolution totale du frustule, la dégradation de la matière organique semble commencer lorsque les pores du frustule sont suffisamment agrandis.

Il convient de noter que la vitesse de dissolution de la silice biogénique devient presque nulle avant la solubilisation totale de la BSiO_2 (Figure IV.13). Seuls 40% de la BSiO_2 totale est dissoute après 25 jours d'expérience ce qui représente une concentration externe en DSi de seulement $400 \mu\text{M}$.

(1) Il est possible qu'une proportion stable de diatomées ait survécu car les concentrations en sels nutritifs sont fortes. Si c'est le cas la dissolution n'est plus visible car elle est compensée par une production ce qui explique l'augmentation du POC et du PON. Mais il est peu probable que la production soit si forte après 15 à 21 jours, puisque les diatomées sont maintenues dans le noir.

(2) L'autre hypothèse s'inspire de l'existence de différentes phases mises en évidence dans le paragraphe IV.2.2. Si le frustule est constitué de plusieurs couches de BSiO_2 dont les interactions avec le carbone organique sont variables, il est possible que lorsque 40 % de la BSiO_2 du frustule sont dissous une phase plus réfractaire soit à son tour en contact avec l'eau de mer du milieu. Cette phase réfractaire peut être composée d'une BSiO_2 de structure différente de celle de surface ou par une BSiO_2 qui interagit étroitement avec le carbone ce qui diminuerait ses paramètres cinétiques. Il est possible que le frustule ait une structure en feuillet, dans laquelle

deux feuillets successifs seraient composés l'un de BSiO_2 et l'autre de carbone organique. La matière organique nouvellement révélée peut protéger la couche de BSiO_2 qu'elle recouvre jusqu'à ce que le carbone protecteur soit dégradé.

L'augmentation de POC et de PON peut être provoquée par un développement bactérien important.

Nous espérons départager ces hypothèses en identifiant l'origine du carbone grâce aux mesures de lipides réalisées pendant l'expérience. Les résultats ne sont pas encore disponibles, mais les lipides peuvent être utilisés comme marqueur de carbone externe et interne et comme marqueur de carbone organique d'origine bactérienne.

Bidle KD et Azam F (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* 397:508-512

Hedges JJ, Baldock JA, Gélinas Y, Lee C, Meterson M et Wakeham SG (2001) Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409:801-804

Patrick S et Holding AJ (1985) The effect of bacteria on the solubilization of silica in diatom frustules. *J Appl Bacteriol* 59:7-16