

# Table des matières

---

Chapitre I : Introduction Générale .....	12
1. Contexte général de l'étude .....	12
2. Application des isotopes stables de l'eau à l'étude du climat et questions ouvertes .....	15
3. Contexte spécifique et objectifs de la thèse .....	20
3.1 Les régions subtropicales de l'Atlantique.....	22
3.2 Le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord.....	23
4. Organisation du manuscrit .....	25
Chapitre II : L'outil isotopique au service des sciences .....	28
du climat et des océans .....	28
1. Définitions .....	28
1.1 Les isotopes .....	28
1.2 Le fractionnement isotopique .....	29
2. Evolution des compositions isotopiques dans le cycle de l'eau : L'atmosphère.....	30
2.1 Cas de l'évaporation océanique .....	30
2.2 Cas des précipitations.....	33
2.3 Cas du mélange de masses d'air.....	36
3. Evolution de la composition isotopique dans le cycle de l'eau : L'océan .....	36
4. Méthodes expérimentales .....	39
4.1 Principe de la mesure .....	40
4.2 Protocole expérimental de la mesure des compositions isotopiques de l'eau de mer .....	40
4.3 Inter-comparaison entre différents laboratoires .....	44
Chapitre III : Influence des processus évaporatifs et du mélange vertical sur la vapeur d'eau du gyre subtropical de l'Atlantique nord .....	54
1. Etude du fractionnement isotopique lors de l'évaporation.....	55
2. Influence du mélange vertical à la surface du GST.....	69
3. Conclusion .....	106
Chapitre 4 : Influence de l'évaporation sur la relation $\delta$ -S à la surface des océans subtropicaux.....	109
1. Contexte de l'étude .....	109
2. La relation $\delta$ -S dans les subtropiques et l'estimation des flux atmosphériques.....	111
Chapitre V : Variabilité des flux d'eau douce au sein du gyre subpolaire de l'Atlantique Nord .....	125
1. Contexte général .....	125

1.1 Importance des flux d'eau douce entre l'arctique et la région subpolaire .....	125
1.2 La circulation de surface.....	126
1.3 Les différentes sources d'eau douce du gyre subpolaire .....	127
2. Influence des flux d'eau douce sur la relation $\delta$ -S du GSP et de l'archipel canadien.....	131
2.1 Vue d'ensemble .....	131
2.2 L'archipel Canadien .....	133
2.3 Le gyre subpolaire .....	139
3. Le courant du Labrador .....	143
Chapitre 6 : Synthèse et perspectives .....	169
1. Synthèse .....	169
2. Perspectives.....	170
2.1 Expérimental : échelle d'activité vs échelle de concentration.....	170
2.2 Les régions subtropicales et équatoriales .....	171
2.3 Le gyre subpolaire .....	175
2.4 A l'échelle de l'Atlantique Nord .....	178
Références.....	181



# Chapitre I : Introduction Générale

---



# Chapitre I : Introduction Générale

## 1. Contexte général de l'étude

**Préambule.** L'eau précipitée sur les continents et son stockage dans les nappes phréatiques sont essentiels pour l'habitabilité par l'homme, pour les végétaux et les autres espèces vivantes à la surface de la Terre. En tant que gaz à effet de serre, l'eau dans l'atmosphère joue un rôle radiatif important et permet la mise en place d'une température globalement positive à la surface de la Terre. L'eau accumulée dans les glaciers continentaux contrôle les variations du niveau de la mer. L'eau douce se déversant dans les océans influence la densité des eaux de surface ainsi que la formation d'eau profonde aux hautes latitudes. Depuis la révolution industrielle, d'importants changements climatiques apparaissent, dont une grande part est liée à l'évolution du cycle de l'eau. La fonte des glaciers continentaux s'accélère et entraîne la montée du niveau de la mer. L'extension de la banquise diminue contribuant au réchauffement du climat Arctique et influençant les transferts d'eaux douces aux hautes latitudes. La quantité des précipitations baisse dans la plupart des régions subtropicales sèches, diminuant les ressources en eau et la production alimentaire. Cette évolution rapide du cycle de l'eau et son fort impact sur les écosystèmes terrestres, soulignent les enjeux d'une meilleure compréhension du cycle de l'eau.

**Le cycle de l'eau.** Tandis que la quantité d'eau sur Terre reste inchangée, le cycle de l'eau est loin d'être un système figé. En bon voyageur se nourrissant de l'énergie solaire, la molécule d'eau conquiert toute la planète, de ses océans à ses cieux, au rythme des saisons. L'eau s'évapore, l'eau condense puis l'eau ruisselle. La célèbre citation de Lavoisier « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme » illustre justement le cycle de l'eau, schématisé par la figure 1.1. Aux basses latitudes, l'évaporation à la surface des océans et l'évapotranspiration sur les continents permettent le passage de l'eau liquide à l'état gazeux. La vapeur d'eau condense dans l'atmosphère pour former les nuages, où les gouttelettes liquide ou solide cohabitent avec la vapeur d'eau. *Via* la circulation atmosphérique méridienne, vapeur d'eau et nuages se déplacent vers les hautes-latitudes. Au cours de leur transport, la température diminue, donnant lieu à des précipitations d'eau à l'état liquide ou solide (grêle, neige). Les précipitations tombent en surface dont 80 % sur les océans et seulement 20 % sur les continents. Ces 20 % d'eau liquide rejoignent finalement les océans par ruissellement de surface ou souterrain ou s'accumule dans des névés, glaciers ou calottes de glace continentale. L'eau des glaciers continentaux peut rester stockée plusieurs millions d'années, mais parfois aussi seulement quelques dizaines ou centaines d'années. Le temps de résidence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est de l'ordre de la dizaine de jours. La circulation océanique met environ 2000 ans à faire le tour du globe à travers la circulation thermohaline. La très grande variabilité de ces échelles de temps souligne la complexité des échanges entre les différents réservoirs d'eau.

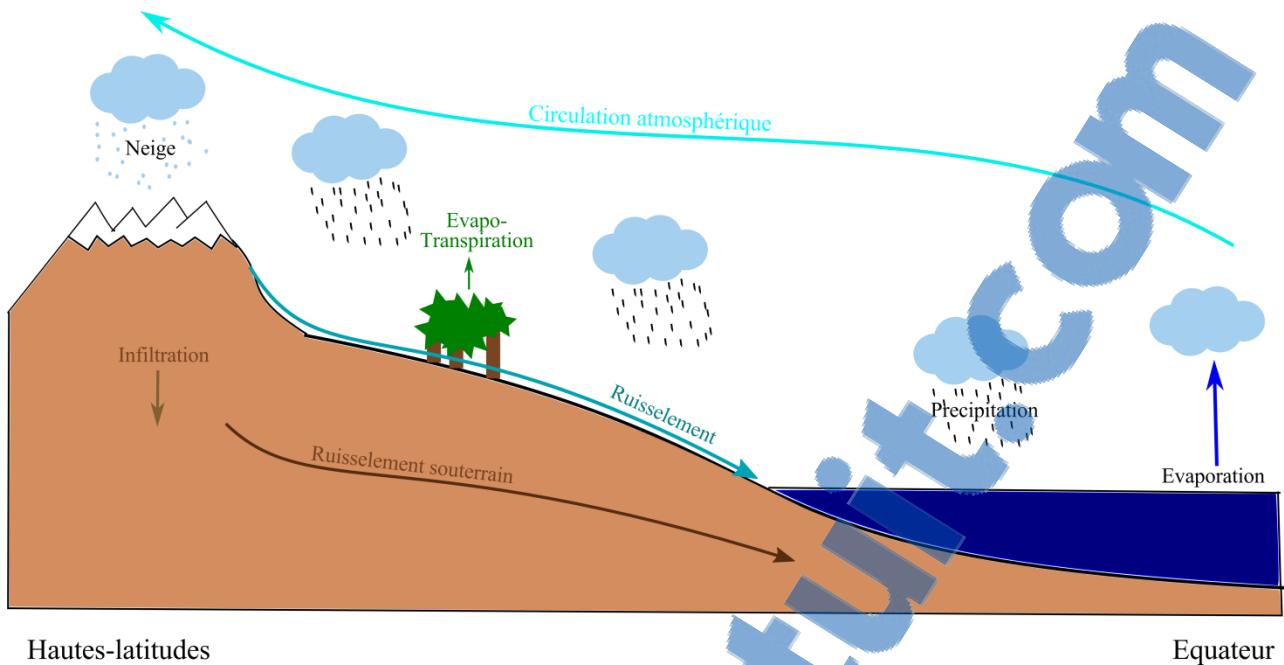


Figure 1.1 : Schéma simplifié du cycle de l'eau.

**Influence des transferts d'eau douce sur le climat.** Le moteur du cycle de l'eau est l'énergie solaire incidente. Par ses changements de phase, le cycle de l'eau est un système complexe mais primordial à la mise en place des climats terrestres. *Via* la circulation atmosphérique, il permet de répartir l'énergie solaire incidente à l'échelle de la planète : l'atmosphère participe comme la circulation océanique à redistribuer l'énergie des régions excédentaires (tropicales) aux régions déficitaires (pôles). Ainsi, la Terre est à l'équilibre radiatif. Nous citons ici quelques exemples de transferts d'eau douce jouant un rôle prépondérant sur le contrôle climatique :

- (1) Dans les subtropiques, l'évaporation refroidit la surface des océans en puisant l'énergie nécessaire pour que l'eau passe de l'état liquide à l'état gazeux. Dans les tropiques, les précipitations abondantes restituent l'énergie stockée lors de l'évaporation à l'air environnant. Ainsi, l'évaporation et les précipitations, couplées à la circulation atmosphérique, permettent à la surface de l'océan de transférer sa chaleur à l'atmosphère. L'air chauffé est ensuite transporté vers les plus hautes latitudes permettant de redistribuer la chaleur des basses aux hautes latitudes.
- (2) La vapeur d'eau contribue à environ 60 % de l'effet de serre et les nuages jouent un rôle capital sur l'absorption du rayonnement solaire par l'atmosphère. Par exemple, dans les déserts où l'atmosphère est sèche, l'effet de serre est faible. Il en résulte des nuits très froides. La vapeur d'eau constitue le principal gaz à effet de serre naturel, sans lequel la température à la surface de la Terre serait voisine de -18°C.

- (3) Dans l'hémisphère Nord, la banquise, réservoir considérable d'eau douce solide, augmente l'albédo de l'océan Arctique. Une part importante du rayonnement solaire est alors réfléchie vers l'atmosphère, participant ainsi au maintien des basses températures polaires. Si la surface de la banquise diminue, une part plus importante du rayonnement solaire est absorbée par l'océan, causant son réchauffement, et accélérant la fonte de glace de mer environnante. Il s'agit d'une rétroaction positive couramment appelée l'amplification arctique.
- (4) Dans les hautes-latitudes de l'hémisphère Nord, la surface des océans se refroidit sous l'effet de l'évaporation au passage des vents froids et secs en provenance de l'Arctique. Ces eaux de surface subpolaires (mer du Labrador, mer du Groenland, mer d'Irminger) deviennent alors plus denses que les eaux sous-jacentes. Cette instabilité verticale entraîne la plongée en profondeur de ces eaux de surface et alimente la branche profonde de la circulation thermohaline. Si la quantité des eaux dessalées en provenance de l'Arctique augmente dans les mers subpolaires, les eaux de surface pourront ne plus être assez denses pour plonger en profondeur, pouvant modifier la circulation thermohaline globale.

**Une évolution rapide du système.** Ces quelques exemples illustrent un équilibre naturel régissant notre climat actuel. Cependant, cet équilibre est fragile et évolue vite depuis quelques décennies. Les travaux scientifiques résumés dans le dernier rapport du GIEC mettent en évidence de nombreux changements du cycle de l'eau depuis la révolution industrielle.

Depuis une centaine d'années, la température moyenne à la surface terrestre a augmenté de presque 1°C. L'augmentation de la quantité de chaleur à la surface terrestre entraîne un réchauffement des basses couches de l'atmosphère où réside la majeure partie de la vapeur d'eau. Il en résulte des pressions de vapeur saturante plus fortes modifiant ainsi l'équilibre entre la quantité de vapeur et de précipitations dans l'atmosphère. Il est déjà observé que le régime des précipitations évolue avec une tendance à augmenter dans les pays nordiques, mais à diminuer dans les régions subtropicales, amplifiant les problèmes de sécheresse.

Aux hautes-latitudes, l'Arctique demeure une des régions les plus sensibles au changement climatique *via* la forte hausse des températures de l'air qui s'y produit. Par conséquent, la répartition de l'eau douce dans la région arctique évolue rapidement. D'après les bilans d'eau douce de l'océan Arctique, environ 40 % des apports en eau douce proviennent des rivières arctiques (Aagaard et Carmack, 1989, Serreze et al., 2006). Cependant, Peterson et al. (2002) estiment que l'écoulement des 6 plus grosses rivières eurasiennes a augmenté de 7 % entre 1936 et 1999. Prenant en compte une densité de 900 kg/m<sup>3</sup>, une salinité de 4 et une épaisseur constante de 2 m, la banquise constitue un réservoir considérable d'eau douce d'environ 10 000 km<sup>3</sup> (salinité de référence à 34.8). Cependant, depuis les années 80, les données satellites montrent la forte décroissance d'extension estivale de la banquise (Comiso et al., 2008). Depuis la surveillance satellite, les 5 plus basses étendues de glace de mer (Septembre) ont été atteintes entre 2007 et 2012 avec deux minima

remarquables en 2007 et 2012. Toutefois, 2013 et 2014 sont des années se rapprochant de la climatologie établie sur la période 1981-2010. L'épaisseur de la glace a connu aussi des modifications importantes avec un fort amincissement à partir des années 80 (Kwok et Rothrock, 2009). Un autre grand changement hydrologique de la région arctique est la fonte des glaciers continentaux (Shepherd et al., 2012, Lenaerts et al., 2013, Gardner et al., 2011). Cette fonte s'accélère de façon draconienne depuis les années 2000. Au total, la calotte groenlandaise a perdu  $211 \pm 37 \text{ Gt.an}^{-1}$  entre 2002-2011 soit 4 fois plus qu'entre 1992-2001 (Shepherd et al., 2012). Les glaciers de l'archipel canadien ont perdu  $31 \pm 8 \text{ Gt.an}^{-1}$  pendant la période 2004-2006 et  $92 \pm 12 \text{ Gt.an}^{-1}$  pendant la période 2007-2009 (Gardner et al., 2011, Lenaerts et al., 2013).

Ces récents changements amènent à se demander « Comment ces changements rapides du cycle de l'eau peuvent-ils modifier le climat de notre planète ? ». Dans ce contexte actuel, une bonne compréhension du cycle de l'eau et de son évolution est importante pour l'étude des climats passés, présents et futurs.

**L'utilisation des isotopes stables de l'eau.** Les isotopes permettent de retracer le parcours de la molécule d'eau et ainsi, de répondre à la question « d'où vient l'eau ? ». Le principe de base est qu'à chaque changement de phase, la composition isotopique évolue, permettant à la molécule d'eau d'enregistrer les transformations qu'elle a subies lors de son transport. Les bases nécessaires à l'utilisation de ces traceurs sont présentées dans le chapitre 2. Des exemples d'applications sont décrits dans la partie qui suit afin d'introduire les atouts et les faiblesses de l'outil isotopique.

## 2. Application des isotopes stables de l'eau à l'étude du climat et questions ouvertes

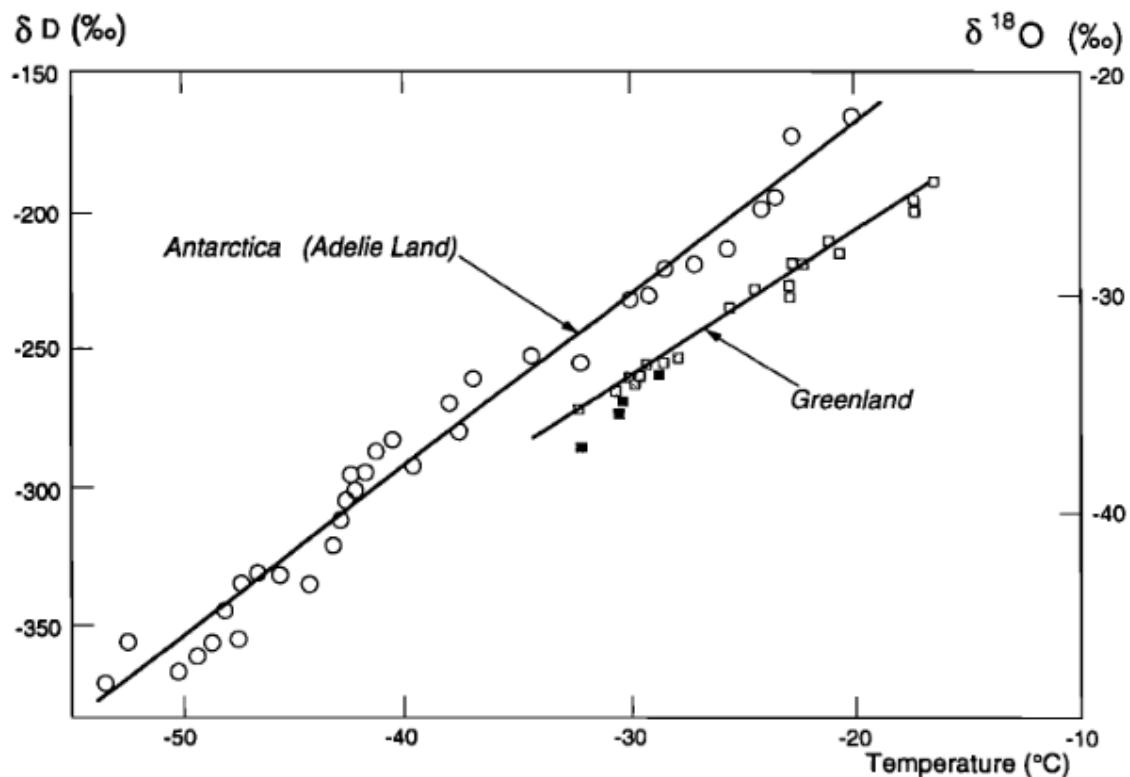
Dans cette section, sont présentés quelques exemples d'utilisation des isotopes pour les études du climat et des océans. Ces exemples permettent d'introduire les limites de ces méthodes ainsi que les principales questions encore débattues à ce jour.

**Paléoclimat.** L'utilisation la plus célèbre des isotopes de l'eau (et des carbonates) est consacrée à l'étude des climats passés. Les carottes sédimentaires et de glace constituent des archives climatiques qui mettent en évidence l'alternance de périodes froides et chaudes: il s'agit en particulier des grands cycles glaciaires-interglaciaires régis par les paramètres orbitaux (Milankovitch, 1941).

Les analyses isotopiques dans les sédiments marins permettent, par l'intermédiaire d'une fonction de transfert estimée sur l'actuel, d'estimer la composition isotopique des océans au cours des temps géologiques. En période interglaciaire, les calottes de glace de faible composition isotopique fondent et entraînent une diminution de la composition isotopique des océans mondiaux, en comparaison des périodes glaciaires, où l'extension des calottes est maximale. Ainsi, la composition isotopique de l'oxygène du carbonate des

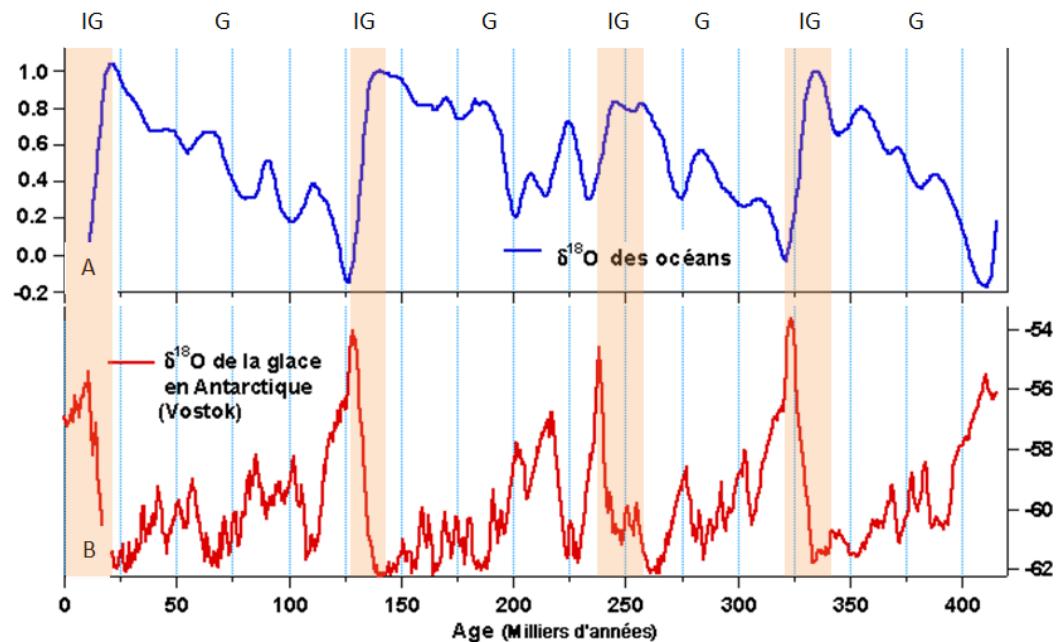
sédiments marins permet la reconstruction du volume des calottes et par conséquent des cycles (inter)glaciaires (Emiliani, 1955, Shackleton et Opdyke, 1973).

Aux hautes-latitudes, la composition isotopique de la neige de surface est linéairement corrélée à la température de l'air du site (Dansgaard, 1964, Rozanski et al., 1992, Jouzel et al., 1997, Vimeux, 2003). Récemment, Masson-Delmotte et al. (2008) ont fait un important travail de synthèse regroupant les mesures disponibles en Antarctique et confirment la relation de linéarité entre les deux paramètres. Ces relations empiriques permettent de reconstruire les variations passées de la température polaire à partir de la composition isotopique des glaces (à niveau de mer constant). C'est le thermomètre isotopique. Les droites de calibration entre la composition isotopique de la glace et la température sont illustrées par la figure 1.2. Certaines carottes de glace permettent de remonter jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années (ex. Petit et al., 1999, Vimeux et al., 2001). De nouveaux travaux se consacrent à la mesure de la composition isotopique dans les glaces des basses latitudes (Thompson et al., 2000, Ramirez et al., 2003). Les similitudes avec les carottes des hautes latitudes suggèrent que celles des basses latitudes pourraient aussi aider à reconstruire les variations climatiques passées.



**Figure 1.2 : Droites de calibration entre la composition isotopique de la neige de surface et la température polaire en Antarctique et au Groenland (figure extraite de Jouzel et al. 1997). Ces deux jeux de données illustrent la variabilité spatiale affectant les droites de calibration.**

La figure 1.3 montre que les reconstructions paléoclimatiques basées sur les carbonates sédimentaires et les glaces de l'Antarctique sont cohérentes sur les derniers 400000 ans. En période glaciaire, la composition isotopique des océans est élevée (fort volume des calottes de glace) et la composition isotopique des glaces est faible (faible température). La bonne corrélation entre les deux méthodes indique la robustesse de l'outil isotopique comme indicateur des variations climatiques passées. Toutefois, plusieurs questions nécessitent un approfondissement et sont discutées ci-dessous.



**Figure 1.3: Evolution de la composition isotopique de l'oxygène depuis 400 000 ans dans (A) les océans déduite des mesures dans les carbonates et (B) les glaces antarctiques à Vostok (Vimeux et al., 2001). Les symboles G et IG sont respectivement utilisés pour les périodes glaciaires et interglaciaires. Figure modifiée du site <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/delta-temperature.xml> (Delaygue et al., 2001).**

Le paléothermomètre isotopique fait l'hypothèse que les droites de calibration établies sur l'actuel sont les mêmes à l'échelle climatique. Pourtant, Jouzel et al. (1997) montrent que ces droites peuvent varier spatialement et temporellement. D'après des travaux de modélisation, ces auteurs suggèrent que dans le passé, la pente de la droite pourrait avoir été plus faible, ce qui induirait des sous-estimations d'un facteur 2 des variations de température. Ces différences pourraient être dues à un changement dans la saisonnalité des précipitations ou de la température océanique de la source évaporative (Jouzel et al., 1997, Risi et al., 2010). De façon intéressante, l'excès en deutérium ( $d$ -excess =  $\delta D - 8 \times \delta^{18}\text{O}$ ) peut être utilisé comme traceur des conditions de température (Vimeux et al., 2001) et/ou des conditions d'humidité de la source évaporative (Jouzel et al., 1982). L'hypothèse de base est que le  $d$ -excess de la masse d'air acquis lors de l'évaporation n'évolue plus lors de son transport vers les pôles. Cette hypothèse incite à pousser les études sur les variations du  $d$ -excess dans la circulation atmosphérique.

Quant à l'application aux glaciers tropicaux, l'utilisation des isotopes comme paléothermomètre est plus débattue que dans les régions polaires. En effet, dans la zone tropicale, la composition isotopique des précipitations est fortement influencée par la quantité de précipitations. Dansgaard (1964) montre que la quantité de précipitations et la composition isotopique sont anti-corrélées. Ce processus, couramment appelé l' « amount effect », pourrait dégrader le lien entre la température de site et la composition isotopique. Il s'agit d'un processus complexe dont les causes restent encore débattues. La cause la plus évidente est la suivante : plus les précipitations sont intenses, plus la vapeur résiduelle dans le nuage est appauvrie et plus les précipitations qui en résultent sont appauvries à leur tour. Il s'agit de la distillation de Rayleigh. Toutefois, des études comme celles de Dansgaard (1964), Risi et al. (2008), et Risi et Bony (2011), montrent que la composition isotopique des pluies tropicales est aussi fonction de l'intensité de la réévaporation des gouttes et des échanges diffusifs avec la vapeur lors de la chute des gouttes dans un environnement insaturé. La réalimentation du système convectif par l'air modifié de la couche limite à la base du nuage pourrait aussi participer à l'« amount effect » (Risi et al., 2008). Ces différents processus sont importants à identifier pour une bonne interprétation des compositions isotopiques de la glace des basses latitudes. Pour toutes ces applications paléoclimatiques, il est donc crucial de comprendre comment la masse d'air acquiert sa composition isotopique et son d-excess lors de l'évaporation océanique mais aussi comment évolue la composition isotopique de la masse d'air tout au long de son transport.

**Climat/Dynamique de l'atmosphère.** Depuis quelques années, les mesures isotopiques de la vapeur d'eau sont plus facilement réalisables qu'autrefois et sont possibles à très haute résolution temporelle grâce à l'apparition sur le marché d'une nouvelle catégorie de spectromètres laser portatifs facilitant les mesures de terrain. Les mesures couplées de vapeur et de précipitations permettent d'observer le lien entre la convection atmosphérique et l'appauvrissement des précipitations (Kurita, 2013, Lawrence et al., 2004, Tremoy et al., 2014). Ces mesures montrent que l'amplitude de l'appauvrissement des précipitations est reliée à l'organisation spatiale du système convectif (de la cellule convective isolée aux systèmes convectifs organisés de grande échelle) (Kurita, 2013, Lawrence et al., 2004, Tremoy et al., 2014, Noone et al., 2011). De plus, la mesure des isotopes de la vapeur d'eau apporte des informations continues dans le temps dont la variabilité n'est pas uniquement reliée aux événements ponctuels de précipitations. Ainsi, en dehors de ces périodes de précipitations, les isotopes de la vapeur d'eau constituent un traceur robuste de l'origine de la masse d'air. Par exemple, Steen-Larsen et al. (2013) ont entrepris des mesures au Groenland sur le site du forage Neem (North Greenland Eemian ice drilling, 77.5 N -50.9 W). Les mesures du d-excess montrent que les masses d'air arrivant sur le site de Neem en provenance de l'Ouest subissent un fort recyclage en survolant les eaux de la baie de Baffin libres de glace. Le d-excess mesuré est systématiquement élevé lorsque le vent vient de l'Ouest, indiquant un fort apport d'humidité issue de l'évaporation dans des conditions atmosphériques froides et sèches. Les compositions isotopiques de la vapeur d'eau peuvent aussi être un bon indicateur de la dynamique de la couche limite (eg. Noone et al., 2011, Tremoy et al., 2012). Par exemple, Tremoy et al. (2012) révèlent au Niger un cycle diurne bien marqué qui résulte du mélange entre la couche limite et la troposphère libre durant la saison sèche.

**Evaluation des modèles climatiques.** L'utilisation de la modélisation numérique est un outil important pour mieux comprendre le cycle de l'eau et ce que l'on peut interpréter des mesures isotopiques. De ce fait, les isotopes de l'eau commencent à être introduits comme variables diagnostiques dans les modèles de circulation atmosphérique globale (GCMs) (eg. LMDZ-iso, Risi et al., 2010, NASA GISS GCMs, Jouzel et al., 1987). Les différents GCMs présentent une forte dispersion dans les prévisions de l'évolution des températures et des précipitations des 100 prochaines années (GIEC). La cause du désaccord pourrait provenir d'une mauvaise représentation des processus nuageux dans les GCMs (Bony et Dufresne, 2007), et de ce fait l'analyse des simulations des isotopes de l'eau peut contribuer à mieux comprendre comment la physique du modèle reproduit les nuages. Ainsi, Risi et al. (2012) montrent que les isotopes introduits dans les GCMs, aident à détecter et à comprendre les biais de l'humidité simulée dans la troposphère. Par exemple, la composition isotopique de la vapeur d'eau indique si le biais humide que l'on trouve dans certaines simulations provient d'une mauvaise représentation de la réévaporation de la pluie (Worden et al., 2007) ou bien des processus de mélange entre différentes masses d'air (Galewsky et Hurley, 2010). Dans le but d'améliorer la simulation de l'humidité dans les GCMs, un effort spécifique est mis sur les comparaisons entre les observations et les modèles qui bénéficieront d'observations de plus en plus nombreuses. Cependant, la réévaporation de la pluie, et son effet sur l'humidité de l'atmosphère, est un processus encore difficile à évaluer dans les modèles.

**(Paléo)océanographie.** Couplés à la salinité, les isotopes de l'eau permettent la caractérisation des masses d'eau et aident à la compréhension de la dynamique des océans (ex. Craig et Gordon., 1965, Melling et Moore., 1995, Khatiwala et al., 1999, Frew et al., 2000). Ils sont particulièrement efficaces pour discriminer les différentes sources d'eau douce à la surface des océans. Aux hautes latitudes, les isotopes sont souvent utilisés pour estimer la proportion d'eau douce qui provient de la fonte de la glace de mer et celle issue des apports fluviaux (ex. Ostlund et Hut, 1984, Strain et Tan., 1993, Bauch et al., 1995, Cox et al., 2010, Azetsu-Scott et al., 2012, Dodd et al., 2009, 2012). Aux plus basses latitudes, la composition isotopique et la salinité mesurées à la surface des océans peuvent servir à estimer les rapports évaporation-précipitation (E/P) affectant la masse d'eau (Andrié et Merlivat, 1989, Gat, 1996, Delaygue et al., 2001, Conroy et al., 2014). Toutefois le domaine de validité de cette méthode reste encore discuté, car il est aussi nécessaire de bien connaître la composition isotopique du flux évaporatif et des précipitations affectant le système, ce qui n'est pas souvent le cas. Ainsi, Andrié et Merlivat (1989) montrent une forte sensibilité du rapport E/P à la valeur de la composition isotopique du flux évaporatif. Par ailleurs, par souci de simplification, l'advection horizontale et le mélange vertical sont souvent négligés dans l'interprétation des données.

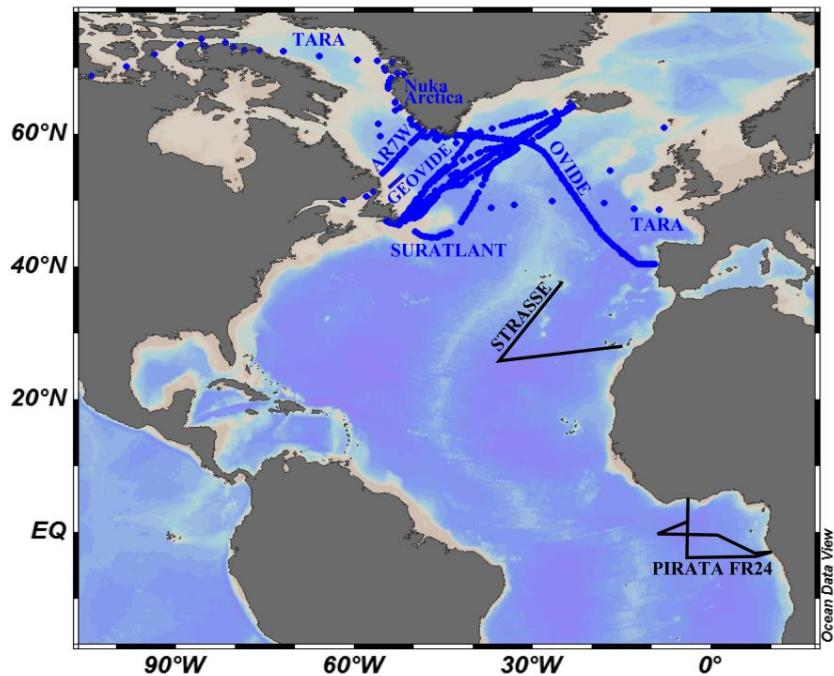
A partir des reconstructions de la composition isotopique de l'eau de mer faites sur le carbonate des carottes sédimentaires marines, les paléosalinités peuvent être reconstruites aux échelles de temps géologiques (par exemple, Emeis et al., 2000, Richter et al., 2009). Ces recherches appliquent la relation linéaire entre la composition isotopique et la salinité ( $\delta\text{-S}$ ) observée dans l'océan actuel pour les océans du passé. Cependant, Rohling et Bigg (1998) et Schmidt (1999) suggèrent la limitation de ces reconstructions puisque la relation  $\delta\text{-S}$  évolue

spatialement et temporellement (ex. modification du bilan E/P). Par exemple, dans la partie Est de l'Atlantique Nord, il est impossible de reconstruire les SSS durant les 2400 dernières années du fait de l'influence variable des eaux d'origine arctique alimentant le système (Richter et al., 2009). Il faut aussi rester prudent aux hautes latitudes et au sein du gyre subpolaire, où les processus de fonte et de formation de glace de mer contrôlent fortement la relation  $\delta\text{-S}$  (Strain et Tan, 1993). Il est légitime de se demander s'il est possible d'extrapoler à l'échelle des temps géologiques les relations observées sur la période actuelle. Ces interrogations montrent la nécessité de poursuivre les observations actuelles afin de mieux comprendre la relation  $\delta\text{-S}$  à la surface des océans, ainsi que sa variabilité spatiale et temporelle.

**Pour conclure**, ces applications variées montrent qu'il existe de nombreux domaines pour lesquels il est important de bien comprendre le fractionnement isotopique dans le cycle de l'eau (par exemple, lors de l'évaporation, lors des processus convectifs, lors des processus d'advection atmosphérique ou océanique ou bien lors des processus de fonte et de formation de la glace de mer). Dans la partie suivante, les objectifs spécifiques à ce travail de thèse sont présentés.

### 3. Contexte spécifique et objectifs de la thèse

Les sections précédentes montrent l'intérêt de l'outil isotopique afin de mieux appréhender les processus climatiques/océanographiques ainsi que les progrès qu'il reste à faire. Ici, sont présentés les enjeux scientifiques qui concernent ce travail de thèse qui s'est intéressé à deux régions distinctes de l'Atlantique Nord: les régions subtropicale et subpolaire. Ces régions sont hydrologiquement très différentes, puisque dans la zone subtropicale, où les salinités sont élevées, l'évaporation excède largement les précipitations, alors que dans la zone subpolaire, où les salinités sont plus faibles, l'apport des eaux météoriques d'origine arctique est important. Des mesures isotopiques d'eau de mer ont été faites dans les deux régions mais la mesure de la composition isotopique de la vapeur n'a été faite que dans les subtropiques. Les différentes missions océanographiques constituant le jeu de données de cette thèse sont illustrées sur la figure 1.4, et leurs caractéristiques principales sont résumées dans le tableau 1.1. Ce jeu de données complet nous permet d'analyser les isotopes dans le cycle de l'eau à l'échelle du bassin atlantique nord, où des processus variés rentrent en jeu comme l'évaporation, la convection atmosphérique, la formation des précipitations, leur réévaporation, le cycle saisonnier de la glace de mer, les apports des rivières et des glaciers, et l'advection des masses d'eau. La section 3.1 présente les enjeux scientifiques liés aux subtropiques et la section 3.2 présente les enjeux scientifiques des hautes latitudes.



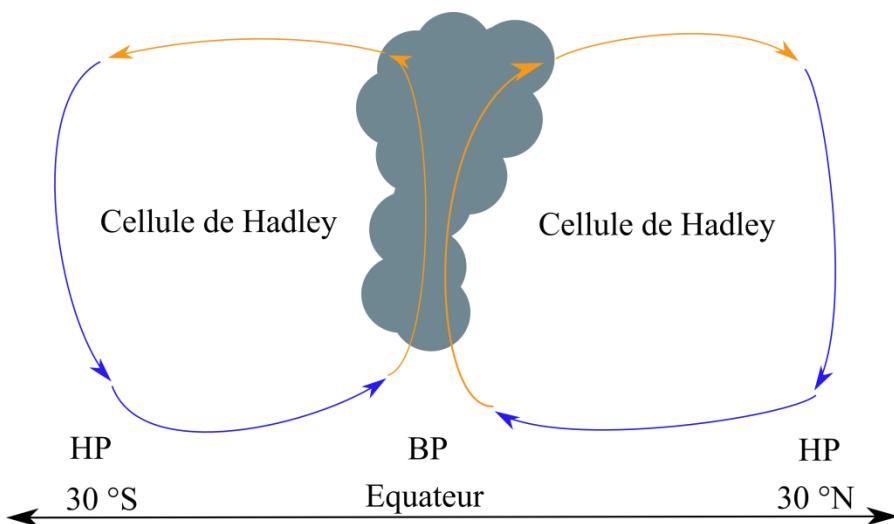
**Figure 1.4 : Localisation des mesures isotopiques réalisées lors de cette thèse dans l'océan Atlantique.** Les tracés en noir indiquent que la composition isotopique de la vapeur d'eau a été mesurée conjointement à celle de l'eau de mer. Les caractéristiques principales des différentes missions sont résumées dans le tableau 1.1. La mission Tara a échantillonné également les bordures de l'océan Arctique (non montré sur cette carte). La mission PIRATA FR24 a permis de réaliser des mesures de la composition isotopique de la vapeur d'eau et de l'eau de mer dans la région tropicale, mais ces données récentes (Mai 2014) n'ont pas eu le temps d'être intégrées dans ce travail de thèse. Elles sont cependant discutées dans les perspectives.

Mission	Lieu	Période	Mesures isotopiques
Suratlant	Islande - Terre Neuve	2012-2014 (tous les 3 mois)	Eau de mer
Ovide	Portugal – Groenland	2010, 2012 (Juin/Juillet)	Eau de mer
Geovide	Courant du Labrador	2014 (Juin)	Eau de mer
Tara	Arctique - GSP	2013 (Mai à Décembre)	Eau de mer
AR7W2014	Mer du Labrador	2014 (Mai)	Eau de mer
Nuka Arctica	Plateau du Groenland	2012-2014 (mesures ponctuelles)	Eau de mer
STRASSE	Gyre subtropical	2012 (Août-Septembre)	Eau de mer /Vapeur/Pluie
Pirata FR24	Golfe de Guinée	2014 (Mai)	Eau de mer /Vapeur/Pluie

**Tableau 1.1 : Caractéristiques principales des différentes missions dont les échantillons d'eau de mer de surface et de vapeur atmosphérique ont été analysés durant cette thèse.**

### 3.1 Les régions subtropicales de l'Atlantique

Aux basses latitudes, la circulation méridienne atmosphérique de grande échelle se caractérise par la mise en place de cellules convectives, appelées cellules de Hadley (figure 1.5). A l'équateur, le rayonnement solaire incident est maximal. L'air, chargé en humidité, se réchauffe et s'élève en créant une zone de dépression. Lors de son ascendance dans la troposphère libre, l'air se refroidit et des précipitations se déclenchent. La bande équatoriale (plus précisément, la zone de la convergence inter-tropicale) est donc caractérisée par une zone de convection profonde où les précipitations sont souvent intenses. Au niveau des subtropiques, l'air dense et sec de la troposphère libre subside en créant une zone de haute pression. Dans la couche limite, les vents sont dominés par les alizés chargés en humidité allant des hautes pressions vers les basses pressions. Les alizés sont de direction Nord-Est dans l'hémisphère Nord et Sud-Est dans l'hémisphère Sud.



**Figure 1.5 : Représentation schématique de la cellule de Hadley. BP: zone de basse pression. HP: zone de haute pression. A l'équateur, la branche ascendante chargée en humidité est le lieu de processus convectifs associés à des précipitations. Dans les subtropiques (30°N -30°S), la branche descendante est le lieu de subsidence d'air troposphérique sec. La mission STRASSE a échantillonné la région dominée par la branche descendante de la cellule de Hadley.**

La mission STRASSE a permis de mesurer en continu la composition isotopique de la vapeur d'eau dans les subtropiques, où l'évaporation à la surface des océans est largement supérieure aux précipitations. L'eau de mer a été échantillonnée en surface ainsi qu'en subsurface (200 m) et des prélèvements de pluies ont été réalisés. Cette mission permet d'étudier une région particulière du cycle de l'eau où la branche subsidente d'air sec de la cellule de Hadley et le flux évaporatif influencent conjointement l'humidité de la couche limite marine. Plusieurs objectifs scientifiques sont liés à ces mesures. La question générale est d'étudier ce qui contrôle l'humidité et les compositions isotopiques de la vapeur d'eau dans la couche limite marine.

Plus spécifiquement :

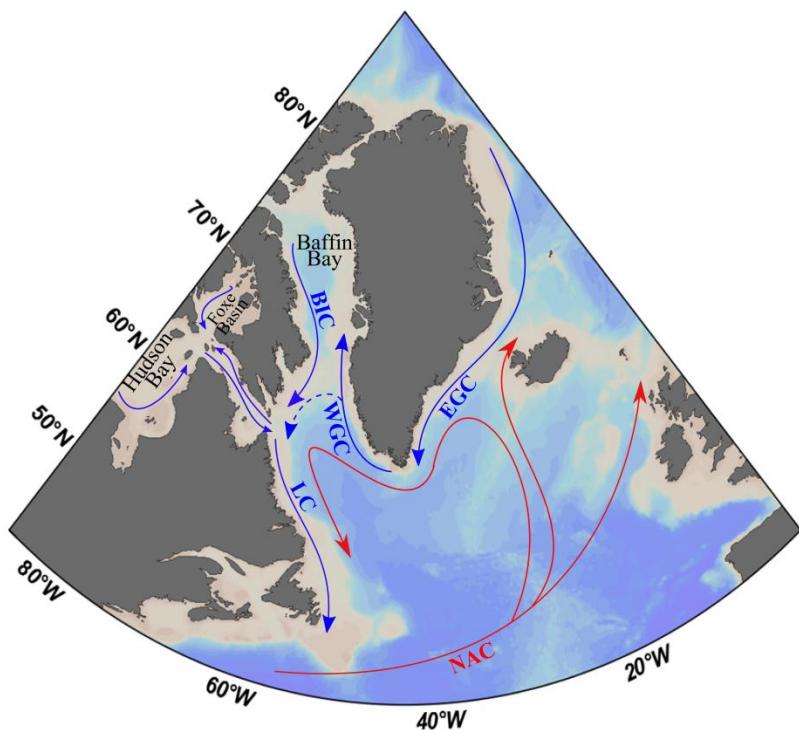
- (1) La mission STRASSE permet d'étudier l'influence des processus évaporatifs sur l'humidité et la composition isotopique de l'eau dans la couche limite marine, où les apports de vapeur d'eau troposphérique sont limités (subsidence d'air sec limitant la convection profonde). Ces données, acquises au plus proche de la source évaporative, permettent d'étudier les processus de fractionnement isotopique liés à l'évaporation. Pour une grande partie des applications isotopiques, il est crucial de bien comprendre comment les compositions isotopiques sont acquises au « commencement » du cycle de l'eau, avant que la masse d'air soit transportée au-delà de son lieu de formation.
- (2) Un autre objectif est d'étudier le renouvellement de l'air de la couche limite marine. Dans la région subtropicale, le mélange se fait avec l'air sec de la basse troposphère et affecte rarement la haute troposphère. On se demande :
  - Comment l'évaporation et le mélange vertical (de l'entraînement d'air au niveau de la couche d'inversion à la convection atmosphérique plus intense) contrôlent l'humidité et les compositions isotopiques de la couche limite marine.
  - Comment le mélange vertical altère la signature isotopique de la masse d'air acquise lors de l'évaporation océanique ?
- (3) Lors de la mission STRASSE, les mesures des compositions isotopiques d'eau de mer ont été faites en surface et à 200 m et permettent d'étudier la relation  $\delta$ -S dans une région de forte évaporation. Plus spécifiquement, on s'interroge sur l'influence de l'advection océanique et du rapport E/P sur la relation  $\delta$ -S.

### **3.2 Le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord**

Dans l'Atlantique Nord, le gyre subpolaire (GSP) et les mers nordiques sont des lieux de convection profonde (mers du Labrador, d'Irminger, du Groenland et de Norvège). La plongée des eaux de surface vers la profondeur est contrôlée par leur densité et dépend donc de leurs propriétés de température et de salinité. Bien qu'il soit connu que la salinité du GSP varie aux échelles saisonnière et interannuelle (Belkin, 2004, Reverdin, 2010), les causes de ces variations ne sont pas clairement établies. Deux principaux processus peuvent être responsables : (1) l'influence variable des apports d'eau salée transportée par la Dérive Nord Atlantique en provenance du Sud, (2) l'influence variable des apports d'eau douce en provenance de la région Arctique.

Depuis 2009, la surface du GSP, en particulier la partie Ouest, voit sa salinité diminuer, bien que l'on ne sache pas encore pourquoi. On peut cependant se demander comment les grands changements arctiques des dernières décennies affectent les propriétés TS du GSP. Puisqu'un plus fort apport d'eau douce de l'océan Arctique vers le GSP associé à une

augmentation de la fonte des calottes groënlandaises pourrait augmenter la stratification à la surface du gyre et limiter la convection profonde (ex. Hakkinen., 1999, Curry et Mauritzen., 2005), les échanges d'eau douce entre la région arctique et le GSP nécessitent une haute surveillance. Les transferts d'eau douce d'origine arctique vers le GSP se font majoritairement à travers trois courants froids et dessalés dont deux forment la partie Ouest de la structure cyclonique du gyre : le courant Est Groënlandais, le courant du Labrador, le troisième, le courant Ouest Groënlandais, reliant les deux autres sur les tombants du sud-ouest du Groënland (figure 1.6).



**Figure 1.6 : Schéma simplifié de la circulation de surface du gyre subpolaire. Les courants en rouge sont les courants chauds et salés en provenance du Sud : ils forment la Dérive Nord Atlantique (NAC). Les courants en bleu sont les courants froids et dessalés en provenance de l'océan Arctique.**

Dans le contexte actuel d'évolution rapide du climat (sub)arctique, ce travail de thèse s'intéresse à la variabilité du transport d'eau douce dans le gyre subpolaire à travers l'utilisation de mesures isotopiques. Plusieurs missions ont permis un échantillonnage important du GSP, aux échelles saisonnière et interannuelle (voir tableau 1.1 et figure 1.4). L'enjeu général est d'essayer de mieux comprendre la structure moyenne et la variabilité interannuelle de la salinité du GSP et de la relier à des variations des apports d'eau douce en provenance de l'océan Arctique ou des eaux de fonte des glaciers groënlandais et de l'archipel canadien. Ces données participent aussi à améliorer notre compréhension des processus des hautes latitudes contrôlant la relation  $\delta\text{-S}$  à la surface des océans. L'étude porte plus particulièrement sur la région du courant du Labrador, qui constitue la branche la plus dessalée du GSP et dans lequel les échanges avec l'intérieur du GSP au niveau de Flemish Cap sont importants (Fratantoni et Mc Cartney, 2010).

#### 4. Organisation du manuscrit

Le **chapitre 1** est la présente introduction.

Le **chapitre 2** présente les principes de fractionnements isotopiques au cours du cycle de l'eau. Ces principes théoriques sont illustrés par des observations introduisant la variabilité spatiale de la composition isotopique dans le cycle de l'eau. Le chapitre se termine avec la présentation du principe de la mesure isotopique et des méthodes expérimentales utilisées durant ce travail de thèse.

Le **chapitre 3** examine comment l'évaporation et le mélange avec la troposphère libre contrôlent la variabilité de la composition isotopique de la vapeur d'eau à la surface du gyre subtropical de l'Atlantique nord (mission STRASSE). La variabilité du d-excess est étudiée en détail afin d'explorer l'influence des processus cinétiques sur la vapeur d'eau, au plus proche de la source évaporative.

Le **chapitre 4** étudie la relation  $\delta\text{-S}$  à la surface des océans dans la partie Est du gyre subtropical de l'Atlantique Nord (mission STRASSE). Plus spécifiquement, ce chapitre explore l'influence de l'advection océanique et du taux d'évaporation et de précipitation sur la relation  $\delta\text{-S}$ .

Le **chapitre 5** étudie les apports d'eau douce dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord aux échelles saisonnière et interannuelle. Il concerne en particulier le courant le plus dessalé du gyre subpolaire : le courant du Labrador.

Le **chapitre 6** est la conclusion de ce travail de thèse. Il se termine sur les perspectives qui s'ouvrent à ces recherches.

## Chapitre II : L'outil isotopique au service des sciences du climat et des océans

---



## Chapitre II : L'outil isotopique au service des sciences du climat et des océans

Ce chapitre présente les pré-requis nécessaires à l'utilisation des isotopes stables de l'eau dans certains domaines des sciences du climat et de l'océan. Après avoir défini les notions de composition isotopique et de fractionnement isotopique, des exemples illustrent l'évolution de la composition isotopique de l'eau au sein du cycle hydrologique. Ce chapitre se termine par la description de la méthode expérimentale permettant l'acquisition des données et par une évaluation des précisions des mesures. Des exercices d'intercomparaisons avec 7 autres laboratoires sont finalement présentés.

### 1. Définitions

#### 1.1 Les isotopes

La molécule d'eau se compose de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Ces atomes peuvent exister sous différentes formes: on parle d'isotopes. Deux isotopes ont le même nombre de protons mais diffèrent par leur nombre de neutrons. L'oxygène possède trois isotopes stables ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$ ) tandis que l'hydrogène en possède deux (D et H). Sur Terre, l'eau est majoritairement composée de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , mais peut aussi exister sous d'autres formes  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , bien qu'en plus faible proportion. Dans le cadre de cette thèse, nous mesurons  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . La masse et l'abondance naturelle de ces molécules sont présentées dans le tableau 2.1.

Molécule	Masse atomique	Abondance
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	18	99,7 %
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	20	0,2 %
$\text{H}_2^{17}\text{O}$	19	0,04 %
$\text{HD}^{16}\text{O}$	19	0,03 %
$\text{D}_2^{16}\text{O}$	20	très faible

Tableau 2.1 : Masse atomique et abondance naturelle des différentes formes isotopiques de la molécule d'eau (Criss, 1999).

La composition isotopique, usuellement définie par le symbole  $\delta$ , d'un échantillon d'eau mesure la proportion relative de molécules lourdes ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ) par rapport aux molécules légères ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ). Les variations étant très faibles, la proportion mesurée est comparée à une référence que l'on exprime en parts pour mille :

$$\delta = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Avec  $R_{\text{sample}}$  le rapport du nombre de molécules lourdes sur le nombre de molécules légères dans l'échantillon,  $R_{\text{SMOW}}$  est le même rapport dans la référence internationale correspondant à la moyenne des eaux de surface océaniques (SMOW pour Standard Mean Ocean Water) définie par Craig (1961).

$\delta^{18}\text{O}$  est la composition isotopique de l'oxygène (avec  $R = \text{H}_2^{18}\text{O} / \text{H}_2^{16}\text{O}$ ).  $\delta\text{D}$  est la composition isotopique de l'hydrogène (avec  $R = \text{HD}^{16}\text{O} / \text{H}_2^{16}\text{O}$ ). Le V-SMOW (Vienna-SMOW) est la référence internationale fabriquée à l'IAEA (Viennes), dont la composition isotopique est identique à celle du SMOW, dans la limite des précisions de la mesure. Si  $\delta > 0$ , l'eau est plus riche en isotopes lourds que le SMOW: on parle d'enrichissement. Si  $\delta < 0$ , l'eau échantillonnée est plus pauvre en isotopes lourds que le SMOW: on parle d'appauvrissement.

## 1.2 Le fractionnement isotopique

Les différentes formes isotopiques de la molécule d'eau ont des masses et symétries différentes (voir tableau 2.1). Les molécules lourdes n'ont pas les mêmes propriétés physiques que les molécules légères (pression de vapeur saturante, diffusivité moléculaire). Ainsi, les molécules lourdes et légères n'évoluent pas de la même manière lors des changements de phase donnant lieu à une redistribution des molécules entre les phases. C'est le fractionnement isotopique. Le fractionnement isotopique peut se dissocier en deux composantes : le fractionnement thermodynamique (à l'équilibre) et le fractionnement cinétique (hors-équilibre) (Craig et Gordon, 1965, Criss, 1999).

**Le fractionnement thermodynamique.** A température égale, deux isotopes n'ont pas la même pression de vapeur saturante (pression de vapeur saturante plus forte pour les isotopes légers). Il en résulte que les molécules les plus lourdes se concentrent dans la phase la plus condensée (liquide ou solide). Par exemple, lors de la condensation, la précipitation sera enrichie par rapport à la vapeur résiduelle. Ce fractionnement est uniquement fonction de la température : plus la température est faible, plus le fractionnement est fort. Pour les températures atmosphériques positives, les amplitudes de variations du  $\delta\text{D}$  sont huit fois plus grandes que celles du  $\delta^{18}\text{O}$  (Craig, 1961b). Les coefficients de fractionnement à l'équilibre entre le liquide et la vapeur ont été établis expérimentalement par Majoube en 1971. Ils ont

été confirmés ultérieurement par d'autres études (Horita et Wesolowski, 1994, Barkan et Luz, 2005). Les formulations de Majoube (1971) sont présentées ci-dessous :

$$\alpha_{eq,l/v}^{180} = \exp \left( -2.0667 \cdot 10^{-3} - \frac{0.4156}{(T + 273.15)} + \frac{1137}{(T + 273.15)^2} \right)$$

$$\alpha_{eq,l/v}^D = \exp \left( 52.612 \cdot 10^{-3} - \frac{76.248}{(T + 273.15)} + \frac{24844}{(T + 273.15)^2} \right)$$

Avec T la température en °C à l'interface liquide-vapeur.

**Le fractionnement cinétique** est un processus hors-équilibre (uni-directionnel). Il résulte du fait que les molécules légères diffusent plus vite que les molécules lourdes. Ainsi, dans le cas de l'évaporation, la vapeur d'eau est appauvrie en isotopes lourds par rapport à l'eau résiduelle. Le fractionnement cinétique dépend principalement de l'humidité relative de l'air et des diffusivités turbulentes et moléculaires des isotopes de l'eau dans l'air. Le rapport des variations isotopiques en deutérium et en oxygène 18 est voisin de 1 (ex. Gat, 1996). Afin de mesurer l'intensité des processus cinétiques, Dansgaard (1964) définit un paramètre égal à  $\delta D - 8 \times \delta^{18}O$  qu'il nomme l'excès en deutérium (d-excess). Les processus à l'équilibre (pour les températures positives de l'atmosphère) affectent peu le d-excess. Au contraire, le d-excess est fortement modifié lors des processus cinétiques, dans lesquels le facteur de variations entre  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  est largement inférieur à 8 (ex. Craig et Gordon., 1965, Gat, 1996). Pour cette raison, de forts processus cinétiques sont responsables de d-excess élevés.

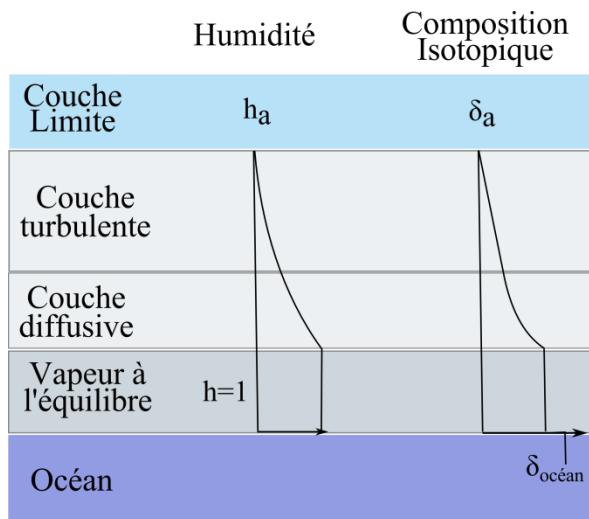
Dans le cycle hydrologique, de nombreux changements de phase se produisent donnant lieu à des variations importantes de la composition isotopique de l'eau *via* l'effet combiné des fractionnements thermodynamique et cinétique. L'évolution des compositions isotopiques de l'eau lors de l'évaporation océanique, la formation des précipitations, leur réévaporation et la formation de glace de mer est présentée dans les sections 2 et 3. Bien que non-fractionnants, les processus de mélange (atmosphériques ou océaniques) sont aussi présentés puisqu'ils participent aux variations de la composition isotopique dans le cycle de l'eau.

## 2. Evolution des compositions isotopiques dans le cycle de l'eau : L'atmosphère

### 2.1 Cas de l'évaporation océanique

La composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de l'océan moyen est par définition égale à 0 %. En période de faible convection atmosphérique, la vapeur d'eau au-dessus des océans subtropicaux (au plus proche de la vapeur issue de l'évaporation) a des

valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  comprises entre -9 et -11 ‰ (Craig et Gordon, 1965, Benetti et al., 2014, Steen-Larsen et al., 2014). La vapeur d'eau issue de l'évaporation est donc largement appauvrie par rapport à la surface océanique. A partir des premières observations, Craig et Gordon (1965) ont suggéré que le fractionnement isotopique à l'équilibre seul ne peut expliquer un tel appauvrissement et qu'il est nécessaire que des processus hors-équilibre aient aussi lieu lors de l'évaporation. Ces auteurs proposent alors de modéliser le fractionnement isotopique lors de l'évaporation (figure 2.1). Ce modèle peut se décomposer en 5 couches : (1) la surface océanique, (2) la couche saturée à l'interface air-mer, (3) la couche sous-saturée de l'atmosphère dans laquelle les molécules d'eau diffusent, (4) la couche sous-saturée dans laquelle les molécules d'eau sont transportées par mélange turbulent et (5) l'atmosphère environnant. Un premier fractionnement à l'équilibre a lieu dans l'atmosphère saturée à l'interface air-mer (épaisseur de l'ordre du micron). La vapeur issue du fractionnement à l'équilibre subit alors un fractionnement cinétique dans la couche diffusive ainsi qu'un mélange non-fractionnant avec l'air environnant de la couche limite. Cette représentation en couches superposées est requise pour la représentation schématique, mais n'a probablement pas lieu dans la nature.



**Figure 2.1: Représentation schématique du modèle d'évaporation de Craig et Gordon (1965). Les profils d'humidité relative ( $h$ ) et de la composition isotopique ( $\delta$ ) à travers les 5 couches sont présentés.  $h_a$  et  $\delta_a$  sont l'humidité relative et la composition isotopique de l'air environnant.  $\delta_{\text{ocean}}$  correspond à la composition isotopique à la surface des océans.**

Ce modèle permet de calculer la composition isotopique du flux évaporatif  $\delta_e$  (équation de Craig et Gordon, 1965):

$$1 + \delta_e = \frac{1}{a_k} * \frac{a_{eq} \frac{v}{1} * (1 + \delta_{sw}) - RHS * (1 + \delta_a)}{1 - RHS} \quad (2.1)$$

$a_k$  et  $a_{eq}, \frac{v}{1}$  sont les coefficients de fractionnement cinétique et à l'équilibre entre la vapeur et le liquide,  $\delta_{sw}$  et  $\delta_a$  sont respectivement la composition isotopique de la surface océanique

et de l'atmosphère ambiant, RHS est l'humidité relative normalisée à la température de surface (équation 2.2)

$$\text{RHS} = \text{RHA} * \frac{q_{\text{sat}}(T_a)}{q_{\text{sat}}(SST)} \quad (2.2)$$

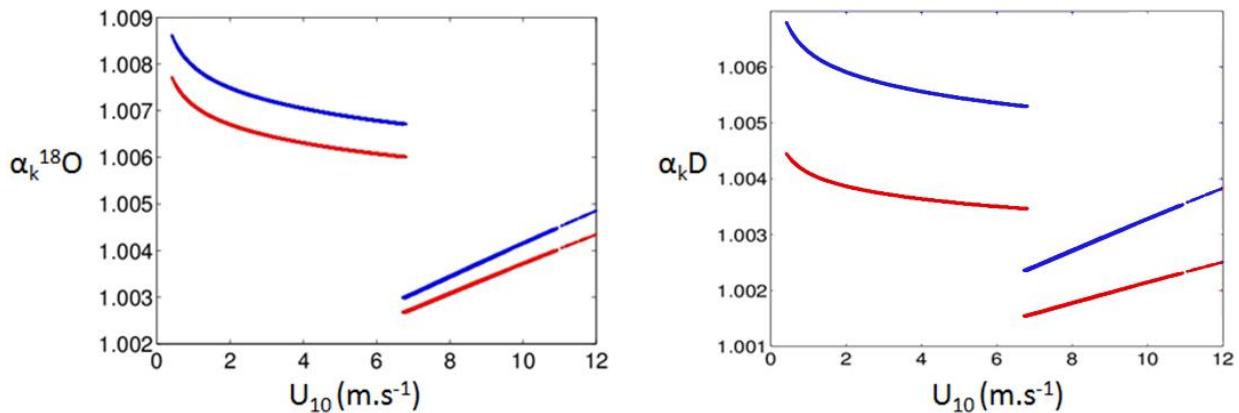
RHA est l'humidité relative de l'air environnant,  $q_{\text{sat}}$  est l'humidité spécifique à saturation,  $T_a$  et SST sont respectivement la température de l'air environnant et la température à l'interface air-mer.

La formule montre que la composition isotopique du flux évaporatif dépend de la température à l'interface air-mer, de la composition isotopique de l'eau de mer, des coefficients de fractionnements cinétiques, de l'humidité relative normalisée à la température de surface et de la composition isotopique de l'air environnant. A l'instar du fractionnement à l'équilibre, un coefficient de fractionnement cinétique a été estimé expérimentalement par Merlivat (1978a,b) et Merlivat et Jouzel (1979). Pour leurs calculs, les auteurs se sont basés sur le modèle d'évaporation de Brutsaert (1975a,b). L'expression du coefficient de fractionnement cinétique est présentée par l'équation (2.3) :

$$\alpha_k = \frac{(1+\varepsilon_D)^n - 1}{(1+\varepsilon_D)^n + \frac{\rho_t}{\rho_m}} + 1 \quad \text{avec } \varepsilon_D = \frac{D}{D_i} - 1 \quad (2.3)$$

$D$  ( $D_i$ ) est le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans l'air pour l'isotope léger (lourd).  $\frac{\rho_t}{\rho_m}$  est proportionnel au rapport de la diffusion turbulente sur la diffusion moléculaire. Ce rapport est fonction de la force du vent. La puissance «  $n$  » est aussi fonction de la force du vent. En régime turbulent,  $n = 0,5$  ; en régime laminaire,  $n = 2/3$ ; en régime stagnant  $n=1$  (Brutsaert, 1975a).

Les coefficients de diffusion de l'eau dans l'air ( $D$  et  $D_i$ ) ont été calculés pour chaque espèce isotopique par Merlivat et Contiac (1975) et Cappa et al. (2003). Usuellement, ce sont les coefficients établis par Merlivat et Contiac (1975) qui sont utilisés. Les coefficients de fractionnement cinétique utilisant les calculs de Merlivat et Contiac (1975) sont représentés en rouge dans la figure 2.2 tandis que ceux utilisant les calculs de Cappa et al. (2003) sont représentés en bleu. Les plus forts coefficients de fractionnement cinétique correspondent aux vents inférieurs à  $7 \text{ m.s}^{-1}$  (« smooth regime ») où une part importante du transport se fait par diffusion moléculaire (faible rapport  $\frac{\rho_t}{\rho_m}$ ). Les plus faibles coefficients de fractionnement cinétique correspondent aux vents supérieurs à  $7 \text{ m.s}^{-1}$  (« rough regime ») où le transport se fait majoritairement par turbulence limitant l'appauvrissement dû à la diffusion (fort rapport  $\frac{\rho_t}{\rho_m}$ ). Ainsi, lors de l'évaporation, la vapeur d'eau est plus appauvrie par vents faibles que par vents forts. On note aussi que par vents forts, l'évaporation totale d'embruns (dont la composition isotopique est identique à celle de la surface de la mer) peut conduire à un enrichissement de la vapeur d'eau (Gat, 1996).



**Figure 2.2 : Evolution de la valeur du coefficient de fractionnement cinétique estimé par Merlivat et Jouzel (1979) en fonction de la vitesse du vent à 10 m. Les valeurs des coefficients de fractionnement cinétique utilisant les coefficient de diffusion de l'eau dans l'air de Merlivat et Contiac (1975) (Cappa et al. (2003)) sont représentées par la courbe rouge (bleue).**

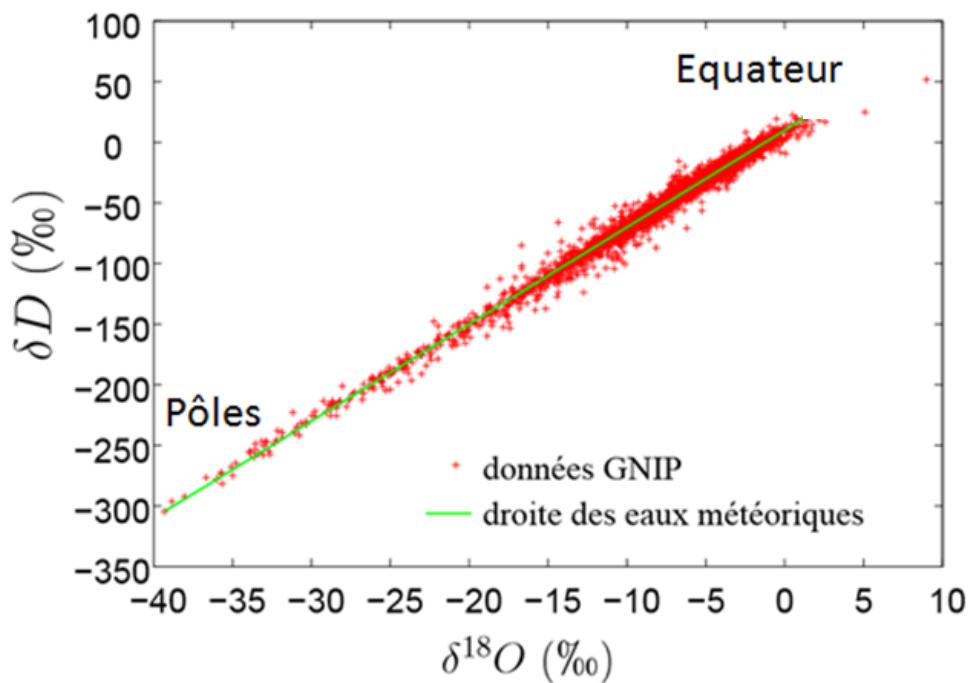
## 2.2 Cas des précipitations

Un réseau d'échantillonnage des précipitations a été mis en place en 1958 par l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA). Bien que les mesures océaniques soient rares, les 100 stations offrent une bonne couverture de la planète. Craig (1961) montre que les compositions isotopiques de la plupart des précipitations se distribuent sur une droite dont l'équation est:  $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$  (figure 2.3). Il définit la Droite des Eaux Météoriques Mondiale (MWL pour Meteoric Water Line). L'ordonnée à l'origine égale à 10 reflète l'intensité des processus cinétiques acquis lors de l'évaporation. Le maintien de ce facteur 8 traduit que les pluies sont généralement formées à l'équilibre avec la vapeur. Les échanges isotopiques à l'intérieur des nuages peuvent être modélisés par un modèle de distillation de Rayleigh qui reproduit au premier ordre les variations de la composition isotopique de la pluie et de la vapeur à l'échelle du globe. Suivant la distillation de Rayleigh, la vapeur de composition isotopique  $\delta$  voit son rapport isotopique évoluer selon  $\delta - \delta_0 = 1000 (\alpha - 1) \ln(f)$  avec  $f$ , la fraction de vapeur restante,  $\delta_0$  le rapport isotopique de la vapeur initiale et  $\alpha$  le coefficient de fractionnement liquide-vapeur à l'équilibre.  $f$  est le facteur principal contrôlant l'appauprissement de la vapeur d'eau et des pluies, qui est lui-même contrôlé par la température (relation de Clausius-Clapeyron). Il en résulte une anti-corrélation entre la température et la composition isotopique de la précipitation, souvent appelé « effet de température ». Le principe est le suivant: plus la température est basse, plus la masse d'air a subi de précipitations et plus la vapeur résiduelle est appauvrie en molécules lourdes qui vont préférentiellement dans la phase condensée. Pour cette raison, les pluies s'appauprisent de l'équateur vers les pôles (figure 2.3) mais aussi à l'approche des sommets puisque la température diminue avec l'altitude. Deux autres contributions (plus faibles) à l'appauprissement méridien sont expliquées par les effets suivants: (1) le fractionnement à

l'équilibre lors de l'évaporation est plus fort aux basses températures et (2) les eaux de surface des océans sont plus appauvries aux hautes latitudes. Par ces deux mécanismes, la vapeur d'eau renouvelée par évaporation est plus appauvrie aux hautes latitudes qu'aux basses latitudes.

Un effet de continentalité est aussi décrit par Daansgaard (1964) qui observe un appauvrissement des précipitations plus important vers l'intérieur des terres. Il explique cet effet par le non-renouvellement de la vapeur d'eau atmosphérique par le flux évaporatif. Cet effet est moins marqué dans certaines régions continentales où la contribution de l'évaporation-transpiration est importante comme le bassin amazonien (Rozanski et al., 1993).

Un troisième effet appelé « l'amount effect » contrôle la composition isotopique des précipitations dans les régions de forte convection: plus la quantité de précipitation est forte, plus les précipitations sont appauvries en isotopes lourds. Cette anti-corrélation ne s'explique pas par une simple distillation de Rayleigh. D'autres processus entrent en jeu comme (1) la réévaporation des pluies et les échanges diffusifs entre la vapeur et la pluie lors de la descente de la masse d'air insaturée et (2) la réalimentation du système convectif à la base du nuage avec une vapeur très appauvrie (Risi et al., 2008a).

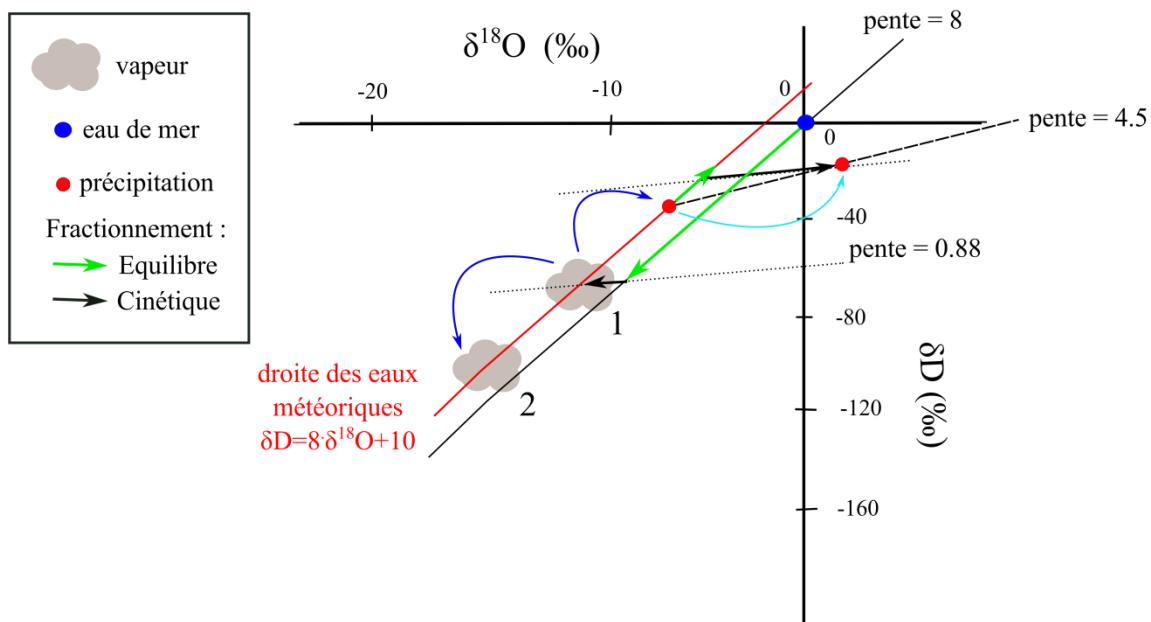


**Figure 2.3: Droite des Eaux Météoriques Mondiale (vert) et les données GNIP (rouge) en moyenne annuelle et sur toute la période de prélèvement du réseau GNIP (Figure extraite de Risi, 2009).**

Des déviations par rapport à la MWL existent à l'échelle régionale. Le facteur 8 entre les amplitudes de variations de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  n'est pas toujours vérifié et le d-excess des précipitations peut évoluer. Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer ces déviations :

- Les pluies ne se rééquilibrent pas systématiquement lors de leur chute avec la vapeur environnante (échange diffusif entre la pluie et l'air environnant).
- Les gouttelettes de pluies peuvent se réévaporer partiellement (processus hors-équilibre). La réévaporation de la pluie semble être favorisée dans les milieux de faibles humidités et lorsque les pluies sont de faibles intensités (Risi et al., 2010). Selon les conditions atmosphériques, la réévaporation de la pluie peut aussi affecter la composition isotopique de la vapeur d'eau environnante. Si une faible part de la goutte s'évapore, la vapeur d'eau s'appauvrit tandis que si une part importante de la goutte s'évapore, la vapeur d'eau s'enrichit.
- Contrairement à la pluie, les cristaux de glace ne se forment pas à l'équilibre lors du changement de phase vapeur-solide. Le facteur 8 entre les amplitudes de variations de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  n'est plus respecté.
- Les processus à l'équilibre peuvent aussi dévier du facteur 8 s'ils ont lieu à très basses températures (par exemple, à  $-40^{\circ}C$ , le facteur est légèrement inférieur à 6). Ainsi, dans les régions polaires, les précipitations à l'équilibre présentent de fortes déviations par rapport à la MWL.

La figure 2.4 propose une représentation schématique de l'évolution de la composition isotopique de la pluie et de la vapeur d'eau dans le diagramme  $\delta D - \delta^{18}O$  (inspiré de la figure 2.5 de Tremoy, 2012).



**Figure 2.4: Représentation schématique des fractionnements isotopiques lors de l'évaporation et des précipitations dans le diagramme  $\delta D - \delta^{18}O$  (inspiré de la figure 2.5 de Tremoy, 2012).**

La surface des océans (point bleu) simplifié à (0, 0) dans la relation  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  s'évapore et permet l'apparition du nuage 1. La vapeur d'eau du nuage 1 est appauvrie par rapport à l'eau de mer *via* l'effet combiné des processus thermodynamiques (le long d'une pente de 8) et cinétiques (le long d'une pente de 0,88). Le nuage 1 se positionne sur la MWL dont l'ordonnée à l'origine égale à 10 résulte des processus cinétiques ayant lieu lors de l'évaporation ; le d-excess du nuage 1 est ainsi égal à 10 (il s'agit d'une moyenne globale, mais en réalité, le d-excess de la vapeur d'eau évolue fortement selon l'humidité et les conditions de vents à la surface des océans (Craig et Gordon., 1965, Merlivat et Jouzel., 1978, Gat, 1996). Les précipitations issues de la condensation fractionnée du nuage 1 sont enrichies en isotopes lourds par rapport à la vapeur d'eau du nuage 1, de sorte que la vapeur d'eau résiduelle s'appauvrit en isotopes lourds pour former le nuage 2. Le processus de condensation ayant lieu à l'équilibre, nuage 1, nuage 2 et les précipitations associées s'alignent le long de la MWL, sans que le d-excess évolue. Si la pluie se ré-évapore partiellement : la pluie réévaporée s'aligne le long d'une pente inférieure à 8 (schématisée ici à 4,5) avec la pluie d'origine *via* l'effet combiné des processus thermodynamiques et cinétiques. Le d-excess de la gouttelette résiduelle diminue, pouvant mener à une augmentation du d-excess de la vapeur (non représentée sur le schéma).

### 2.3 Cas du mélange de masses d'air

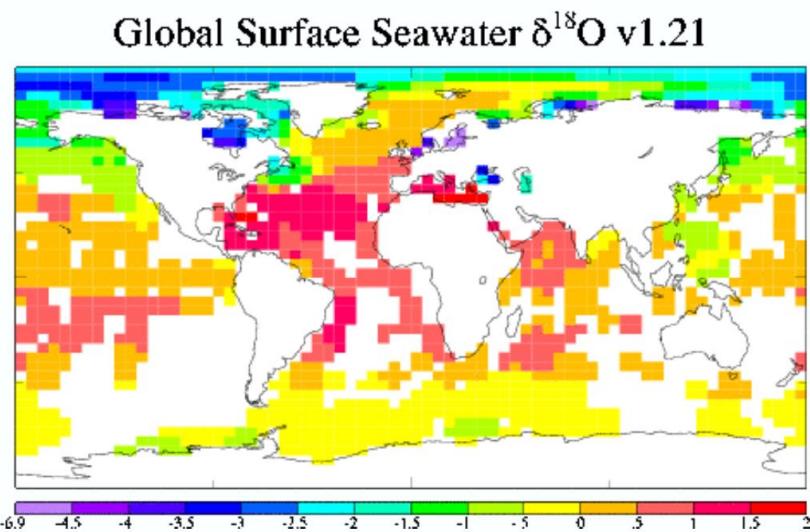
Deux masses d'air peuvent se mélanger par des processus turbulents *via* la dynamique de l'atmosphère. Bien qu'aucun fractionnement isotopique n'ait lieu, l'humidité et la composition isotopique de la vapeur issue de la rencontre entre les deux masses d'air évoluent au cours du processus de mélange. D'après la conservation de la masse, si la composition isotopique et l'humidité des deux pôles sont constantes, il résulte de ce mélange une relation linéaire entre la composition isotopique et l'inverse de l'humidité spécifique (He et Smith, 1999, Lee et al., 2006, Noone et al., 2011, Vimeux, 2003). Cette propriété peut être utilisée pour étudier les processus de mélange au sein de la couche limite atmosphérique (Tremoy et al., 2012, Noone et al., 2011, Noone, 2012, Vimeux, 2003, Farlin et al., 2013). Le cas où l'évaporation océanique est l'une des sources du mélange est évalué dans le chapitre 3.

## 3. Evolution de la composition isotopique dans le cycle de l'eau : L'océan

La composition isotopique de l'eau de mer est aussi utilisée dans le domaine de l'océanographie comme traceur de masses d'eau (Epstein et Mayeda, 1953, Craig et Gordon, 1965). En profondeur, la composition isotopique d'une masse d'eau est considérée comme conservative, n'étant contrôlée que par les processus de mélange (mélange vertical, advection horizontale). Cependant, en surface la composition isotopique de l'océan est affectée par d'autres processus tels que l'évaporation, les précipitations et les apports des fleuves, ainsi que le cycle de la glace de mer et les apports de fonte de glace continentale aux hautes

latitudes. Dans cette partie, nous examinons comment ces processus affectent la composition isotopique de l'eau à la surface des océans.

La figure 2.5 présente la composition isotopique moyenne en oxygène 18 à la surface des océans (les mesures sont faites entre 0 et 50 m depuis 1950). Elle varie de -20 ‰ à l'embouchure des rivières des hautes latitudes à +2 ‰ dans les régions de forte évaporation comme la Méditerranée (Pierre, 1999, Bigg et Rohling, 2000). Au premier ordre, la carte ressemble à une carte de salinité de surface. En effet, ces deux paramètres augmentent lors de l'évaporation (la vapeur d'eau s'appauvrit, mais l'eau de mer résiduelle s'enrichit en oxygène 18) et diminuent lors des apports d'eaux météoriques telles que la pluie, la neige ou les rivières. Il en résulte une relation souvent linéaire entre la salinité et la composition isotopique. Cependant, cette relation varie spatialement et temporellement selon le régime hydrologique influençant le bassin (Craig et Gordon, 1965, Schmidt, 1999, Rohling et Bigg, 1998). Nous décrivons dans un premier temps le contrôle de cette relation aux hautes latitudes, où l'apport en eau douce est important, puis dans un second temps, dans les régions subtropicales où l'évaporation (E) excède les apports météoriques (M).

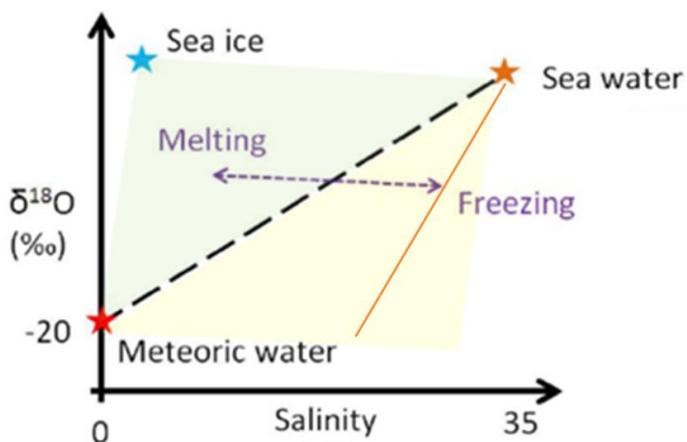


**Figure 2.5: Distribution spatiale du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan de surface entre 0 et 50 m. Environ 26000 mesures ont été réalisées depuis 1950 (Schmidt, G.A., G. R. Bigg et E. J. Rohling. 1999). "Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21".**

### Cas où $M > E$

Dans les régions où l'apport en eaux météoriques est supérieur à la perte par évaporation, l'ordonnée à l'origine de la relation  $\delta\text{-S}$  de la masse d'eau apporte une information sur la composition isotopique moyenne des sources d'eau douce alimentant le système, permettant leur éventuelle identification. Par exemple, la figure 2.6 montre que, dans le graphique  $\delta\text{-S}$ , toutes les eaux issues d'un mélange entre un pôle salé (étoile orange) et une rivière (étoile rouge) sont situées sur la ligne noire en pointillés (usuellement appelée droite de mélange). Cependant dans la nature, il ne s'agit pas toujours d'un simple mélange entre deux pôles, puisque plusieurs sources d'eau douce de compositions isotopiques différentes peuvent affecter le système. Selon l'intensité du mélange entre la masse d'eau salée et les

eaux douces, la relation est plus ou moins linéaire. Par exemple, des précipitations locales de compositions isotopiques différentes de la rivière principale alimentant le système, peuvent produire du bruit dans la relation de linéarité lorsque la stratification est forte. De plus, aux hautes latitudes, la fonte et la formation de glace de mer peuvent altérer jusqu'à même changer la relation linéaire (Strain et Tan, 1993). Le fractionnement isotopique étant très faible lors du changement de phase liquide-solide, la composition isotopique de la glace de mer est proche de l'eau de mer (Craig et Gordon, 1965 ; Melling et Moore, 1995). Comme la composition isotopique de la glace de mer est largement supérieure à celle des eaux météoriques des hautes latitudes, la relation  $\delta$ -S permet de distinguer les apports de fonte de glace de mer des apports des eaux météoriques (ex. Bauch et al., 1995, Strain et Tan, 1993, Cox et al., 2010, Sutherland et al., 2009, Dodd et al., 2012). Dans la figure 2.6, une masse d'eau salée ayant été diluée avec des eaux météoriques et de la fonte de glace de mer sera dans la zone verte. A l'inverse, si la masse d'eau est mélangée avec des saumures expulsées lors de formation de glace de mer, elle se situera dans la zone jaune. L'apport de saumures lors de la formation de glace de mer peut mener à de fortes pentes et de faibles ordonnées à l'origine dans le graphique  $\delta$ -S (droite orange dans la figure 2.6) (ex. Strain et Tan, 1993). Les masses d'eaux purement affectées par la formation et la fonte de glace de mer évoluent le long de la double flèche violette.

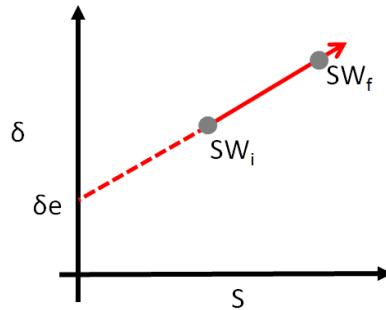


**Figure 2.6 : Evolution de la relation  $\delta$ -S lors des processus de dilution avec des eaux météoriques et de la fonte et formation de glace de mer. La droite orange est la relation typique d'une masse d'eau fortement influencée par le rejet de saumures lors de la formation de glace de mer.**

### Cas où $E > M$

Dans les régions subtropicales où l'évaporation excède les apports météoriques, la relation  $\delta$ -S est fortement affectée par les processus évaporatifs et plus spécifiquement par la composition isotopique du flux évaporatif. De manière simplifiée, l'eau océanique de surface ( $SW_i$ ) qui subit une évaporation dont la composition isotopique du flux évaporatif est  $\delta_e$ , voit sa composition isotopique évoluer le long de la droite formée par  $(SW_i - \delta_e)$  dans le graphique  $\delta$ -S (voir figure 2.7). Ainsi dans les régions où  $E > P$ , l'ordonnée à l'origine n'indique pas la composition isotopique de l'eau douce alimentant la masse d'eau, mais elle représente un

intermédiaire entre la composition isotopique du flux évaporatif et celle de la source de dilution. Plus le rapport E/P est fort, plus l'ordonnée à l'origine est proche de la valeur du  $\delta_e$ .



**Figure 2.7 : Evolution de la relation  $\delta$ -S lors de l'évaporation d'une eau initiale de composition isotopique  $SW_i$  et où la composition isotopique du flux évaporatif est égale à  $\delta_e$ .**

Dans la nature,  $\delta_e$  évolue spatialement et temporellement. L'évaporation dans un environnement très sec ( $\delta_e$  plus faible) mène à une eau de mer résiduelle plus riche en isotopes lourds que si l'évaporation a lieu dans un environnement humide ( $\delta_e$  plus élevé). Dans l'océan ouvert, l'influence de l'évaporation sur la relation  $\delta$ -S n'est pas des plus directes puisque l'évaporation en journée affecte généralement les premiers centimètres de la surface et que cette couche superficielle se mélange ensuite chaque nuit avec l'eau de la couche de mélange nocturne de plusieurs mètres. Les systèmes fermés ou semi-fermés tels que les lacs ou la Méditerranée constituent des cas plus simples pour étudier l'impact de l'évaporation sur la relation  $\delta$ -S (plus faible taux de renouvellement, plus fort effet réservoir).

Cette partie a brièvement résumé les principaux processus affectant la relation  $\delta$ -S à la surface des océans. Ces travaux de thèse ont permis d'explorer la variabilité de cette relation dans deux régions hydrologiquement différentes de l'Atlantique Nord : (1) le gyre subtropical, où l'évaporation excède les précipitations (Chapitre 4) et (2) le gyre subpolaire où la dilution avec les eaux météoriques arctiques est importante (Chapitre 5).

#### 4. Méthodes expérimentales

Cette section présente les méthodes expérimentales mises en place durant cette thèse afin de mesurer la composition isotopique de l'eau de mer. Dans un premier temps, le principe de la mesure par spectrométrie laser est brièvement décrit. Ensuite, le protocole expérimental de la mesure des isotopes de l'eau de mer est présenté. Concernant la mesure de vapeur d'eau, la procédure est reprise dans la publication Benetti et al. (2014) insérée dans le chapitre 3. Afin d'évaluer les précisions des mesures, des exercices d'inter-comparaison ont été réalisés entre le LOCEAN et différents laboratoires. Ces travaux mettent en évidence les difficultés de comparer des mesures faites sur des spectromètres au fonctionnement différent (la spectrométrie laser analysant directement la molécule d'eau par spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse de rapports isotopiques utilisant l'équilibration de l'eau avec du  $\text{CO}_2$  selon la méthode d'Epstein et Mayeda (1953)).

## 4.1 Principe de la mesure

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un spectromètre laser type Picarro L2130-i. Le principe de la spectrométrie infrarouge « Cavity Ring Down » est expliqué en détail par Crosson (2008) et Gupta et al. (2009). Un court résumé est présenté ici. *Via* un vaporiseur, l'échantillon d'eau est injecté sous forme vapeur dans une cavité optique d'environ 25 cm de long où pression et température sont contrôlées avec précision. Un laser émet dans le moyen-proche infrarouge un faisceau lumineux qui traverse la cavité sur plus de 20 km par réflexion sur trois miroirs. A l'intérieur de la cavité, l'intensité de la lumière diminue après l'extinction du laser *via* l'absorption du rayonnement par les molécules d'eau de l'échantillon. En sortie de cavité, un photo-détecteur mesure la décroissance exponentielle de l'intensité du rayonnement au cours du temps. Le temps de décroissance dépend du type de molécules dans la cavité, c'est-à-dire de la composition isotopique de l'échantillon injecté. Ainsi, en comparant les temps de décroissance d'une cavité où le vide est maintenu avec une cavité où un échantillon est injecté, l'appareil permet de mesurer précisément les concentrations de chaque espèce isotopique. Les mesures sont directement exprimées dans la notation  $\delta$ . Quand il s'agit de mesures isotopiques de vapeur d'eau, une ligne de prélèvement pompe l'air environnant qui est directement injecté dans la cavité. Pour les mesures d'échantillons d'eau de mer, l'échantillon liquide est injecté dans un vaporiseur maintenu à 110°C afin qu'il entre sous forme vapeur dans la cavité. Durant cette thèse, le spectromètre a été utilisé en laboratoire pour mesurer des échantillons d'eau de mer, et éventuellement de précipitations, mais aussi à deux reprises, sur des navires océanographiques pour mesurer la vapeur d'eau à la surface des océans. Après avoir discuté avec des laboratoires utilisant ce type de spectromètres (LSCE, BIOEMCO), des protocoles de mesures plus adaptés au matériel disponible durant cette thèse ont été mis en place et sont décrits dans la section suivante.

## 4.2 Protocole expérimental de la mesure des compositions isotopiques de l'eau de mer

### Fabrication des références internes

Trois références internes ont été fabriquées au LOCEAN et calibrées dans l'échelle universelle VSMOW. Ces références ont été choisies pour encadrer au mieux les valeurs mesurées lors de ces travaux de thèse (eau de mer et pluies tropicales) et ont été calibrées à partir des standards de l'IAEA : le VSMOW et le GISP. Les résultats des calibrations sont présentés dans le tableau 2.2. Leurs compositions isotopiques sont : KONA  $\delta^{18}\text{O}$  = -0,05 ‰,  $\delta\text{D}$  = +0,45 ‰ ; MIX  $\delta^{18}\text{O}$  = -3,26 ‰,  $\delta\text{D}$  = -21,32 ‰ ; EDP2012  $\delta^{18}\text{O}$  = -6,61 ‰,  $\delta\text{D}$  = -44,32 ‰. Ces trois références sont conservées dans des bonbonnes en acier sous légère surpression d'azote pour limiter les échanges avec l'humidité de l'air ambiant et l'évaporation.

	KONA			MIX			EDP		
Date	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess
12/12/2012	-0,06	0,44	0,96						
12/12/2012	-0,09	0,47	1,22						
14/12/2012	0,03	0,63	0,39						
18/12/2012	-0,07	0,27	0,80						
27/12/2012	-0,09	0,40	1,16						
28/01/2013	-0,05	0,24	0,65	-3,25	-21,41	4,58	-6,57	-44,25	8,32
30/01/2013	-0,05	0,37	0,81	-3,30	-21,43	4,99	-6,66	-44,46	8,85
31/01/2013	-0,06	0,08	0,59	-3,24	-21,54	4,39	-6,60	-44,52	8,31
13/02/2013	-0,04	0,59	0,93	-3,25	-21,41	4,62	-6,60	-44,56	8,28
16/02/2013	-0,04	0,56	0,88	-3,24	-21,31	4,62	-6,60	-44,19	8,62
19/02/2013	-0,04	0,99	1,35	-3,27	-20,99	5,20	-6,61	-43,94	8,94
26/02/2013	-0,03	0,42	0,63	-3,23	-21,13	4,68			
<b>Moyenne</b>	<b>-0,05</b>	<b>0,45</b>	<b>0,87</b>	<b>-3,26</b>	<b>-21,32</b>	<b>4,73</b>	<b>-6,61</b>	<b>-44,32</b>	<b>8,55</b>
<b>SD</b>	<b>0,03</b>	<b>0,23</b>	<b>0,28</b>	<b>0,03</b>	<b>0,19</b>	<b>0,27</b>	<b>0,03</b>	<b>0,24</b>	<b>0,29</b>

**Tableau 2.2 : Calibration des références internes du LOCEAN faites à partir des standards de l'IAEA.**

### Précision de la mesure

Les spécifications de l'appareil L2130-i du fabricant PICARRO indiquent une précision de 0,025 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$  et 0,10 ‰ pour  $\delta\text{D}$ . Cependant, ces précisions sont établies à partir de conditions différentes de celles des analyses classiques en laboratoire. En effet, elles sont obtenues en mesurant une centaine de fois un échantillon contenu dans un même réservoir de capacité d'environ 50 ml. Ces mesures prennent une quinzaine d'heures. Lors d'analyses en laboratoire, il est évidemment impossible de reproduire ces conditions pour chaque échantillon. Seulement 6 injections sont faites par échantillon. Les échantillons sont stockés dans des vials d'un volume inférieur à 2 ml, rendant l'échantillon plus sensible à l'évaporation au cours de son analyse. De plus, l'analyse proposée par PICARRO dure moins d'une journée et n'est donc pas sensible à l'éventuelle dérive de l'appareil qu'il faut corriger par l'utilisation régulière de références internes. Pour toutes ces raisons, afin d'évaluer la véritable précision de l'instrument, il est important de faire des mesures portant sur un plus long terme dans les conditions d'analyses classiques de laboratoire. A cette fin, la référence du LSCE (ORSMOW) a été mesurée 11 fois de Juin 2013 à Janvier 2014. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.3. L'écart-type est de 0,03 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ , 0,21 ‰ pour  $\delta\text{D}$  et 0,23 ‰ pour le d-excess.

Date	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess
27/06/2013	0,41	2,94	-0,31
27/06/2013	0,43	3,26	-0,15
28/06/2013	0,46	3,25	-0,39
01/07/2013	0,47	3,15	-0,62
02/07/2013	0,40	3,20	-0,03
03/07/2013	0,45	3,01	-0,59
05/07/2013	0,43	2,83	-0,62
04/11/2013	0,47	3,52	-0,23
07/11/2013	0,44	3,37	-0,14
08/11/2013	0,38	2,99	-0,03
14/01/2014	0,43	3,34	-0,08
Moyenne	0,43	3,17	-0,29
Ecart-type	0,03	0,21	0,23

**Tableau 2.3 : Evaluation de la précision de la mesure. L'écart-type est de 0,03 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ , 0,21 ‰ pour  $\delta\text{D}$  et 0,23 ‰ pour le d-excess.**

Pour éviter l'impact de l'évaporation lors du stockage dans les vials, et après avoir noté qu'une condensation peut se produire sur le bouchon des vials après une nuit sur le passeur automatique du PICARRO, nous avons veillé à ce que les vials soient passés en moins de 8 heures après leur stockage sur le passeur. Par ailleurs, les analyses des échantillons suspects sont systématiquement dupliquées pour vérifier les valeurs obtenues. Nous avons aussi noté peu d'influence apparente du vieillissement des échantillons au laboratoire lors de leur conservation dans des bouteilles de 24 ml en verre jaune (fournisseur Gravis) qui sont en général conservées dans un réfrigérateur à 4°C. Enfin, il est possible que l'incertitude sur la mesure augmente un peu quand la composition isotopique de l'échantillon s'éloigne de celles des références internes utilisées, car la linéarité de la mesure n'est pas très bonne. Par exemple, des valeurs comprises entre -0,5 et 0 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$  et -3,5 et 0 ‰ pour  $\delta\text{D}$  sont décalées de 0,03 ‰ et de 0,40 ‰ si la calibration est faite uniquement en utilisant les deux références les plus négatives (EDP et MIX). L'utilisation de la référence la plus positive (KONA) est donc nécessaire lors des analyses d'eau de mer. Afin d'optimiser les précisions, une référence proche de +2 ‰ en  $\delta^{18}\text{O}$  et +16 ‰ en  $\delta\text{D}$  est souhaitable dans les régions où l'évaporation est importante. Au vu de ces considérations, il est fort probable que les précisions atteintes soient au moins de 0,05 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ , de 0,40 ‰ pour  $\delta\text{D}$  et de 0,5 ‰ pour le d-excess.

#### **Analyse d'échantillons salés (cas de l'eau de mer 30 < S < 40)**

Le spectromètre PICARRO L2130-i permet l'analyse d'échantillons salés mais une procédure de nettoyage régulier est recommandée afin d'éviter l'accumulation de sel dans le vaporiseur. Skrzypek et Ford (2014) suggèrent que les mesures sont compromises après plus de 38,5 mg de sel injecté dans le vaporiseur, ce qui correspond à une centaine d'échantillons d'eau de mer. L'effet principal de l'accumulation de sel dans le vaporiseur est d'augmenter l'effet mémoire. Une partie de l'échantillon d'eau peut rester hydratée dans les concrétions de sel du vaporiseur et l'eau résiduelle peut être vaporisée lors de l'analyse de l'échantillon

suivant. De plus, les micro-seringues utilisées pour injecter les échantillons dans le vaporiseur sont fragiles, et l'analyse d'eau salée diminue leur durée de vie. Sans considérer le coût de changer régulièrement de seringues, il en résulte que les quantités d'eau injectées dans le vaporiseur varient, pouvant diminuer la précision de la mesure.

Pour ces raisons, nous avons choisi de distiller tous les échantillons d'eau de mer avant de les analyser au PICARRO. Le principe de la distillation est simple. L'échantillon (2 ml) est d'abord maintenu congelé dans l'azote liquide, afin de faire le vide dans la ligne de distillation. On plonge ensuite l'échantillon dans de l'eau bouillante et on condense la vapeur d'eau dans l'azote liquide. Par expérience, le processus de distillation doit durer au minimum 20 minutes afin d'être complet (il faut être sûr que toute l'eau soit évaporée et recueillie dans le piège froid). Afin de valider cette procédure, deux types de tests ont été faits : (1) l'analyse au PICARRO d'un même échantillon distillé et non distillé (2) l'analyse d'un même échantillon distillé plusieurs fois. Les résultats sont résumés dans les tableaux 2.4 et 2.5.

	Echantillon distillé (13.01.14)			Echantillon non distillé (14.01.14)		
Salinité	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess
34,8	0,19	1,18	-0,34	0,18	0,98	-0,45
34,9	0,24	1,45	-0,47	0,24	1,5	-0,46

**Tableau 2.4 : Analyse au PICARRO L2130-i d'un même échantillon distillé et non distillé.**

$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	d-excess
0,89	3,29	-3,84
0,86	3,32	-3,58
0,89	3,33	-3,76
0,86	3,21	-3,69
0,86	3,28	-3,62
0,89	3,41	-3,73
0,91	3,43	-3,87

**Tableau 2.5 : Analyses d'un même échantillon distillé 7 fois le 21/07/14. L'écart-type est 0,02 % pour  $\delta^{18}\text{O}$ , 0,08 % pour  $\delta\text{D}$  et 0,11 % pour le d-excess.**

Ces deux tests montrent que le processus de distillation a peu d'effet sur la précision de la mesure (moindre que les incertitudes liées à la mesure par le PICARRO, d'après les comparaisons faites sur l'ORSMOW). Le d-excess, qui est le paramètre le plus sensible au processus de distillation (processus hors-équilibre) appuie ce résultat.

## 4.3 Inter-comparaison entre différents laboratoires

Ces travaux de thèse utilisent majoritairement les analyses faites au LOCEAN (PICARRO L2130-I) qui sont toutes reproductibles entre elles (voir les analyses d'échantillons prélevés dans le gyre subpolaire et la caractérisation précise du pôle salé d'eau Atlantique, chapitre 5). Par contre, quand on doit combiner des mesures de différents laboratoires, il faut aussi s'assurer de leur précision relative. Nous avons aussi été amenés à faire cet exercice pour acquérir une meilleure confiance dans nos données. Cet exercice d'inter-comparaison, dans lequel 7 laboratoires ont participé, concerne spécifiquement les valeurs proches de la composition isotopique de l'eau de mer. Les 7 laboratoires sont énumérés ci-dessous :

- 1) Le laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE)
- 2) Le Lamont Doherty Earth Observatory (LDEO)
- 3) Le Royal Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ)
- 4) Le Vrije Universiteit Brussel (VUB)
- 5) L'université de Dalhousie
- 6) L'université de Nottingham
- 7) L'université d'Ottawa

### 4.3.1 Résultats

#### 1) Comparaison avec le LSCE (collaboration avec Françoise Vimeux)

Le ORSMOW (eau douce) est la référence interne du LSCE ayant une valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $+0,40 \pm 0,05 \text{ ‰}$  et de  $\delta\text{D}$  de  $+2,8 \pm 0,5 \text{ ‰}$ . Pour l'oxygène 18, la calibration a été faite à partir d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques Finnigan Mat 252 (équilibration eau- $\text{CO}_2$  sur un Gasbench) alors que pour le deutérium, la mesure est faite à partir d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques LODO (spectromètre « maison » utilisant la réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  par l'uranium). Les références de l'IAEA dont le VSMOW ont été utilisées au LSCE pour les calibrations du ORSMOW.

Au LOCEAN, le standard ORSMOW a été calibré 11 fois de juin 2013 à janvier 2014. La valeur est de  $+0,43 \pm 0,05 \text{ ‰}$  pour  $\delta^{18}\text{O}$  et  $+3,17 \pm 0,5 \text{ ‰}$  pour  $\delta\text{D}$ . Les analyses  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  sont très comparables entre le LOCEAN et le LSCE pour les échantillons d'eau douce dont la composition isotopique est proche de l'eau de mer.

## 2) Comparaison avec le LDEO (collaboration avec Ronny Friedrich et Peter Schlosser)

Au LDEO, les échantillons sont analysés sur le même modèle de spectromètre PICARRO qu'au LOCEAN (L2130-I). 8 injections sont faites par échantillon, les 4 premières étant supprimées pour éviter l'effet mémoire. Les trois références utilisées par le LDEO sont appropriés pour les mesures d'eau de mer ( $\delta^{18}\text{O}=+0,03 \pm 0,037 \text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D} = +0,36 \pm 0,074 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}=-1,74 \pm 0,033 \text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D} = -12,65 \pm 0,112 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}=-3,62 \pm 0,028 \text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D} = -26,23 \pm 0,192 \text{ ‰}$ ). Le LDEO ne pratique pas la distillation des échantillons d'eau de mer, mais nettoie régulièrement le vaporiseur. Dans un premier temps, 3 standards internes du LOCEAN (eau douce) ainsi que 4 échantillons d'eau de mer issus de la traversée Terre Neuve - Islande ont été envoyés au LDEO. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.5.

	LOCEAN		LDEO		LOC-LDEO	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
1 (eau de mer)	-0,95	-7,18	-1	-8,07	0,05	0,89
2 (eau de mer)	0,16	0,6	0,24	0,66	-0,08	-0,06
3 (eau de mer)	0,13	0,75	0,14	0,54	-0,01	0,21
4 (eau de mer)	-0,016	0,08	-0,03	-0,24	0,01	0,32
EDP (eau douce)	-6,61	-44,3	-6,65	-44,09	0,04	-0,21
MIX (eau douce)	-3,26	-21,32	-3,33	-21,75	0,07	0,43
KONA (eau douce)	-0,05	0,46	-0,05	0,48	0	-0,02

Tableau 2.5 : Première comparaison avec le LDEO.

Quelques mois plus tard, le LDEO a envoyé au LOCEAN 4 échantillons d'eau douce. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.6.

	LOCEAN		LDEO		LOC-LDEO	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
1 (eau douce)	0,97	5,98	0,93	5,53	0,04	0,45
2 (eau douce)	-1,63	-11,91	-1,68	-12,85	0,05	0,94
3 (eau douce)	-3,47	-25,25	-3,52	-26,38	0,05	1,13
4 (eau douce)	-6,73	-48,82	-6,83	-50,79	0,1	1,97

Tableau 2.6 : Deuxième comparaison avec le LDEO.

Cette comparaison montre qu'il n'y a pas de différence importante tant pour les mesures d'eau de mer que d'eau douce au PICARRO, ce qui renforce notre test sur la non-influence de la distillation. Cependant, le décalage entre les deux laboratoires n'est pas constant (bien qu'il reste tout de même faible) et indique que la précision optimale des mesures PICARRO ne semble pas atteinte au LDEO.

### 3) Comparaison avec le NIOZ (collaboration avec Laura De Steur )

Au NIOZ, les échantillons (issus de la section Kogur au large de l'Islande, 2012) sont analysés au spectromètre de masse de rapports isotopiques (équilibration eau-CO<sub>2</sub> avec système Gasbench). Les références utilisées vont de -1,46 à -21,22 ‰ en  $\delta^{18}\text{O}$ , avec parfois l'utilisation du VSMOW. Nous avons comparé 11 échantillons d'eau de mer ainsi que 3 échantillons d'eau douce. La comparaison n'a été faite que pour  $\delta^{18}\text{O}$ .

$\delta^{18}\text{O}$	LOCEAN	NIOZ	LOC.-NIOZ
1 (eau de mer)	-1,14	-1,07	-0,07
2 (eau de mer)	-0,19	-0,09	-0,1
3 (eau de mer)	0,14	0,24	-0,1
4 (eau de mer)	0,19	0,34	-0,15
5 (eau de mer)	0,18	0,32	-0,14
6 (eau de mer)	0,24	0,37	-0,13
7 (eau de mer)	0,22	0,34	-0,12
8 (eau de mer)	-0,75	-0,53	-0,22
9 (eau de mer)	-0,06	0,11	-0,17
10 (eau de mer)	0,17	0,43	-0,26
11 (eau de mer)	0,23	0,33	-0,1
EDP (eau douce)	-6.61	-6.61	0
MIX (eau douce)	-3.26	-3.26	0
KONA (douce)	-0.05	-0.06	-0.01

Tableau 2.7 : Comparaison avec le NIOZ.

Ces résultats indiquent un décalage d'en moyenne  $+0.14 \pm 0.06$  ‰ des mesures d'eau de mer faites à partir du spectromètre de masse du NIOZ par rapport à celles faites à partir du PICARRO du LOCEAN. Cependant, le décalage n'est pas constant (SD =  $\pm 0.06$  ‰) et montre que la précision optimale n'a probablement pas été atteinte lors de ces analyses. Aucun décalage n'est cependant observé sur les mesures faites sur l'eau douce entre les deux spectromètres et la précision semble être optimale bien que seulement 3 échantillons soient disponibles. Notons que d'autres comparaisons avec des mesures faites avec un PICARRO nous ont été fournies. Comme elles présentaient des incertitudes trop fortes, nous ne les avons pas retenues dans ces comparaisons.

### 4) Comparaison avec VRIJE Universiteit Brussel (collaboration avec Kévin de Bondt)

Au VRIJE, les mesures sont faites sur le même modèle d'instrument PICARRO qu'au LOCEAN. Nous avons échangé les références internes (eau douce) afin de comparer les mesures des deux laboratoires. 7 échantillons ont ainsi été mesurés. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.8.

(eau douce)	LOCEAN		VUB		LOC-VUB	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
NDO3	-14,72	-104,52	-14,77	-105,07	0,05	0,55
NDO2	-7,36	-48,68	-7,38	-48,8	0,02	0,12
NDO1	-0,77	-25,86	-0,79	-26,19	0,02	0,33
DO2	-7,18	-47,74	-7,23	-47,96	0,05	0,22
EDP	-6,61	-44,3	-6,6	-44,48	-0,01	0,18
KONA	-0,05	0,46	-0,05	0,67	0	-0,21
Mix	-3,26	-21,32	-3,27	-21,45	0,01	0,13

**Tableau 2.8 : Comparaison avec le VRIJE.**

Ces résultats indiquent une forte similitude entre les analyses faites au LOCEAN et au VRIJE. Le décalage moyen et sa déviation standard est :  $0,02 \pm 0,02 \text{‰}$  pour  $\delta^{18}\text{O}$  et  $0,19 \pm 0,23 \text{‰}$  pour  $\delta\text{D}$ . Ils indiquent qu'il est possible d'atteindre d'aussi bonnes précisions des mesures avec un PICARRO qu'avec une méthode plus classique, s'appuyant sur l'équilibration du  $\text{CO}_2$  avec l'échantillon et l'analyse au spectromètre de masse (précision de routine généralement estimée à  $0,03\text{-}0,05 \text{‰}$  pour  $\delta^{18}\text{O}$  avec les spectromètres de masse de rapports isotopiques).

##### 5) Comparaison avec **Dalhousie University** (collaboration avec Sally Walker)

A l'université de Dalhousie, les mesures sont faites avec le même modèle de PICARRO qu'au LOCEAN. Nous avons envoyé nos références internes afin de comparer les mesures des deux laboratoires. 3 échantillons ont ainsi été mesurés. Les résultats sont résumés ci-dessous.

(eau douce)	LOCEAN		Dal.		LOC-Dal.	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
KONA	-0,05	0,46	-0,06	0,82	0,01	-0,36
KONA	-0,05	0,46	-0,06	0,7	0,01	-0,24
EDP	-6,61	-44,3	-6,5	-43,32	-0,11	-0,98
EDP	-6,61	-44,3	-6,57	-44,19	-0,04	-0,11
MIX	-3,26	-21,32	-3,32	-22,06	0,06	0,74
MIX	-3,26	-21,32	-3,27	-21,66	0,01	0,34

**Tableau 2.9 : Comparaison avec le Dal.**

Le nombre est probablement insuffisant pour donner une estimation de biais et de barres d'erreur, mais ces comparaisons indiquent néanmoins une forte similitude entre les analyses faites dans les deux laboratoires.

## 6) Comparaison avec l'Université de Nottingham (collaboration avec Mélanie Leng)

A l'université de Nottingham, les mesures sont faites sur un spectromètre de masse de rapports isotopiques (type Isoprime 100) couplé au système Aquaprep. Les références utilisées sont adéquates pour les mesures d'eau de mer (entre +0,99 et -7,90 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ ) et ont été initialement calibrées avec les standards internationaux de l'IAEA (VSMOW2 et VSLAP2). La précision de routine est estimée à  $\pm 0,05$  ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ . Un échantillon d'eau douce a été comparé ainsi que cinq échantillons d'eau de mer issus des campagnes Suratlant (Terre Neuve- Islande).

$\delta^{18}\text{O}$	LOC.	Nott.	LOC. - Nott.
KONA (eau douce)	-0,05	-0,02	-0,03
1 (eau de mer)	0,26	0,39	-0,13
2 (eau de mer)	0,29	0,41	-0,12
3 (eau de mer)	0,17	0,29	-0,12
4 (eau de mer)	-0,06	0,08	-0,14
5 (eau de mer)	-1,35	-1,19	-0,16

**Tableau 2.10 : Comparaison avec l'université de Nottingham.**

La comparaison est bonne lorsqu'on compare l'échantillon d'eau douce. En revanche, quand on considère les cinq mesures d'eau de mer, on observe un biais systématique moyen de  $+0,13 \pm 0,02$  ‰ des données IRMS par rapport aux données PICARRO. Le biais constant témoigne de la haute précision des mesures.

## 7) Comparaison avec l'université d'Ottawa (collaboration avec Wendy Abdi)

A l'université d'Ottawa, les mesures sont faites sur un spectromètre de masse de rapports isotopiques équipé d'un Gasbench. Les références utilisées ont des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  comprises entre -24,55 et -5 ‰ pour. Elles ont initialement été calibrées avec les références de l'IAEA dont le VSMOW. La comparaison a porté sur des échantillons d'eau de mer Arctique issus de la mission Tara 2013.

$\delta^{18}\text{O}$	LOCEAN	U. Ottawa	LOCEAN - U. Ottawa
1 (eau de mer)	0,08	0,24	-0,16
2 (eau de mer)	-0,68	-0,51	-0,17
3 (eau de mer)	-4,48	-4,43	-0,05
4 (eau de mer)	-5,26	-5,05	-0,21
5 (eau de mer)	-8,44	-8,14	-0,3

**Tableau 2.11 : Comparaison avec l'université d'Ottawa.**

La comparaison avec ce laboratoire n'est pas concluante. Il semble qu'il y ait un fort décalage entre nos deux laboratoires, mais ce décalage n'est pas constant (moyenne =  $-0,18 \pm 0,09 \text{ \textperthousand}$ ). On note que la gamme de référence utilisée n'encadre pas les compositions isotopiques des échantillons d'eau de mer dont la salinité est supérieure à 30. Ces résultats, ainsi que des communications personnelles, suggèrent que les mesures faites dans le laboratoire d'Ottawa ne sont pas assez précises pour une utilisation dans le domaine de l'océanographie.

#### 4.3.2 Discussion

Ces différents tests apportent trois principaux résultats :

- (1) Ces comparaisons montrent que la précision des mesures isotopiques n'est pas la même au sein de chaque laboratoire : sur les 7 laboratoires, 4 montrent une précision optimale (LSCE, VRIJE, Dalhousie, Nottingham), alors que 3 indiquent de moins bonnes précisions (LDEO, NIOZ, Ottawa). Ces comparaisons révèlent qu'il est possible d'atteindre de bonnes précisions avec les spectromètres laser de type PICARRO L2130-i.
- (2) La comparaison des analyses isotopiques d'eau douce et d'eau de mer faites au LDEO montre que le sel ne semble pas affecter la mesure faite au PICARRO, ce qui renforce nos tests de distillation. Les précisions semblent être légèrement moins bonnes au LDEO, il serait intéressant de savoir si la distillation améliorerait la mesure par rapport à l'analyse d'échantillons d'eau salée couplée à des lavages réguliers du vaporiseur qui y est actuellement pratiquée.
- (3) Les mesures d'eau douce faites au spectromètre laser donnent les mêmes résultats que celles faites avec des spectromètres de masse de rapports isotopiques utilisant la méthode d'équilibration de l'eau avec le CO<sub>2</sub> (LSCE, Nottingham, NIOZ). En revanche, les mesures d'eau de mer faites au spectromètre laser sont toujours moins élevées que celles faites avec un spectromètre de masse (Nottingham, NIOZ, Ottawa). Ces 3 comparaisons permettent d'évaluer un biais systématique d'environ  $+0,15 \text{ \textperthousand}$  sur les mesures en  $\delta^{18}\text{O}$  faites au spectromètre de masse par rapport aux mesures PICARRO.

Le point (3) suggère un résultat important: les analyses d'eau de mer faites *via* des méthodes reposant sur l'équilibration entre l'échantillon et le CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> (IRMS couplé au système Aquaprep) ne donnent pas les mêmes résultats que les analyses faites par spectrométrie laser. L'absence de décalage dans les comparaisons d'échantillons d'eau douce pousse à s'interroger sur l'effet du sel de mer sur la mesure isotopique.

La composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène peut être exprimée dans une échelle d'activité ou dans une échelle de concentration (Taube, 1954, Sofer et Gat, 1972, 1975, Horita et al., 1995, Lecuyer et al., 2009, Martineau et al., 2012, Skrzypek et Ford, 2014). En échelle de concentration, toutes les molécules d'eau de l'échantillon sont utilisées lors de la mesure de la composition isotopique. C'est le cas des mesures faites sur un spectromètre PICARRO où la totalité de l'eau de l'échantillon est injectée sous forme vapeur dans la cavité. En revanche, le principe de mesure est différent pour les spectromètres de masse de rapports isotopiques qui mesurent la composition isotopique d'un gaz ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$ ) équilibré préalablement avec l'échantillon à une température constante. Dans ce cas, les échanges isotopiques à l'équilibre entre l'eau liquide salée et le gaz affectent uniquement les molécules d'eau libre de l'échantillon, c'est-à-dire les molécules d'eau qui ne sont pas associées aux sphères d'hydratation des cations. Comme il y a un fractionnement entre ces deux types de molécules, ces mesures donnent des résultats dans une échelle appelée « échelle d'activité ». Plus la solution est salée, plus la différence entre les deux échelles est importante.

L'effet du sel sur les mesures en échelle d'activité a été quantifié pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta\text{D}$  sur des échantillons de saumures par Taube (1954), Sofer et Gat (1972, 1975) et Horita et al. (1995). Il en résulte que cet effet est important pour les solutions de fortes salinités mais pratiquement négligeable pour l'eau de mer. Pour l'eau de mer moyenne dont la salinité est égale à 35 (les molalités sont environ égales à  $\text{Ca}^{2+}=0,011 \text{ mol/kg}$ ,  $\text{Mg}^{2+}=0,054 \text{ mol/kg}$ ,  $\text{K}^+=0,010 \text{ mol/kg}$  et  $\text{Na}^+=0,47 \text{ mol/kg}$ ), les travaux de Sofer et Gat (1972) suggèrent qu'il faut appliquer une correction d'environ +0,06 ‰ aux valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  pour passer de l'échelle d'activité à l'échelle de concentration. L'étude équivalente a été faite sur le  $\delta\text{D}$  et montre une correction voisine de -0,70 ‰ (Sofer et Gat., 1975). Plus récemment, Bourg et al. (2001) et Kim et al. (2012) confirment l'effet mineur de l'activité de l'eau de mer (S=35) sur la mesure de la composition isotopique *via* les méthodes reposant sur l'équilibration entre l'échantillon et un gaz.

Toutefois, les inter-comparaisons faites lors de cette thèse indiquent que les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des échantillons marins analysés avec des spectromètres de masse couplés au système Aquaprep sont systématiquement décalées d'environ +0,15 ‰ par rapport aux mesures PICARRO. Les comparaisons d'eau douce, faites sur ces mêmes spectromètres, sont bonnes et indiquent qu'il ne s'agit pas d'un problème d'inter-calibration entre les laboratoires. Ce décalage est similaire à celui observé par Lecuyer et al. (2009) qui étudient l'effet du sel (principalement NaCl) sur la mesure *via* un spectromètre de masse Isoprime couplé au système Aquaprep.

Présentement, nous ne pouvons expliquer la cause de ce décalage. Cependant, dans les travaux de Lecuyer et al. (2009) et les exercices d'inter-comparaison, les mesures sont établies à partir de spectromètre de masse de rapports isotopiques couplé au système Aquaprep. Nous suggérons ici que le décalage de +0,15 provient (1) de l'effet du sel sur l'activité de l'eau (en faible proportion d'après les études précédemment citées) et (2) du protocole expérimental propre au système Aquaprep (volume du vial, volume d'eau, volume de gaz équilibré, composition isotopique du gaz équilibré, température d'équilibration).

L'application de cette correction de 0,15 ‰ est discutée dans le chapitre 5 lorsque nous comparons les mesures faites au PICARRO au LOCEAN avec des mesures historiques utilisant la méthode d'équilibration entre l'échantillon et le gaz couplée au système Aquaprep. Cet ajustement expérimental permet une bonne cohérence entre les données historiques et les mesures faites au LOCEAN (voir par exemple les comparaisons faites dans le chapitre 5 et 6). Une des principales difficultés est de savoir comment les données ont été corrigés avant leur publication dans les bases de données.

Pour conclure cette discussion, il est évident que cette différence de 0,15 ‰ entre les différents protocoles expérimentaux (dont la cause et l'amplitude sont encore incertaines à ce jour) est loin d'être négligeable, puisque les précisions analytiques atteintes peuvent être de l'ordre d'au moins 0,05 ‰. Dans ce contexte où les mesures des compositions isotopiques d'eau de mer par spectrométrie laser deviennent de plus en plus nombreuses, ces questions vont devenir un point important à prendre en compte, notamment, dans les bases de données internationales, telle que celle établie par Schmidt et al. (1999) ("Global Seawater Oxygen-18 Database - v1.21").

# Chapitre III : Influence des processus évaporatifs et du mélange vertical sur la vapeur d'eau du gyre subtropical de l'Atlantique nord

---

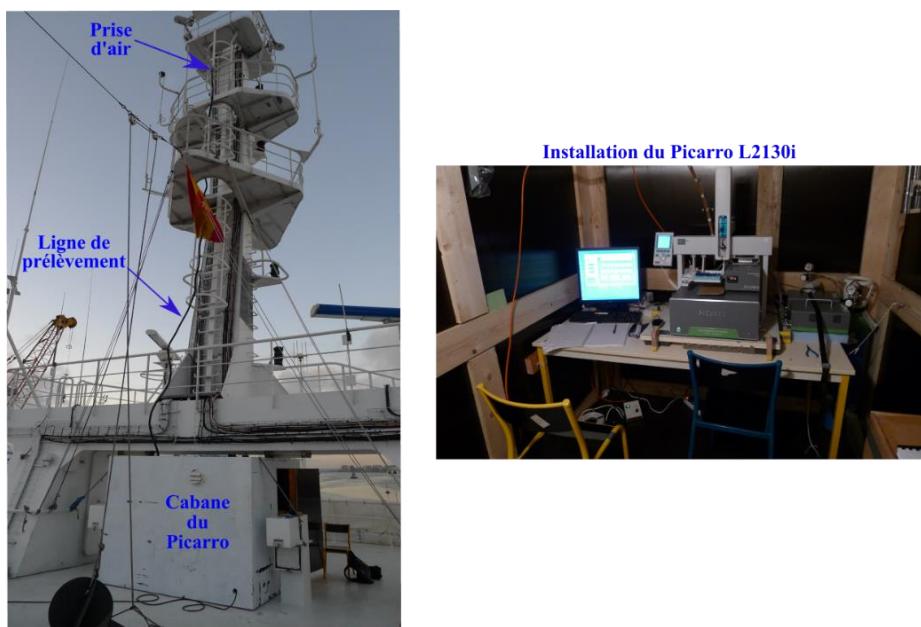


## Chapitre III : Influence des processus évaporatifs et du mélange vertical sur la vapeur d'eau du gyre subtropical de l'Atlantique nord

A la surface des océans subtropicaux, les pertes par évaporation (E) excèdent les apports par précipitation (P) (Wüst, 1922, Schmitt et al. 1989). Ce chapitre est consacré à l'étude de la vapeur d'eau dans la partie Est du gyre subtropical (GST), où les salinités élevées témoignent d'une forte influence des processus évaporatifs. Les questions centrales de ce chapitre sont :

- (1) Comment la masse d'air acquiert ses propriétés isotopiques lors de l'évaporation et comment agissent les processus cinétiques (partie 1).
- (2) Dans quelles proportions, le mélange vertical et l'évaporation affectent la composition isotopique au-dessus du GST (partie 2).

Pour répondre à ces deux principales questions, nous utilisons les mesures obtenues durant la mission STRASSE sur le RV Thalassa (été 2012). Le bateau est parti des îles Canaries pour échantillonner la partie centrale Est du gyre subtropical (vers 26°N et 35°W) pendant une vingtaine de jours. La composition isotopique et la salinité des eaux de surface ont été régulièrement mesurées à l'aide d'un thermo-salinographe. La composition isotopique de la vapeur d'eau a été mesurée en continu grâce à l'installation d'un PICARRO L2130i sur le pont supérieur (figure 3.1).



**Figure 3.1 : Installation de l'instrumentation PICARRO à bord du RV Thalassa (Ifremer, Genavir). La cabane du PICARRO a été installée sur le pont supérieur afin de minimiser la longueur de la ligne de prélèvement. Le tuyau de prélèvement monte le long du mat, en évitant la formation de coude**

(risque de condensation). Il permet un prélèvement d'air à 17 m au-dessus du niveau de la mer.

## 1. Etude du fractionnement isotopique lors de l'évaporation

Au cœur du GST, les flux d'évaporation à la surface des océans sont forts, tandis que les flux de précipitation restent faibles. La stratification marquée entre la couche limite marine (CLM) et l'atmosphère libre réduit les échanges de masse d'air entre les deux réservoirs. De plus, la circulation atmosphérique de grande échelle est dominée par la subsidence d'air troposphérique sec. Ainsi, les apports de vapeur d'eau troposphérique à la surface du GST sont limités et proviennent rarement de la haute et moyenne troposphère. Enfin, au cœur du GST, les masses d'air environnantes enregistrent une forte signature marine (influence de l'évaporation), laissant supposer une certaine homogénéité des masses d'air advectées sur le site d'étude.

Pour toutes ces raisons, on suppose que la CLM au-dessus du GST est fortement affectée par le flux évaporatif et relativement peu influencée par les apports de vapeur d'eau troposphérique. Ainsi, il s'agit d'un site idéal pour explorer les processus de fractionnement isotopique issu de l'évaporation. Sur le site d'étude, la température de l'air était d'environ 26°C avec un cycle diurne de l'ordre de 0.5 °C. Elle était plus basse d'environ 4°C à proximité des îles Canaries. Ces faibles variations de température atmosphérique affectent peu le fractionnement isotopique à l'équilibre, qui ne dépendra dans notre cas que de la composition isotopique de l'eau de mer, qui de plus a peu varié. Ainsi, les variations des compositions isotopiques du flux évaporatif dépendront principalement des processus cinétiques et non thermodynamiques. Les principaux paramètres affectant les processus cinétiques sont l'humidité relative et, même si plus controversée, la force du vent. Pendant la mission l'humidité relative a varié de 65 % à 90 % et la force du vent de 1 à 10 m/s. Ces variations relativement fortes permettent d'explorer, sur une large gamme de conditions atmosphériques, l'influence des processus cinétiques sur la vapeur d'eau au-dessus du GST. Dans l'objectif d'isoler ces processus, on fait l'hypothèse que l'humidité à la surface des océans est uniquement issue de l'évaporation afin d'appliquer la relation de fermeture établie par Merlivat et Jouzel (1979). L'accent est mis sur l'étude du d-excess dans le but d'étudier la variabilité des processus cinétiques lors de l'évaporation. Le protocole expérimental, le traitement des données ainsi que les résultats de ce travail ont été publiés dans l'article Benetti et al. (2014).

























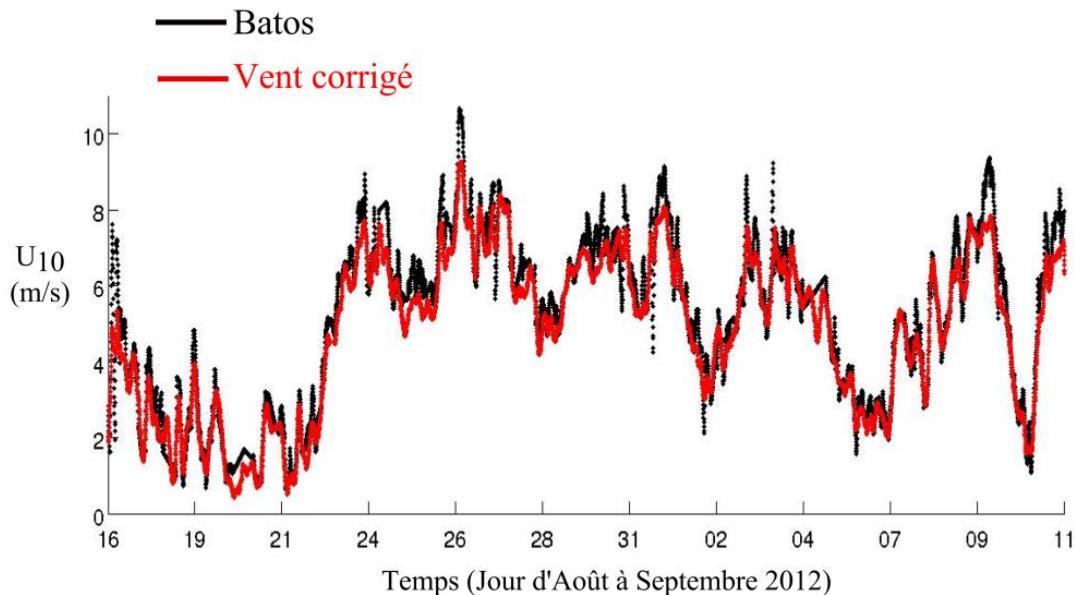
Pour résumer, en faisant l'hypothèse que l'évaporation est la principale source d'humidité, cette étude a permis d'observer la variabilité des processus cinétiques lors de l'évaporation. Dans cette région, il s'avère que les variations du d-excess de la vapeur d'eau à 17 m d'altitude sont en grande partie expliquées par la variabilité des processus cinétiques lors de l'évaporation. Les changements d'humidité relative normalisée à la température sont les principaux responsables des variations du d-excess : plus l'air est sec, plus les processus cinétiques sont intenses et plus le d-excess de la vapeur d'eau est fort. Ces observations suggèrent aussi l'influence de la force du vent sur les processus cinétiques et semblent confirmer les résultats expérimentaux de Merlivat et Jouzel (1979). Il semblerait que les processus cinétiques soient plus importants par vents faibles que par vents forts, avec une transition entre les deux régimes de vents autour de  $7 \text{ m.s}^{-1}$ . En conclusion, le d-excess au-dessus de l'océan subtropical de l'Atlantique Nord semble être un bon indicateur des processus cinétiques lors de l'évaporation. C'est une hypothèse que nous vérifierons plus en détail en réalisant un bilan sur la basse couche atmosphérique dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les résultats précédents sont en bonne partie dépendants de la précision des mesures atmosphériques d'humidité relative et de vent. L'humidité relative mesurée par la station BATOS semble être précise en relatif sur la base de la comparaison avec les mesures d'humidité du PICARRO (les mesures d'humidité au PICARRO ne permettent pas une mesure précise en absolu). Afin de calculer la précision absolue, nous avons comparé les mesures de la station BATOS avec d'autres mesures effectuées par un psychromètre. Sur la base de cette comparaison, nous avons appliqué la correction suivante aux mesures de la station BATOS :  $\text{HR}_{\text{psychro}} = 0.9495 \times \text{HR}_{\text{batos}} - 0.5263$ .

Il reste aussi une petite incertitude lors du calcul de l'humidité relative normalisée à la température, puisque la prise d'eau du bateau servant à la mesure de la température est à 3.5 m d'immersion. Cette température peut différer de la température de surface de la mer, en particulier en milieu de journée lors de forts réchauffements de surface. Toutefois, d'après des mesures faites à bord (mesures radiométriques sur la pellicule de surface, instruments autonomes), il semblerait que le gradient de température avec la surface ne dépasse pas  $0.3^\circ\text{C}$  lors de la période considérée, excepté en milieu de journée le 6 septembre, où le cycle diurne était particulièrement fort.

La précision des mesures de vent pose plus de difficultés. Les mesures de vent présentées dans la précédente publication JGR-atmosphère ont été effectuées par la station météorologique BATOS, placées sur la mâture du bateau. Ces mesures sont très sensibles à la distorsion de l'écoulement du vent par le bateau et donc à la direction du vent relatif par rapport au cap du bateau. Ces effets sont modérés par vent de face ou vent arrière, mais sont beaucoup plus importants par vent relatif de travers. Un catamaran autonome Ocarina a permis d'obtenir des vitesses de vent précises au voisinage du bateau pendant près de 1100 heures (Bourras et al., 2014). Les comparaisons de ces mesures avec celles du bateau ont

permis d'établir un abaque des corrections en fonction de la direction du vent relatif. Ces corrections ont été appliquées aux données issues de la station BATOS. La figure 3.3 montre la vitesse du vent à 10 m corrigée de l'effet de distorsion lorsque le vent était en travers du bateau (correction proposée par Gilles Reverdin). La nouvelle calibration du vent ne change pas les conclusions principales, car les changements agissent principalement sur quelques pics isolés de vent, comme le 27/08 ou le 09/09.



**Figure 3.3 : Comparaison de la vitesse du vent à 10 m mesurée par la station BATOS avec la mesure corrigée de l'effet de masse du bateau lorsque le vent était en travers du bateau.**

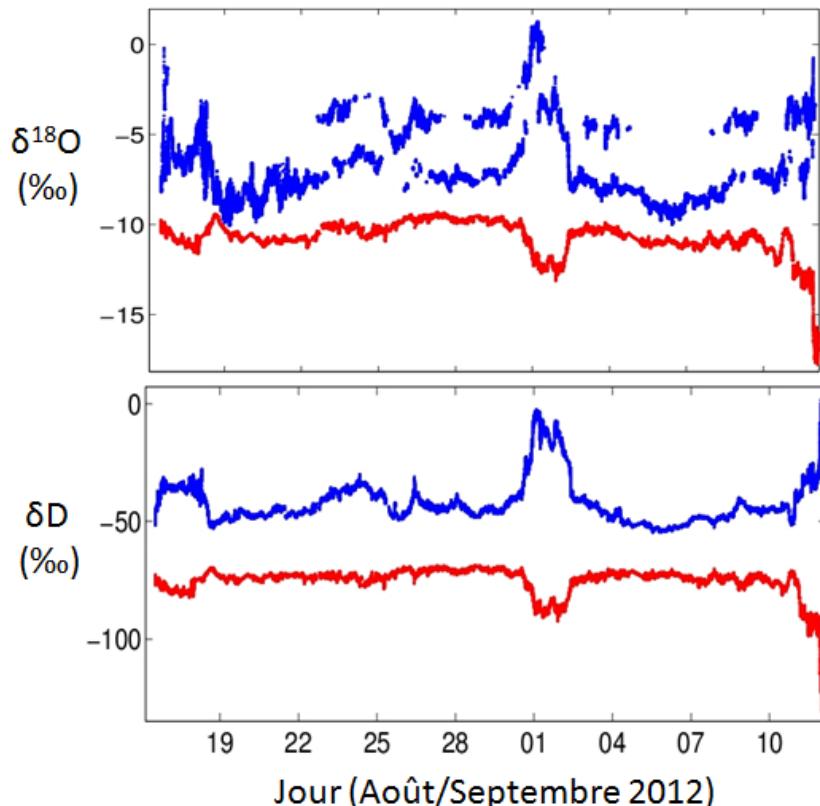
Pour conclure, ces précédents travaux et les nouvelles considérations discutées précédemment montrent qu'à la surface de la mer, le d-excess de la vapeur d'eau est fortement contrôlé par les processus évaporatifs. Ces recherches utilisent la relation de fermeture et sont principalement centrées sur le d-excess. Toutefois, elles montrent aussi que la relation de fermeture surestime la composition isotopique de la vapeur d'eau observée à 17 m, indiquant l'influence des processus de mélange avec les masses d'air environnantes appauvries en isotopes lourds. Cette observation pousse à s'affranchir de l'hypothèse de fermeture pour pouvoir considérer les processus de mélange à la surface des océans, et plus spécifiquement le mélange vertical avec la troposphère libre. Ces nouvelles considérations sont l'objet de la partie suivante.

## 2. Influence du mélange vertical à la surface du GST

Dans cette partie, on s'affranchit de l'hypothèse de fermeture et on considère les processus de mélange avec d'autres masses d'air à la surface des océans. On fait alors l'hypothèse que l'humidité de la basse couche limite est contrôlée par le flux d'évaporation et le mélange avec les masses d'air environnantes, plus appauvries en isotopes lourds. L'objectif général est de mieux comprendre quel est le facteur qui contrôle la variabilité de la composition isotopique et du d-excess de la vapeur d'eau à la surface des océans dans cette

région particulière du GST où l'évaporation est importante et où les processus de mélange avec la troposphère libre restent relativement faibles. Dans un premier temps, l'observation des données dans les graphiques  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$ , RHS-d-excess et  $1/q$ - $\delta^{18}\text{O}$  permet d'explorer l'influence conjointe du flux évaporatif et du mélange avec les masses d'air environnantes sur les compositions isotopiques mesurées à la surface de l'océan. Dans un second temps, on propose une étude plus quantitative qui simule la composition isotopique et le d-excess de la vapeur d'eau à 17 m d'altitude en considérant que la vapeur résulte du mélange entre le flux évaporatif et les masses d'air environnantes plus appauvries. Pour établir ces simulations, il est nécessaire de connaître (1) la composition isotopique du flux évaporatif et (2) la composition isotopique et l'humidité des masses d'air qui participent au mélange.

- (1) Dans cette nouvelle approche qui considère le mélange avec les masses d'air environnantes, la relation de fermeture n'est plus valide et la composition isotopique du flux évaporatif est calculée à partir de l'équation de Craig et Gordon (1965). L'évolution de la composition isotopique du flux évaporatif durant la totalité de la campagne STRASSE est présentée dans la figure 3.4. Dans le calcul de la composition isotopique du flux évaporatif, nous utilisons la composition isotopique de l'eau de mer mesurée au PICARRO.



**Figure 3.4 : Evolution de la composition isotopique au cours de la mission STRASSE du flux évaporatif (courbe bleue) et de vapeur d'eau mesurée à 17 m d'altitude (courbe rouge). La composition isotopique du flux évaporatif a été estimée par la relation de Craig et Gordon (1965). Pour l'oxygène 18, les sauts indiquent le passage entre les**

**régimes SMOOTH (courbe du haut) et ROUGH (courbe du bas). Aucun saut n'apparaît pour le deutérium, peu affecté par les processus cinétiques.**

(2) Afin d'estimer l'humidité et la composition isotopique des masses d'air participant au mélange, il est nécessaire de s'interroger sur le régime atmosphérique. La région est dominée par une subsidence d'air sec et la convection est rarement profonde en été. La stratification entre la couche limite et la troposphère libre limite les échanges de vapeur d'eau. Néanmoins, les échanges entre les deux couches ont lieu au niveau de la couche d'inversion de température par les processus d'entraînement : l'air instable de la couche limite remonte *via* des structures tourbillonnaires au sommet de la couche limite et la vapeur d'eau de la troposphère libre se mélange à la couche limite par effet d'entraînement. Les masses d'air de la basse atmosphère peuvent ainsi être amenées par mélange vertical à la surface des océans. Cependant, l'air de la basse couche limite ne se mélange pas systématiquement avec l'air de la basse troposphère située juste au-dessus. Le mélange vertical peut avoir lieu plus loin, et la masse d'air résultant de ce mélange peut ensuite être advectée horizontalement dans la couche limite. Lors de son advection la vapeur d'eau peut éventuellement être affectée par d'éventuels changements de phase, bien que les processus de condensation restent rares à cette saison et à l'échelle régionale. Suivant ce raisonnement, la vapeur d'eau de la couche limite est considérée comme issue du mélange entre le flux évaporatif et la vapeur d'eau de la basse atmosphère. La composition isotopique et l'humidité de la basse atmosphère sont issues du modèle LMDZ-iso. Par souci de simplification, nous utilisons la troposphère à 790 hPa juste au-dessus du site d'étude, mais les simulations utilisant d'autres points de grilles du modèle sont aussi discutées.

Les deux sources étant caractérisées, la composition isotopique issue du mélange peut alors être simulée en utilisant l'humidité à 17 m d'altitude (mesures) et à 790 hPa (LMDZ-iso) comme indicateurs de la proportion de mélange. Ces simulations, reproduisant assez bien les observations, permettent alors d'établir des tests de sensibilités et de quantifier l'importance relative du flux évaporatif et du mélange avec la vapeur troposphérique sur la variabilité observée à 17 m d'altitude. Ces travaux de recherche sont présentés sous la forme d'un article en cours de révision (soumis à JGR atmosphère).

# Importance of boundary layer mixing for the isotopic composition of surface vapor over the subtropical North Atlantic Ocean

Marion Benetti, Giovanni Aloisi, Gilles Reverdin, Camille Risi and Geneviève Sèze

## Abstract

In summer 2012, we carried out continuous measurements of the isotopic composition ( $\delta$ ) of water vapor over the near-surface subtropical North Atlantic Ocean (STRASSE cruise). In this region of excess evaporation, we investigate the control of evaporation and mixing with an isotopically-depleted air mass, originating in the lower troposphere, on the near-surface  $\delta$ . We simulated the near-surface  $\delta$  by mixing the evaporative flux with free tropospheric air. The evaporative flux  $\delta$  was estimated by the Craig and Gordon equation while the  $\delta$  of the lower troposphere was taken from the LMDZ-iso global atmospheric circulation model. This simulation considers instantaneous mixing of lower tropospheric air with the ocean surface and neglects lateral advection. Despite these simplifications, our simulations allow drawing some conclusions on the controls of near-surface  $\delta$ . Thus, the d-excess variability is largely a consequence of varying kinetic effects during evaporation, even during a convection event when the input of tropospheric vapor was strong. Kinetic effects and mixing processes affect simultaneously the near-surface  $\delta$  and result in the vapor occupying distinct domains in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram. The relative humidity-d-excess relationship shows that the closure assumption overestimates the d-excess variability at short time scales (less than a day). Thus, we identify the role of the vapor residence time in the near-surface atmosphere in controlling the d-excess. Finally, we highlight the importance of correctly reproducing mixing processes in models simulating isotopes over the subtropical North Atlantic Ocean and propose an extension of the closure assumption for use in initial conditions of distillation calculations.

## 1. Introduction

For more than 50 years, the isotope composition ( $\delta$ ) of water vapor has been used to investigate the hydrological cycle, providing key insights on modern and past climates [eg. Dansgaard et al., 1984, Vimeux and al., 1999, Johnsen et al., 2001, Lawrence et al., 2004, Kurita et al., 2011, Tremoy et al., 2012]. The cornerstone of this approach is a robust understanding of the overall fractionation processes that control the  $\delta$  of fluxes between the various compartments of the water cycle. Recently, laser spectrometry has allowed to continuously measure the  $\delta$  of water vapor, providing an unprecedented opportunity to study isotopic effects in oceanic evaporation [Benetti et al., 2014, Steen-Larsen et al., 2014]. Here, this technique is applied in the subtropical Eastern North Atlantic Ocean (ENAO), where high net evaporation occurs.

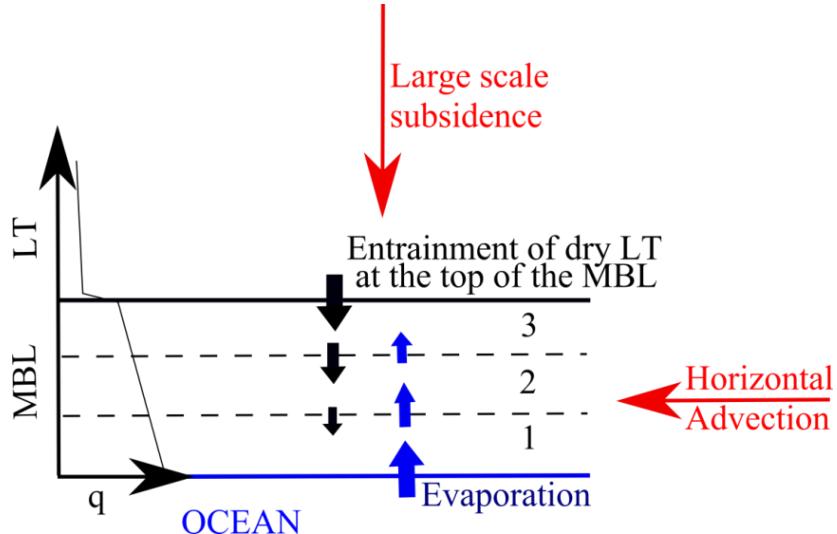
During oceanic evaporation, the  $\delta$  of the evaporated flux ( $\delta_e$ ) is controlled by equilibrium and kinetic isotope effects [Craig and Gordon, 1965]. Equilibrium fractionation between liquid and vapor depends on sea surface temperature (SST) and the fractionation factor has been experimentally established by Majoube in 1971. Other studies have confirmed these estimates [Horita and Wesolowski, 1994; Barkan and Luz, 2005]. Kinetic fractionation takes place during the diffusion of water vapor across the thin diffusive boundary layer at the ocean surface because each isotopic molecule has a distinct molecular diffusivity in air [Craig and Gordon, 1965]. Diffusion, and the kinetic isotopic effect associated to it, is affected by relative humidity, wind speed (impacting on the relative proportion of vapor transport by turbulence or diffusion) and by the  $\delta$  of local moisture [Craig and Gordon, 1965, Gat, 1996]. A calculation of the kinetic fractionation factor based on the Brusaert model of evaporation has been carried out in 1979 by Merlivat and Jouzel (MJ79). These authors suggest the existence of two fractionation regimes depending on wind speed: a wind speed of less (more) than  $7 \text{ m.s}^{-1}$  corresponds to the smooth (rough) transport regime. The strongest (weakest) fractionation occurs during smooth (rough) regime.

Understanding kinetic isotope effects during evaporation is crucial to interpret field observations and correctly implement isotopes in computer models of the water cycle. When considering kinetic isotope effects, the parameter of interest is the d-excess, as defined by Dansgaard in 1964:  $d\text{-excess} = \delta D - 8 * \delta^{18}\text{O}$ . Between 20 and 30°C (including subtropical sea surface temperatures), the d-excess of the vapor is not affected by equilibrium fractionation and is a measure of the intensity of kinetic isotope effects. Strong kinetic isotope fractionation (eg. low humidity, low wind speed) leads to high d-excess in the water vapor. To investigate kinetic processes during evaporation, we obtained a high-resolution record of the  $\delta$  of water vapor over the subtropical ENAO, alongside with continuous records of the parameters that influence the strength of the evaporative flux (eg. wind speed, sea surface temperature (SST), specific humidity ( $q$ )) [Benetti et al., 2014]. Based on ERA-interim (latest global atmospheric reanalysis produced by the European Center for Medium-Range Forecast), the regional annual net divergence flux (E-P) was on the order of  $1.3 \text{ m.yr}^{-1}$  in 2012 and indicates a strong contribution of evaporation at the ocean surface. For summer conditions, convection processes are uncommon and rarely affect the higher troposphere. Indeed, trade winds lead to a strong temperature inversion between the free troposphere and the marine boundary layer (MBL) and limit water vapor exchange between the two layers [Albrecht 1989, Chen and Feng 2001]. However, the humidity of the lower free troposphere (LT) (below 3-4 km) affects the MBL by sporadic entrainment of air from the LT into the MBL through the inversion layer. Thus, a reasonable assumption is that most of the time during this cruise only the LT air is mixed with the MBL. The subtropical ENAO is a key area for understanding how atmospheric vapor acquires its  $\delta$  close to the evaporative source before being transported to other regions through the hydrological cycle.

In a first approach to interpreting this dataset, Benetti et al. (2014) assumed that the water vapor at the surface of the subtropical ENAO originates only from evaporation. This assumption was made because the area is characterized by strong evaporation and limited vertical mixing with relatively dry tropospheric air (region dominated by large scale

subsidence of dry air). Benetti et al. (2014) show that d-excess is negatively correlated with relative humidity normalized to SST (RHS) ( $r=0.89$ ) and that this anti-correlation is well reproduced by the closure assumption, a mathematical relation that calculates surface vapor  $\delta$  assuming that vapor originates only from evaporation (MJ79). This strong link between RHS and d-excess has been observed in other oceanic regions [Gat et al., 2003, Uemura et al., 2008, Steen-Larsen et al., 2014] and can be used to predict the d-excess of precipitation [Pfahl and Sodemann, 2014]. Contrary to the d-excess, the variability in  $\delta$  values was not reproduced by the closure assumption which neglects mixing with tropospheric vapor ( $r=0.53$  for  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $r=0.02$  for  $\delta\text{D}$  compared to  $r=0.88$  for d-excess). Clearly, mixing with other depleted air masses contributes, alongside kinetic effects, in controlling near-surface  $\delta$ . This is not surprising because in cloud/condensation processes, Rayleigh distillation depletes the atmospheric water vapor mainly via equilibrium fractionation, affecting  $\delta$  without changing the d-excess. Thus, in the trade-winds, water vapor above the surface atmospheric layer may have d-excess similar to that of near-surface vapor, but lower  $\delta$  (Benetti et al., 2014). Jouzel and Koster (1996) and Kurita et al. (2013) show, from models and observations, that the use of the closure assumption overestimates near-surface  $\delta$  in the subtropics. They explain this bias by the contribution of other (depleted) sources in addition to evaporation - a contribution that is not considered by the closure assumption. Thus, in the present study, we release the closure assumption and investigate the relative contribution of evaporation and other depleted air masses in controlling the  $\delta$  of water vapor at 17 m height.

First, the controls on  $\delta$  values above the ocean surface – specifically evaporation and mixing with a depleted air mass – will be investigated in plots of the surface water vapor  $\delta$  in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram and the RHS-d-excess diagram, and in Keeling plots, which are a standard tool to study mixing processes between two vapor sources. Second, to understand if evaporation and mixing can quantitatively explain the observed isotopic variability at 17 m, we will simulate the near-surface mixing between the evaporated vapor and a depleted air mass originating from the LT. In this approach, we consider that each level of the MBL is the result of mixing of vapor from the LT and from the evaporated flux in a proportion that varies with height above the ocean (figure 1). The limitations of our simplistic approach that neglects mixing with horizontally advected water vapor and does not consider the water vapor residence time in the MBL are discussed in section 5.2. The LT end-member characteristics are provided by an isotopic general circulation model (LMDZ-iso) and the  $\delta$  of the evaporative flux ( $\delta_e$ ) is calculated with the Craig and Gordon equation (1965) (described in the methods section). We validate the humidity of the LT provided by LMDZ-iso with radiosonde data collected during the cruise. Assuming that the  $q$  and  $\delta$  value of both sources are known, and that mixing is instantaneous, mixing proportions can be used to simulate water vapor  $\delta$  values at 17 m ( $\delta_{17\text{m}}$ ). We will compare simulations and observations to understand the controls on vapor  $\delta$  values above the ocean surface in this subtropical environment.



**Figure 1 :** Schematic view of the mixing processes in the trade wind marine boundary layer of the North Atlantic. At each level, the water vapor content results from mixing in different proportions of water from evaporation and from the LT. The contribution of evaporation is the strongest in the layer 1. A supplementary source of water vapor comes from horizontal advection. The assumption made in our modeling approach is that the laterally advected air results from mixing processes between evaporated vapor and vapor from the LT that took place in adjacent regions. The schematic profile of the specific humidity ( $q$ ) is also shown.

## 2. Methods

### 2.1 Isotope measurements: water vapor and sea water

The analytical procedure is briefly summarized here with a more detailed description provided in Benetti et al. (2014). A laser analyzer Picarro L2130-I equipment was installed on the RV Thalassa with air pumped at an altitude of 17 m above the sea surface. We followed the protocol elaborated by Steen-Larsen et al. (2013) to calibrate the measurement. We used three liquid standards with known  $\delta$  to calibrate the data on the V-SMOW scale ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ ,  $\delta \text{D}_{\text{V-SMOW}}$ ; -0.56 ‰, -3.75 ‰, -6.60 ‰, -45.42 ‰; -15.81 ‰, -120.68 ‰). To correct instrumental drift, we injected the liquid standard with the closest  $\delta$  value to the local vapor ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ ,  $\delta \text{D}_{\text{V-SMOW}}$ ; -15.81 ‰, -120.68 ‰) at least twice a day. We estimated the concentration effect by injecting different amounts of liquid water into the vaporizer (two tests have been done in field conditions the 29<sup>th</sup> August and 13<sup>th</sup> September 2012). During the measurement, the instrumental accuracy of a 10 minute average was 0.16 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ , 0.4 ‰ for  $\delta \text{D}$  and 1.4 ‰ for d-excess. Surface sea water was also regularly sampled to have a knowledge of the  $\delta$  of source water for evaporation (at least once a day). Samples have been analyzed with the same Picarro used for the vapor measurement. The instrumental accuracy for liquid samples is 0.05 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and 0.3 ‰ for  $\delta \text{D}$ .

## 2.2 Meteorological measurements at 17 m

Standard atmospheric parameters were measured by a BATOS meteorological station from the French Met Office, located just above the position where the sampling of air for isotopic vapor measurement was installed. The station continuously measured air temperature (Ta), wind direction, wind speed and relative humidity (RH). The RH was calibrated with a psychrometer. The largest difference between the two instruments was 2 %. The specific humidity (q) was measured by the Picarro L2130-I and was calibrated by the humidity measured by the BATOS station. The correlation coefficient between the two measurements was 0.99. Sea surface temperature (SST) was continuously measured by a calibrated thermosalinograph at 3 m depth and this provides an estimate of SST to within 0.2°C most of the time, except for a few mid-afternoon days with low winds.

## 2.3 Estimation of the humidity and isotope composition of the LT

We used the atmospheric General Circulation Model LMDZ-iso to obtain an estimate of the q and the  $\delta$  of the LT. LMDZ-iso is based on the LMDZ4 general circulation model (Hourdin et al., 2006) and simulates water isotopes (Risi et al., 2010). The model is forced by monthly SST fields from the NCEP re-analysis (Kalnay et al., 1996) and horizontal winds are nudged towards ECMWF operational analyses (Courtier et al., 1998). The spatial resolution of LMDZ-iso is 3.75 degrees in longitude and 2.5 degrees in latitude. We chose the grid point (33.75 W; 26.62 N) at 790 hPa (above the boundary layer) as reference level of the LT (corresponding to a height of about 2 km). To estimate the vertical variability of troposphere humidity and the stratification between the MBL and the free troposphere, radiosondes were launched twice a day, usually in the morning and the evening. To check the reliability of the humidity from the LMDZ-iso model, we compare it to that measured with radiosondes in section 3.2.

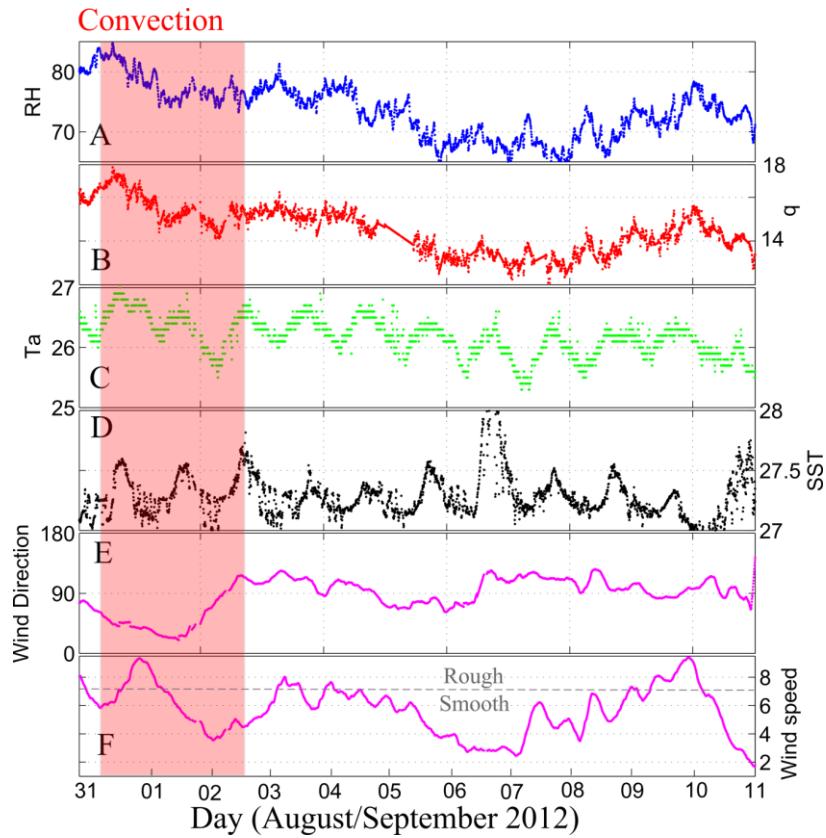
## 3. Atmospheric conditions

### 3.1 Meteorological conditions

During the STRASSE, the ship stayed close to 26°N and 35°W from August 20 to September 11 2012. In this study, we consider only the second part of the cruise from August 31 to September 11, which presents the largest variability in atmospheric conditions and during which radiosondes have been launched. SST varied mostly between 27 and 28 °C, thus its variability has a negligible effect on the equilibrium fractionation factor between liquid and vapor [Majoube, 1971]. RH varied from 65 to 85 % and q from 13.5 to 18 g.kg<sup>-1</sup> (figure 2). Ta presents diurnal cycles with an amplitude of 1 °C. The mean wind speed was 5.3 m.s<sup>-1</sup> with extreme values of 1.3 and 9.3 m.s<sup>-1</sup>. The wind speed was less than 7 m.s<sup>-1</sup> more than 80 % of the time. The average of wind speeds larger than 7 m.s<sup>-1</sup> was only 7.8 m.s<sup>-1</sup>, therefore close to the transition between smooth and rough transport regimes (MJ79). Consistent with these wind speed conditions, we used the kinetic fractionation factor for the smooth air transport regime in the Craig and Gordon equation (1965) ( $\alpha_{\text{K}}^{18\text{O}}=1.006$  and  $\alpha_{\text{K}}^{\text{D}}=1.0053$ , MJ79). To complement this approach, we show in section 6 simulated results obtained imposing the rough regime for the two periods with the strongest winds (01st and 09th

September, figure 2F). The wind direction was mostly from the East indicating the dominance of trade-winds, except around the 1st September where the winds were Northerlies. At this time, surface weather maps indicate that a low pressure passed southeast of the ship's position. During that day, some cumulonimbuses were observed from the ship and a short evening event of rain (estimated to 2-3 mm rainfall) indicated convective processes. The period of moist convection is colored in red in figure 2.

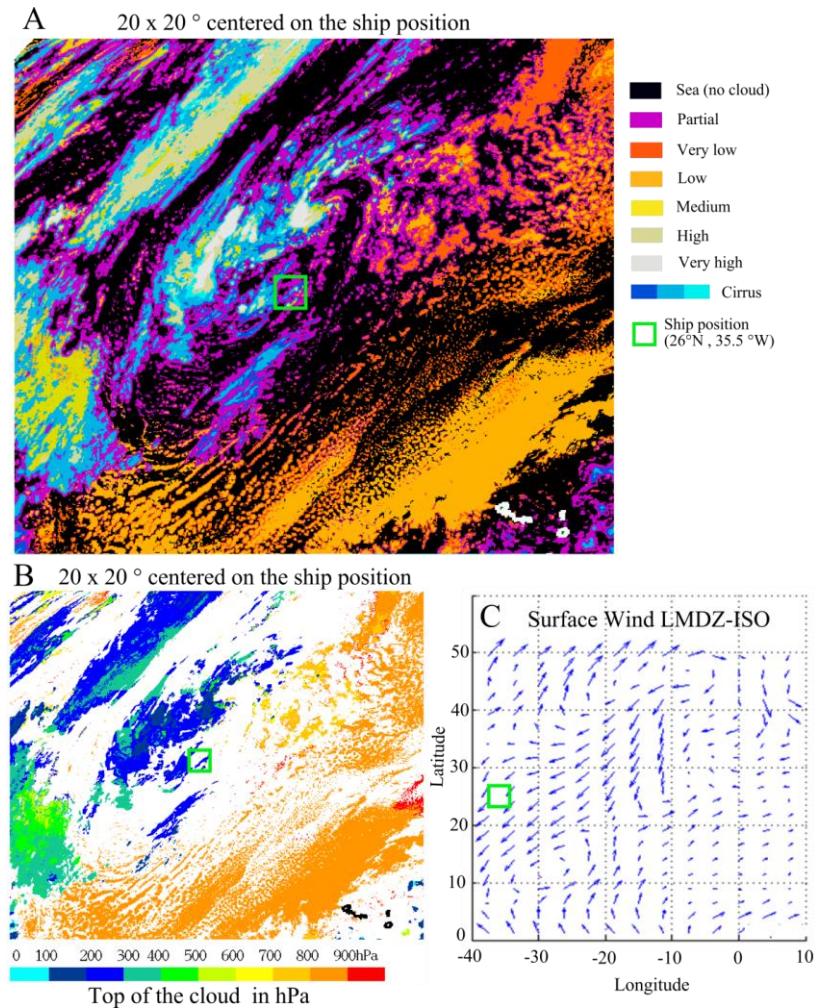
Figure 3 (A, B) shows a cloud classification and the top of the cloud in pressure (hPa) during the moist convection period. These data are based on data from the European geostationary satellite SEVERI over a  $20^\circ \times 20^\circ$  domain. A green square indicates the ship's position. The surface wind estimated by LMDZ-iso is also shown for September 1 (figure 3C). The main characteristics of the moist convection event are: (1) The convective system is organized and not an isolated event. (2) The ship was not at the center of the convective system but near its edge. The convective system passes to the north-west of the ship. (3) Close to the ship position, the top of the cloud is at a pressure between 200 and 300 hPa, thus the convection was only moderate. (4) At the surface, the wind direction shows a cyclonic circulation to the south-east of the ship, thus displaced compared to the convective system at higher altitude.



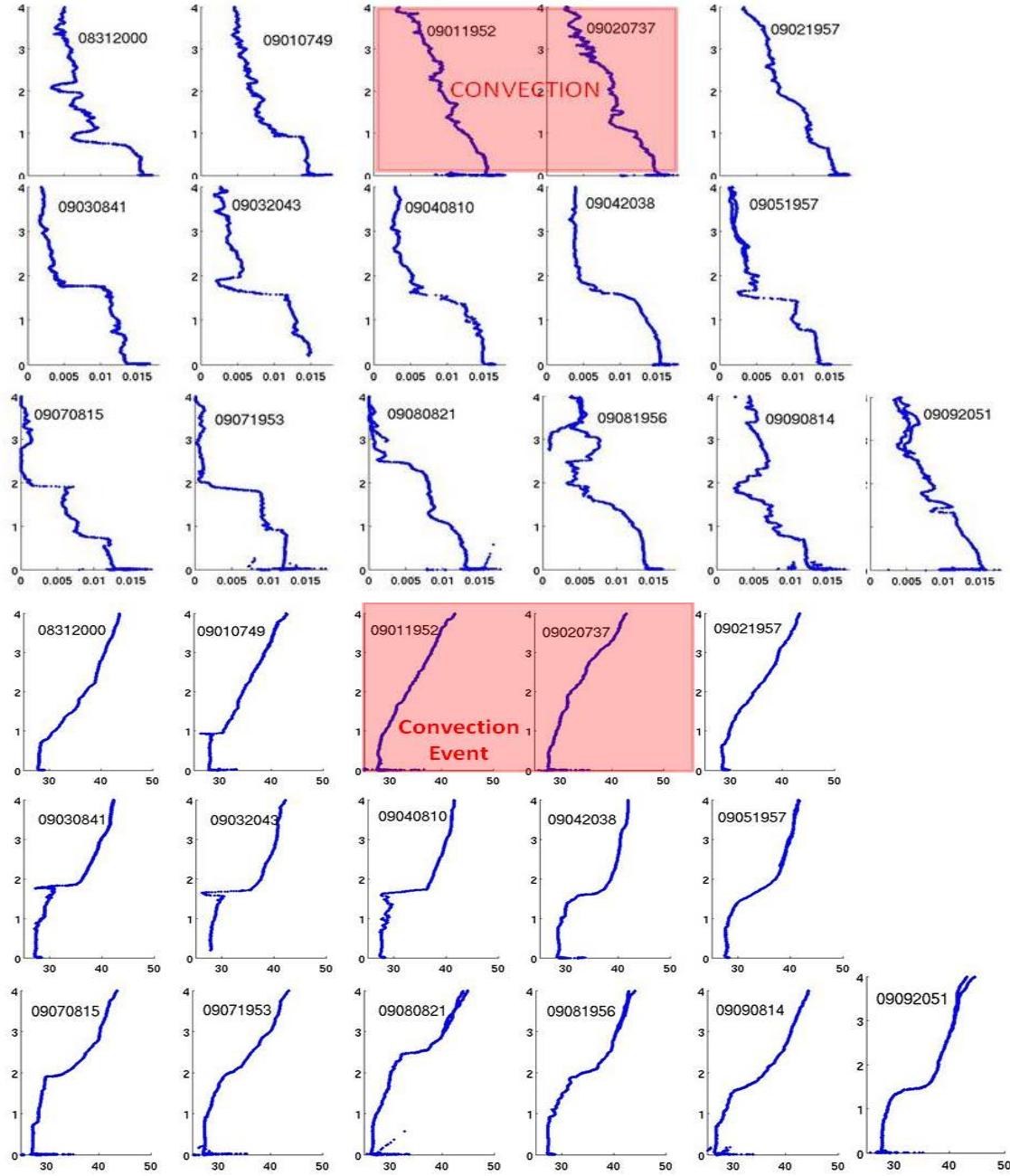
**Figure 2:** Time evolution of (A) relative humidity (%) (blue curve), (B) specific humidity (g/kg) (red curve), (C) Ta (degrees Celsius) (green curve), (D) SST (degrees Celsius) (black curve), (E) wind direction ( $0^\circ$  for northerly winds) and (F) Wind speed (m.s-1) from August 31 to September 11 recorded during the STRASSE cruise; the grey dashed line is 7 m.s-1. The red colored period corresponds to the convection event.

### 3.2 Vertical humidity structure of the LT and the MBL

The vertical profiles of specific humidity and virtual potential temperature are shown in figure 4 (all available radiosoundings are shown). During our study period, the specific humidity ( $q$ ) profiles show a dry troposphere and a humid MBL, except during the moist convection event when no stratification between layers is observed. Most of the time  $q$  is not homogeneous in the MBL, reflecting ongoing entrainment of air from the LT into the MBL (this is a typical atmospheric process in this region in summer). The potential virtual temperature is used to estimate the stratification and the height of the MBL. During the more stable period after the convection event, the MBL seems well developed with a relatively strong separation between both layers. During this week, the MBL thickness varies from 1.5 to 2.5 km. In the following, we use these humidity profiles to check the reliability of the LT humidity simulated by LMDZ-iso.



**Figure 3: (A) Cloud classification. Grey and yellow indicates convection (cloud in the medium and high level), orange and purple indicate a weak convection (partial cover or cloud only at low level), black corresponds to the sea (no cloud). (B) top of the clouds in hPa. (C) surface wind speed estimated by LMDZ-iso the 01 September. The green square shows the ship position. The spatial scale is the same for (A) and (B): 20x20° centered on the ship position.**

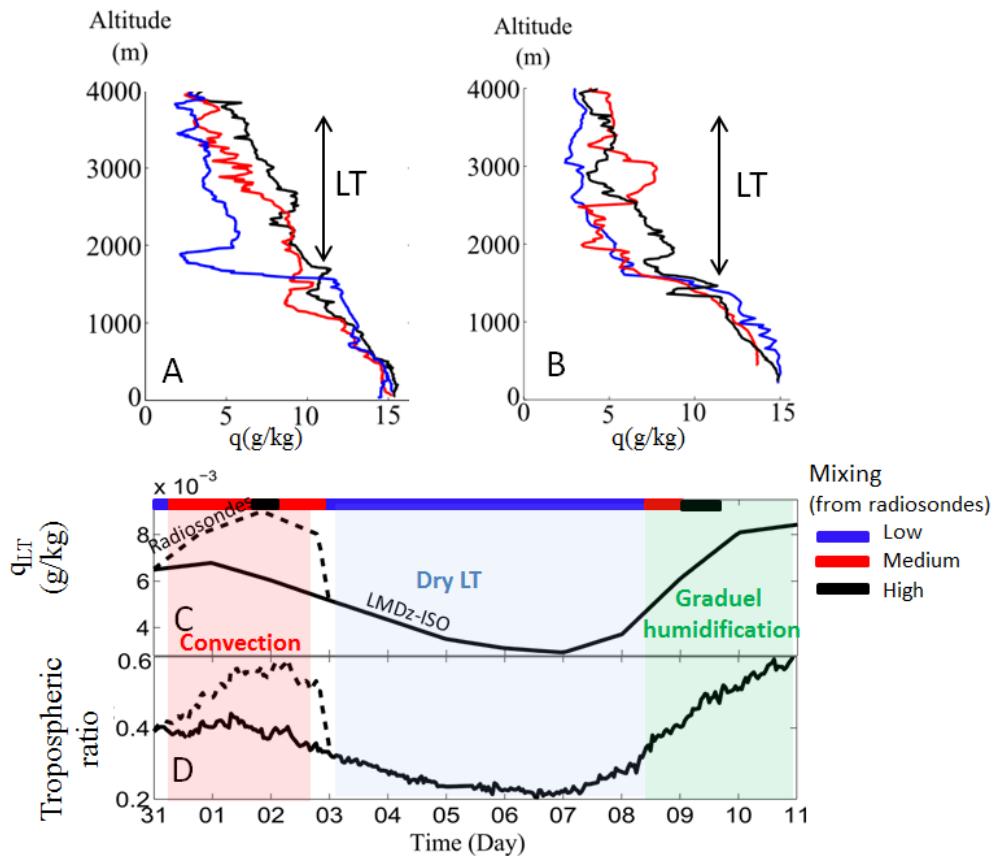


**Figure 4:** Vertical distribution (0- 4 km) of specific humidity and the potential virtual temperature from the 31 August to the 09 September 2012. All profiles available are shown in this figure. The date (mm/dd hh:mm) is written on each plot.

Radiosoundings indicate a humidification of the LT due to a moist convection around September 1st (figure 5A, red and black profiles). When the convection is most intense,  $q$  in the LT reaches 10 g/kg (figure 5A, black profile). At this time, the profile of  $q$  shows no stratification up to 4 km between the LT and the MBL, indicating a mixing of the MBL with at least the LT. The LMDZ-iso model does not reproduce convection: no rainfall events and no humidification of the troposphere are simulated (humidity around 5-6 g/kg). Therefore, we decided to use radiosoundings to estimate the  $q$  of the LT during the convection event (dashed

line in figure 5C). A stronger stratification leading to a drier troposphere was present before and after this convective event (blue profile in figure 5A).

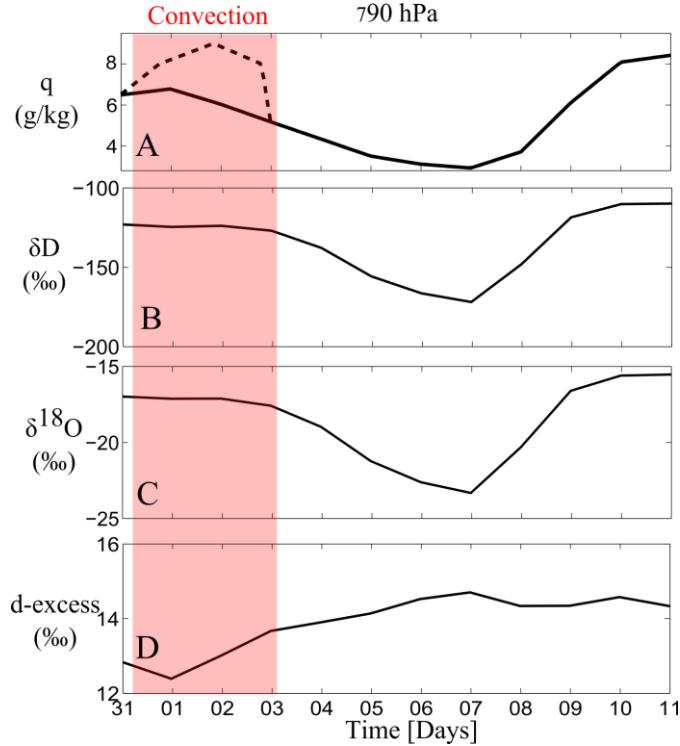
From 03.09 to 08.09 morning, the LT was relatively dry and there was a clear stratification between LT and MBL (blue profile in figure 5B). These observations agree well with the weak LT humidity estimated by the LMDZ-iso model (blue shading in figure 3C, LT humidity less than 5 g/kg). Then, profiles show a humidification of the LT between 2 and 3 km (red curve in figure 5B) that reaches a maximum humidity in the evening of the 09.09 (black curve in figure 5B). These profiles support the gradual humidification of the LT reproduced by LMDZ-iso model (see figure 3C, green shading, increasing  $q$  from 4 to 8.4 g/kg). No radiosondes have been launched after this period.



**Figure 5:** (A), (B) Vertical profiles of specific humidity from the surface to 4 km. (C) Evolution of LT specific humidity from LMDZ-Iso (790 hPa). The dotted line represents the humidification due to the moist convection (from radiosondes). (D) Evolution of the tropospheric ratio ( $=q_{LT}/q_{17m}$ ).

The mixing calculation also requires an estimation of  $\delta_{LT}$ .  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta D$  and d-excess of water vapor calculated by the LMDZ-iso model at 790 hPa are shown in figure 6.  $\delta^{18}\text{O}$  varies from -23.3 to -15.5 ‰,  $\delta D$  varies from -172 to -112 ‰ and the corresponding d-excess from 12 to 15‰. We have no means to check these modeled  $\delta$  with measurements and therefore have to consider a large uncertainty in  $\delta_{LT}$ . In particular, during the convective event, which is not reproduced by LMDZ-iso model,  $\delta_{LT}$  is likely to be affected by several processes such as

vertical mixing by convective drafts, condensation in the convective updrafts, rainfall re-evaporation or diffusive exchanges in unsaturated downdrafts [Risi et al., 2008].



**Figure 6: Characteristics of the LT at 790 hPa from LMDz-iso.** Time evolution of (A) specific humidity (g/kg), (B)  $\delta D$  (‰), (C)  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) and (D) d-excess (‰). The red colored period corresponds to the convection event.

#### 4. The $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta D$ diagram and the RHS-d-excess relationship at the near-surface

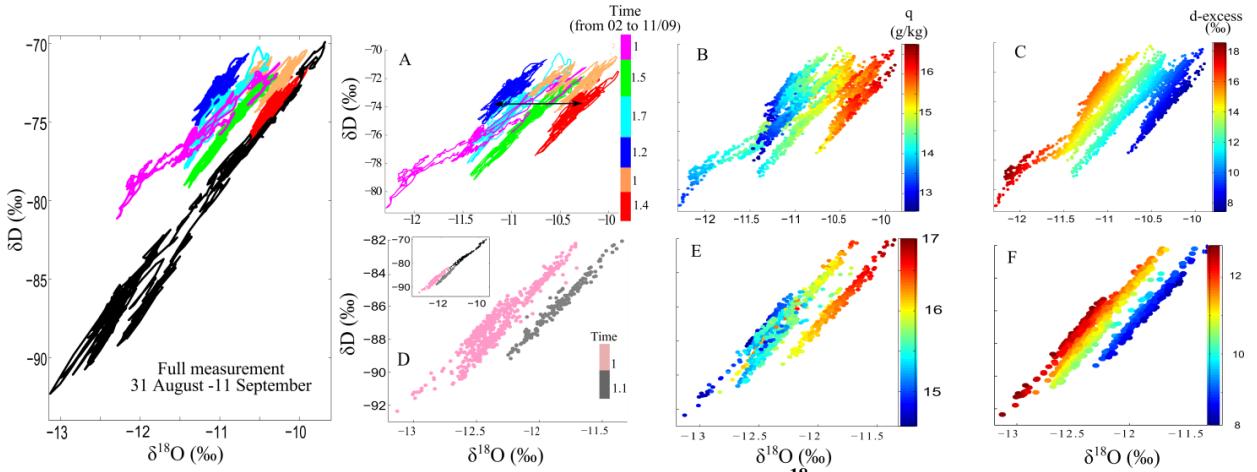
In this section we use the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta D$  diagram and the RHS-d-excess relationship to illustrate how mixing processes and kinetic effects control the isotopic properties of near-surface vapor. First, we describe how kinetic processes control the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta D$  and RHS-d-excess relationships; second, we consider mixing and its impact on these relationships.

##### 4.1 Kinetic processes

At the high resolution time-scale of the measurements (each point is the average of 10 minutes of measurements), the distribution in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta D$  diagram is more complex than a simple linear mixing relation. In figure 7A, where all measurements between 2nd and 11th September (except those acquired during convection) are shown, the different colors show distinct time periods, each one having a distinct  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta D$  relationships. The colored data groups follow each other at a rate different from the diurnal cycle (from 1 day to 1.7 day) (see the color bar in figure 7A). The average slope, humidity and d-excess of each group are summarized in table 1. Four groups (red, dark blue, cyan and green) are particularly elongated and define a strong linear regression. The average  $q$  and RHS of groups decreases with

decreasing  $\delta^{18}\text{O}$  (from right to left, figure 7B and table 2), whereas the average d-excess of groups increases with decreasing  $\delta^{18}\text{O}$  (figure 7C and table 2). For example, there is an average d-excess difference of 9 ‰ and an average RHS difference of 7.9 % between the two extreme groups (red and dark blue). This distribution illustrates the strong imprint of evaporation and its kinetic effects on near surface vapor. The  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram shows that kinetic effects can lead to variation of around 1 ‰ in the near-surface vapor  $\delta^{18}\text{O}$  during a week (see arrow in figure 7A).

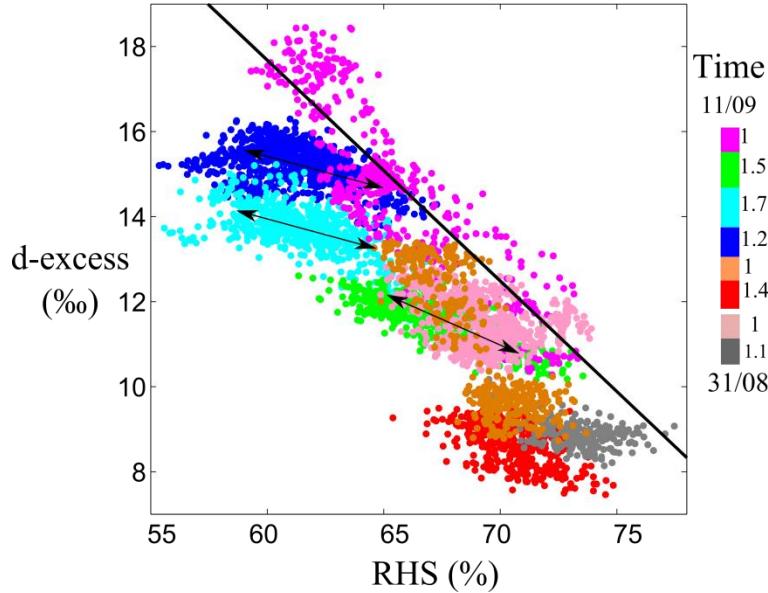
Interestingly, we also found a clear imprint of kinetic effects in the more depleted water vapor during the convection event (figure 7 D, E and F). During the convection period, 2 separate groups appear with slopes of 7.34 (pink group) and 7.62 (gray group). Consistent with our previous observations, the pink (grey) one is drier (more humid) and have higher (lower) d-excess (see average in table 2).



**Figure 7: Water vapor isotope composition plotted on the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram with time (A,D), specific humidity (B, E) and d-excess (C,F) on the z-axis. (A), (B) and (C) correspond to the more stable period after the convection event (from 02 to 11 September). In (A), the color bar indicates successive time periods while numbers indicate the length of the period in days. (D), (E) and (F) are zooms for the period of isotopic depletion during the convection event. All the measurement are shown together in the largest panel.**

Figure 8 presents the different groups in the RHS/d-excess diagram. This relationship has been already studied near the ocean surface by Uemura et al., 2008, Gat et al., 2003, Benetti et al., 2014 and Steen-Larsen et al., 2014. Here, we propose its investigation at shorter time scale. The groups taken together follow the RHS/d-excess relationship estimated by the closure assumption. This observation is another way to show that the average d-excess of each group is controlled by kinetic processes during evaporation and confirm our previous comments on the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram. The magenta and the orange group distinguish themselves with a stronger slope within the RHS/d-excess relationship. Large d-excess variation occurs in both groups with the strongest d-excess of the cruise (18 ‰) attained within the magenta group. During these two periods, we suggest that evaporation processes have a strong impact on the  $q_{17\text{m}}$  variability. Furthermore, the slope in the  $\delta^{18}\text{O}$  –  $\delta\text{D}$  diagram is 4 for the magenta group, which is consistent with a dominant role of kinetic effects in producing isotopic variations in this group. Thus, detailed examination of vapor  $\delta$  values in the RHS/d-excess

and  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram confirm that kinetic effects impart a fundamental control on near-surface vapor  $\delta$  values.



**Figure 8: The RHS-d-excess relationship. The black line corresponds to the d-excess estimated by the closure assumption (MJ79). The color bar indicates the chronological order and numbers indicate the length of the period in day.**

#### 4.2 Mixing processes

In the previous section, we show that kinetic processes during evaporation produce distinct groups of vapor  $\delta$  values in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  and RHS/d-excess diagrams. In this section we focus on the processes controlling the  $\delta$  variability within a group (thus on shorter time scales than those discussed in the previous section). In the 4 elongated groups (red, blue, cyan, green), the slopes in the  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  diagram vary from 5.5 to 6.7 (table 1). These slopes are significantly lower than the slope of 8 which is generally observed in water vapor influenced by a Rayleigh distillation (Craig, 1961). We interpret these slopes between 5.5 and 6.7 as due to mixing of vapor affected by an equilibrium Rayleigh distillation (slope approaching 8) with evaporated vapor having a much smaller slope due to kinetic effects (the theoretical slope produced uniquely by kinetic effects is equal to 0.88) (Craig and Gordon, 1965, Gat et al., 1996, Araguás-Araguás et al., 2000) – clearly, the small slope values we observe reflect the proximity to the evaporative source. Note that the largest slopes are observed during the convection event, during which the input of LT vapor were strongest.

Information of mixing can also be extracted from data plots in the RHS/d-excess diagram. Within each of these four groups (red, blue, cyan, green), important RHS variations occur (sometimes reaching 10 %) (figure 8, and 7B for specific humidity) with no associated strong variation in d-excess (only 2 ‰) (figure 8 or 7C). Based on the Craig and Gordon relationship or on the closure equation, RHS variations of 10 % should lead to d-excess variations larger than those observed within a group. Thus, on the time scale of a group,

which lasts typically 1-2 days, water vapor  $\delta_{17m}$  does not follow the relationship estimated by the closure equation (figure 8) - the slopes are significantly lower (see arrows in figure 8). We suggest that mixing processes, which produce  $q$  and  $\delta$  variations without significantly changing the d-excess at the near-surface, also play an important role in defining the isotopic character of groups. At time scales shorter than a day, we think that mixing processes influence the  $q$  and  $\delta$  of the near surface vapor nearly instantaneously compared to variations in the evaporated flux. The impact of  $\delta_e$  on the  $\delta_{17m}$  and d-excess depends in part on the near-surface residence time of the vapor. This observation is in agreement with the study of Bellon and Stevens (2013) which shows that one day is necessary for an increase of the evaporative flux to affect the near-surface humidity in the trade wind MBL.

Group	Slope (R)	RH (%)	d-excess	RHS (%)
1 (red)	6.74 (0.92)	76.4	8.6	70
2 (orange)	1.47 (0.48)	75.2	10.9	69
3 (dark blue)	5.77 (0.89)	68.5	15.2	61
4 (cyan)	6.06 (0.96)	68.6	13.7	62
5 (green)	6.19 (0.98)	73.8	11.6	67.39
6 (magenta)	4.03 (0.98)	73.55	14.60	65.5
7 (gray)	7.62 (0.98)	78.7	8.9	73
8 (pink)	7.34 (0.95)	75.9	11.5	69

**Table 1: Characteristics of the different groups. Same color as in figure 7. RHS is the relative humidity with respect to the sea surface temperature.**

In summary, we show that both the  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  and RHS/d-excess relationships are helpful in deciphering the role of evaporation and mixing processes in controlling the near-surface  $\delta$ . Our measurements show that at high temporal resolution (approximately less than one day) mixing processes lead to a strong variation of humidity but limited d-excess excursions, while longer time scales are needed for changes in the isotopic properties of the evaporated flux to totally affect the near-surface vapor (and that near surface water vapor follow the closure assumption). From the duration of each group, we suggest than 1 to 2 days could be necessary for the  $\delta_e$  variability to fully affect the  $\delta$  of the near-surface vapor. This observation gives an idea of the time duration of the near surface renewal water vapor from evaporation in this region. Finally, it is important to keep in mind than over the subtropical ocean, evaporation and mixing with the LT are not totally separable and impact together the near-surface  $\delta$  (even at short time-scale, within a group). This last point is discussed in more detail in the following section that investigates the Keeling approach and proposes a simple mixing model to simulate isotope changes at the near surface.

## 5. Evaluating mixing processes at the near-surface

In this section we use Keeling plots to study the mixing process and discuss the applicability of this approach to our specific field case. We then introduce a simple mixing

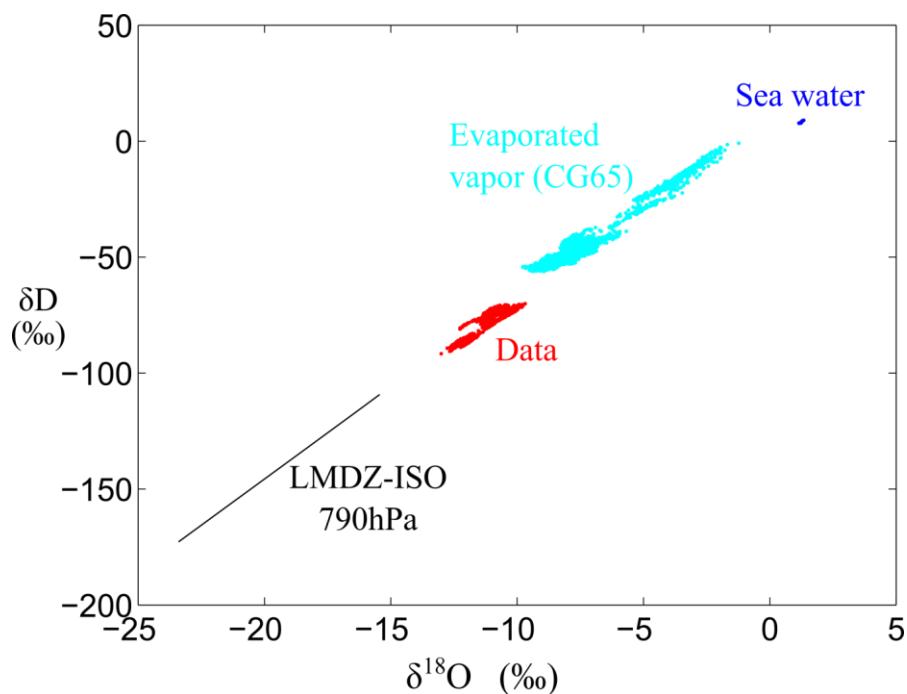
model that we use to attempt a quantitative evaluation of the extent of mixing of LT vapor with evaporated vapor.

### 5.1 Investigation of mixing processes

Figure 9 shows the  $\delta$  measured at 17 m from 31 August September to 11 September (including the convection event) ( $\delta_{17m}$ ) (red dots), the  $\delta_{LT}$  calculated by the LMDZ-iso model (black line), the  $\delta$  of sea water ( $\delta_{sw}$ ) (dark blue dots) and the  $\delta_E$  calculated using the Craig and Gordon equation (1965) (equation 1). For this plot we imposed our  $\delta_{17m}$  measurements as near-surface  $\delta$  values ( $\delta_{ns}$ ) in equation 1.

$$1 + \delta_e = \frac{\frac{1}{\alpha_k} * \alpha_{eq}^{vl} * (1 + \delta_{sw}) - RHS * (1 + \delta_{ns})}{1 - RHS} \quad (1)$$

where RHS is the relative humidity normalized to SST,  $\alpha_{eq}^{vl}$  is the equilibrium fractionation factor between vapor and liquid and  $\alpha_k$  is the kinetic fractionation factor. It is evident in figure 9 that the vapor at 17 m lies close to a mixing line between the evaporated vapor and water vapor from depleted air masses which are coherent with the LT calculated by the LMDZ-iso model.



**Figure 9: The marine evaporation process and the mixing with the lower troposphere in the subtropical region. The dark blue points corresponds to surface sea water. The cyan blue points**

**correspond to the evaporated flux. The red points correspond to the vapor measurement at 17 m. The dark line corresponds to the lower troposphere simulated by LMDZ-iso at 790 hPa.**

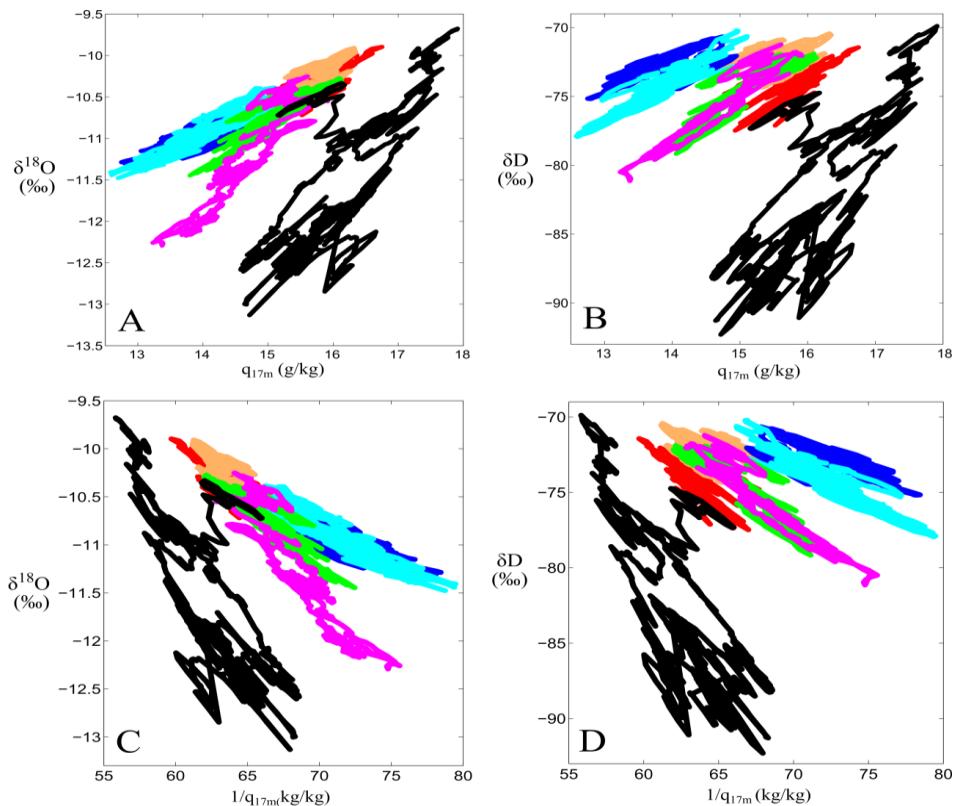
Studies of water vapor sources on the continents show that mixing between two vapor sources produces a linear mixing line between  $\delta$  and the inverse of  $q$  (Keeling plots) (eg. Keeling, 1958, Noone et al., 2011, Tremoy et al., 2012, Farlin et al., 2013). Generally, the  $\delta$  value of vapor sources is considered constant compared to the large range of  $\delta$  variations in the vapor resulting from the mixing. Thus, in the studies cited above, Keeling plots provide an efficient means to highlight mixing processes between two sources (eg. Tremoy et al., 2012, Farlin et al., 2013). In oceanic studies, when one of the two sources is the evaporative flux (as in our case), Keeling plots provide specific information on the isotope composition of the evaporative flux (Noone et al. (2011)). In short, when one source is the evaporative flux, the Y-intercept of the Keeling plot corresponds to the  $\delta$  value of the water vapor from equilibrium evaporation (the Y-intercept is reached when  $q$  is infinite, where only equilibrium fractionation occurs). In the following, we applied this two-sources mixing approach to our near surface measurement (Figure 10). The Y-intercepts (Y) and determination coefficients ( $R^2$ ) of the  $\delta$ - $1/q$  relationships are presented in table 2 for each group previously identified (same colors used that ones in section 4). The determination coefficient ( $R^2$ ) varies from 0.12 to 0.90. Clearly, the Y-intercepts do not provide a satisfactory estimate of the  $\delta$  value of the equilibrium water vapor that has an isotopic composition of approximately -8 ‰ in  $\delta^{18}\text{O}$  and -70 in for  $\delta\text{D}$ . We also carried out Keeling plot on shorter time scales (from 10 min to 1 hour), obtaining equally unsatisfactory results (not shown here). These observations suggest that in our field situation, it is not appropriate to apply a Keeling plot approach, as explained below.

Group	Y ( $\delta^{18}\text{O}$ )	Y ( $\delta\text{D}$ )	$R^2$ ( $\delta^{18}\text{O}$ )	$R^2$ ( $\delta\text{D}$ )
Convection (black)	2.86	5.2	0.69	0.60
1 (red)	-5.16	-44.43	0.43	0.26
2 (orange)	-2.88	-63.07	0.79	0.12
3 (dark blue)	-7.66	-55.81	0.64	0.40
4 (cyan)	-4.97	-36.8	0.87	0.84
5 (green)	-3.24	-28.8	0.84	0.88
6 (magenta)	-2	-19.31	0.84	0.90

**Table 2 : The Y-intercepts (Y) and determination coefficients of the linear regression of the  $1/q$  -  $\delta$  relationships (Keeling plot) for each group. The colors correspond to figure 10.**

The range of  $\delta$  values we observe are markedly smaller compared to those in the following other continental studies where most Keeling plots are used (eg. Farlin et al., 2013: from -12 to -24 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ , from -95 to -170 ‰ for  $\delta\text{D}$ , Noone et al., 2011: from -100 à -250 ‰ for  $\delta\text{D}$ ). In our oceanic study where mixing with depleted air masses is limited, the variability in  $\delta_{17\text{m}}$  is small (in the order of 3 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and 25 ‰ for  $\delta\text{D}$ ) compared to the variability of  $\delta_e$  (in the order of 10 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and from 50 ‰ for  $\delta\text{D}$ , see figure 9). To our

knowledge, the use of Keeling plot to explain such so small isotopic variations in water vapor  $\delta$  was never attempted. The linear regression through the vapor data is very sensitive to changes in the isotopic composition of the end-members. Furthermore, time-dependent water vapor input from the LT or from horizontal advection likely complicates the simple two end member mixing model on which Keeling plots are based. We suggest that in our particular field situation Keeling plots are not applicable; this might well be the case also for other oceanic settings, where the variability in  $\delta$  values induced by mixing is relatively small. We therefore developed a simple modeling approach that considers instantaneous mixing between the two sources, considering that both humidity and  $\delta$  values of both sources vary in time. This approach and its limitations are introduced in the next section.



**Figure 10 : (A) et (B)  $\delta$ - $q$  relationships during the full measurement. (C) et (D)  $\delta$ - $1/q$  relationships during the same period. The colors corresponds to the groups defined in section 4. Y-intercept and determination coefficient of these Keeling plots (C and D) are presented in the table 2.**

## 5.2 Modelling strategy: scope and limitations

To investigate the controls on vapor exchanges and isotope characteristics in the full MBL, the minimal approach would imply a 1-D model covering the thickness of the MBL. As we do not have the information on the dynamics of the MBL needed to develop this 1-D model, we chose to limit our investigation to the controls on vapor dynamics and  $\delta$  at the near-surface (17 m), where our data was acquired. Here, the modeling strategy considers that water vapor at 17 m results from a mixing between the evaporative source and another

depleted air mass. An important issue is the choice of the humidity and isotope characters of the depleted air mass. As explained previously, this subtropical region is dominated by large-scale subsidence of dry tropospheric air - thus, a logical approach is to consider the LT as the isotopically depleted end member of the mixing. In a simplified scheme (figure 1), we consider that each level of the MBL is the result of mixing of vapor from the LT and from the evaporated flux in a proportion that varies with height above the ocean. Close to the ocean surface (level 1), the main water vapor source is evaporation, while at the top of the MBL (level 3), the main source is the LT. In our calculations, the depleted air mass corresponds to the LT situated vertically above the near-surface measurements. We use an estimate of LT characteristics provided by an isotopic general circulation model (LMDZ-iso) and the  $\delta$  of the evaporative flux ( $\delta_e$ ) is calculated with the Craig and Gordon equation (1965). Using  $q$  in the LT and at 17 m height, we derive mixing proportions of LT and evaporative water vapor that are representative of the near-surface vapor mixture. Simple mass balance considerations show that the tropospheric ratio is equal to the LT to surface  $q$  ratio ( $q_{LT}/q_{17m}$ ) (see calculation in appendix A). We then use these mixing proportions to simulate  $\delta_{17m}$ . The vapor isotope composition at the near-surface is calculated as:

$$\delta_{17m} = (1-r) \cdot \delta_E + r \cdot \delta_{LT} \quad (2)$$

where  $r$  is the proportion of water vapor from the LT incorporated in the vapor at 17 m (hereafter “tropospheric ratio”) (figure 5D). In this calculation, we took  $q_{LT}$  from the LMDZ-iso model except for the convective event where we impose the  $q$  measured with radiosondes (LMDZ-iso does not reproduce the convective event). Assuming that the tropospheric humidity is known to within ( $\pm 1 \text{ g.kg}^{-1}$ ) results in an uncertainty of  $\pm 5\%$  on the tropospheric ratio. The  $\delta_E$  term in equation 2 is the  $\delta$  of the evaporation flux calculated with the Craig and Gordon (1965) equation (equation 1). The CG65 model requires that  $\delta$  at the near-surface is known. Because in our modeling exercise  $\delta_{17m}$  is the unknown, we combine equations 1 and 2 and explicit the resulting expression with respect to  $\delta_{17m}$ , obtaining an expression (equation 3) that calculates the  $\delta_{17m}$  as a function of known variables. Thus, equation 3 is an extension of the closure assumption that considers mixing with tropospheric vapor (the full derivation of equation 3 is described in Appendix B):

$$\delta_{17m} = \delta_{MJ79} * (1 - b) + \delta_{LT} * b \quad (3)$$

$$\text{with } b = \frac{r * \alpha_k * (1 - RHS)}{(1 - r) * RHS + \alpha_k * (1 - RHS)}$$

where  $\delta_{MJ79}$  is the  $\delta$  of the evaporated flux estimated by the closure assumption elaborated by MJ79 (the calculation of  $\delta_{MJ79}$  is detailed in Appendix B) (a comparison to the closure assumption is carried out further on).

Because we derive  $r$  from  $q$  measurements at 17 m, this model captures much of the variability in isotope characteristics at 17 m. This is obviously limited in scope, but this modeling approach enables to run sensitivity tests that investigate the role of the different kinetic parameters and of mixing processes on the simulated vapor isotope characteristics at 17 m. A model not driven by humidity measurements would need to be driven by a high-

resolution record of the dynamics of the near-surface atmosphere. This is clearly very difficult to obtain and we chose to implement a model with less degrees of freedom that lends itself to the sensitivity analysis.

Before presenting results, it is important to evaluate the limitations of this modeling strategy based on a simplified mixing process. First, this approach neglects horizontal advection. Nevertheless, we think that water vapor advected to the study area is a result of a previous vertical mixing between evaporation and LT water vapor, which happened in adjacent areas. For this reason, LT water vapor input doesn't come necessarily from the LT located just above the surface measurement. Thus, we will test the sensitivity of the simulated  $\delta$  to the  $q$  and  $\delta$  values of the LT by considering simulated LT characteristics from other subtropical model grid points. Furthermore, water vapor from horizontal advection may experience different physical conditions along the way. However, at least on long (daily or more) time scales, the region we consider was rather homogeneous (both in SST, atmospheric temperature and wind), and thus this issue of spatial inhomogeneity is not as much a problem. There can be also some phase changes along the way affecting isotopic composition, in particular when a perturbation favored for a short while deeper convection. In the discussion of the simulations that follows, we will keep in mind that the air mass advected to the study area can be affected by phase changes and do not originate only from the LT located above the surface measurement. The second limitation is that the hypothesis of instantaneous mixing doesn't consider the residence time of the water vapor at the ocean near-surface. This point will be discussed *a posteriori* in the results section.

## 6. What controls the isotopic properties of the near-surface water vapor?

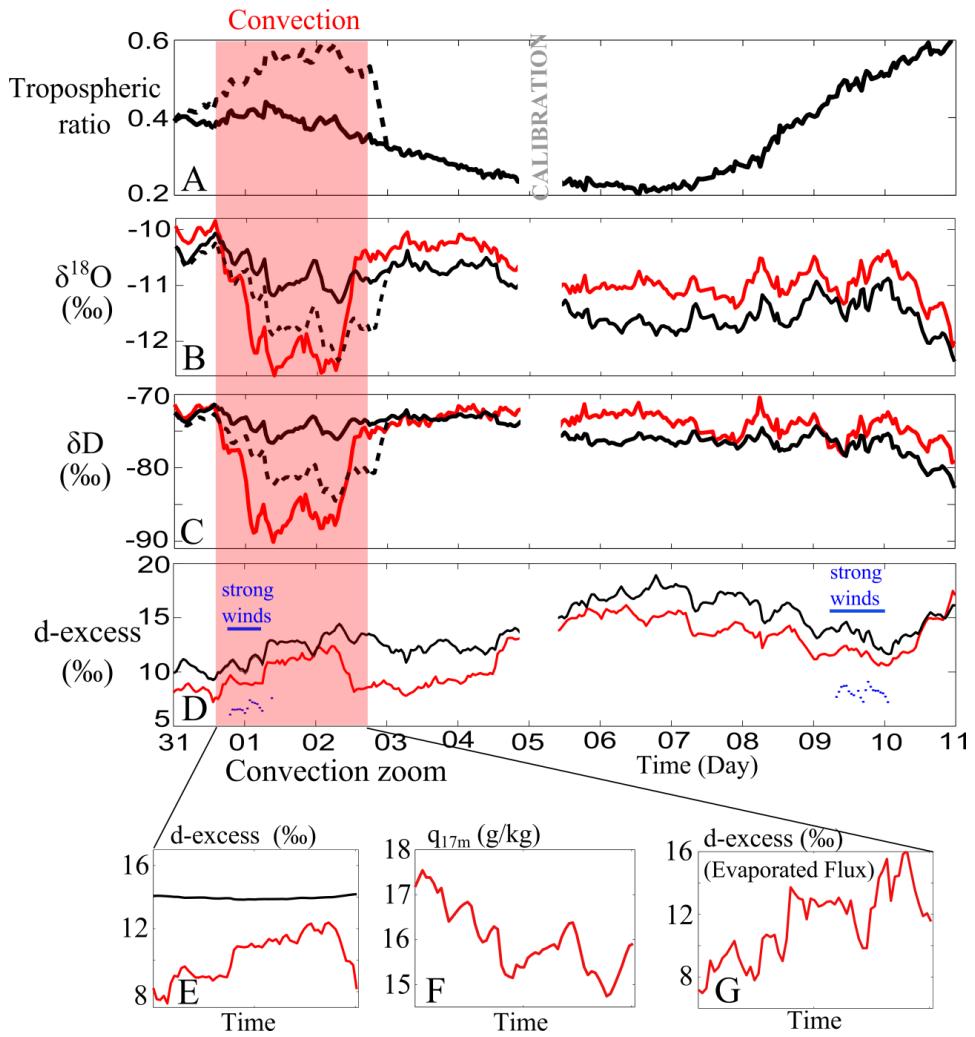
During the whole study period, near-surface  $\delta$  and d-excess estimated with the above procedure reproduce a large part of the variability observed in the measurements (figure 9 B,C,D, red for data and black for model). The correlation coefficient is 0.74 for  $\delta^{18}\text{O}$ , 0.76 for  $\delta\text{D}$  and 0.90 for d-excess. The average difference between observation and calculation is: 0.50 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ , 2.5 ‰ for  $\delta\text{D}$  and 2.1 ‰ for d-excess. The largest differences for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  occur at the end of the convection event (1.4 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and 10 ‰ for  $\delta\text{D}$ ). As simulations agree reasonably well with observations, we use them to investigate processes controlling  $\delta$  and d-excess at 17 m. This good agreement between data and simulations suggests also that supposing that the laterally advected air mass has undergone limited phase changes along the horizontal advection seems a reasonable simplification in this situation of trade-winds. Moreover this shows that the vapor time residence at the near surface is not the main control of the  $\delta$  variability at 17 m. At 17 m, where the contribution of the evaporative flux is important, it seems that  $\delta_e$  variability affect quickly the near-surface  $\delta$ . Note that variability of  $q$  and  $\delta_{\text{LT}}$  is much slower than the changes in the  $\delta_e$  values. In the following, we investigate the controls on the  $\delta_{17\text{m}}$  in the different mixing regimes: (1) the convection event, when mixing with the troposphere is relatively intense, and (2) the period of stronger stratification between the MBL and the LT.

## 6.1 The convection event

During the convection event, from August 31<sup>st</sup> to the evening of September 2<sup>nd</sup>, our data show a decrease of 2.5 ‰ (17 ‰) in  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta\text{D}$ ) (see figure 10 B, C). The depletion can be in part due to advection of air earlier depleted by mixing with the LT. Whether this mixing happened during the convection events that we directly sampled or earlier would not modify the following interpretations focused on the isotopic properties. During the convection event, the humidification of the troposphere produces an elevated tropospheric ratio (up to 60%) (see figure 10A, black dotted curve) and forces a decrease in  $\delta_{17\text{m}}$  which approaches the measured values (see figure 10 B, C : dotted curve for estimation and red curve for data). Indeed, if the model is run imposing  $q_{\text{LT}}$  calculated by the LMDZ-iso model during the convective event, no significant  $\delta$  decrease is observed (black continuous curve). As a result, the depleted  $\delta_{17\text{m}}$  observed during the convection is due in part to the stronger input of depleted water vapor from the free troposphere into the MBL. These observations support the positive correlation between isotopic depletion and convective activity [eg. Dansgaard, 1964, Lawrence et al., 2004, Tremoy et al., 2012]. We note that the depletion is stronger in the observations than in the box-model simulations. This could be because LMDZ-iso doesn't reproduce this convective event, there are large uncertainties in  $\delta_{\text{LT}}$  during convection because this process can be associated with condensation, re-evaporation of the rain and diffusive exchanges between rain and vapor [Risi et al., 2008].

During the convection event, the measured d-excess increased by 4-5 ‰ (see figure 10D, red curve). This increase is associated with a decrease larger than 2 g/kg in  $q_{17\text{m}}$  (figure 10F). The associated decrease in RHS leads to stronger kinetic isotope fractionation of the evaporative flux that could explain the d-excess increase. But at this time more than 50 % of surface water vapor is derived from the LT, potentially affecting the d-excess. In the following, we investigate the controls on d-excess at 17 m during this event of convective mixing. During the convection event, the increase in d-excess at 17 m is reproduced both with and without considering the humidification of the troposphere – in fact, there are no significant differences between the two simulations (the curves are indistinguishable on figure 10D). This suggests that the vapor from the LT brought during the convection event has little influence on near-surface d-excess. Furthermore, the decrease in RHS during convection leads to a strong increase in the d-excess of the evaporated flux (around 6 ‰, figure 10G). If we impose a constant  $\delta_e$  in equation 2, thus removing kinetic isotope effects, no increase of d-excess is produced at the surface (black curve in Figure 10E). These calculations suggest that, during the convection, the d-excess variability at 17 m is controlled by kinetic isotope effects during evaporation, rather than by the mixing with the troposphere. Of course, there is a large uncertainty in the d-excess of the LT, because the LMDZ-iso model did not reproduce the convection. A likely explanation is that the near-surface drying due to increasing input of drier tropospheric air forced the d-excess of the evaporative flux to increase, influencing the d-excess signature at the near-surface. This also explains why the closure assumption used in

Benetti et al. (2014) reproduced the d-excess increase during this event of convection, even if the assumption of a single source of water vapor from evaporation has no reason to hold at this time of strong mixing. A similar conclusion was reached by Risi et al. (2010) who investigated the d-excess sensitivity to the convective activity within the MBL in the subtropics. These authors used a single-column model (SCM) including a convective parametrization which considers environmental and convective subsidence and re-evaporation of the rain. The simulations show that 55 % of the MBL d-excess increase during convective activity is due to the decrease of RHS and its subsequent kinetic processes. This is smaller than what the data presented here suggest, a difference that could be attributed to the model results being characteristic of a larger boundary layer than the observations which are very close to the surface.



**Figure 11:** Time evolution of (A) tropospheric ratio, (B)  $\delta^{18}\text{O}$  (‰), (C)  $\delta\text{D}$  (‰), and (D) d-excess (‰) ; the blue points are d-excess estimated for the rough regime during periods of stronger winds. Red curves correspond to measurements, black curves to simulations (the dashed line uses the humidity estimated from radiosondes during the convection event). In panel D, the two simulated curves are indistinguishable from each other. The lower panels show an enlargement of the convection period: (E) d-excess at 17 m, (F) specific humidity at 17 m and (G) d-excess of

**the evaporated flux. The black line in the panel E is the d-excess simulated with a constant d-excess in the evaporated flux.**

Within the limits of our dataset, we explored the possible effect of the transport regime on the kinetic fractionation. For 12 hours at the beginning of the convective period, the winds were stronger than  $7 \text{ m.s}^{-1}$  (figure 10D). For this period, we show in figure 10D the d-excess estimated using the kinetic fractionation factor for the rough regime in the Craig and Gordon (1965) equation (blue points). This estimated d-excess is 5 ‰ lower than the one for the smooth regime. However, no such decrease in d-excess is observed. On September 9, a new event of winds stronger than  $7 \text{ m.s}^{-1}$  occurred, which did not lead to the expected change in d-excess. We point out that the period of strong winds was short (less than one day) and that the average of this strong wind speed was only slightly larger than the smooth-rough transition at  $7 \text{ m.s}^{-1}$  ( $7.8 \text{ m.s}^{-1}$ ): these are not the best conditions in which to test the effect of the wind transport regime on  $\delta_e$ . Note that Pfahl et al. (2009) found by measuring 45 vapor samples from 2001 to 2006 in Israel that the best formulation of the kinetic fractionation factor which allows to fit the observations with the simulations is independent of the wind speed. Moreover, from vapor measurement in Bermuda Islands, Steen-Larsen et al. (2014) didn't detect an effect of wind speed on the d-excess variability in the MBL. More measurements over the ocean are needed to clarify the role on the wind speed on the d-excess.

## 6.2 The period after the convection

In this section we focus on the period following the convection event characterized by a stronger stratification between the LT and the MBL, and we try to separate the  $\delta$  variability at 17 m due to mixing processes from that due to changes in the evaporated flux. At this time, vertical mixing is weaker and is mainly due to sporadic entrainment of water vapor from the LT to the MBL. As explained previously, vertical mixing with the LT can happen further away and water vapor resulting from this mixing can be transported to the surface MBL of the study area by horizontal advection. For this reason, we test here the sensitivity of the simulated  $\delta_{17m}$  to the  $q$  and  $\delta$  values of the LT by considering simulated LT characteristics from three other subtropical model grid points : 1) North of the study area :  $36.76^\circ\text{N}$  ,  $33.75^\circ\text{W}$ , 2) East of the study area :  $26.6^\circ\text{N}$  ,  $26.25^\circ\text{W}$ , and 3) North-East of the study area :  $36.76^\circ\text{N}$  ,  $26.25^\circ\text{W}$ . The results in table 3 show that representing mixing processes by vertical mixing with the LT situated above the surface measurement reproduces best the variability observed at 17 m. To simplify the discussion, in the following only the simulations using the LT situated above the study area are showed.

R	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
Standard (LOCAL LT)	0.94	0.72
LT 1 ( $36.76^\circ\text{N}$ , $33.75^\circ\text{W}$ )	0.80	0.42
LT 2 ( $26.6^\circ\text{N}$ , $26.25^\circ\text{W}$ )	0.84	0.50
LT 3 ( $36.76^\circ\text{N}$ , $26.25^\circ\text{W}$ )	0.86	0.68

**Table 3 : Correlation coefficient between observation and simulation. Sensitivity of the simulated  $\delta^{17}\text{m}$  to the  $q$  and  $\delta$  values of the LT by considering simulated LT characteristics from three other subtropical model grid points**

In figure 12 we compare four different simulations with our measurements (red curve): (1) the standard simulation taking into account the  $q_{\text{LT}}$ ,  $\delta_{\text{LT}}$  and  $\delta_e$  variability (black), (2) a simulation forced with a constant  $\delta_e$  to remove kinetic effects ( $\delta^{18}\text{O}=-7.7\text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D}=-46.6\text{ ‰}$ , average  $\delta_e$  over the studied period, implemented by imposing a constant  $\delta_e$  in equation 2) (dark blue), (3) a simulation forced with a constant  $q_{\text{LT}}$  (4.8 g/kg, average over the studied period, implemented by imposing a constant  $q_{\text{LT}}$  in equation 3) (magenta) and (4) a simulation forced with a constant  $\delta_{\text{LT}}$  ( $\delta^{18}\text{O}=-19.45\text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D}=-141.3\text{ ‰}$ , average over the studied period, implemented by imposing a constant  $\delta_{\text{LT}}$  in equation 3) (green). The correlation coefficients between each simulation and the measurements are summarized in table 4.

R (obs-simulation)	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$
(1) Standard	0.86	0.94	0.72
(2) Constant $\delta_e$	0.67	0.53	0.71
(3) Constant $q_{\text{LT}}$	0.85	0.48	-0.25
(4) Constant $\delta_{\text{LT}}$	0.86	0.61	0.69
(5) LMDZ-iso	0.48	0.16	-0.27
(6) Closure Assumption (MJ79)	0.87	0.78	0.32

**Table 4: Correlation coefficients between simulated values and measurements.**

The correlation between the standard simulation and the measurements is strong for d-excess ( $r=0.86$ ). Simulations (3) and (4) show that the proportion of mixing with the LT and its d-excess variability do not affect the near-surface d-excess (same correlation coefficients than the standard run and curves are indistinguishable in figure 6). Moreover, simulation (2) with constant  $\delta_e$  does not reproduce the d-excess variability (the simulated d-excess variations due to mixing with the LT are less than 0.1 ‰). In summary, 74 % of the d-excess variability is explained by the variability of  $\delta_e$  i.e. kinetic processes. Nevertheless, on the order of 25 % of the variability is not reproduced in the standard run. More specifically, the d-excess variability is overestimated by the model. This could be due to natural variability of  $\delta_{\text{LT}}$  that is not reproduced by the model, to non-stationarity effects or to horizontal inhomogeneity of

water vapor properties near the ocean surface. As shown in section 4.2, we think that this overestimation is mainly due to the neglect of the water vapor residence time at the surface.

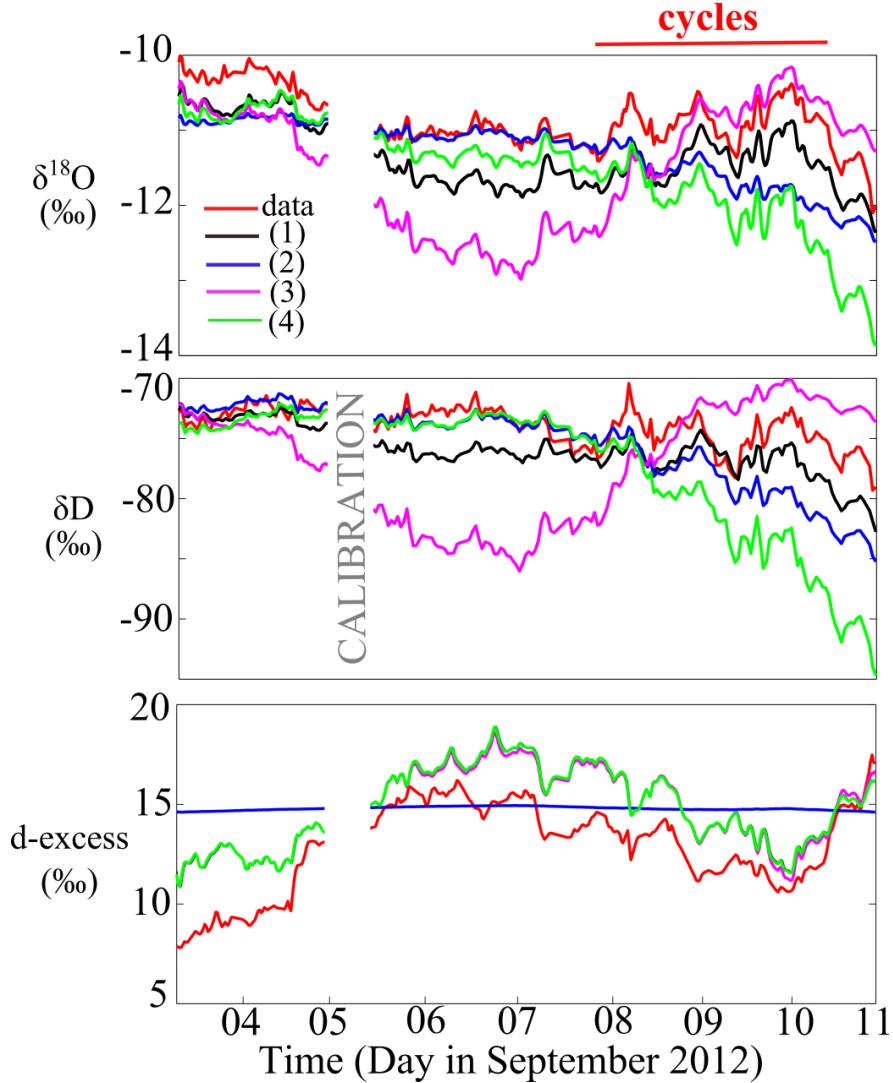
The correlation between the standard simulation and the measurement is also very good for  $\delta^{18}\text{O}$  ( $r=0.94$ ). Simulations (2), (3) and (4) show that evaporation, mixing with the LT and its  $\delta$  variability are necessary to reproduce the  $\delta^{18}\text{O}$  variability at 17 m (the correlation coefficients of the other runs are lower than those of the standard run). More precisely,  $q_{\text{LT}}$  (controlling the tropospheric ratio) and the  $\delta^{18}\text{O}$  of the evaporated flux are the most important parameters controlling the  $\delta^{18}\text{O}$  variability at 17 m. These processes impact the near-surface  $\delta^{18}\text{O}$  in the same direction and are together necessary to reproduce its variability. For example, 3 cyclic variations of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $q$  occurred between the September 08 and 10 (see figure 1 for  $q$ ). These variations are well reproduced by the standard simulation but are underestimated in simulation (2) (which disregards kinetic effects). Thus, the two simulations indicate that these cyclic variations are the combined result of mixing with the LT and kinetic processes. Finally, simulation (4) suggests that the variability of  $\delta^{18}\text{O}$  in the LT controls also the near-surface  $\delta^{18}\text{O}$  variability.

The correlation between the standard simulation and the measurements is less good for  $\delta\text{D}$  ( $r=0.72$ ) than for  $\delta^{18}\text{O}$  ( $r=0.94$ ) and d-excess ( $r=0.86$ ). Simulation (2) suggests that  $\delta\text{D}$  at 17 m is less impacted by  $\delta_e$  variability than  $\delta^{18}\text{O}$ . The  $\delta_{\text{LT}}$  seems to have no impact on  $\delta\text{D}$  at 17 m (simulation (4)). Finally, simulation (3) doesn't reproduce the observed variability ( $r=-0.25$ ) and implies that the main process controlling  $\delta\text{D}$  at 17 m is the tropospheric ratio. In contrast to the d-excess and  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  is not affected much by evaporation processes and is the best indicator of mixing with the LT.

Based on the above considerations, we conclude that it is necessary to take into account the mixing of evaporated vapor with the LT in order to explain the  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variability at 17 m. The good correlation between observations and the standard run shows that  $q_{\text{LT}}$  variability simulated by LMDZ-iso is usually realistic (except during the convection event). Contrary to  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  variability is strongly affected by kinetic processes. Moreover, the variability of the  $\delta_{\text{LT}}$  may also have an influence of  $\delta_{17\text{m}}$ , even if the simulations show that it is not the strongest control. Finally, the d-excess is the main indicator of evaporative conditions and is least impacted by mixing processes.

To put our findings in the broader context of modeling of vapor isotopes over the ocean, we compared in figure 12 our simulation results with the near-surface  $\delta$  estimated by LMDZ-iso between 0 and 36.6 m (between 1008.93 and 999.91 hPa) (blue curve), with our standard simulation (black curve) and with the measurements (red curve). The correlation coefficients between LMDZ-iso and the measurement are summarized in table 1. The simple model simulation allows reproducing with much greater accuracy the  $\delta_{17\text{m}}$  variability compared to the LMDZ-iso, especially at time scales shorter than a day, notwithstanding the fact that the general circulation model (GCM) considers many of the complex processes affecting near-surface  $\delta$  which are not considered in our simple approach. According to our results, what matters the most is to have a good representation of the mixing between the evaporated flux and the LT, which we obtain using the high-resolution near-surface humidity data record. In the following section, we compare the near-surface vapor  $\delta$  values estimated

by our extension of the closure assumption with those computed using the closure assumption (MJ79).

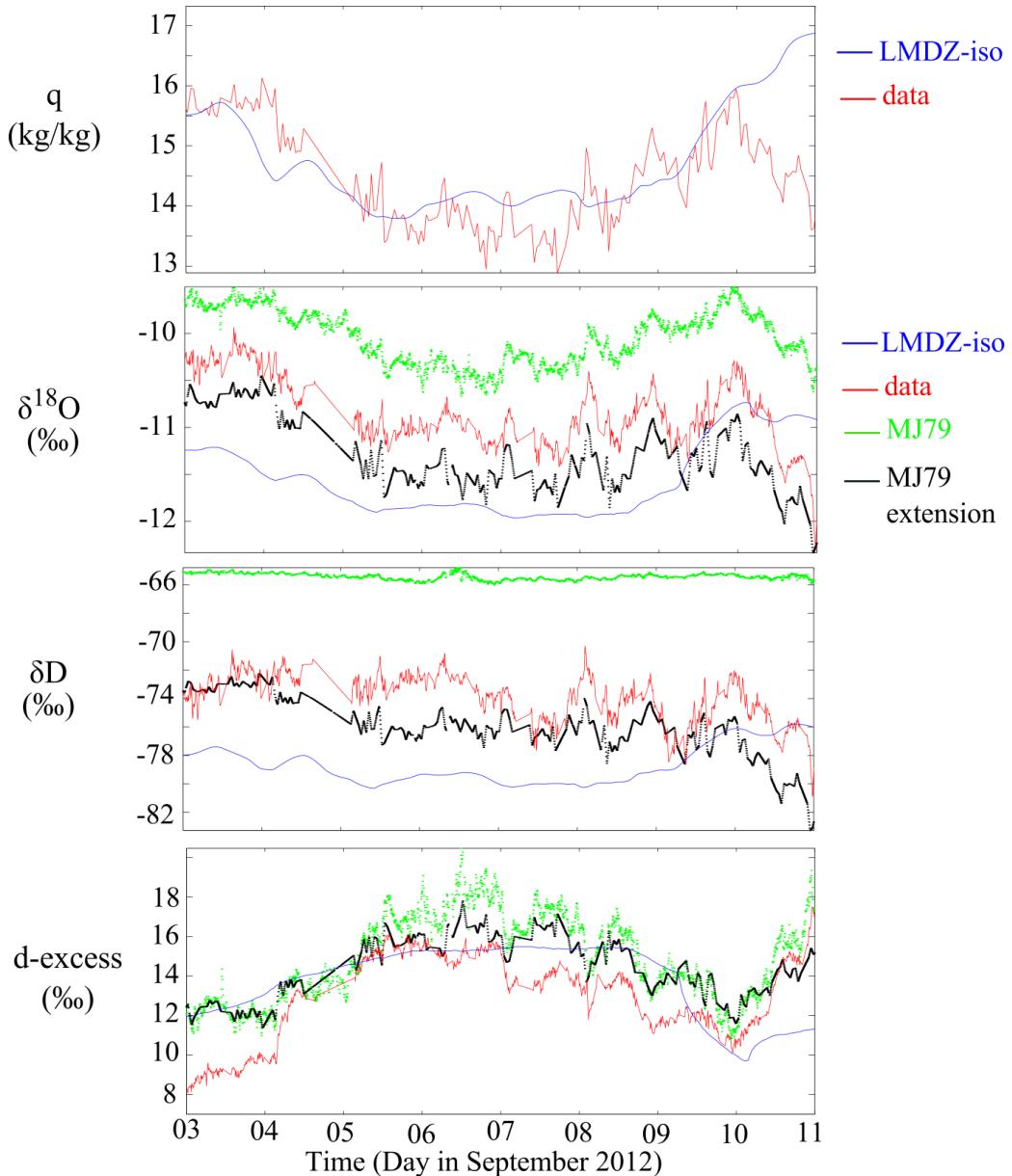


**Figure 12: Evolution of  $\delta$  and d-excess after the convection event. The red curve corresponds to the measurements and the black curve to the standard run (1). The dark blue curve corresponds to the simulation (2) (no variation of the evaporated flux isotopic composition), the magenta curve to simulation (3) (constant humidity of the LT) and the green curve to simulation (4) (constant  $\delta$  of the LT). The black, magenta and green curves are indistinguishable for the d-excess.**

### 6.3 Comparison with the closure assumption and importance of mixing with the LT

The purpose of the MJ79 closure assumption is to provide a simple formula that calculates the  $\delta$  of near-surface vapor; this composition can then be used as initial conditions for distillation calculations (e.g. Ciais and Jouzel, 1994). The closure assumption, however, estimates too high a  $\delta$  at the near-surface: Kurita et al. (2013), for example, found from measurements over the subtropical Pacific Ocean that  $\delta D$  at the ocean surface was lower

compared to the value estimated by the closure assumption; in addition, Jouzel and Koster (1996) compared  $\delta$  at the near-surface estimated by the closure assumption with  $\delta$  estimated by GCMs in the subtropical region and showed also a positive bias in the closure assumption estimations compared to GCMs calculations. In our modeling exercise,  $\delta$  estimated by the closure assumption is shown in figure 12 (green curve). The closure assumption is poorly correlated with the  $\delta$  measurement compared to our standard simulation that considers mixing with the LT (see table 3). Our approach provides a valid alternative for estimating  $\delta_{17m}$  when mixing with the LT hinders the applicability of the closure assumption (Jouzel and Koster, 1996, Delmotte et al., 2000).



**Figure 13: Time evolution of specific humidity,  $\delta^{18}\text{O}$  (‰),  $\delta\text{D}$  (‰), and d-excess (‰) after the convection period. The red curve corresponds to the measurements and the black curve to the**

standard run; the dark blue curve to simulation at the surface from LMDZ-ISO, and the green curve to the estimation from the closure assumption (MJ79).

## 7. Conclusion

We have evaluated the role of mixing of the LT and the evaporated flux in controlling the near-surface water vapor  $\delta$  and d-excess in the subtropical ENAO. The  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  and RHS-d-excess relationships can be used to discriminate evaporation from mixing with the LT; they highlight the permanent coupling of the two processes and their role in controlling the humidity at the ocean surface. At time scales longer than a day, near-surface water vapor acquires different isotopic properties in response to the RHS variability at the surface and kinetic processes. The relative humidity-d-excess relationship shows that the closure assumption overestimates the d-excess variability at short time scales (less than a day). and we suggest that this is due to the role of the vapor time residence time in controlling the d-excess variations at the near-surface.

The use of a simple mixing model in which the mixing is driven by high frequency humidity measurement, allowed to reproduce a large part of the observed  $\delta$  variability at the near surface. We show that 75 % of d-excess variability is explained by kinetic processes during evaporation. Mixing with the LT has little impact on near-surface d-excess, even during an event of convection. Contrary to the conclusion for d-excess, we showed that correctly representing the mixing with the LT is crucial to reproduce the near-surface vapor  $\delta$  values.  $\delta^{18}\text{O}$  at the surface is more affected by kinetic processes than  $\delta\text{D}$  which is the best indicator of mixing with the LT. Further improvements would involve obtaining simultaneous measurement of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  in the free troposphere to have a better estimation of the LT variability and to investigate the impact of the  $\delta$  variability of the LT on the near-surface.

For future studies in which initial conditions for distillation calculations are needed, we suggest the use of an extended closure equation (equation 3) when the atmospheric regime is similar. In practice, the difficulty in applying this extended closure assumption is to prescribe a  $\delta$  value for the free-tropospheric water vapor. The previous section, however, showed that variations of this parameter were not the most crucial factor influencing  $\delta_{17\text{m}}$  in a situation with trade winds. Finally, our study could help to evaluate the mixing between the surface and the LT in GCMs in which isotopes are implemented. Indeed, quantifying the vertical mixing between the MBL and the LT is crucial because this mixing strongly controls the climatic sensitivity of models (Sherwood et al., 2014).

## Acknowledgments

We deeply thank three anonymous reviewers for their very useful comments that improved the quality of this paper. We are very thankful for precious advises and comments provided by Catherine Pierre, Liliane Merlivat, Françoise Vimeux and Hans Christian Steen-Larsen. We also thank Aicha Naamar and Jérôme Demange for having shared their technical knowledge. LMDZ simulations were run on the Ada supercomputer at the IDRIS computing center. The Picarro equipment was purchased with support from different French institutions,

in particular by IPSL, LOCEAN, LMD and LATMOS. The STRASSE cruise on RV Thalassa was supported by LEFE/IMAGO and TOSCA/CNES SMOS grants. We thank the crew and Genavir to have provided very good working conditions on this IFREMER research vessel.

## Appendix A: Calculation of the tropospheric ratio

This annex presents the mass balance calculations showing that the tropospheric ratio is equal to the LT-to-surface specific humidity ratio ( $q_{LT}/q_{17m}$ ).

The surface receives a vapor flux from evaporation of local seawater ( $F_{evap}$ ) and exchanges vapor with the lower troposphere via incoming and outgoing air fluxes ( $F_{LT}$  and  $F_{out}$ ) (figure 1A). To conserve the amount of air at the surface, the incoming and outgoing air fluxes are of equal magnitude and are referred to as  $F_{air}$  (in  $m^3.s^{-1}$ ):

$$F_{air}^{in} = F_{air}^{out} = F_{air} \quad A1$$

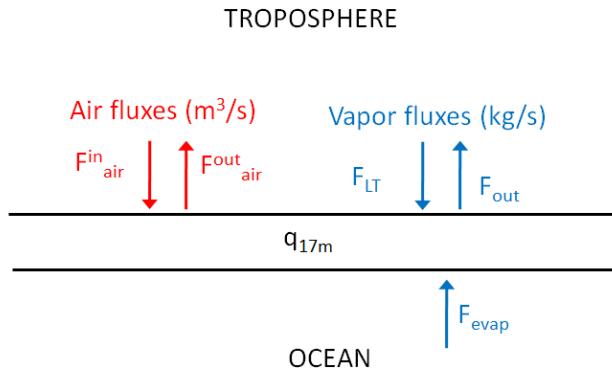


Figure A1: Simplified exchanges of air and vapor at 17 m height over the ocean considered in the present study. Red: exchange of air between the near-surface and the troposphere. Blue: incoming water vapor fluxes from the lower troposphere ( $F_{LT}$ ) and from evaporation ( $F_{evap}$ ), and outgoing vapor flux to the troposphere ( $F_{out}$ ).

The evaporation flux,  $F_{evap}$ , is calculated with the bulk evaporation formula:

$$F_{evap} = \rho \cdot u \cdot CE_a \cdot (q_s - q_{17m}) \quad A2$$

where  $\rho$  is the density of air (in  $kg.m^{-3}$ ) at the near-surface, calculated from the relative humidity, temperature and atmospheric pressure measured at 17 meters during the Strasse cruise;  $u$  (in  $m.s^{-1}$ ) is wind speed;  $CE_a$  (set equal to  $1.15 \times 10^{-3}$ ) is the dimensionless exchange coefficient;  $q_s$  (in  $kg.kg^{-1}$ ) is the saturation specific humidity at the near-surface and  $q_{17m}$  (in  $kg.kg^{-1}$ ) is the specific humidity at 17 meters height.

The vapor flux entering the surface from the troposphere,  $F_{LT}$  (in  $kg.s^{-1}$ ), is computed as follows:

$$F_{LT} = F_{air} \cdot q_{LT} \cdot \rho \quad A3$$

where  $q_{LT}$  (in  $kg.kg^{-1}$ ) is the specific humidity of the lower troposphere

The vapor flux leaving the near-surface for the troposphere is:

$$F_{out} = F_{air} \cdot q_{17m} \cdot \rho \quad A4$$

An estimate of  $F_{air}$  is obtained by assuming steady state for total vapor at the surface:

$$O = F_{evap} + F_{LT} - F_{out} \quad \text{A5}$$

Substituting equations A2, A3 and A4 in equation A5 and re-arranging with respect to  $F_{air}$  we obtain:

$$F_{air} = \frac{CE_a \cdot (q_{17m} - q_s) \cdot u}{(q_{LT} - q_{17m})} \quad \text{A6}$$

In the study, we define the tropospheric ratio ( $r$ ) by the proportion of water vapor from the LT incorporated at the near-surface  $r = \frac{F_{LT}}{F_{LT} + F_{evap}}$  A7

By incorporating A2, A3 and A6 in A7 and after simplifications, we find that  $r$  is equal to:

$$r = \frac{q_{LT}}{q_{17m}} \quad \text{A8}$$

## Appendix B: Extension of the closure assumption

This annex describes our derivation of the extension of the closure assumption. In our simulation, the isotopic ratio at the near-surface ( $R_{ns}$ ) is equal to:

$$R_{ns} = r * R_{LT} + (1 - r) * R_e \quad B1$$

where  $R_e$  is the isotopic ratio of the evaporated flux estimated by the Craig and Gordon equation :

$$R_e = \frac{\frac{K_{SW}}{\alpha_{eq}^{lv}} - RHS * R_{ns}}{\alpha_k * (1 - RHS)} \quad B2$$

$r$  is the tropospheric ratio (the proportion of water vapor from the LT incorporated into the near-surface).  $R_{LT}$ , and  $R_{SW}$  are respectively the isotopic ratios of the LT and the surface sea water. RHS is the relative humidity normalized to surface sea temperature.  $\alpha_{eq}^{lv}$  is the equilibrium fractionation factor between liquid and vapor.  $\alpha_k$  is the kinetic fractionation factor.

By combining B1 and B2, we obtain:

$$R_{ns} = \frac{\frac{(1-r)*K_{SW}}{\alpha_{eq}^{lv}} + r * \alpha_k * (1 - RHS) * R_{LT}}{(1-r)*RHS + \alpha_k * (1 - RHS)} \quad B3$$

When  $r = 0$ , we obtain the closure assumption:

$$R_{ns}(r = 0) = R_{MJ79} = \frac{\frac{K_{SW}}{\alpha_{eq}^{lv}}}{RHS + \alpha_k * (1 - RHS)} \quad B4$$

By reorganizing B3, we obtain  $R_{ns}$  as a function of  $R_{MJ79}$  :

$$R_{ns} = R_{MJ79} * (1 - b) + R_{LT} * b \quad B5$$

$$\text{With } b = \frac{r * \alpha_k * (1 - RHS)}{(1 - r) * RHS + \alpha_k * (1 - RHS)}$$

In the  $\delta$  notation and considering a 17 m height for the near-surface, B5 is equivalent to:

$$\delta_{17m} = \delta_{MJ79} * (1 - b) + \delta_{LT} * b \quad B6$$

## References

- Albrecht, B. A. (1989), Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness, *Science*, 245(4923), 1227–1230, doi:10.1126/science.245.4923.1227.
- Araguás-Araguás, L., K. Froehlich, and K. Rozanski (2000), Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture, *Hydrol. Process.*, 14(8), 1341–1355, doi:10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1341::AID-HYP983>3.0.CO;2-Z.
- Barkan, E., and B. Luz (2005), High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$ , *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(24), 3737–3742, doi:10.1002/rcm.2250.
- Bellon, G., and Stevens, B. (2013), Time scales of the trade wind boundary layer adjustment, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 70(4), 1071–1083.
- Benetti, M., G. Reverdin, C. Pierre, L. Merlivat, C. Risi, H. C. Steen-Larsen, and F. Vimeux (2014), Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119(2), 2013JD020535, doi:10.1002/2013JD020535.
- Chen, Y.-L., and J. Feng (2001), Numerical Simulations of Airflow and Cloud Distributions over the Windward Side of the Island of Hawaii. Part I: The Effects of Trade Wind Inversion\*, *Monthly Weather Review*, 129(5), 1117–1134, doi:10.1175/1520-0493(2001)129<1117:NSAAC>2.0.CO;2.
- Ciais, P., and J. Jouzel (1994), Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Isotopic model, including cloud processes, *J. Geophys. Res.*, 99, 16,793–16,803.
- Conroy, J. L., K. M. Cobb, J. Lynch-Stieglitz, and P. J. Polissar (2014), Constraints on the salinity–oxygen isotope relationship in the central tropical Pacific Ocean, *Marine Chemistry*, 161, 26–33, doi:10.1016/j.marchem.2014.02.001.
- Courtier, P., E. Andersson, W. Heckley, D. Vasiljevic, M. Hamrud, A. Hollingsworth, F. Rabier, M. Fisher, and J. Pailleux (1998), The ECMWF implementation of three-dimensional variational assimilation (3D-Var). I: Formulation, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 124(550), 1783–1807, doi:10.1002/qj.49712455002.
- Craig, H., (1961). Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 133(3465), 1702–1703.
- Craig, H., and L. I. Gordon (1965), Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere, *Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Lab. Geol. Nucl., Pisa, Italy.
- Dansgaard, W. (1964), Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16(4), 436–468, doi:10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.
- Dansgaard, W., S. J. Johnsen, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, C. U. Hammer, and H. Oeschger (1984), North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores, in *Geophysical Monograph Series*, vol. 29, edited by J. E. Hansen and T. Takahashi, pp. 288–298, American Geophysical Union, Washington, D. C.

- Delaygue, G., E. Bard, C. Rollion, J. Jouzel, M. Stiévenard, J.-C. Duplessy, and G. Ganssen (2001), Oxygen isotope/salinity relationship in the northern Indian Ocean, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C3), 4565–4574, doi:10.1029/1999JC000061.
- Delmotte, M., V. Masson, J. Jouzel, and V. Morgan (2000), A seasonal deuterium excess signal at Law Dome, coastal eastern Antarctica: A Southern Ocean signature, *J. Geophys. Res.*, 105, 7187–7197, doi:10.1029/1999JD901085.
- Farlin, J., C.-T. Lai, and K. Yoshimura (2013), Influence of synoptic weather events on the isotopic composition of atmospheric moisture in a coastal city of the western United States, *Water Resour. Res.*, 49, 3685–3696, doi:[10.1002/wrcr.20305](https://doi.org/10.1002/wrcr.20305).
- Gat, J. R. (1996), Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1), 225–262.
- Gat, J. R., A. Shemesh, E. Tziperman, A. Hecht, D. Georgopoulos, and O. Basturk (1996), The stable isotope composition of waters of the eastern Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 101(C3), 6441–6451, doi:10.1029/95JC02829.
- Gat, J. R., B. Klein, Y. Kushnir, W. Roether, H. Wernli, R. Yam, and A. Shemesh (2003), Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern, *Tellus B*, 55(5), 953–965.
- Horita, J., and D. J. Wesolowski (1994), Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3425–3437, doi:10.1016/0016-7037(94)90096-5.
- Hourdin, F. et al. (2006), The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, *Clim Dyn*, 27(7-8), 787–813, doi:10.1007/s00382-006-0158-0.
- Johnsen, S. J., D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, H. Miller, V. Masson-Delmotte, A. E. Sveinbjörnsdóttir, and J. White (2001), Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *J. Quaternary Sci.*, 16(4), 299–307, doi:10.1002/jqs.622.
- Jouzel, J., and R. D. Koster (1996), A reconsideration of the initial conditions used for stable water isotope models, *J. Geophys. Res.*, 101, 22,93322,938, doi:10.1029/96JD02362.
- Kalnay, E., and Coauthors, 1996: The ncep/ncar 40-year reanalysis project. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 77, 437–471. doi: [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)
- Kurita, N., D. Noone, C. Risi, G. A. Schmidt, H. Yamada, and K. Yoneyama (2011), Intraseasonal isotopic variation associated with the Madden-Julian Oscillation, *J. Geophys. Res.*, 116, D24101, doi:[10.1029/2010JD015209](https://doi.org/10.1029/2010JD015209).
- Kurita, N. (2013), Water isotopic variability in response to mesoscale convective system over the tropical ocean, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(18), 10,376–10,390, doi:10.1002/jgrd.50754.

Lawrence, J. R., S. D. Gedzelman, D. Dexheimer, H.-K. Cho, G. D. Carrie, R. Gasparini, C. R. Anderson, K. P. Bowman, and M. I. Biggerstaff (2004), Stable isotopic composition of water vapor in the tropics, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D6), n/a–n/a, doi:10.1029/2003JD004046.

Majoube, M. (1971), Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur, *J. Chim. Phys.*, 68, 1423–1436.

Merlivat, L., and J. Jouzel (1979), Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 84(C8), 5029–5033, doi:10.1029/JC084iC08p05029.

Noone, D. et al. (2011), Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, 116(D22), D22113, doi:10.1029/2011JD015773.

Pfahl, S., and H. Wernli (2009), Lagrangian simulations of stable isotopes in water vapor: An evaluation of nonequilibrium fractionation in the Craig-Gordon model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D20), n/a–n/a, doi:10.1029/2009JD012054.

Pfahl, S. and Sodemann, H.: What controls deuterium excess in global precipitation?, *Clim. Past*, 10, 771–781, doi:10.5194/cp-10-771-2014, 2014.

Risi, C., S. Bony, and F. Vimeux (2008), Influence of convective processes on the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect, *J. Geophys. Res.*, 113(D19), D19306, doi:10.1029/2008JD009943.

Risi, C., S. Bony, F. Vimeux, and J. Jouzel (2010), Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: Model evaluation for present-day and past climates and applications to climatic interpretations of tropical isotopic records, *Journal of Geophysical Research*, 115(D12), doi:10.1029/2009JD013255.

Risi, C., A. Landais, S. Bony, J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, and F. Vimeux (2010), Understanding the  $^{17}\text{O}$  excess glacial-interglacial variations in Vostok precipitation, *Journal of Geophysical Research*, 115(D10), doi:10.1029/2008JD011535.

Rohling, E. J. (2007), Progress in paleosalinity: Overview and presentation of a new approach, *Paleoceanography*, 22(3), PA3215, doi:10.1029/2007PA001437.

Sherwood, S. C., Bony, S., & Dufresne, J. L. (2014). Spread in model climate sensitivity traced to atmospheric convective mixing. *Nature*, 505(7481), 37–42.

Steen-Larsen, H. C. et al. (2013), Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4815.

Steen-Larsen, H. C. et al., 2014. Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 2363–2401.

Tremoy, G., F. Vimeux, S. Mayaki, I. Souley, O. Cattani, C. Risi, G. Favreau, and M. Oi (2012), A 1-year long  $\delta^{18}\text{O}$  record of water vapor in Niamey (Niger) reveals insightful atmospheric processes at different timescales, *Geophysical Research Letters*, 39(8), n/a–n/a, doi:10.1029/2012GL051298.

Uemura, R., Y. Matsui, K. Yoshimura, H. Motoyama, and N. Yoshida (2008), Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D19), n/a–n/a, doi:10.1029/2008JD010209.

Vimeux, F., V. Masson, G. Delaygue, J. Jouzel, J. R. Petit, and M. Stievenard (2001), A 420,000 year deuterium excess record from East Antarctica: Information on past changes in the origin of precipitation at Vostok, *J. Geophys. Res.*, 106(D23), 31863–31873, doi:10.1029/2001JD900076.

### 3. Conclusion

Ces recherches sont consacrées à l'étude les principaux facteurs qui contrôlent la composition isotopique et le d-excess de la vapeur atmosphérique à la surface du GST de l'Atlantique Nord. Cette région particulière a permis d'examiner en détail les processus cinétiques lors de l'évaporation océanique à travers les variations du d-excess. Il en résulte qu'environ 75 % de la variabilité du d-excess s'explique par les processus cinétiques. Ainsi, le d-excess semble être un traceur robuste des conditions d'humidité au-dessus des océans lors de la formation de la vapeur d'eau. Ces résultats sont importants pour les études paléoclimatiques qui utilisent le d-excess mesuré dans les carottes de glace polaire pour reconstruire l'humidité moyenne au-dessus des océans à l'échelle des temps géologiques. Une des questions (non traitée ici) reste de savoir comment le d-excess de la vapeur d'eau est modifié lors de son transport au-delà de son lieu de formation.

Finalement, les observations dans les graphiques  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  et d-excess-RHS ainsi que les différentes simulations ont permis d'évaluer l'importance relative du mélange avec la basse troposphère et du flux évaporatif sur la vapeur d'eau à 17 m. Ces travaux participent à l'amélioration de notre compréhension sur les processus contrôlant la variabilité de la composition isotopique de la vapeur atmosphérique formée à la surface des océans subtropicaux. A la différence du d-excess, considérer le mélange avec la basse troposphère améliore significativement la reproductibilité de la composition isotopique par rapport à la relation de fermeture. Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de ce type de simulations, il serait intéressant d'avoir une meilleure estimation de la variabilité verticale de la composition isotopique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Par exemple, les données satellitaires TES (Tropospheric Emission Spectrometer) et IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) constituent des outils intéressants pour évaluer la variabilité de  $\delta\text{D}$  dans la troposphère libre (ex. Lacour et al., 2012). Les mesures satellitaires de  $\delta^{18}\text{O}$  étant actuellement impossibles, aucune données de d-excess n'est cependant disponible. Un plus grand nombre de lancés de radiosondages seraient aussi d'une grande aide pour évaluer plus précisément la dynamique de la CLM et mieux caractériser le rôle de l'advection horizontale et du temps de résidence de la vapeur d'eau.

## Chapitre IV : Influence de l'évaporation sur la relation $\delta$ -S à la surface des océans subtropicaux

---



## Chapitre IV: Influence de l'évaporation sur la relation $\delta$ -S à la surface des océans subtropicaux

Le chapitre précédent a montré que le  $\delta^{18}\text{O}$  de la vapeur d'eau à la surface de la mer est fortement contrôlé par les processus évaporatifs et plus spécifiquement par les variations de la composition isotopique du flux évaporatif. Ici, on s'interroge sur l'influence de ces processus sur la composition isotopique de la couche de surface marine. Plus généralement, on étudie le lien entre la relation  $\delta$ -S et les flux atmosphériques comme l'évaporation et les apports d'eaux météoriques. La question de l'influence de l'origine et du mélange des masses d'eau sur la relation  $\delta$ -S est aussi posée.

### 1. Contexte de l'étude

D'une manière générale, la composition isotopique et la salinité des eaux de surface des basses latitudes covariant en fonction de l'intensité de l'évaporation, de l'apport d'eaux météoriques (précipitations, rivières) et du mélange entre différentes masses d'eau (Craig et Gordon, 1965). A la surface des océans mondiaux, la relation  $\delta$ -S affiche de fortes variations spatiales dues aux différentes conditions hydrologiques affectant le bassin océanique (Craig et Gordon, 1965, Schmidt, 1999). Plus spécifiquement, l'influence variable des flux atmosphériques tels que les apports d'eaux météoriques (M) et l'évaporation (E) peut engendrer de forts changements dans la relation  $\delta$ -S de la masse d'eau. Par exemple, les pentes sont généralement plus fortes aux hautes latitudes (0,60, Frew et al., 2000) qu'aux tropiques (0,11, Craig et Gordon, 1965). Dans ces deux régions, les apports d'eaux météoriques excèdent généralement l'évaporation et l'ordonnée à l'origine de la relation  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  peut être indicative de la composition isotopique moyenne des eaux météoriques alimentant le bassin. Ces différentes pentes sont en partie expliquées par la distillation de Rayleigh qui génère des eaux météoriques polaires plus appauvries aux hautes qu'aux basses latitudes. Une seconde cause des changements de la relation  $\delta$ -S peut être la variabilité des grandeurs des flux atmosphériques E et M. Par exemple, la composition isotopique des précipitations peut être relativement similaire dans les régions tropicales et subtropicales alors que les relations  $\delta$ -S sont différentes dans les régions tropicales où  $M \gg E$  et subtropicales où  $E \gg M$ .

Afin de discuter de manière quantitative l'impact des flux atmosphériques à la surface des océans, Craig et Gordon (1965) ont considéré un modèle en boîte simulant la relation  $\delta$ -S. Les hypothèses sont les suivantes : le mélange entre différentes masses d'eau est négligé, l'état stationnaire est supposé pour la salinité et la composition isotopique et les flux nets

d'eau par évaporation et précipitation à la surface des océans sont équilibrés par le flux d'eau de mer alimentant le système. La relation  $\delta$ -S dépend alors des propriétés des flux atmosphériques (E et M) et de l'eau de mer qui alimente le système :

$$\delta = \delta_o + \left( \frac{s}{s_o} - 1 \right) * \left( (\delta_o - \delta_e) + \frac{(\delta_e - \delta_m)}{\left( 1 - \frac{E}{M} \right)} \right) \quad (4.1)$$

Avec  $s_o$  et  $\delta_o$  : salinité et composition isotopique de l'eau de mer alimentant le système

$\delta_e$  et  $\delta_M$  : la composition isotopique moyenne du flux évaporatif et des eaux météoriques

E et M : les flux moyen évaporatifs et météoriques.

L'équation (1) peut aussi s'écrire en fonction de la pente de la relation  $\delta$ -S ( $\frac{d\delta}{ds}$ ):

$$\frac{E}{M} = \frac{\frac{d\delta}{ds} \cdot s_0 - \delta_0 + \delta_m}{\frac{d\delta}{ds} \cdot s_0 - \delta_0 + \delta_e} \quad (4.2)$$

Ou de l'ordonnée à l'origine (Y) lorsqu'on extrapole à  $S=0$  :

$$Y = \frac{\delta_m - \frac{E}{M} \cdot \delta_e}{1 - \frac{E}{M}} \quad (4.3)$$

En supposant connues les valeurs de  $\delta_e$  et  $\delta_m$ , il est alors théoriquement possible d'estimer le rapport moyen E/M affectant le système à partir de la relation  $\delta$ -S et de l'équation (4.2) ou (4.3). Craig et Gordon (1965) ont appliqué ce modèle à l'échelle du globe en utilisant un  $\delta_e$  moyen de -4 ‰. Depuis cette époque pionnière, les observations se sont multipliées et le modèle a été utilisé régionalement par plusieurs auteurs (Ehhalt, 1969, Andrié et Merlivat, 1989, Gat, 1996, Delaygue et al., 2001, Conroy et al., 2014). Ces auteurs comparent la relation théorique établie par le modèle en boîte de Craig et Gordon (1965) avec la relation  $\delta$ -S observée et proposent des estimations des rapports E/M (ou simplifié par E/P lorsque l'apport par les rivières est négligeable). Par exemple, en mer Baltique, où  $E \ll P$ , Ehhalt (1969) trouve d'après des mesures de  $\delta D$ , un rapport  $E/P=0,25$ . Ce rapport est en accord avec les données hydrologiques de la région (Defant, 1961). Dans l'océan Indien, Delaygue et al. (2001) montrent que la faible pente de la relation  $\delta$ -S (0,18) en baie du Bengale est principalement due à la dilution avec les eaux de rivières qui drainent les précipitations de la mousson ( $E-P = -0,4 \text{ m.an}^{-1}$ ). En revanche, la pente est plus forte en mer d'Arabie (0,27), où l'influence de l'évaporation est plus importante ( $E-P = 1 \text{ m.an}^{-1}$ ) (Delaygue et al., 2001). En Méditerranée où la contribution de l'évaporation est forte, Gat. (1996) proposent un rapport E/P égal à 1,20 en hiver et à 1,83 en été. Dans l'océan Indien tropical, Conroy et al. (2014) montrent que la relation  $\delta$ -S s'accorde avec les valeurs E et P données par les réanalyses régionales. Ces différentes études démontrent le rôle du forçage atmosphérique (E et P) sur la

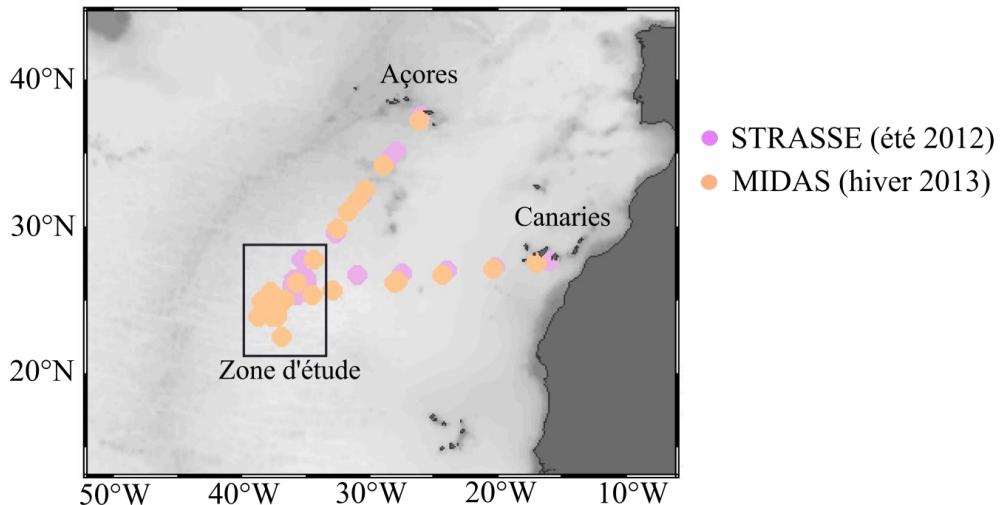
relation  $\delta$ -S à la surface du globe. Bien que ces études soulignent le potentiel de la relation  $\delta$ -S comme indicateur des conditions hydrologiques du bassin, d'importantes limitations sont néanmoins révélées. Premièrement, la majorité de ces études néglige les échanges entre différentes masses d'eau (advection, diffusion). Ensuite, il est nécessaire de connaître précisément la valeur moyenne du  $\delta_e$  et  $\delta_p$  affectant la région étudiée pour en déduire un rapport E/P. Les valeurs de  $\delta_p$  ainsi que leur P associés sont de mieux en mieux connues depuis la mise en place du réseau GNIP. Il reste cependant un grand manque sur les mesures de précipitations au-dessus des océans. Les auteurs soulignent aussi la difficulté d'estimer la valeur du  $\delta_e$ . Le  $\delta_e$  dépend des conditions à la surface des océans (humidité, état de la mer, SST) et de la valeur de la composition isotopique de l'air environnant (Craig et Gordon, 1965, Merlivat et Jouzel, 1979, Gat, 1996). En pratique, les données permettant l'utilisation de la formule de Craig et Gordon (1965) pour calculer le  $\delta_e$  sont peu communes. Dans les études précédemment citées, Gat. (1996) est le seul à avoir effectué des mesures atmosphériques (humidité et composition isotopique) permettant de calculer  $\delta_e$ . Conroy et al. (2014) qui n'ont pas fait de mesures atmosphériques, considèrent une large gamme de variations avec  $\delta_e^{18}\text{O}$  compris entre -8 et -12 %. Bien que les incertitudes sur les valeurs du  $\delta_e$  restent grandes, l'étude menée par Andrié et Merlivat (1989) montre cependant que le rapport E/P est très sensible à la valeur du  $\delta_e$  dans les régions de forte évaporation. En mer Baltique, la difficulté soulignée par l'étude de Ehhalt (1969) est que  $\delta_e$  et  $\delta_p$  sont très similaires, induisant de grandes incertitudes dans l'estimation de E/P.

Pour résumer, la multiplicité des observations suggère le potentiel des méthodes d'estimation des rapports E/P à partir des propriétés isotopiques des eaux de surface. Une compréhension poussée du lien entre la relation  $\delta$ -S et les flux atmosphériques est prometteuse, mais nécessite encore de nouvelles observations. Les études existantes soulignent la difficulté de connaître les valeurs exactes de  $\delta_e$  et  $\delta_p$ , pourtant nécessaires à une estimation précise du rapport E/P. Afin d'élargir le réseau d'observation, nous appliquons le modèle en boîte de Craig et Gordon à l'océan subtropical de l'Atlantique Nord, où l'évaporation est supérieure aux précipitations. Notre approche évalue l'influence de l'advection sur les estimations de E/P et la sensibilité de ces estimations aux différentes incertitudes (comme les valeurs de  $\delta_e$  et  $\delta_p$ ).

## 2. La relation $\delta$ -S dans les subtropiques et l'estimation des flux atmosphériques

Dans cette étude, les mesures de surface établies durant les missions STRASSE (été 2012) et MIDAS (hiver 2013) sont utilisées pour analyser la relation  $\delta$ -S dans la partie Est de l'océan subtropical de l'Atlantique Nord où la contribution de l'évaporation est importante. Ces deux missions participent au réseau d'observation du programme SPURS (Salinity Processes in the Upper Ocean Regional Study) dont l'objectif principal est d'étudier la variabilité à submésos-échelle de la salinité des eaux de surface subtropicales de l'Atlantique

Nord. La route de navigation des campagnes est représentée sur la figure 4.1. Chaque point correspond à un prélèvement d'eau de surface. Le site principal d'étude correspond au cœur du GST où les salinités maximales sont atteintes. Il a été finement échantillonné durant une vingtaine de jours pendant chaque mission.

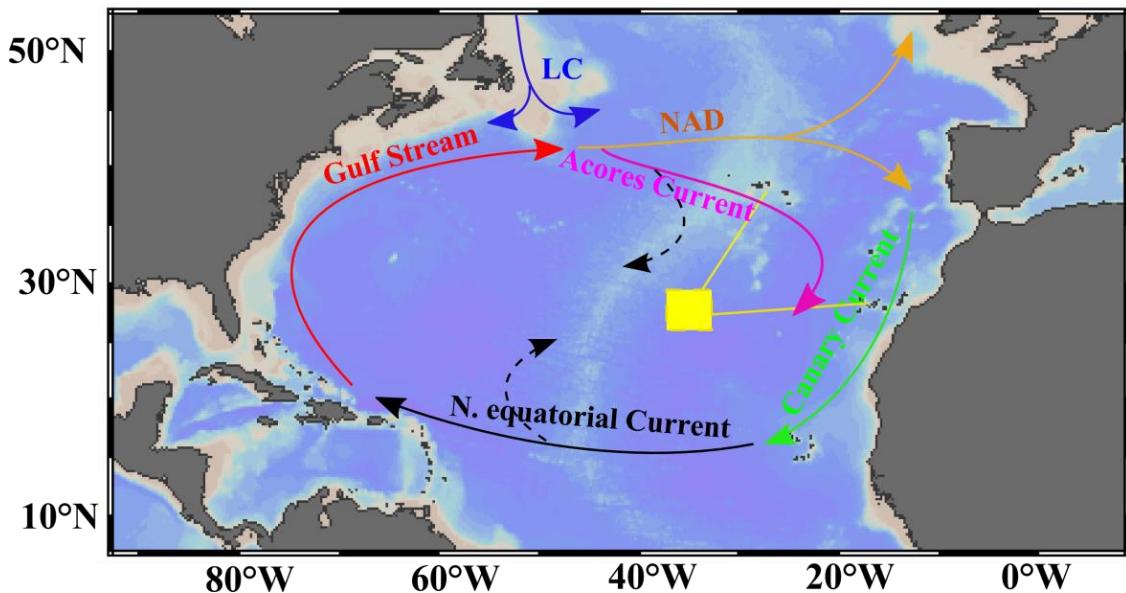


**Figure 4.1: Positionnement des prélèvements de surface pour les analyses isotopiques de l'eau de mer lors des missions STRASSE et MIDAS. Le rectangle noir situe la zone d'étude qui correspond au maximum de salinité de surface du GST. Lors de chaque campagne, cette région a été échantillonnée pendant une vingtaine de jours.**

Afin de valider l'utilisation du modèle en boîte dans cette région, la circulation océanographique moyenne du gyre est brièvement résumée. Le GST de l'Atlantique Nord est un gyre anticyclonique alimenté par des courants relativement chauds et salés (figure 4.2). Il s'étend de la latitude 15°N à 45°N et occupe toute la largeur du bassin Atlantique. Le transfert de chaleur des eaux chaudes et salées tropicales vers les plus hautes latitudes se fait à l'Ouest du gyre, alors qu'à l'Est, l'eau recircule vers les tropiques. Plusieurs masses d'eaux sont transportées le long de ces différents courants : celles du Gulf Stream qui prennent leur signature au voisinage de la Floride (courant de bord Ouest intensifié), celles de la dérive Nord Atlantique (extension du Gulf Stream modifiée par la rencontre avec les eaux du gyre subpolaire apportées par le courant du Labrador), celles du courant des Canaries (également alimenté par l'upwelling d'eaux de la thermocline le long de l'Afrique) et celles du courant Nord Equatorial qui forme le Sud du gyre. Le courant des Açores est une extension du Gulf Stream au Sud de la dérive Nord Atlantique et participe au transport vers l'intérieur du GST. Le transport d'Ekman et les tourbillons peuvent aussi contribuer à un transport des bords vers l'intérieur du GSP (flèches noires en pointillés). L'hiver, la couche de mélange du GST s'épaissit permettant la formation d'eau modale pénétrant à plus de 100 m de profondeur, voire parfois 200 m. Une bonne partie de cette eau circule ensuite vers l'Ouest (vers le Gulf Stream).

Les missions STRASSE et MIDAS échantillonnent la partie Est et centrale du GST. Dans cette région, on considère que les eaux de surface du Nord du gyre sont majoritairement transportées par le courant des Açores vers le cœur du gyre où le maximum de salinité est

atteint (carré jaune, figure 4.2). Suivant l'approche proposée par Craig et Gordon (1965), l'eau en provenance du Nord du gyre est supposée être uniquement influencée par les flux atmosphériques E et P le long de son transport vers le cœur du GST. Le mélange entre différentes masses d'eau est donc négligé. Néanmoins, l'advection de masses d'eaux *via* des structures tourbillonnaires sera discutée par la suite.



**Figure 4.2 : Circulation de surface du gyre subtropical de l'Atlantique Nord.** La circulation anticyclonique est formée par quatre principaux courants : le Gulf Stream, la dérive Nord Atlantique (NAD), le courant des Canaries et le courant Nord Equatorial. Le courant des Açores prolonge le Gulf Stream au Sud de la NAD. Le courant représenté en bleu en provenance des hautes latitudes est le courant du Labrador (LC). Les flèches en pointillés sont indicatives du transport d'Ekman et d'un éventuel transport par les tourbillons. La route du bateau lors des missions STRASSE et MIDAS est représentée en jaune, et se trouve surtout dans la partie du gyre subtropical alimenté par des eaux venant du nord du gyre, donc ultimement du courant des Açores ou de son voisinage.

Les équations (4.2) ou (4.3) ainsi que les mesures de S,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  permettent d'estimer les rapports E/P, à condition de connaître les valeurs de  $\delta_p$  et  $\delta_e$ . Dans ce qui suit, nous discutons de la validité de l'application de cette méthode dans la région du GST de l'Atlantique Nord. Les résultats utilisant les équations (4.2) et (4.3) étant similaires, nous ne présentons que l'utilisation de l'équation (4.3), que nous jugeons plus simple à discuter. Dans un premier temps, on évalue les valeurs de  $\delta_p$ ,  $\delta_e$  et de l'ordonnée à l'origine des relations  $\delta^{18}\text{O-S}$  et  $\delta\text{D-S}$ , ainsi que leurs gammes de variabilité.

**Choix de  $\delta_p$ .** Dans l'océan ouvert, le flux M est uniquement constitué par les précipitations (P) puisque les apports fluviaux affectent plutôt les régions côtières (Craig et Gordon, 1965, Delaygue et al., 2001) (qui de plus sont inexistantes à ces latitudes dans l'Est du GST : Sahara).  $\delta_p$  correspond donc à la composition isotopique des précipitations affectant la partie

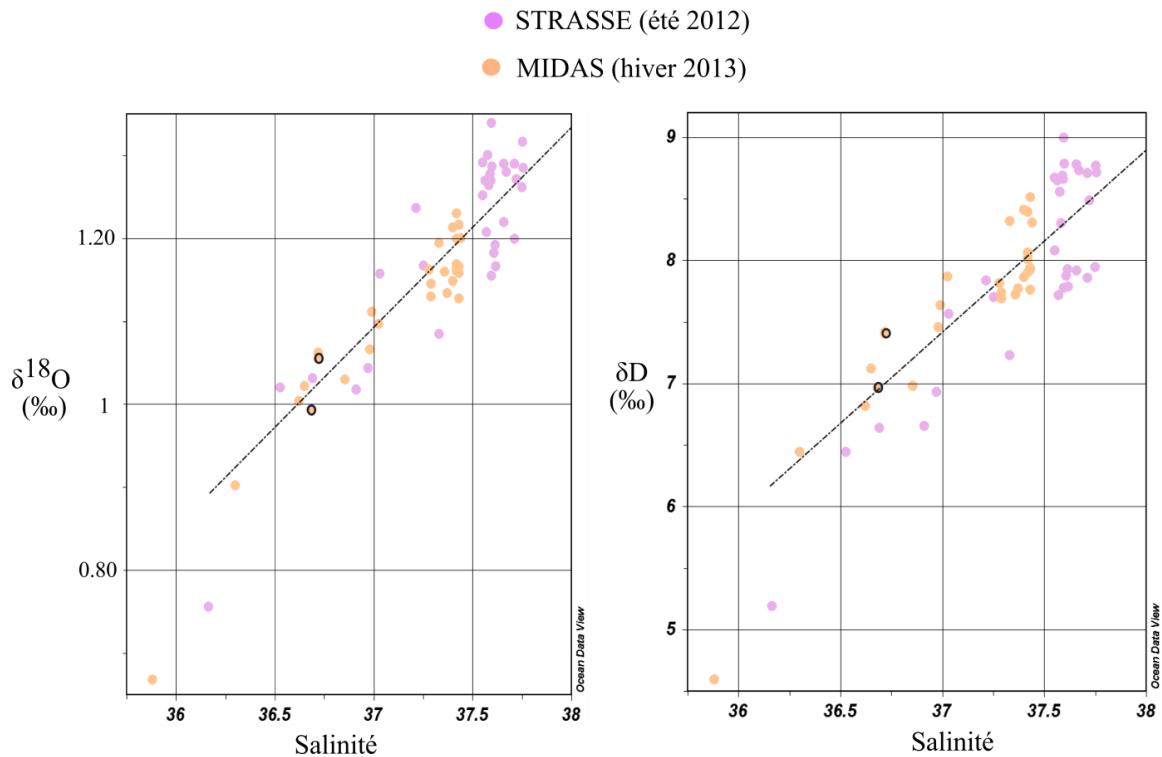
Est du GST. Afin de l'estimer, les pluies ont été récoltées du bateau pendant la mission d'été STRASSE. Elles ont ensuite été analysées au LOCEAN. Durant le mois de la campagne, 8 événements de pluies ont eu lieu entre le 1 et le 12 septembre 2012. Exceptée une faible averse dans la zone d'étude, toutes les averses se sont produites vers l'archipel des Açores. Les moyennes (estivales) sont  $\delta_p^{18}\text{O} = -2,27 \pm 1,60 \text{ ‰}$  et  $\delta_p\text{D} = -7,90 \pm 14,34 \text{ ‰}$ . Pour avoir les moyennes annuelles des valeurs des  $\delta_p$ , nous avons récupéré les données du réseau GNIP qui dispose de 2 stations situées sur l'archipel des Açores : (1) Ponta Delgada ( $37^{\circ}46'12'' \text{ N}$  –  $25^{\circ}39'0'' \text{ W}$ , 175 m) et (2) Angra Do Heroismo ( $38^{\circ}39'37'' \text{ N}$  –  $27^{\circ}13'12'' \text{ W}$ , 74 m). Les moyennes annuelles, pondérées des taux de précipitations, sont à la station (1)  $\delta_p^{18}\text{O} = -3,97 \pm 0,90 \text{ ‰}$  et  $\delta_p\text{D} = -21,87 \pm 6,9 \text{ ‰}$  et à la station (2)  $\delta_p^{18}\text{O} = -3,86 \pm 0,68 \text{ ‰}$  et  $\delta_p\text{D} = -22,12 \pm 6,47$ . Il faut noter que la moyenne calculée entre 1962 et 2009 pour les mois d'Août et de Septembre est comparable à celle calculée à partir des mesures du bateau pendant la campagne STRASSE. Bien que plus de mesures océaniques soit souhaitable, ces observations suggèrent de faibles différences de la composition isotopique des pluies affectant la partie Est du GSP et l'archipel des Açores. Dans cet exercice, nous utilisons donc la valeur moyenne annuelle des  $\delta_p$  calculée à partir des stations 1 et 2 du réseau GNIP :  $\delta_p^{18}\text{O} = -3,92 \text{ ‰}$  et  $\delta_p\text{D} = -21,99 \text{ ‰}$ . Nous prenons les valeurs d'été et d'hiver comme bornes limites de la valeur moyenne annuelle (bien que ces extrêmes soient peu probables). Les valeurs moyennes estivales sont ( $\delta_p^{18}\text{O} = -2,27 \text{ ‰}$ ;  $\delta_p\text{D} = -7,9 \text{ ‰}$ ) et les valeurs moyennes hivernales sont ( $\delta_p^{18}\text{O} = -5,1 \text{ ‰}$ ;  $\delta_p\text{D} = -30,0 \text{ ‰}$ ).

**Choix de  $\delta_e$ .** La valeur du  $\delta_e$  est estimée à partir de l'équation de Craig et Gordon (1965), dont tous les paramètres ont été mesurés durant la mission STRASSE. L'évolution du  $\delta_e$  a été ultérieurement présentée dans la figure 3.4. Durant le mois de mesure, considérant l'existence des régimes « smooth » et « rough », les moyennes sont  $\delta_e^{18}\text{O} = -7,05 \text{ ‰}$  et  $\delta_e\text{D} = -43,7 \text{ ‰}$  (en faisant l'hypothèse qu'il est uniquement en « smooth », les moyennes sont  $\delta_e^{18}\text{O} = -7,81 \text{ ‰}$  et  $\delta_e\text{D} = -44,4 \text{ ‰}$ ). Ces mesures à haute résolution temporelle montrent que le  $\delta_e$  connaît de fortes variations durant les mois d'été. N'ayant pas de mesure du  $\delta_e$  en hiver, il existe de fortes incertitudes sur la valeur moyenne annuelle de ce terme. Nous discuterons par la suite la sensibilité des estimations du rapport E/P à la valeur du  $\delta_e$ .

**La relation  $\delta\text{-S}$  et l'ordonnée à l'origine.** La figure 4.3 présente les mesures de surface (3 m) et 2 échantillons de subsurface (200 m) établies lors les deux missions. La salinité varie entre 35,88 et 37,75. Le maximum de salinité ( $S=37,75$ ) est atteint en été (mission STRASSE). En hiver (mission MIDAS), le maximum de salinité est égal à 37,44. Cette gamme de variation de salinité ( $\Delta S \approx 1,9$ ) permet d'estimer la relation  $\delta\text{-S}$  dans la partie Est du GST. Nous avons choisi de calculer les régressions à partir des deux missions afin d'avoir le plus de points et de limiter l'effet saisonnier. Cependant la variabilité saisonnière ne semble pas très forte, même si la dispersion est légèrement plus importante pendant l'été.

La dispersion de la relation linéaire  $\delta\text{-S}$  est parfois assez forte : par exemple, les deux points les moins salés s'écartent de la régression formée par tous les autres points, et on note aussi que la composition isotopique varie de 0,2 ‰ vers  $S=37,6$ . Pour ces raisons, nous

testons aussi la sensibilité des estimations du rapport E/P aux incertitudes de la régression linéaire, et donc de l'ordonnée à l'origine. 4 cas sont présentés ci-dessous, dont un cas évaluant l'influence d'apport d'autres masses d'eau sur la régression.



**Figure 4.3 : Relation δ-S pour l'oxygène 18 et le deutérium en surface. Les points cerclés en noir ont été prélevés à 200 m de profondeur dans la zone d'étude lors de la mission MIDAS. La droite en pointillés noirs représente la régression linéaire faite sur toutes les données, sans les 2 points les moins salés. Les régressions sont  $\delta^{18}\text{O} = 0,24 \times S - 7,95$  ( $r=0,89$ ) et  $\delta\text{D} = 1,52 \times S - 48,67$  ( $r=0,83$ ). Les deux mesures en subsurface (200 m) ne s'écartent pas de la relation de surface δ-S. Dans cette région, la circulation océanique indique que l'eau en subsurface était en surface plus au Nord l'année précédente. Les mesures isotopiques confirment cette hypothèse.**

#### Cas 1 : Sans les deux points les moins salés

Les deux points les moins salés s'écartent de la régression formée par tous les autres points et ont ainsi une forte influence sur la régression. Dans le cas 1, ces deux points ne sont pas pris en compte dans la régression. Ces deux échantillons sont les échantillons plus proches de l'archipel des Açores. Puisque des précipitations locales auraient tendance à décaler les points vers des compositions isotopiques plus élevées, nous ne pouvons proposer d'explication simple de ce décalage.

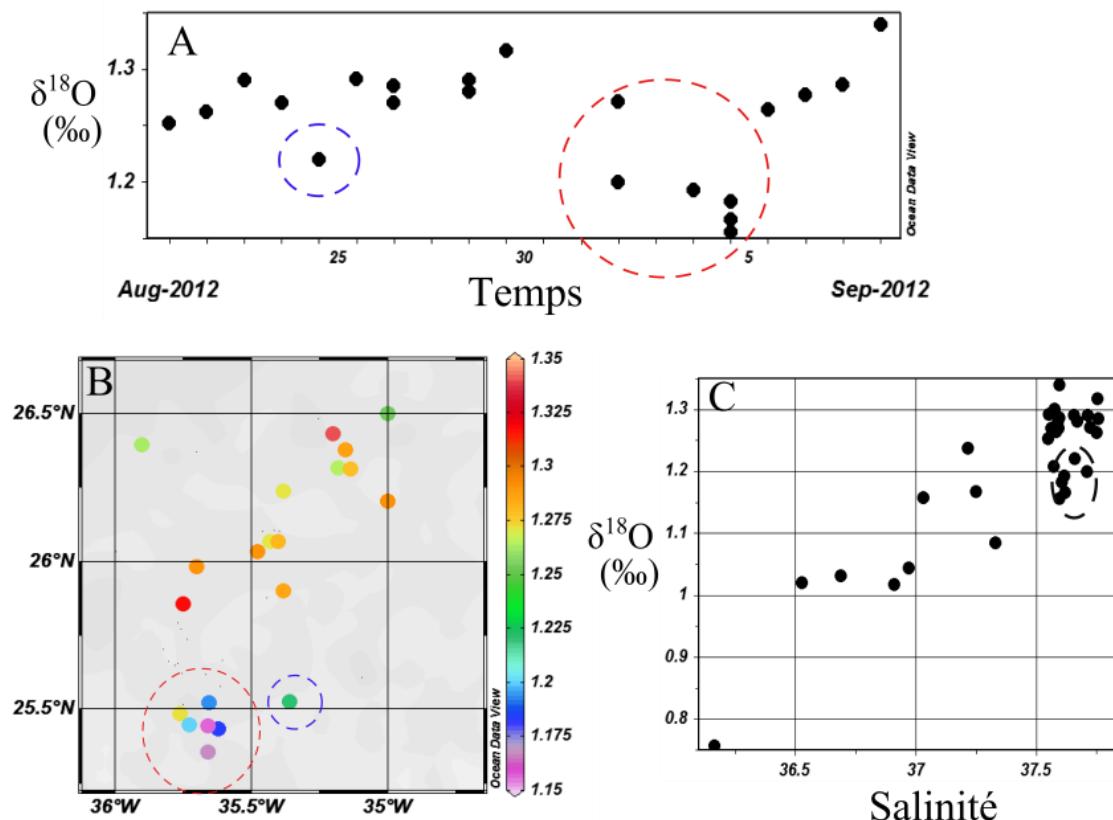
Les régressions sont :  $\delta^{18}\text{O} = 0,24 \times S - 7,95$  ( $r=0,89$ ) et  $\delta\text{D} = 1,52 \times S - 48,67$  ( $r=0,83$ ).

#### Cas 2 : Sans les trois points les moins salés

Pour les mêmes raisons, le cas 2 rejette les 3 points les moins salés. Les régressions sont :  $\delta^{18}\text{O} = 0,24 \times S - 7,79$  ( $r=0,88$ ) et  $\delta\text{D} = 1,53 \times S - 49,44$  ( $r=0,80$ ). Ces régressions sont légèrement différentes du cas 1.

### Cas 3 : Prise en compte de l'apport d'autres masses d'eau

Ce troisième cas considère l'éventuel apport d'autres masses d'eau. Est-il justifié de négliger le mélange de différentes masses d'eau dans cette région? Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'étudier en détail la circulation océanique du GST. Les travaux de Reverdin et al. (2014, soumis) ont montré l'advection d'eau dessalée en provenance du Sud (bordure d'une structure tourbillonnaire) dans la partie Sud-Ouest de la zone d'étude lors de la campagne STRASSE. Cette interprétation résulte en partie de l'examen des cartes de courant du produit SSALTO/DUACS d'AVISO issues des observations de l'altimétrie satellitaire. Comment la rencontre de cette eau dessalée venant du Sud influence t'elle la relation  $\delta$ -S? Les figures 4A et 4B montrent que les compositions isotopiques sont significativement plus faibles dans la partie Sud-Ouest de la zone d'étude de la campagne STRASSE (influencée par les eaux dessalées venant du Sud). Ces échantillons affectés par la rencontre avec de l'eau en provenance du Sud (et non du Nord comme les autres points) sont responsables de la forte dispersion dans la relation  $\delta$ -S pour les S=37,6-37,7 (figure 4C). Ces données mettent en évidence l'influence du mélange de masses d'eau sur la relation  $\delta$ -S. Si on élimine ces points affectés par l'eau dessalée en provenance du Sud, la pente est plus forte et mène à une ordonnée à l'origine plus faible. Les régressions sont  $\delta^{18}\text{O} = 0,27 \times S - 8,78$  ( $r=0,94$ ) et  $\delta\text{D} = 1,69 \times S - 55,17$  ( $r=0,88$ ) (comme dans le cas 1, les deux points les moins salés ne sont pas pris en compte).



**Figure 4.4 : (A) Evolution de  $\delta^{18}\text{O}$  au cours du temps dans la zone d'étude. (B) Distribution spatiale des prélèvements dans la zone d'étude. (C) Relation  $\delta^{18}\text{O} - \text{S}$  de toute la mission STRASSE 2012.**

Cas 4 : Tous les points

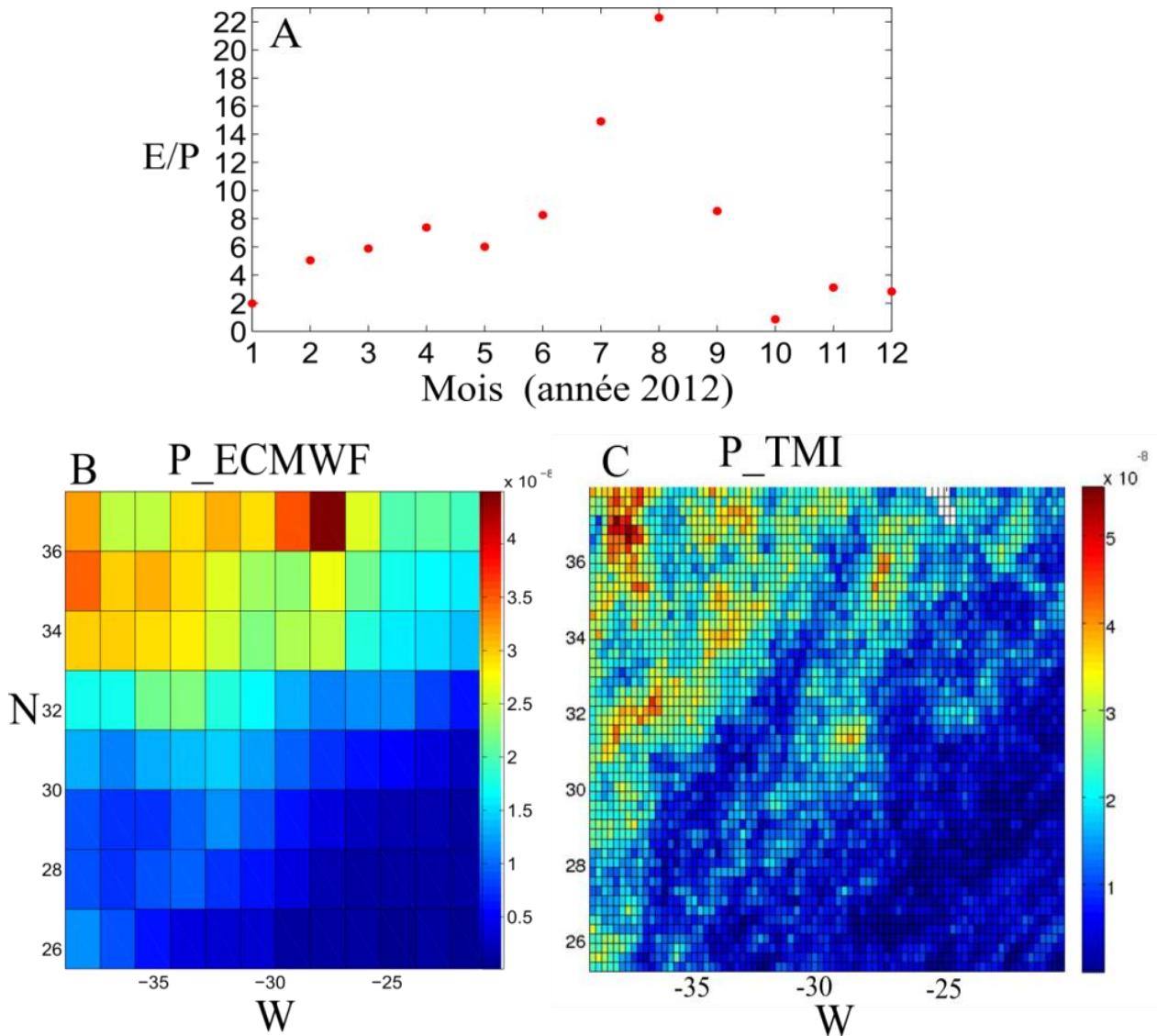
Le cas 4 considère toutes les mesures disponibles. Les régressions sont  $\delta^{18}\text{O} = 0.28 \times \text{S} - 9.31$  ( $r=0.94$ ) et  $\delta\text{D} = 1.77 \times \text{S} - 58.28$  ( $r=0.91$ ). La prise en compte des 3 points les moins salés dans la régression linéaire mène aux pentes les plus fortes et aux ordonnées à l'origine les plus basses.

**Estimation indépendante du rapport E/P.** Afin de pouvoir discuter de la validité de la méthode d'estimation des rapports E/P, ce paragraphe propose une estimation des rapports E/P basée sur les ré-analyses ECMWF et les observations satellitaires. La figure 4.5A présente l'évolution des moyennes mensuelles des rapports E/P au cours de l'année 2012 au cœur du GSP (ré-analyses ECMWF). Les valeurs les plus fortes apparaissent l'été avec une valeur maximale égale à 22. Les plus faibles valeurs sont en automne et hiver mais restent supérieures à 2, excepté en octobre où les ré-analyses enregistrent des pluies assez fortes. Ce rapport de 1 simulé par les ré-analyses en Octobre s'accorde avec les observations de la campagne SPURS 2 qui a mesuré au même moment et au même endroit autant de précipitations que d'évaporation. Cependant, c'est la moyenne annuelle des rapports E/P qui nous intéresse puisque plusieurs mois sont nécessaires au transport de la masse d'eau du Nord vers le cœur du gyre. La moyenne annuelle n'est pas calculée uniquement dans le cœur du GSP mais sur la partie Nord-Est du GSP (carré de coordonnées 40-20°W/25-38°N) et prends en compte tout le domaine des campagnes STRASSE/MIDAS. Les ré-analyses ECMWF indiquent un taux moyen E égal à  $4,83 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  et un taux moyen P égal à  $2,22 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . Le rapport moyen annuel E/P est égal à 2,18. Nous avons comparé les estimations des précipitations des ré-analyses ECWMF avec celles des observations du satellite TMI (figure 4.5B et C). Les distributions spatiales sont similaires et le taux P moyen observé par le satellite TMI durant l'année 2012 est égal à  $1,44 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . Il est donc légèrement plus faible que celui calculé par les ré-analyses ( $2,22 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ ). Utilisant ces valeurs de P, le rapport E/P correspondant est égal à 3,35. En conclusion, les ré-analyses et les observations satellitaires suggèrent un rapport E/P compris entre 2,2 et 3,4.

**Application du modèle de Craig et Gordon (1965) au GST.** Maintenant que nous avons estimé les valeurs de  $\delta_p$ ,  $\delta_e$ , Y, et E/P ainsi que leurs incertitudes, nous pouvons tester l'application et l'efficacité de l'estimation des rapports E/P à partir des mesures de S,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ .

La sensibilité de la méthode d'estimation des rapports E/P aux choix de  $\delta_p$ ,  $\delta_e$  et des ordonnées à l'origine des relations  $\delta\text{-S}$  est illustrée graphiquement par la figure 4.6. Les courbes de variations du rapport E/P en fonction de la valeur du  $\delta_e$  pour différentes valeurs de  $\delta_p$  sont présentées dans la figure 4.6. Les valeurs extrêmes des  $\delta_p$  correspondent aux mesures estivales (pluies enrichies en isotopes lourds) et hivernales (pluies appauvries en isotopes lourds). La gamme de variation de  $\delta_p$  est donc probablement plus forte que les véritables incertitudes sur  $\delta_p$ . Ces tests montrent que la méthode d'estimation d'E/P semble être peu

sensible à la valeur du  $\delta_p$  pour les faibles valeurs de E/P. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Andrié et Merlivat (1989). Nous ajoutons ici l'étude de la sensibilité à la régression linéaire. Les 4 cas présentés précédemment (pour l'estimation de l'ordonnée à l'origine Y) ont été considérés. Cette étude permet également d'estimer la sensibilité des estimations des rapports E/P à l'hypothèse de masse d'eau unique dans la région. Deux approches sont possibles : estimer la valeur du  $\delta_e$  en supposant connu le rapport E/P ou inversement. Les deux approches sont évaluées.

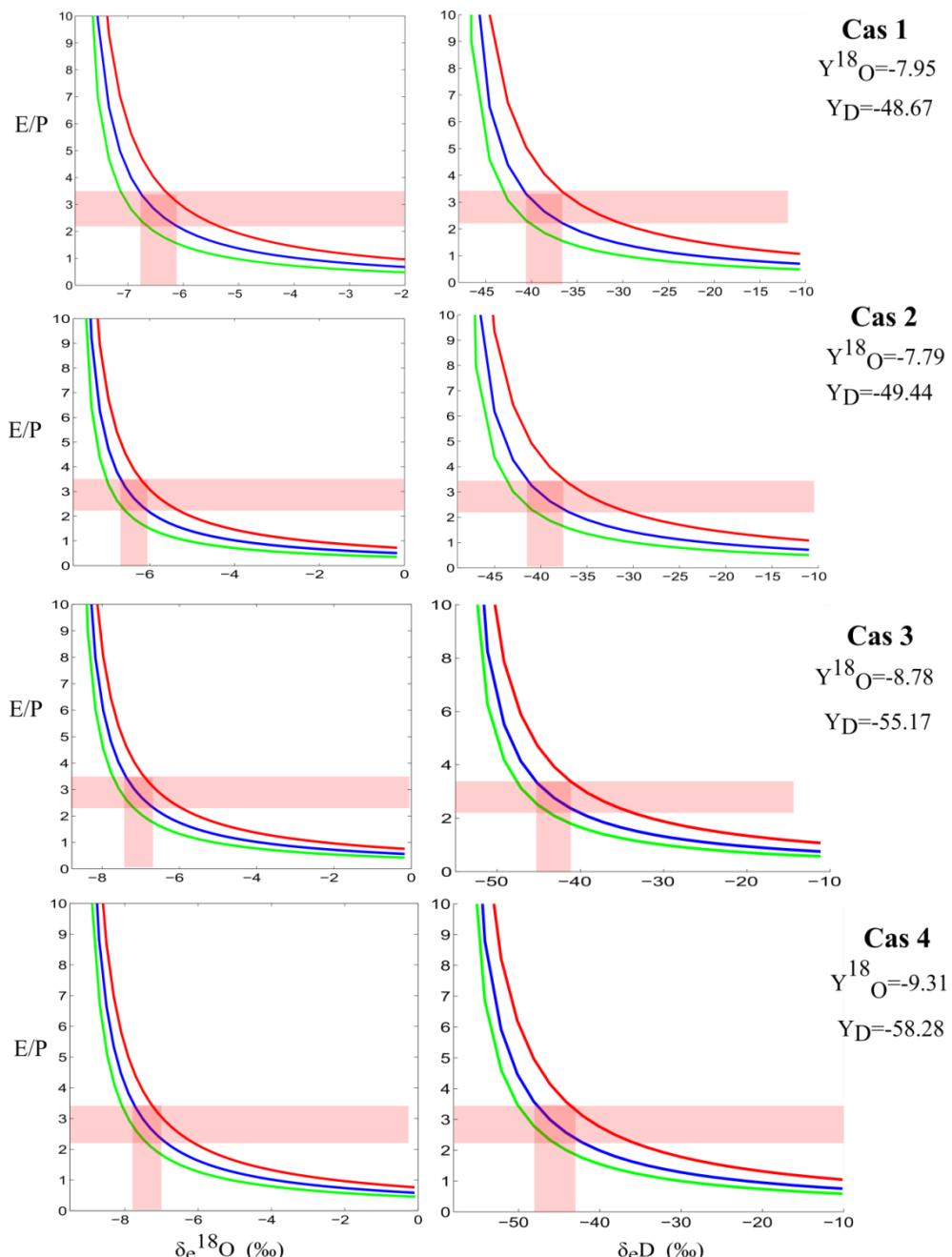


**Figure 4.5: (A) Evolution des rapports E/P en moyenne mensuelle durant l'année 2012 au cœur du GSP. (B) et (C) Estimation des taux de précipitations moyens au cours de l'année 2012 par les ré-analyses ECMWF et les observations satellitaires TMI (carré de coordonnées 40-20°W/25-38°N).**

Approche 1 :  $\delta_e$  est l'inconnue

L'équation (4.3) peut s'écrire sous la forme :  $Y = \delta_e - (\delta_p - \delta_e) / (E/P - 1)$  (4.4)

Dans notre région, le terme  $(\delta_p - \delta_e)/(E/P - 1)$  de la formulation (4.4) de l'ordonnée à l'origine est toujours positif puisque  $E/P > 1$  et  $\delta_p > \delta_e$ . Cette contrainte impose que  $Y$  soit inférieur à  $\delta_e$ . Si  $Y > \delta_e$ , la formulation (4.4) n'a plus de sens et indique un rapport  $E/P$  négatif. Cette situation pourrait se produire lors d'une mauvaise estimation de  $\delta_e$  ou de  $Y$ . Cette condition limite donne une borne inférieure de la moyenne annuelle du  $\delta_e$ , dans les régions où  $E/P > 1$  et  $\delta_p > \delta_e$ . Considérant les 4 cas de régression linéaire, cette borne inférieure est comprise entre -7,8 et -9,31 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$  et -49 et -58 ‰ pour  $\delta\text{D}$ . La moyenne estivale de  $\delta_e$  ( $\delta_e^{18}\text{O} \approx -7$  ‰ et  $\delta_e\text{D} \approx -44$  ‰) satisfait cette condition, tant pour  $\delta^{18}\text{O}$  que pour  $\delta\text{D}$ .



**Figure 4.6 : Variations du rapport E/P en fonction de la valeur du  $\delta_e$  pour différentes valeurs de  $\delta_p$ , pour les cas 1 à 4. La courbe bleue est la valeur moyenne annuelle des précipitations ( $\delta_p^{18}\text{O}=-3,92\text{\textperthousand}$ ;  $\delta_p\text{D}=-22,0\text{\textperthousand}$ ) ; la courbe rouge est la valeur moyenne estivale ( $\delta_p^{18}\text{O}=-2,27\text{\textperthousand}$ ;  $\delta_p\text{D}=-7,9\text{\textperthousand}$ ) ; la courbe verte est la valeur moyenne hivernale ( $\delta_p^{18}\text{O}=-5,1\text{\textperthousand}$ ;  $\delta_p\text{D}=-30,0\text{\textperthousand}$ ).**

La formulation (4.4) indique que pour les cas de forts rapports E/P, l'ordonnée à l'origine est très proche de la valeur moyenne du  $\delta_e$ . Dans ces cas-là, la proximité de l'asymptote rend inefficace l'estimation des rapports E/P à partir de la valeur de  $\delta_e$ . Néanmoins, il est alors possible d'estimer précisément la valeur moyenne du  $\delta_e$ . Par exemple, en Mer Rouge où E/P est estimé entre 5 et 13 (Morcos, 1970), Andrié et Merlivat (1989) trouvent les valeurs moyennes suivantes :  $\delta_e^{18}\text{O} = -9,83\text{\textperthousand}$  et  $\delta_e\text{D} = -70\text{\textperthousand}$ .

Les réanalyses et les observations satellitaires indiquent un rapport E/P compris entre 2,2 et 3,4. Ces estimations permettent d'évaluer la valeur moyenne du  $\delta_e$  affectant la partie Est du GST. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.1. Les estimations de  $\delta_e$  sont sensibles aux différents cas. Bien que les cas 1 et 2 donnent des estimations relativement similaires, les cas 2 et 4 montrent qu'une erreur de l'ordre du pour mille pour  $\delta^{18}\text{O}$  et d'environ 6 % pour  $\delta\text{D}$  est possible dans l'estimation de  $\delta_e$ . N'ayant aucune mesure de  $\delta_e$  en hiver, et sachant qu'il peut varier de façon importante, il est difficile de conclure sur le choix du cas le plus réaliste. Ainsi, considérant l'incertitude totale sur la régression linéaire, les rapports E/P indiquent la gamme des valeurs suivantes :  $-7,85 < \delta_e^{18}\text{O} < -6,10$  et  $-47,5 < \delta_e\text{D} < -36,7$ .

CAS	$\delta_e^{18}\text{O}$	$\delta_e\text{D}$
1	$-6,70 < X < -6,15$	$-40 < X < -36,7$
2	$-6,65 < X < -6,10$	$-41,7 < X < -37,5$
3	$-7,5 < X < -6,65$	$-45 < X < -41$
4	$-7,85 < X < -7$	$-47,5 < X < -42,5$

**Tableau 4.1 : Estimation des valeurs de  $\delta_e$  d'après E/P compris entre 2,2 et 3,4. La lecture des résultats est faite d'après la figure 5, en considérant la courbe bleue (valeur moyenne annuelle du  $\delta_p$ ).**

Cet encadrement suggère que les valeurs moyennes de  $\delta_e$  estimées dans le GST sont plus fortes que la valeur moyenne estimée en Mer Rouge. Une explication possible pourrait être une humidité plus faible au-dessus de la Mer Rouge (forte influence des masses d'air continentales de faible humidité). Ces conditions atmosphériques sont donc très différentes de l'atmosphère marine humide du GST central et pourrait engendrer des processus cinétiques plus forts, et par conséquent un  $\delta_e$  plus faible. Ce raisonnement pourrait en partie justifier la plus forte pente de la relation  $\delta\text{-S}$  en Mer Rouge (0,29 pour  $\delta^{18}\text{O}$  et 2,03 pour  $\delta\text{D}$ ) que dans la partie Est du GST (cas 1 et 2).

Approche 2 : E/P est l'inconnue

Faisant (arbitrairement) l'hypothèse d'un faible cycle saisonnier, les valeurs moyennes d'été peuvent être prises comme valeur moyenne annuelle de  $\delta_e$ , soit  $-7,81\text{‰} < \delta_e^{18}\text{O} < -7,05\text{‰}$  et  $-44,4\text{‰} < \delta_e\text{D} < -43,7\text{‰}$  (selon la considération des régimes « smooth » et « rough »).

CAS	E/P ( $\delta_e^{18}\text{O}$ )	E/P ( $\delta_e\text{D}$ )
1	$4 < X < +\infty$	$\approx 6$
2	$5 < X < +\infty$	$\approx 5$
3	$3 < X < 4$	$\approx 3$
4	$2 < X < 3$	$\approx 2,5$

**Tableau 4.2 : Estimation du rapport E/P d'après la moyenne estivale des valeurs de  $\delta_e$ . La lecture des résultats est faite d'après la figure 4.6, en considérant la courbe bleue (valeur moyenne annuelle du  $\delta_p$ ).**

En utilisant le  $\delta_p$  moyen annuel (courbe bleue), les rapports E/P estimés à partir des cas 1 et 2 semblent trop forts (tableau 4.2) et le  $\delta_e^{18}\text{O}$  étant très proche de l'ordonnée à l'origine rend inefficace l'estimation des rapports E/P. Les cas 3 et 4 indiquent des rapports E/P compris entre 2 et 4. Ces valeurs encadrent les rapport E/P estimés à partir des ré-analyses et les observations satellitaires. Considérant les incertitudes sur les différents termes, il est difficile d'avoir une estimation précise du rapport E/P par cette méthode. Cette dernière remarque s'applique plus généralement aux régions où la contribution de l'évaporation est forte (c'est-à-dire lorsque Y est assez proche de la valeur de  $\delta_e$ ). De plus, dans ces régions où E/P est relativement fort, les estimations des rapports E/P sont assez sensibles aux différentes régressions linéaires.

### 4.3 Conclusion

Pour résumer, les mesures estivales de  $\delta_e$  permettent d'estimer une gamme de variation du rapport E/P qui encadre les valeurs obtenues par les ré-analyses et observations satellitaires. Toutefois cette gamme de variation est large et la prise en compte des incertitudes sur les différents paramètres induit une grande incertitude sur l'estimation du rapport E/P dans cette région où la contribution de l'évaporation est forte. Dans les cas extrêmes où  $E/P \gg 1$ , la relation  $\delta\text{-S}$  peut cependant permettre une évaluation précise de la valeur de  $\delta_e$ . Par exemple, cette approche a permis l'évaluation de la valeur du  $\delta_e$  moyen affectant la Mer Rouge (Andrié et Merlivat, 1989).

Ces travaux montrent que les estimations des rapports E/P (ou inversement de  $\delta_e$ ) sont assez sensibles à l'ordonnée à l'origine des relations  $\delta^{18}\text{O-S}$  et  $\delta\text{D-S}$ , dans les régions de forte évaporation, c'est-à-dire quand Y est relativement proche de la valeur du  $\delta_e$ . Il faut donc faire attention à l'influence de mélange de masses d'eau sur la relation  $\delta\text{-S}$ , qui, si elle est mal prise en compte, peut biaiser les estimations des rapports E/P. Dans notre cas, l'advection d'eau d'une autre provenance (plus au Sud) a pu être mise en évidence lors de la campagne STRASSE grâce à un échantillonnage à fine échelle (20 jours sur zone) de la région et son

impact sur la relation  $\delta$ -S a ainsi pu être évalué. Il faut donc rester prudent sur l'application du modèle en boîte, qui néglige ce mélange, et le fait que nous ne pouvons garantir que les autres mesures, en particulier lors de la campagne MIDAS, ne soient pas partiellement influencées par des apports du Sud de la région. N'ayant aucune mesure du  $\delta_e$  pendant l'hiver, et sachant qu'il peut varier de façon importante, il est difficile de conclure sur le choix du cas le plus réaliste. Néanmoins, la considération des 4 cas et l'utilisation des ré-analyses et des observations satellitaires permettent d'établir un encadrement du  $\delta_e$  moyen dans la région :  $-7,85\text{‰} < \delta_e^{18}\text{O} < -6,10\text{‰}$  et  $-47,5\text{‰} < \delta_e\text{D} < -36,7\text{‰}$ .

Ces études permettent de comparer les valeurs moyennes du  $\delta_e$  en Mer Rouge et dans la partie Est du GST de l'Atlantique Nord. Ici, nous supposons que l'atmosphère sèche en provenance des continents mène à des conditions cinétiques plus fortes et donc à un  $\delta_e$  plus faible, que celui estimé dans le GST (atmosphère humide marine). Ces différentes conditions d'humidité à la surface de la mer pourraient être en partie responsables des différentes pentes de la relation  $\delta$ -S (plus forte pente observée en Mer Rouge).

Pour conclure, cette méthode d'estimation des rapports E/P doit être utilisée avec prudence. Il serait souhaitable de pouvoir mesurer la valeur du  $\delta_e$  tout au long de l'année, éventuellement d'évaluer sa variabilité au cours de l'année par l'utilisation d'un modèle atmosphérique résolvant bien la couche limite atmosphérique. Des mesures atmosphériques résolvant le cycle saisonnier n'existent qu'en quelques sites (par exemple aux Bermudes, Steen-Larsen et al., 2014) mais qui ne sont pas représentatifs de notre région d'étude. De plus, même dans cette situation de circulation océanique très simple, on trouve une forte sensibilité au mélange de masses d'eau qui s'y produit et qui doit être pris en compte pour pouvoir appliquer correctement le modèle en boîte de Craig et Gordon (1965). C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas essayé d'appliquer cette méthode à d'autres régions comme par exemple plus au Nord sur le site des campagnes Ovide (large du Portugal, bassins du Portugal et d'Islande), plus sensible au mélange horizontal de masses d'eau (rencontre des masses d'eau du GST et du GSP).

## Chapitre V : Variabilité des flux d'eau douce au sein du gyre subpolaire de l'Atlantique Nord

---



# Chapitre V : Variabilité des flux d'eau douce au sein du gyre subpolaire de l'Atlantique Nord

## 1. Contexte général

### 1.1 Importance des flux d'eau douce entre l'arctique et la région subpolaire

La circulation de surface du Nord de l'Atlantique Nord se caractérise par une circulation cyclonique formant le gyre subpolaire (GSP). Il s'agit d'un lieu de convection profonde où les eaux chaudes et salées en provenance du Sud plongent en profondeur dans les mers du Labrador, d'Irminger et Nordiques après avoir été refroidies par les vents froids et secs des hautes latitudes. Par exemple, Yashayaev et Loder (2009) montrent que durant la période 1987-1994, la convection hivernale a atteint 2000 m de profondeur en mer du Labrador. Cette convection profonde, déterminante pour la circulation thermohaline (figure 5.1), est principalement contrôlée par la densité des eaux de surface, soit leur température et leur salinité. Plusieurs études ont montré que la salinité de ces eaux de surface peut évoluer à l'échelle saisonnière ou interannuelle, pouvant ainsi influencer la convection profonde (Belkin, 2004, Reverdin et al., 2003, Reverdin, 2010, Curry and Mauritzen, 2005). Ainsi la salinité de surface du GSP a diminué pendant la période 2009-2012, en particulier dans le secteur Ouest. Les variations de salinité du GSP peuvent s'expliquer par deux raisons principales : l'influence variable des eaux chaudes et salées en provenance du gyre subtropical et/ou l'influence variable des eaux froides et dessalées en provenance de la région Arctique. Ce chapitre s'intéresse au second point et explore le transfert d'eau douce en provenance de la région Arctique et subarctique vers les plus basses latitudes.

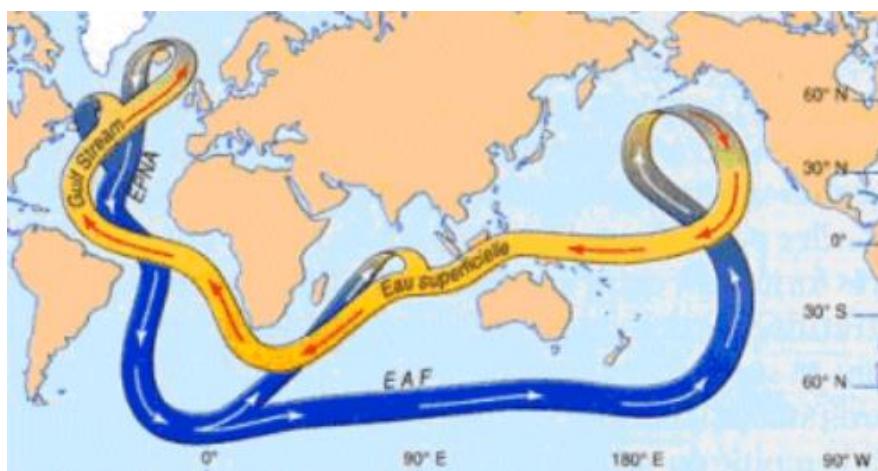


Figure 5.1 : Représentation schématique de la circulation thermohaline. La branche jaune correspond à la branche chaude de surface. La branche bleue correspond à la branche froide

**profonde. Les principaux lieux de convection sont situés dans la région subpolaire de l'Atlantique Nord (mers du Labrador, d'Irminger et Nordiques). La convection profonde qui a lieu en mer de Weddell (Antarctique) n'est pas représentée sur cette figure.**

La source principale d'eau douce de la région subpolaire provient de l'océan Arctique qui constitue le plus grand réservoir océanique d'eau douce ( $\approx 80\,000\text{ km}^3$  d'eau douce considérant une salinité de référence à 34.8) (Aagaard et Camarck, 1989, Serreze et al., 2006). Dickson et al., (1988) montrent que la libération de seulement 3 % du réservoir d'eau douce arctique vers le GSP (soit environ  $2000\text{ km}^3$ ) permettrait de reproduire l'anomalie de salinité observée dans les années 1960 (Great Salinity Anomaly). Cette anomalie de salinité d'environ -0,2 a limité la convection profonde à 200 m. Depuis quelques décennies, d'importants changements hydrologiques affectent le bilan d'eau douce de l'océan Arctique et plus généralement de la région arctique ( $> 60^\circ\text{N}$ ). Par exemple, Peterson et al. (2002) montrent que le débit des principales rivières eurasiennes a augmenté de 7 % entre 1936 et 1999. La banquise, qui stocke environ  $10\,000\text{ km}^3$  d'eau douce (Serreze et al., 2006), voit son volume estival diminuer rapidement (Comiso et al., 2008, Kwok et Rothrock., 2008). De plus, depuis les années 2000, la fonte des calottes de glace groenlandaise et canadienne s'accélère drastiquement, libérant une quantité d'eau douce considérable dans le Nord de l'Atlantique Nord (Velicogna, 2009, Lanaerts et al., 2013, Shepherd et al., 2012, Khan et al., 2014). Ces modifications rapides du climat arctique peuvent modifier le bilan d'eau douce de la région arctique ainsi que les échanges avec l'Atlantique Nord. Toutes ces raisons révèlent l'importance de surveiller le bilan d'eau douce de l'océan Arctique et son impact sur la salinité du GSP.

## 1.2 La circulation de surface

Les transferts d'eau douce d'origine arctique vers l'intérieur du GSP se font majoritairement à travers trois courants froids et dessalés qui forment la partie Ouest de la structure cyclonique du gyre: le courant Est Groenlandais (EGC), le courant du Labrador (LC) et le courant Ouest Groenlandais (WGC). L'EGC transporte les eaux froides et dessalées à travers le détroit de Fram et longe la côte Est du Groenland jusqu'au Cap Farewell. Au Cap Farewell, une partie de l'EGC bifurque vers l'intérieur du GSP et l'autre partie longe le tombant Ouest du Groenland vers le Nord, formant le WGC. Vers  $63^\circ\text{N}$ , le WGC bifurque en deux branches. Une branche continue vers le Nord pour atteindre la baie de Baffin. L'autre branche traverse la mer du Labrador et alimente le LC plus au Sud. Le LC est une extension du WGC et du courant de Baffin (BIC pour Baffin Island Current) mais contient aussi l'écoulement sortant du détroit d'Hudson. Le LC se dirige le long du plateau et de la pente continentale et rencontre ensuite les eaux chaudes de la Dérive Nord Atlantique aux alentours du Bonnet Flamand (« Flemish Cap ») (Lazier et Wright, 1993, Loder et al., 1998). L'eau douce transportée par l'EGC, le WGC et le LC provient de sources diverses, discutées dans la section suivante.

### 1.3 Les différentes sources d'eau douce du gyre subpolaire

Les multiples sources d'eau douce alimentant le GSP et, plus directement l'EGC, le WGC et le LC sont décrites dans cette section.

**L'eau douce de l'océan Arctique.** En s'appuyant sur les mesures existantes, un bilan d'eau douce dans l'océan Arctique a été initialement établi par Agaard et Camarck (1989). Basé sur le même principe, Serreze et al. (2006) proposent un nouveau bilan quantitatif du cycle de l'eau arctique. Les principaux résultats sont repris dans le schéma ci-dessous.

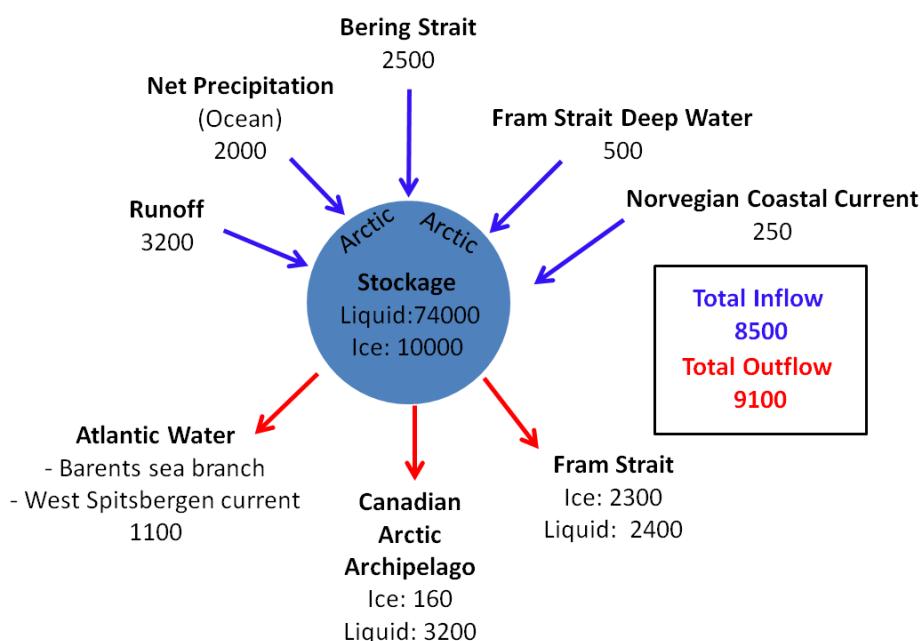


Figure 5.2 : Les flux du bilan d'eau douce arctique sont en en  $\text{km}^3.\text{an}^{-1}$  (Serreze et al., 2006). En résumé, 38% de l'eau douce arctique provient des rivières, 30% du détroit de Béring et 24 % des précipitations sur l'océan. Les puits d'eau douce se composent de 35% exportés à travers l'archipel canadien, et 51 % exportés à travers le détroit de Fram dont 26 % liquide et 25 % de glace de mer. La salinité de référence est 34,8.

Ci-dessous, les sources, le stockage et les puits d'eau douce de l'océan Arctique sont brièvement présentées :

-Les sources d'eau douce: Les deux sources majoritaires alimentant l'océan Arctique sont l'eau du Pacifique peu salée ( $S=32,5$ ) passant par le détroit de Bering ( $2500 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ ) et les apports météoriques ( $5200 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ ) (Serreze et al., 2006, Woodgate et Aagaard., 2005). La région arctique est une région dépressionnaire où l'humidité atmosphérique converge. A terre, les gains P-E constituent les apports fluviaux et sont relativement bien estimés. En revanche, il est plus ardu d'estimer les gains P-E sur l'océan Arctique, où des mesures régulières avec une couverture spatiale suffisante (par exemple pour estimer les dépôts de

neige) sont difficiles à réaliser. Ainsi, de grosses incertitudes persistent avec par exemple un gain P-E estimé à  $1000 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  par Aagard et Camark (1989) mais à  $2000 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  par Serreze et al. (2006). Cependant, l'impact de la différence P-E dans le bilan d'eau douce Arctique est moindre sur l'océan Arctique que sur les bassins de drainage arctiques puisque l'aire drainée par les 4 principaux fleuves est proche de  $15,8 \times 10^6 \text{ km}^2$  soit 1,6 fois supérieure à l'aire de l'océan Arctique (l'Ob ( $530 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ ), le Ienisseï ( $603 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ ), le Lena ( $520 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ ) et le Mackenzie ( $340 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$ )).

- Le stockage : Une quantité considérable d'eau douce ( $70\,000 \text{ km}^3$ ) est maintenue en surface et subsurface à l'intérieur du gyre de Beaufort en réponse à sa circulation anticyclonique par le processus du pompage d'Ekman (Giles et al., 2012). Ces auteurs suggèrent qu'un changement du régime de vent pourrait modifier la circulation anticyclonique et ainsi entraîner une libération importante d'eau douce, potentiellement exportable aux latitudes plus basses. Une autre part importante de l'eau douce est stockée sous forme de banquise ( $10\,000 \text{ km}^3$  en considérant  $S=4$  et  $\rho=900 \text{ kg.m}^{-3}$  et une épaisseur constante égale à 2 m). Actuellement, la quantité de glace de mer dans l'océan Arctique reste difficile à estimer précisément bien que celle-ci évolue vite face aux changements rapides de la température de l'air. Une partie de la diminution des salinités de surface de l'océan Arctique est d'ailleurs associée à une diminution du volume de glace de mer.

- Les puits d'eau douce : L'apport d'eau Atlantique salée (35-35,2) venant des basses latitudes (à travers le courant Norvégien) constitue un des puits d'eau douce (ici la référence est la salinité des eaux profondes de l'Arctique, source d'export profond vers les régions subpolaires ; les eaux nord atlantiques entrant étant plus salées, celles-ci apparaissent comme un puits d'eau douce). Les variations de la salinité de l'eau Atlantique et de l'intensité du transport peuvent causer une variabilité interannuelle mais le puits majoritaire est l'exportation de l'eau douce vers les basses latitudes. L'eau douce est exportée en surface de chaque côté du Groenland: à travers le Détroit de Fram à l'Est et à travers le détroit de Davis à l'Ouest. Cet export constitue la source dominante d'eau douce du GSP. À travers l'archipel canadien, l'export d'eau douce est en grande majorité sous forme liquide (Steele et al., 1996) et sa variabilité semble plutôt dépendre des variations de l'intensité du transport que des anomalies de salinité (Lique et al., 2009). À travers le détroit de Fram, la proportion d'export de glace est beaucoup plus forte et est aussi importante que l'export sous forme liquide (Ostlund et Hut., 1984, Vinje et al., 1998, Meredith et al., 2001), même si depuis quelques années l'export liquide semble devenir majoritaire, la glace fondant plus au Nord et étant moins épaisse qu'auparavant au niveau du passage de Fram. Les travaux de modélisation de Lique et al. (2009) suggèrent que la variabilité du l'export d'eau douce est autant due à l'export solide que liquide. L'export de glace à travers le détroit de Fram est maximum en hiver, lorsque les vents dominants du Nord poussent la glace vers le Sud (Vinje, 2001) alors que l'export d'eau douce à travers l'archipel canadien est plus fort en été, lorsque les processus de fonte sont maximaux (Prinsenberg et Hamilton., 2005).

**Baie de Baffin (1) et baie d'Hudson (2).** Ces deux baies constituent des sources d'eau douce importantes pour le bilan d'eau douce du GSP, principalement à travers le courant du

Labrador (Mertz et al., 1993, Straneo et Saucier., 2008, Lazier et Wright 1993, Khatiwala et al., 1999).

(1) Tang et al. (2004) proposent une description détaillée de la circulation en baie de Baffin. Un bref résumé en est donné ici. Les transferts d'eaux de surface et subsurface de l'océan Arctique vers la baie de Baffin se font à travers 3 voies : le chenal de Jones (120 m de profondeur), le chenal de Lancaster (125 m) et le détroit de Nares (250 m). La glace de mer est majoritairement exportée à travers le détroit de Nares. Les autres chenaux où la glace de mer épaisse s'accroche à la côte (« *landfast ice* ») ne permettent pas (ou peu) le passage de la glace. Le passage de glace à travers le détroit de Nares reste toutefois beaucoup plus faible que l'export de glace à travers le détroit de Fram (4 à 10 fois plus faible). La baie de Baffin est un lieu de formation de glace de mer puisque les vents du Nord-Ouest permettent l'installation de basses températures de l'air toute l'année, légèrement négatives l'été et autour de -30°C l'hiver dans sa partie nord-ouest. La glace de mer commence à se former au début de l'automne. La baie est presque entièrement couverte de glace de Décembre à Avril (le maximum d'extension est atteint en Mars). La glace commence à fondre au printemps pour être quasiment libre de glace en Septembre (bande de glace parfois persistante sur la côte nord-est). La côte au sud-est de la baie est libre de glace toute l'année, ceci est dû à l'influence des eaux chaudes transportées par le WGC. La variabilité interannuelle du volume de glace de mer formée dans la baie dépend principalement des températures de l'air hivernales. L'épaisseur de la glace formée dans la baie est le plus souvent comprise entre 0,7 et 1,2 m (la grande majorité de la glace est formée dans l'année). Des mesures près de la côte (Clyde river, 70,47 °N, 67,42 °W) ont cependant relevé des épaisseurs d'environ 1,6 m à la fin du mois de Mai. En avril et mai 1978, des mesures au Sud de Davis Strait et à l'Est de Baffin Island montrent des épaisseurs variant de 0,3 à 3,2 m (les fortes épaisseurs correspondent aux glaces pluriannuelles) (Tan et Strain., 1980). Les forts vents du Nord-Ouest d'hiver forcent l'export de glace de mer de la baie de Baffin vers la mer du Labrador à travers le détroit de Davis. La vitesse d'export de la glace de mer est autour de 0,25 m.s<sup>-1</sup> pendant environ 4 mois de l'année (Jordan et Neu., 1982). A cette période, les vents dominants sont approximativement parallèles à la côte de l'île de Baffin. L'export des eaux de surface de la baie de Baffin vers la mer du Labrador se fait à travers le courant de Baffin qui passe à l'Ouest du détroit de Davis.

(2) L'eau douce de la baie d'Hudson est exportée à travers la partie Sud du détroit d'Hudson vers le GSP, et plus spécifiquement vers le LC. Après le détroit de Fram et de Davis, le détroit d'Hudson est le troisième contributeur d'export d'eau douce dans le GSP (Dickson et al., 2007, Straneo et Saucier, 2008). La circulation dans la baie d'Hudson est décrite en détail dans Straneo et Saucier (2008). Il en ressort que cette baie forme un important réservoir d'eau douce constituée principalement par les apports fluviaux qui drainent le nord-est du continent américain (900 km<sup>3</sup>.an<sup>-1</sup> comparé à 3200 km<sup>3</sup>.an<sup>-1</sup> dans l'océan Arctique) et par l'eau d'origine arctique qui passe à travers la partie Nord du Détroit d'Hudson et l'archipel canadien (détroits de Fury and Hecla). Le temps de résidence de l'eau douce dans la baie d'Hudson est relativement long : les observations suggèrent que l'eau douce au Sud de la baie met environ 6 mois pour atteindre le sud du détroit d'Hudson (Myers

et al., 1990). Comme la baie de Baffin, la baie d’Hudson est fortement affectée par le cycle saisonnier de la glace de mer : toute la baie est couverte de banquise l’hiver tandis qu’elle est entièrement libre de glace l’été (Prinsenberg, 1988). L’épaisseur de la glace formée dans la baie dépasse rarement 1 m (Mertz et al., 1993). La vitesse d’export de glace vers la mer de Labrador est estimée à environ  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  pendant environ 4 mois de l’année (Drinkwater., 1988).

**Glaciers groenlandais et canadien.** Un des grands changements hydrologiques des années 2000 est la fonte des glaciers groenlandais et de l’Arctique canadien. Cette fonte s’accélère de façon draconienne sur la dernière décennie par deux principaux mécanismes: la fonte de surface et l’accélération de l’écoulement des glaciers (décharge d’icebergs vers l’océan). Cet excès de fonte est simultané à un réchauffement de la température de l’air et des eaux de surface océanique du GSP suggérant un lien de cause à effet (Straneo et al., 2013). Les principaux secteurs de fonte de la calotte groenlandaise sont les secteurs sud-est et nord-ouest. Cependant, les données altimétriques montrent que le nord-est du Groenland est aussi affecté par la fonte, et contribue depuis 2003 à une part importante de la fonte de la calotte (Khan et al., 2014). Au total, la calotte groenlandaise a perdu  $211 \pm 37 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  entre 2002-2011 soit environ quatre fois plus qu’en 1992-2001 (Shepherd et al., 2012). Sur la dernière décennie, les estimations sont de  $205 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  entre 2003 et 2006, puis  $256 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  entre 2006 et 2009, et enfin  $363 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  entre 2009 et 2012. Des estimations de l’excès de fonte des glaciers de l’archipel canadien ont été établies par Lenaerts et al. (2013). Il semble que les pertes se font majoritairement par fonte de surface et non par décharges d’icebergs. Dans la dernière décennie, les glaciers de l’archipel de l’Arctique canadien ont perdu  $579 \pm 33 \text{ km}^3$  sur la période 2004-2011 avec un taux de  $31 \pm 8 \text{ km}^3.\text{an}^{-1}$  durant 2004-2006 et de  $92 \pm 12 \text{ Gt.an}^{-1}$  entre 2007 et 2009. Actuellement, on s’interroge sur le rôle de la fonte de ces glaciers sur l’anomalie négative de salinité de la partie Ouest du GSP apparue pendant la période 2009-2012. Malgré leur importance, la variation des apports de fonte des glaciers n’est pas prise en compte dans la majorité des modèles comme par exemple les modèles issus du projet Drakkar.

**Processus locaux.** Au sein du GSP, des processus locaux peuvent affecter le bilan d’eau douce à la surface du gyre. Dans la région subpolaire, le gain P-E a été estimé à  $4 \text{ cm.an}^{-1}$  (Ikeda, 1987). Ce chiffre suggère une influence limitée des précipitations par rapport aux autres sources d’eau douce précédemment citées. Ces estimations restent cependant assez incertaines. Vandall (1978) a estimé les apports fluviaux le long de la côte du Labrador. Il trouve un apport d’eau douce environ 4 fois plus grand que le gain P-E, mais qui reste toujours relativement faible par rapport aux autres sources précédemment citées. Les processus de fonte et de formation de glace de mer affectent la mer du Labrador et le LC (Lazier, 1982, Myers et al., 1990, Mertz et al., 1993, Khatiwala et al., 1999). Comme dans les baies de Baffin et d’Hudson, l’extension maximale de la couverture de banquise en mer du Labrador a lieu en mars (Gloersen et al., 1992).

Cette section a montré la diversité des sources d’eau douce alimentant le GSP. Alors que la salinité seule est inefficace pour discriminer ces différentes sources, il est possible de le faire en utilisant conjointement la salinité et la composition isotopique de l’eau. L’évolution

de ces deux paramètres permet alors d'étudier la variabilité des différents flux d'eau douce affectant le GSP et fait l'objet des sections 2 et 3.

## 2. Influence des flux d'eau douce sur la relation $\delta$ -S du GSP et de l'archipel canadien

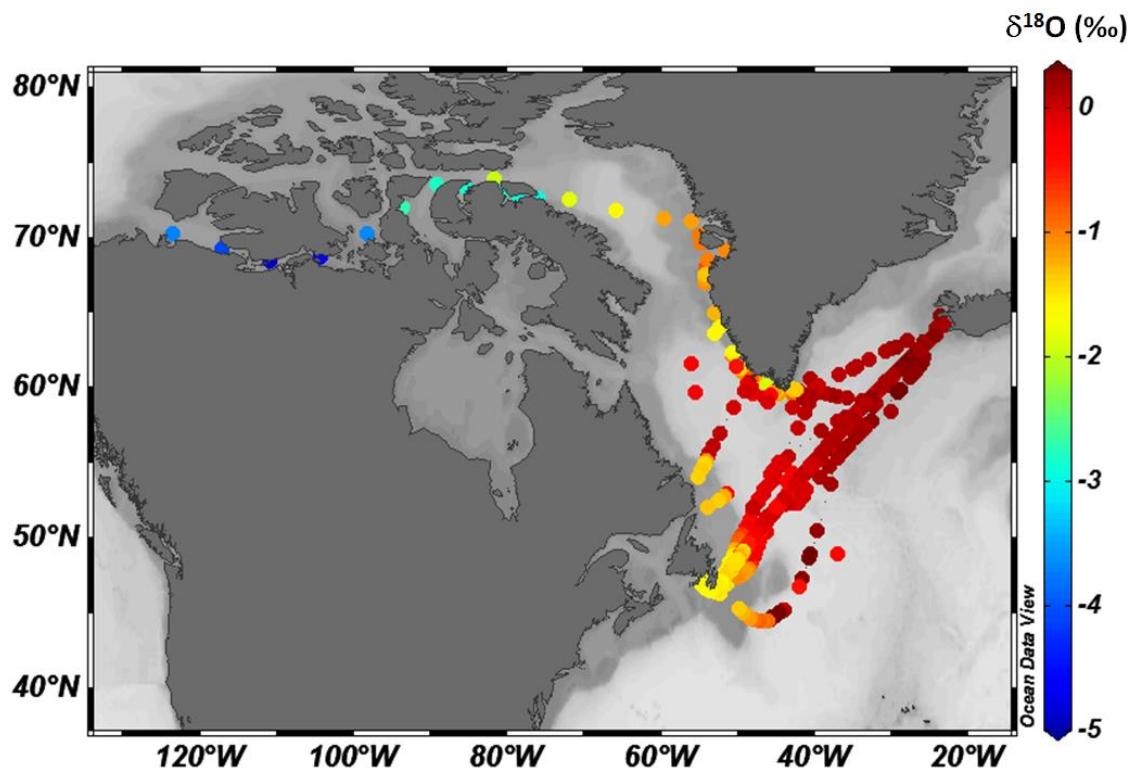
Selon la région du GSP, l'influence de chacune des sources d'eau douce varie. Par exemple, les courants EGC et WGC sont affectés par l'eau arctique et la glace de mer passant à travers le détroit de Fram, la fonte des glaciers groenlandais et les processus locaux du cycle de la glace de mer. En revanche, le LC reçoit la totalité des sources d'eau douce, puisqu'il reçoit les eaux des baies de Baffin et d'Hudson et qu'il est l'extension finale du système EGC + WGC. Ce courant, le plus dessalé, dont la diversité des sources d'eau douce est la plus forte, sera étudié en détail dans la section 3. Dans cette section sont présentées les données de la région subpolaire et subarctique afin d'étudier la variabilité de la relation  $\delta$ -S à l'échelle du GSP. La majorité des mesures a été faite durant cette thèse sur le PICARRO L2130i en suivant rigoureusement le même protocole expérimental, permettant l'acquisition d'un jeu de données cohérent, sans se soucier des éventuels problèmes d'inter-calibration évoquées dans le chapitre 2. Des données historiques ont toutefois été utilisées dans un but comparatif. Ces mesures historiques, parmi lesquelles la méthode d'équilibration avec du CO<sub>2</sub> couplée au système Aquaprep a été pratiquée, sont potentiellement décalées de +0,15 ‰ par rapport aux mesures faites au PICARRO. La sensibilité des résultats issus de ces comparaisons à la correction de +0,15 ‰ est systématiquement commentée.

### 2.1 Vue d'ensemble

Entre 2010 et 2014, la partie Ouest du GSP, qui correspond à la partie la plus dessalée du gyre, a été régulièrement échantillonnée afin d'y étudier la relation  $\delta$ -S et sa variabilité. Les compositions isotopiques ont été mesurées au LOCEAN sur le PICARRO L2130i. Le plan d'échantillonnage est présenté dans la figure 5.3. Les caractéristiques des différentes missions sont résumées dans le tableau 1.1. Bien que l'étude soit majoritairement portée sur le GSP, la mission Tara a permis de collecter une vingtaine d'échantillons dans l'archipel Canadien et dans la baie de Baffin au début du mois d'Octobre 2013.

La figure 5.3 montre la répartition spatiale en surface du  $\delta^{18}\text{O}$  dans la partie Ouest du GSP et dans l'archipel Canadien. Cette distribution, au premier ordre similaire au  $\delta\text{D}$  et à la salinité, apporte des informations sur la circulation régionale de surface. Les plus faibles valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  (entre -5 et -2,5 ‰) sont atteintes en Octobre dans l'archipel Canadien et suggèrent l'influence en surface des eaux météoriques comme par exemple, les apports de fonte des glaciers canadiens. A cette saison, la fonte de glace de mer affecte aussi les eaux de surface. La contribution relative des deux sources est discutée dans la section 2.1 à travers l'utilisation de la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$ . Ces eaux appauvries et peu salées s'écoulent lentement à travers l'archipel Canadien pour atteindre les eaux de la baie de Baffin plus salées et enrichies

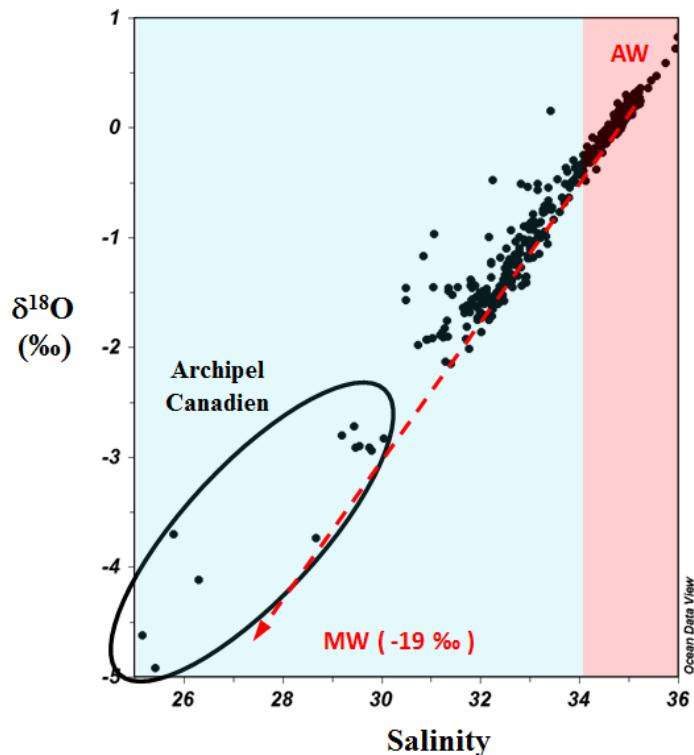
en oxygène 18. Cet enrichissement progressif est bien visible sur la figure 5.3. Dans le GSP, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  les plus basses sont situées sur les plateaux et pentes continentales. Cet appauvrissement en bordure du GSP met en évidence la présence des courants côtiers tels que l'EGC, le WGC et le LC fortement affectés par les eaux météoriques arctiques appauvries en oxygène 18. A l'intérieur du gyre, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  plus élevées montrent l'influence des eaux Nord Atlantiques salées et enrichies en oxygène 18. Un gradient positif de  $\delta^{18}\text{O}$  est observé du sud-ouest au nord-est, indiquant la diminution progressive de l'influence de l'eau douce au sein du GSP. A proximité de l'Islande, les valeurs atteignent +0,18‰ à S=35 indiquant la forte influence des eaux salées et enrichies transportées par la Dérive Nord Atlantique. La plus forte valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  (+0,82‰) est atteinte au Sud-Ouest de l'île de Terre Neuve (carré noir dans la figure 5.3). La salinité correspondante est de 35,99. Ces fortes valeurs révèlent la rencontre avec de l'eau enrichie en oxygène 18 et salée d'un tourbillon issu du Gulf Stream.



**Figure 5.3 : Plan d'échantillonnage de la partie Ouest du gyre subpolaire et de l'archipel Canadien pendant la période 2010-2014. Les couleurs indiquent la composition isotopique de l'oxygène des eaux de surface. La composition isotopique a été mesurée au LOCEAN sur le PICARRO L2130i.**

La figure 5.4 présente les mêmes données dans le diagramme  $\delta^{18}\text{O-S}$ . La droite de mélange entre le pôle salé Atlantique et les eaux météoriques arctiques ( $\delta^{18}\text{O}$  moyen  $\approx -19\text{‰}$ ) est représentée en rouge. Toutes les eaux résultant d'un simple mélange entre ces deux pôles évoluent le long de cette droite. Les nombreuses déviations par rapport à cette droite de mélange montre qu'il n'est pas possible d'expliquer les variations de salinité par une simple

dilution de l'eau Atlantique avec les eaux météoriques arctiques. La dispersion est la plus forte aux basses salinités ( $S < 34$ , zone bleue) et signale la diversité des sources d'eau douce affectant les eaux peu salées. A ces hautes latitudes, les processus de fonte et de formation de glace de mer sont en bonne part responsables des déviations par rapport à la droite de mélange, puisque la composition isotopique de la glace de mer est bien plus élevée que celles des eaux météoriques arctiques. Toutefois, pour les fortes salinités ( $34 < S < 36$ , zone rouge), la linéarité est bien définie et signale que ces eaux résultent d'un mélange entre deux sources. Ces différents cas sont discutés par la suite.

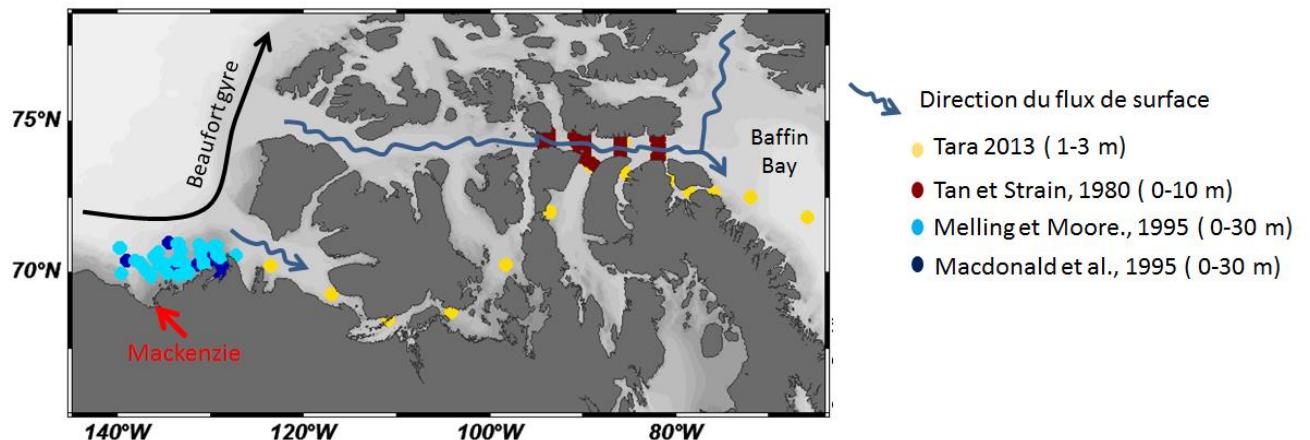


**Figure 5.4 : Relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S dans les eaux de surface du gyre subpolaire (partie Ouest) et de l'archipel Canadien pendant la période 2010-2014. La zone en rouge correspond aux échantillons salés de l'intérieur du GSP. La zone bleue correspond aux échantillons dessalés de l'archipel canadien et de la bordure du GSP. AW : eau Atlantique, MW : eau météorique**

## 2.2 L'archipel Canadien

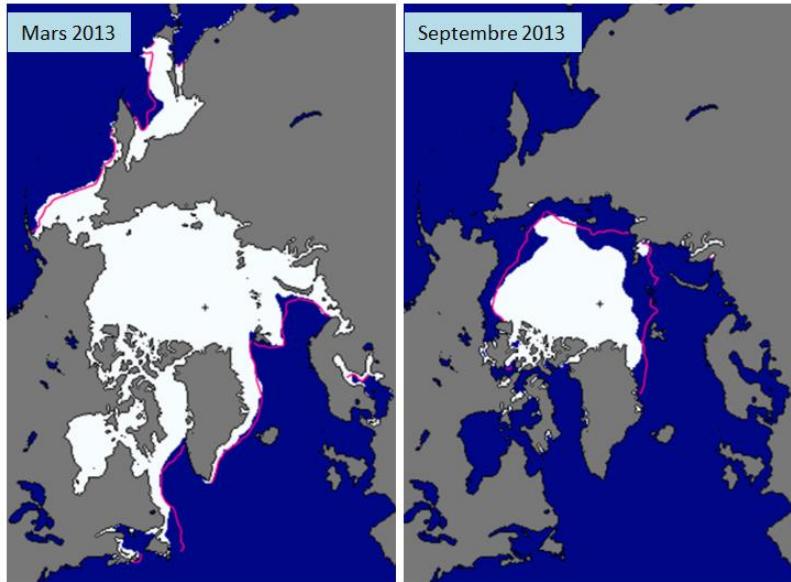
Aux hautes latitudes, la composition isotopique de l'eau de mer varie selon les apports de fonte de glace de mer et des eaux météoriques telles que les précipitations, les rivières et la fonte des glaciers continentaux. Bien qu'il soit actuellement difficile d'estimer les proportions de chacune de ces 4 sources, la relation entre la salinité et la composition isotopique permet d'évaluer les contributions relatives de la fonte de la glace de mer et des eaux météoriques

(combinant les 3 sources citées précédemment). Cette section explore la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  au sein de l'archipel canadien afin d'étudier la distribution de la fonte de la glace de mer et des eaux météoriques au Sud de l'Archipel Canadien et dans le détroit de Lancaster.



**Figure 5.5 : Circulation de surface schématique le long de l'archipel Canadien. Le plan d'échantillonnage est indiqué par des points colorés. Les échantillons récoltés pendant la mission Tara 2013 ont été analysés au LOCEAN. Les autres mesures proviennent de la base de données internationale établie par Schmidt et al. en 1999 (<http://data.giss.nasa.gov/o18data/>).**

La mission Tara a permis la collecte d'une dizaine d'échantillons de surface (prélèvements à 1 m de profondeur) au début de l'automne 2013 au Sud de l'Archipel Canadien et dans le détroit de Lancaster (figure 5.5). Dans cette région, plusieurs sources d'eau peuvent influencer la composition isotopique en surface. Le flux de surface moyen au sein de l'archipel provient de la mer de Beaufort et se dirige vers la baie de Baffin (figure 5.5). Ainsi, les eaux de la mer de Beaufort constituent une des sources alimentant l'archipel. L'archipel étant couvert de banquise l'hiver et partiellement libre de glace l'été est aussi affecté par les processus locaux de fonte et de formation de glace de mer (figure 5.6). La fonte estivale des glaciers peut aussi affecter la région. Enfin, les eaux plus salées de la baie de Baffin entrent dans l'Archipel à travers le détroit de Lancaster (non représenté sur la figure 5.5). Dans la figure 5.4, les mesures de surface dans l'archipel montrent une forte dispersion dans la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  traduisant la complexité des flux d'eau douce au sein du système. Dans cette région où les contributions des différentes sources d'eau douce varient à l'échelle saisonnière et interannuelle, l'échantillonnage limité (spatialement et temporellement) ne permet pas d'estimer les proportions relatives de chaque source. Une analyse qualitative de l'influence des différences sources d'eau douce au sein de l'archipel est toutefois proposée. Dans ce but, une description de la caractérisation des différents pôles est proposée.



**Figure 5.6** Cartes d'extension de la banquise en Mars et Septembre 2013 issues de la base de données du centre NSCIS (« National Snow Center and Sea Ice »). La ligne rose indique l'extension de la couverture de glace moyennée entre 1981 et 2010.

**Les glaciers de l'archipel Canadien.** Leur composition isotopique est estimée à partir des données récoltées par le réseau international GNIP. Trois stations permettent d'évaluer la composition isotopique des glaciers qui est comprise entre -25 et -30 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$  et -196 et -247 ‰ pour  $\delta\text{D}$  (Mould Bay 76°14' N -119°17' W, Hall Beach 68°47' N -81°15' W, Pond Inlet 72°24'N -78° W).

**La glace de mer.** Les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  dans la glace de mer ont été établies par Macdonald et al. (1995) et Tan et Strain (1980) sur le plateau de la mer de Beaufort, à l'Est de l'île de Baffin et au Sud du Détroit de Davis. Suivant ces considérations, nous avons fixé ce pôle à  $S=6$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +0,07\text{ ‰}$ .

**La Baie de Baffin.** Les eaux de la baie de Baffin entrent à travers l'archipel par le détroit de Lancaster. Leur influence reste confinée dans la partie Est de l'archipel. Les prélèvements en surface faites dans le nord de la baie en Octobre 2013 (mission Tara) permettent de caractériser ce pôle à  $S=32,3$  et  $\delta^{18}\text{O} = -1,9\text{ ‰}$ .

**La mer de Beaufort.** Le pôle salé est plus complexe à estimer, puisque les eaux de la mer de Beaufort sont fortement affectées par la formation et la fonte de glace de mer, les apports fluviaux du Mackenzie, et l'intensité du mélange entre ces deux sources. Les mesures historiques témoignent d'une très forte dispersion de la relation  $\delta\text{-S}$  en mer de Beaufort (ronds et carrés verts (hiver), et carré orange (été) dans la figure 5.7B). Pour ces raisons, plutôt que

de définir un seul pôle ici, nous préférons définir séparément les différents pôles influençant les eaux de la mer de Beaufort: les eaux douces du Mackenzie, la glace de mer ou de rivière (formée à partir des eaux de rivières déversées sur le plateau) et le pôle salé en provenance de la halocline arctique (Polar Mixed Layer). Les mesures établies dans la région par Macdonald et al. (1995) permettent d'estimer les compositions de ces différentes sources. La composition isotopique des eaux du Mackenzie varie de -18,3 ‰ (été) à -20,3 ‰ (hiver). La composition isotopique de l'oxygène de la glace de mer est égale à +0,07 ‰ (S=6) et celle de la glace de rivière est égale à -15,7 ‰ (S=0). Toutes les glaces formées à partir des eaux résultant d'un mélange entre ces deux sources sont approximativement situées sur la droite reliant les deux pôles. La source salée correspondant aux eaux de la halocline arctique est fixée à S≈32,2 et  $\delta^{18}\text{O} \approx -2,5\text{ ‰}$ .

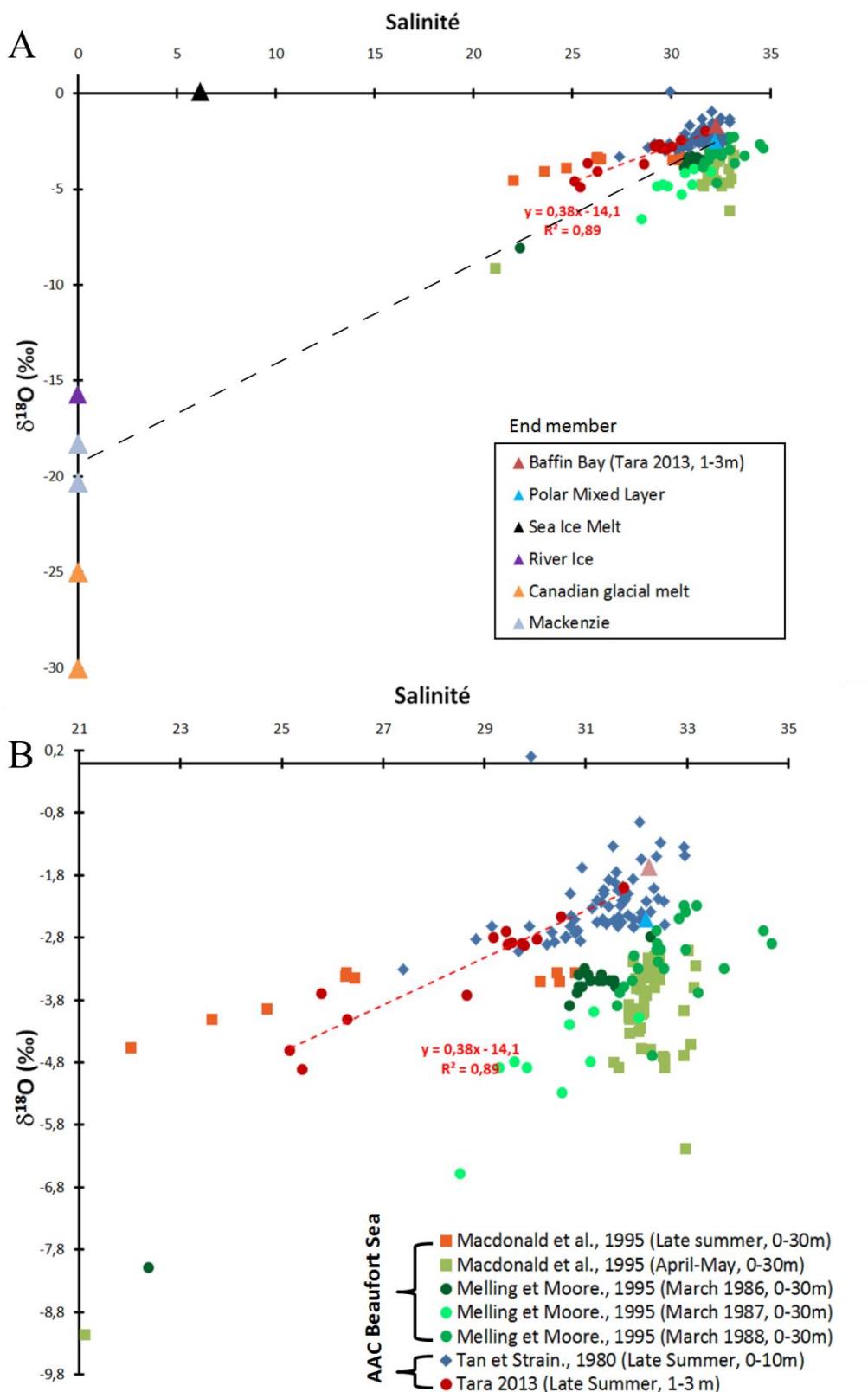
La figure 5.7A représente les échantillons récoltés lors de la mission Tara 2013 (représentées par des ronds rouges) ainsi que les différents pôles (représentés par des triangles) dans le graphique  $\delta^{18}\text{O}$ -S. La relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S dont l'ordonnée à l'origine est égale à -14,1 ‰ indique que les eaux au Sud de l'Archipel résultent d'un mélange entre les différentes sources précédemment citées. Faisant l'hypothèse que la totalité des eaux météoriques proviennent de la fonte de glaciers continentaux ( $\delta^{18}\text{O} = -30\text{ ‰}$ ) et que la banquise est formée à partir d'eau de mer, la dilution en surface au sein de l'archipel résulterait d'un apport en proportion égale de chacune des deux sources. Toutefois, les eaux douces en provenance de la mer de Beaufort telles que la fonte de glace de rivière et les apports du Mackenzie, sont vraisemblablement en partie exportées à travers l'archipel. Le manque d'information sur la circulation de surface dans cette région complexe et l'échantillonnage limité élaboré lors de la mission Tara ne permettent pas de valider une telle hypothèse.

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation, les mesures existantes dans cette région ont été récupérées à partir de la base de données internationale établie par Schmidt et al. en 1999 (<http://data.giss.nasa.gov/o18data/>). L'interprétation qualitative proposée dans cette partie n'est pas sensible à l'application ou non de la correction expérimentale d'amplitude voisine à 0,15 ‰, compte tenu de la grande variation des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  (figure 5.7). Le plan d'échantillonnage de ces données est montré dans la figure 5.5. Des mesures ont été faites en mer de Beaufort à la fin de l'hiver (Macdonald et al., 1995, Melling et Moore, 1995) et à la fin de l'été (Macdonald et al., 1995) ainsi que dans le détroit de Lancaster entre Août et Septembre (Tan et Strain, 1980). Ces données sont présentées dans le graphique  $\delta^{18}\text{O}$ -S dans la figure 5.7A et 5.7B (l'encart B est un zoom sur les données). Les mesures faites dans la baie de Baffin indiquent une très forte dispersion dans la relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S (0-30m). Toutes les données d'hiver sont décalées vers les fortes salinités, à droite de la droite de mélange entre les eaux salées de la mer de Beaufort et les eaux douces du Mackenzie (droite en pointillé noir sur la figure 5.7A). Cette distribution indique que les eaux du plateau sont fortement influencées par l'export de saumures lors de la formation de glace de mer sur le plateau (Macdonald et al., 1995, Melling et Moore, 1995). La forte dispersion de ces données montre aussi que d'un hiver à l'autre, les caractéristiques des saumures et la quantité de glace de mer

formée sont variables. Cette variabilité interannuelle contrôle le déclenchement ou non de la convection profonde sur le plateau et la pente continentale de la mer de Beaufort (Melling et Moore, 1995). En été, les données acquises par Macdonald et al. (1995) en mer de Beaufort enregistrent un fort signal de fonte de glace de mer (ou de rivière, en proportions variables). Cet apport est particulièrement marqué dans les 10 premiers mètres.

Au sein de l'archipel Canadien, la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  en Octobre est plus proche des données d'été de la mer de Beaufort, et n'enregistre pas la signature des eaux d'hiver situées sur le plateau de la mer de Beaufort. Ces comparaisons nous confortent dans la contribution relativement importante de la fonte de glace de mer en surface au sein de l'archipel. La comparaison avec les mesures effectuées à la fin de l'été dans le détroit de Lancaster (0-10m), montre que les deux jeux de données sont cohérents, laissant supposer une histoire commune à la formation de ces eaux. Les bilans faits par Tan et Strain en 1980 sur ces données suggèrent l'influence relativement forte de la fonte de glace de mer dans le détroit de Lancaster où la fraction de fonte de glace de mer atteint 5 % en surface. La pénétration à plus de 100 m de profondeur du signal de fonte indique un mélange vertical important et *a posteriori* un temps de résidence dans le détroit relativement long.

Pour conclure, la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  indique que les eaux de l'archipel canadien résultent du mélange évolutif entre la fonte de glace de mer et des glaciers de l'archipel canadien, et les apports en provenance de la mer de Beaufort et de la baie de Baffin. Bien que les proportions relatives de chacune des sources soient impossibles à estimer ici, la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  semble indiquer une forte contribution de la fonte de glace de mer à la surface de l'archipel canadien à la fin de l'été. Le fort contraste saisonnier entre les données d'été et d'hiver montre la complexité des flux d'eau douce aux hautes latitudes, où les processus de fonte et de formation de glace de mer sont importants. Les eaux de l'archipel canadien constituent une des sources d'eau douce de la baie de Baffin et donc *a posteriori* du GSP. Les flux d'eau douce au sein du GSP font l'objet de la section suivante.



**Figure 5.7 : Relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S dans les eaux de surface de l'archipel Canadien et de la mer de Beaufort. Les échantillons prélevés lors de la mission Tara 2013 ont été analysés au LOCEAN dans le cadre de cette thèse. Les autres données sont issues de la base de données internationale établie par Schmidt et al. en 1999.**

## 2.3 Le gyre subpolaire

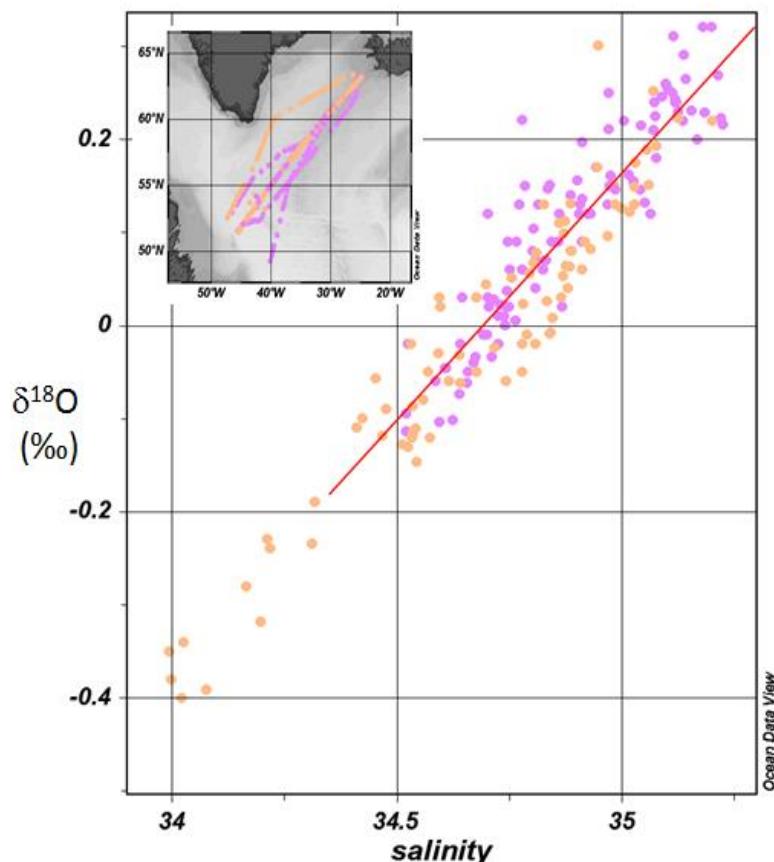
Cette section se divise en deux axes principaux: les eaux de surface de l'intérieur du gyre et les courants côtiers dessalés en bordure du GSP (EGC, WGC et LC). Toutes les données présentées dans cette section ont été établies à partir du PICARRO du LOCEAN.

**L'intérieur du GSP (cas de la surface).** Dans la figure 5.4, les salinités comprises entre 34 et 36 correspondent aux eaux de surface de l'intérieur du gyre. Ces données nous permettent de dresser 3 principales observations :

1) Les salinités supérieures à 35,2 sont situées dans la partie Sud du gyre (la zone est représentée par un carré noir dans la figure 5.3). La relation  $\delta$ -S correspondant à ces fortes salinités est  $\delta^{18}\text{O} = 0,69 \times S - 24,18$  (seulement 6 mesures sont disponibles dans cette gamme de salinité). Cette relation résulte du mélange entre les eaux salées et enrichies d'une structure tourbillonnaire issue du Gulf Stream avec les eaux moins salées et appauvries en oxygène 18 de la partie sud-ouest du GSP.

2) Plus au Nord, les salinités comprises entre 34 et 35,2 représentent la partie Ouest de l'intérieur du gyre affectée par l'eau Atlantique modifiée le long de son transport par la Dérive Nord Atlantique (et non par les apports directs du Gulf Stream, comme c'est le cas pour les salinités supérieures à 35,2). Dans cette partie Ouest du GSP, la relation  $\delta$ -S est  $\delta^{18}\text{O} = 0,53 \times S - 18,41$  (210 échantillons récoltés entre 2012 et 2014). Cette partie dessalée du GSP est particulièrement intéressante puisqu'il s'agit de la partie du gyre la plus affectée par les apports d'eau douce des hautes latitudes et dont la salinité a baissé sur la période 2009-2012. Contrairement aux plus hautes latitudes où la dispersion dans le diagramme  $\delta$ -S peut être extrêmement forte, la relation linéaire observée dans le GSP indique un simple mélange entre un pôle salé et un pôle dessalé. Le pôle salé, situé à proximité de l'Islande correspond à l'eau Atlantique transportée par la Dérive Nord Atlantique. Les données permettent de caractériser à  $S= 35$  et  $\delta^{18}\text{O}=+0,18 \text{‰}$ . L'ordonnée à l'origine indique que la valeur moyenne du  $\delta^{18}\text{O}$  du pôle d'eau douce est proche de  $-18,4 \text{‰}$ . En accord avec les études précédentes (ex. Craig et Gordon, 1965, Frew et al., 2000, Cox et al., 2010), cette ordonnée à l'origine indique que l'eau douce alimentant l'intérieur du GSP est principalement issue des eaux météoriques des hautes latitudes et non des précipitations locales qui ont des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  plus élevées. La composition isotopique des eaux météoriques alimentant l'océan Arctique est relativement bien connue ( $-18,4 \text{‰}$ , Cooper et al., 2008). Toutefois, avec la forte gamme de variations de  $\delta^{18}\text{O}$  des glaciers continentaux (de  $-20 \text{‰}$  jusqu'à des valeurs extrêmes voisines de  $-40 \text{‰}$ ) (Reeh et al., 2002, Azetsu-Scott et Tan, 1997), il est difficile d'estimer précisément la valeur moyenne des eaux météoriques qui alimentent le GSP. Pour ces raisons, il est possible que le  $\delta^{18}\text{O}$  moyen des eaux météoriques arctiques alimentant le GSP soit significativement plus faible que  $-18 \text{‰}$ . Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine observée dans le GSP ( $-18,4 \text{‰}$ ) indique une contribution additionnelle de fonte de glace de mer ou/et de précipitations locales. Il n'est pas incohérent que la fonte de glace de mer influence l'intérieur du gyre puisque la majorité de l'eau douce alimentant le système provient de régions où la formation de glace de mer est importante. Sans information supplémentaire sur la valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux météoriques alimentant le système, il est impossible de conclure sur ce point.

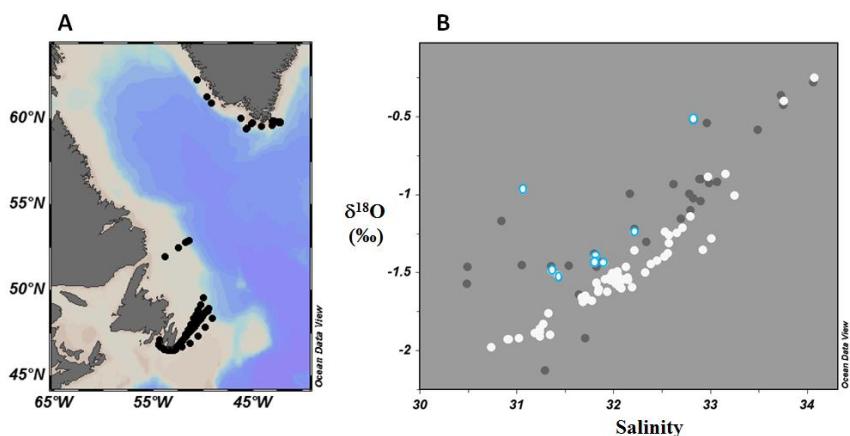
3) Ces précédentes observations concernent la relation  $\delta$ -S moyennée pour la période 2012-2014. Par ailleurs les missions SURATLANT ayant lieu tous les 3 mois permettent d'étudier la variabilité saisonnière de la relation  $\delta$ -S à l'intérieur du gyre. Dans la figure 5.8, les prélèvements estivaux (et au début de l'Automne) sont indiqués en orange, et les prélèvements hivernaux (et au début du printemps) sont indiqués en violet. Les plus basses salinités sont atteintes au début de l'automne (2012 et 2013) dans la partie Sud du GSP dues à la forte contribution des eaux dessalées transportées par le LC. Pour une représentation comparable aux différentes saisons, la régression linéaire a été faite pour les salinités comprises entre 34,5 et 35,2 sur les échantillons d'hiver et d'été. La relation est :  $\delta^{18}\text{O} = 0,55 \times S - 19,21$  en hiver et  $\delta^{18}\text{O} = 0,49 \times S - 17,15$  en été. Bien que ces relations soient assez proches, il semble que les points d'hiver soient légèrement plus hauts que les points d'été, ceci est particulièrement marqué pour les salinités supérieures à 34,7. L'existence d'un cycle saisonnier suggère que le temps de résidence de l'eau douce en surface dans la partie Ouest du gyre est inférieur à l'année.



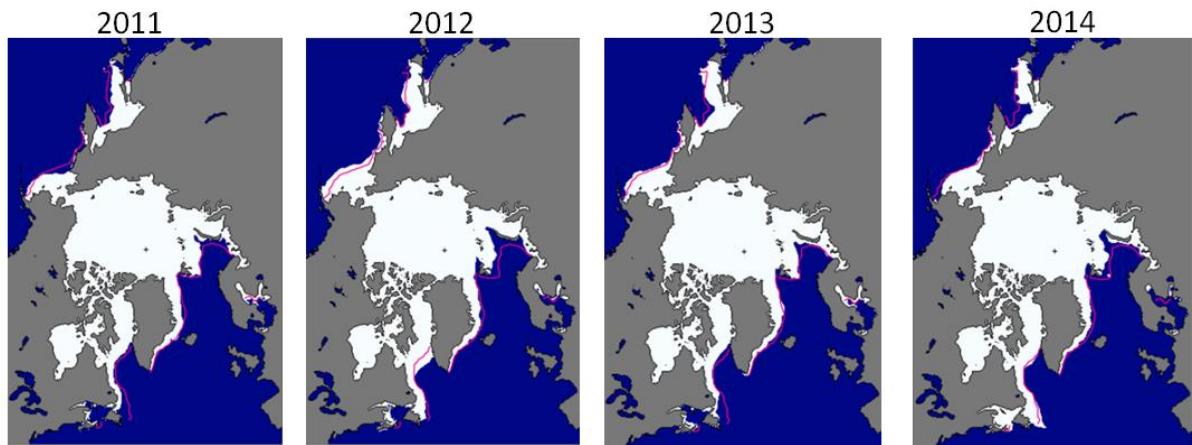
**Figure 5.8 : Variabilité saisonnière de la relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S dans la partie Ouest du gyre subpolaire pendant la période 2010-2014. Les prélèvements estivaux (et début d'Automne) sont indiqués en orange, et les prélèvements hivernaux (et début de printemps) sont indiqués en violet. La courbe rouge correspond à la régression moyenne du GSP. Les missions disponibles sont 03, 06, 09, 12 en 2012 ; 03, 07, 09, 12 en 2013 ; 01, 04, 07 en 2014.**

**Les courants côtiers.** Contrairement à l'archipel canadien, les courants côtiers formant la partie ouest du GSP (EGC, WGC et LC) ont bénéficié d'un échantillonnage à plus haute résolution (récolte à différentes profondeurs et sur plusieurs années à différentes saisons). Dans une première approche, afin d'étudier l'influence variable du cycle saisonnier de la glace de mer sur ces différents courants, les données d'été et d'hiver sont étudiées séparément.

**L'été.** La figure 5.9.B montre la relation  $\delta$ -S entre fin Juin et début Octobre à la surface (0-50 m) des courants côtiers WGC et EGC (en noir) et du LC (en blanc). La majorité des échantillons prélevés le long du plateau groenlandais vers la région de Cape Farewell sont décalés vers les plus hautes valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$ . Cette dispersion témoigne de la forte influence de la fonte de glace de mer affectant les eaux de surface du plateau dans la région de Cap Farewell au début de l'été. Au contraire, au Sud du plateau du Labrador et de Terre Neuve, seuls les échantillons collectés entre Juin et Juillet 2014 (cerclés en bleu sur la figure 5.6B), montrent l'influence de la fonte de glace de mer. Les autres échantillons du plateau sont peu affectés par la fonte de glace de mer. Ces observations de surface suggèrent que l'influence de la fonte de glace de mer est plus forte vers la région de Cap Farewell qu'au Sud du LC. Cette observation s'accorde bien avec le fait que l'export majoritaire de glace de mer se fait à travers le détroit de Fram, à la différence du détroit de Davis où l'export est beaucoup plus faible. On note que les échantillons situés à la surface du LC et qui sont fortement influencés par la fonte de glace de mer (points cerclés de bleu) sont tous issus des campagnes ayant lieu entre fin juin et fin juillet 2014. Cette plus forte contribution de fonte de glace de mer par rapport aux autres données estivales pourrait s'expliquer par l'extension de la banquise particulièrement importante en mars 2014 dans la région du Labrador, en comparaison des années précédentes (figure 5.10). L'année 2012 était aussi une année où l'extension de glace de mer était importante, mais surtout au Nord et non au Sud du plateau du Labrador.

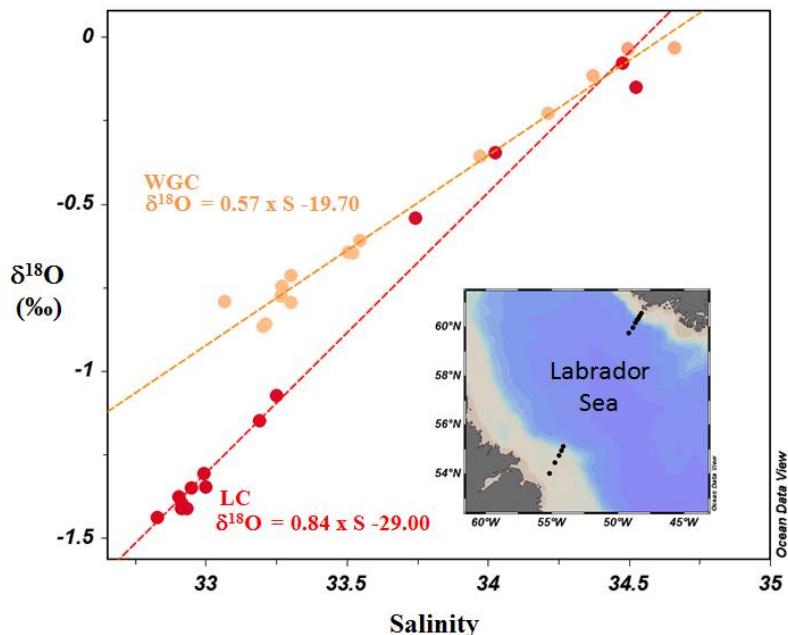


**Figure 5.9 : A. Carte des prélevements de surface (0-50 m) entre fin Juin et début Octobre. B. Relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S correspondant aux prélevements. Les points noirs correspondent aux échantillons prélevés le long de la côte groenlandaise. Les points blancs correspondent aux échantillons prélevés le long de la côte du Labrador et de Terre Neuve. Les points blancs cerclés de bleu correspondent aux échantillons du plateau de Terre Neuve affectés par la fonte de glace de mer (mission SURATLANT 07/14).**



**Figure 5.10 : Carte d'extension de la banquise en Mars, de 2011 à 2014, issues de la base de données du centre NSCIS (« National Snow Center and Sea Ice »). La ligne rose indique l'extension de la couverture de glace moyennée entre 1981 et 2010.**

**L'hiver.** Les données estivales (0-50 m) suggèrent une influence différente des apports de fonte de glace de mer entre le LC et le EGC/WGC, mais qu'en est-il pour la période précédant la saison de fonte? Aucune donnée d'hiver n'est disponible le long de la côte est du Groenland à cause de la présence de glace de mer. Cependant, la mission AR7W réalisée en Mai 2014 a permis la traversée de la mer du Labrador et l'échantillonnage des courants WGC et LC (la banquise étant inexistante sur la côte Ouest du Groenland avec l'influence plus forte du courant chaud d'Irminger). Cette mission a permis d'avoir des sections en profondeur des deux courants sur leur quasi-intégralité. Les relations  $\delta^{18}\text{O}$ -S des deux sections (0-300 m) sont représentées sur la figure 5.8.



**Figure 5.11: Relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S entre 0-300 m au sein du WGC et du LC en Mai 2014.**

La figure 5.11 montre deux relations  $\delta^{18}\text{O-S}$  significativement différentes au sein des deux courants. Elles sont toutefois similaires pour les salinités supérieures à 33,5, signalant une continuité entre les deux courants en subsurface ou au niveau de la pente continentale. Ces relations linéaires dont la dispersion est faible suggèrent un mélange relativement efficace au sein des deux courants à cette saison. Au sein du WGC, l'ordonnée à l'origine ( $Y = -19,70\text{‰}$ ) est assez proche de la valeur communément estimée des eaux météoriques des hautes latitudes nord ce qui suggère que les processus de fonte et de formation de glace de mer se compensent approximativement. Comme il est impossible de connaître la valeur exacte des eaux météoriques affectant le système, il est difficile d'estimer plus précisément le bilan net de fonte et de formation de glace de mer au sein du WGC. La relation au sein du LC montre une ordonnée à l'origine plus basse que la valeur des eaux météoriques des hautes latitudes ce qui indique une forte influence des saumures sur le plateau du Labrador. Puisque les saumures ne sont pas présentes dans le WGC, une question est de savoir d'où viennent les saumures transportées à travers le LC.

En hiver comme en été, ces observations mettent en évidence que les sources d'eau douce alimentant les deux courants sont différentes. Le LC n'est pas une simple extension du WGC mais il est affecté par d'autres sources. Par sa position plus au Sud, le LC est le courant le plus dessalé qui reçoit toutes les sources d'eau douce des hautes latitudes, telles les baies de Baffin et d'Hudson. Une étude détaillée de ce courant est proposée dans la section suivante.

### 3. Le courant du Labrador

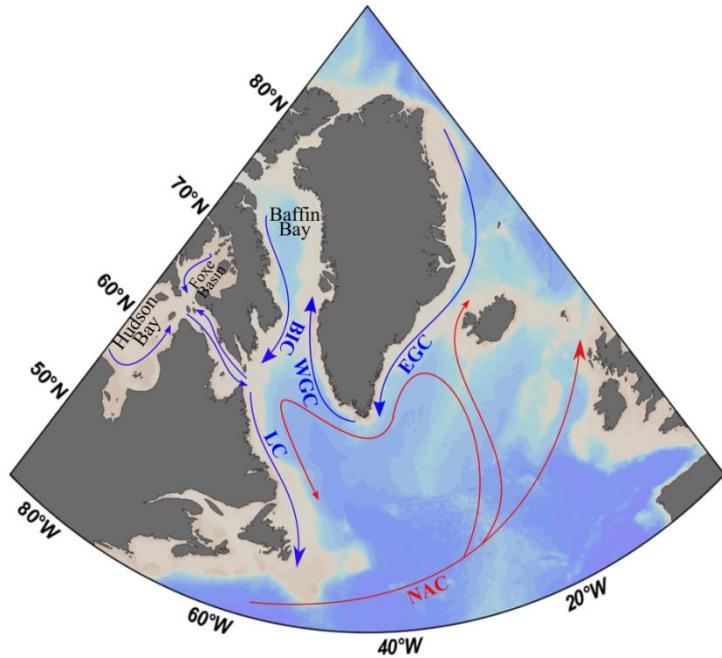
A travers l'échantillonnage à haute résolution du LC, cette section propose une étude quantitative des différents flux d'eau douce en établissant des bilans de masse. Le LC qui enregistre l'accumulation de toutes les sources d'eau douce est extrêmement intéressant pour étudier les flux d'eau douce de l'Arctique vers le GSP. Cette partie est présentée en Anglais et fait l'objet d'un article en préparation « Variability of freshwater sources in the Labrador Current derived from  $\delta^{18}\text{O}$  measurements ».

## 1. Introduction

The northern North Atlantic (NNA) is a place of deep convection where the warm and salty water mass transported by the North Atlantic current (NAC) can sink to 2000 m depth (Rhein et al., 2000, Yashaiae et Loder, 2008, Lazier, 1972). This deep convection is a key step of the thermohaline circulation and is largely controlled by the salinity and temperature at the surface NNA. Several studies have shown that the surface salinity of the GSP evolves at the seasonal or interannual time-scale (Belkin, 2004, Reverdin et al., 2002, Reverdin, 2010) and can alter the convection. This variability can be due to variable influence of the input of salty and warm water from the subtropical gyre (Desbruyères et al., 2014) or of fresh and cold water from the arctic region (Dickson et al., 1988). The first process is not considered in this study in which we investigate input of freshwater from higher latitudes. The main sources of the fresher water into the NNA come from the Arctic Ocean, which represents the largest oceanic reservoir of freshwater. Based on a reference salinity of 34.8, the freshwater storage is estimated around 80 000 km<sup>3</sup> (Aagaard and Camarck, 1989, Serreze et al., 2006). Dickson et al. (1988) showed that only an additional 2000 km<sup>3</sup> of the arctic freshwater released to the NNA is necessary to reproduce the Great Salinity Anomaly observed in the 1960s. This salinity anomaly of 0.2 has initially limited the deep convection to 200 m depth. In the last several decades, important changes in the hydrological cycle have taken place in the Arctic region. Peterson et al. (2002) showed that Eurasian runoff to the Arctic Ocean increased by 7 % over the 60 last years. Sea ice represents a storage of 10 000 km<sup>3</sup> (Serreze et al., 2006) and suffers from an important decrease of its extent and thickness (Comiso et al., 2008, Kwok and Rothrock, 2009). Moreover, since 2000s, the Greenland and Canadian ice-sheet melting sped up releasing a considerable amount of freshwater to the NNA (Velicogna, 2009, Lanaerts et al., 2013, Shepherd et al., 2012, Shfaqat et al., 2014). These modifications can impact the freshwater budget in the Arctic region and its freshwater exchanges with the NNA. For all these raisons, the freshwater export from the arctic into the NNA requires further attention.

The surface NNA is characterized by a cyclonic circulation forming the SPG (see figure 1). The fresher and colder water from the Arctic is carried into the SPG by three main currents: the East Greenland Current (EGC), the West Greenland Current (WGC) and the Labrador Current (LC). The EGC carries fresh and cold water across Fram Strait along the east Greenland coast. The WGC is an extension of the EGC and flows north along the Greenland West coast. Around 63°N, the WGC bifurcates in two branches. One branch continues northern to go to Baffin Bay. The other one cross the Labrador Sea and goes southern to feed the LC. The LC is an extension of the WGC and the Baffin Island Current (BIC) but contains also the outflow from Hudson Strait. The LC flows southeastwards over the Labrador shelf and upper slope to meet further south warm waters from the North Atlantic Current (Lazier and Wright, 1993, Loder et al., 1998). At Hamilton Bank on the southern Labrador shelf, it is composed of a minor inshore branch (15 % of the transport) and a major branch over the upper continental slope (85 %) (Lazier and Wright, 1993). The LC is the freshest current of the SPG and carries important amount of Arctic -origin freshwater to lower latitudes (Mertz et al., 1993), which could exchange with the interior GSP and influence deep

convection. For example, Fratantoni and McCartney (2009) show that at Flemish Cap, a large amount of freshwater from the LC can be advected offshore.



**Figure 1: Schematic surface circulation in the Northern North Atlantic. Blue arrows are for cold and fresh currents; red arrow for warm and saline currents. NAC: North Atlantic Current. EGC: East Greenland Current. WGC : West Greenland Current. BIC: Baffin Island Current. LC: Labrador Current. NF: Newfoundland. FC: Flemish Cape.**

The LC freshwater budget is in part controlled by (1) the outflow from Hudson Strait and Davis Strait (it contains the arctic freshwater crossing the Canadian Arctic Archipelago and local freshwater input within Baffin Bay and Hudson Bay) (2) the freshwater components of the EGC/WGC (contains the arctic freshwater crossing Fram Strait and additional freshwater input along the Greenland coast) and (3) local inputs along the Labrador coast as excess precipitation over evaporation (P-E), river runoff and sea-ice processes. Thus, the LC is an interesting gateway to observe exchanges between the Arctic Ocean and the GSP because it contains the signal of freshwater exported across Fram Strait and the Canadian Arctic Archipelago together. On the other hand, in this region, sources and sinks of freshwater are numerous such as sea ice melt, brines associated with ice formation, runoff, precipitation or continental glacial melt and make their study delicate. How these freshwater sources are redistributed from the Arctic to the GSP through the LC and which is their variability are fundamental questions and to date responses are still uncertain. For example, Mertz et al. (1993) have estimated from a salinity budget the contribution of each freshwater component of the LC. EGC brings significant freshwater to the LC ( $2.1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$ ). The net flux from the atmosphere P-E and the runoff along the Labrador coast are minor contributions ( $0.13$  and  $0.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$ , respectively). Finally, they suggest than Baffin and Hudson bays are the largest contributors of freshwater to the LC (respectively  $3$  to  $6$  and  $3$  to  $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$ ). This result is supported by isotopic measurements from Khatiwala et al. (1999) which show the presence of

brines in the LC. On the other hand, Lazier and Wright (1993) suggest that Baffin Bay is a strong contributor of freshwater to the LC, while Hudson Bay would be a minor contributor, whereas the study of Straneo and Saucier (2008) indicated that 50 % of the freshwater carried by the LC provides from the Hudson Strait outflow. However, they also underline that part of the waters in Baffin Bay also originate from Baffin Bay. This contrasts with Chapman and Beardsley (1989) isotopic measurements concluding that Baffin Bay has little impact on the LC freshwater budget which is more influenced by the EGC/WGC. Sea ice processes over the northern Newfoundland shelf can also largely affect the salinity variability in the inner part of the LC (Myers et al., 1990).

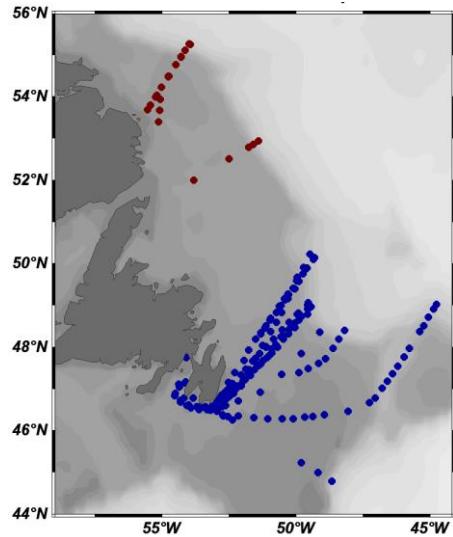
In short, the freshwater budget into the Labrador Current comes from sea ice melt (SIM), meteoric water (MW) and the contribution of the saline sea water inputs. The term MW contains precipitation and snow over the ocean, river runoff and continental glacial melt. Because isotopic compositions of SIM and MW are very different, this study presents a new isotopic dataset in order to investigate the freshwater sources relative contribution of the LC and their seasonal and interannual variability. The ultimate goal is to describe the changes in the LC freshwater content (at the seasonal and interannual scale) and how the potential salinity anomalies export from the arctic region enter to the interior GSP.

This present study focuses on the southern part of the Labrador Current around the southern Labrador and Newfoundland (NF) coast. Firstly, nitrate and phosphate are used to distinguish the Atlantic water (AW) from the Pacific water (PW) and define the characteristics of saline waters. Then, oxygen stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ) are used to distinguish the meteoric water (MW) from the sea ice melt (SIM).

## 1. Data

### 1.1 Data collection

Through the SURATLANT project initiated in 1993, surface sampling near the NF coast was collected from merchant vessels (Figure 2). Isotopic surface samples were collected every 3 months during two periods: from June 1994 to June 1995 and from March 2012 to July 2014. This dataset allows to investigate the seasonal cycle in the surface LC but also potential decadal change in the LC in a context of intensified arctic hydrological cycle. Moreover, we also use samples from four northern hydrological sections from 1995 to 2014 on the Labrador shelf to investigate the full LC and not only the surface. Characteristics of each cruise are presented in table 1 and the sampling map is shown in figure 2.



**Figure 2:** Sampling map of the LC during the 1994-2014 period. The red points correspond to hydrological section measurements. The most southern section corresponds to the GEOVIDE 2014 cruise. The 3 others sections sampled the same region. The blue points correspond to surface measurements (SURATLANT cruises). The most southern surface transect corresponds to the April 2014 SURATLANT cruise. All SURATLANT transect pass by Bonavista bay.

Cruise	Period	Depth (m)	Spectrometry
SURATLANT	June 1994	0	Mass (LDEO)
SURATLANT	March 1995	0	Mass (LDEO)
SURATLANT	May 1995	0	Mass (LDEO)
SURATLANT	July 1995	0	Mass (LDEO)
SURATLANT	October 1995	0	Mass (LDEO)
SURATLANT	Mid-March 2012	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	Beginning of June 2012	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End of September 2012	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End of December 2012	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End of March 2013	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	Beginning of July 2013	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End September 2013	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	Mid-January 2014	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	Beginning of April 2014	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End of June 2014	0	Laser (LOCEAN)
SURATLANT	End of July 2014	0	Laser (LOCEAN)
18HU95011_1	Mid-June 1995	0-300	Mass (LDEO)
D332	End August 2008	0-300	Mass (NOCS)
AR7W 2014	Mid-May 2014	0-300	Laser (LOCEAN)
GEOVIDE	End June 2014	0-300	Laser (LOCEAN)

**Table 2:** Main characteristics of the different cruises. Spectrometry indicates the kind of spectrometer. All data measured by mass spectrometry are shifted by -0.15 ‰ to be comparable with the PICARRO measurement.

## 2.2 Measurements

Sea surface salinity (SSS) was continuously measured at ~3-5 m depth (depending on the vessel) by a Thermo-salinograph (TSG seabird Electronics, Inc. USA, model 21). The SSS has been calibrated by conductivity measurement of discrete samples. SSS accuracies were estimated at 0.01 psu. Isotopic composition of sea water samples has been analyzed since 2012 with a PICARRO CRDS (cavity ring-down spectrometer; model L2130-I Isotopic H<sub>2</sub>O) at the LOCEAN-IPSL Laboratory (Paris, France) with an accuracy of 0.05 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ . The analyses were performed by running 6 injections per sample. The first 3 injections are ignored to eliminate potential memory effects between samples. The remaining 3 injections are averaged and calibrated against the internal water references. The order in which the samples are run with respect to the reference water is changed from series to series as recommended by Wassenaar et al. (2014) to eliminate a potential systematic bias due to the memory effect. The 3 internal references which have been used to calibrate the data in the V-SMOW scale are:  $\delta^{18}\text{O}$ : -0.05 ‰, -3.26 ‰, -6.61 ‰. All reference waters are stored in steel bottles with a slight overpressure of dry nitrogen to avoid evaporation processes and exchanges with ambient air humidity. These references have been calibrated using IAEA references (GISP and SMOW). All sea water samples have been distilled to avoid salt accumulation in the vaporizer and its potential effect on the measurements (Skrzypek and Ford, 2014). Based on several laboratory tests, the uncertainty due to the distillation is inferior to the accuracy of the Picarro L2130-i measurement.

The  $\delta^{18}\text{O}$  values of samples of the mid-90s cruises have been analyzed at the LDEO on a VG PRISM II isotopic ratio mass spectrometer (IRMS) with a precision ( $1\sigma$ ) of about 0.03 ‰.  $\delta^{18}\text{O}$  measurements from the August 2008 section have been analyzed at the National Oceanographic Center of Southampton (NOCS) with a GV Instruments Isoprime dual inlet IRMS coupled with Aquaprep sample preparation system. Contrary to cavity ring down spectrometer, these analyses are performed by equilibrating the sea water sample with a reference CO<sub>2</sub> gas of known  $\delta^{18}\text{O}$  value. Lecuyer et al. (2009) show an offset of +0.15 ‰ for sea-water measurements done with a IRMS coupled with Aquaprep sample preparation system. Moreover, duplication and comparison of freshwater and sea water measurements done on the PICARRO L2130i with three laboratories using mass spectrometers coupled with Aquaprep sample preparation system confirm this offset of +0.15 ‰ for sea-water measurements compared to PICARRO measurement. Moreover the good comparison found for freshwater measurements indicates that this offset of 0.15 ‰ affects specifically the sea water and is not due to the different experimental protocol of calibration in the V-SMOW scale (eg. value of the lab standards, standard conservation). While, there is not yet a clear explanation to the effect of salt on these measurements, we chose to correct the IRMS data used here by +0.15‰, to adjust and compare all measurements together. Because the origin of this experimental correction is not understood, we cannot be certain of the correction to apply and we investigate this uncertainty when we discuss the results.

Nutrient data have been collected during all cruises and measured with standard colorimetric methods at the Marine Research Institute (Reykjavik, Iceland). The analytical procedure and the quality control for the nutrient analyses have been described in detail in Olafsson et al. (2010), where the long-term accuracy has been estimated as  $\pm 0.2 \mu\text{mol.L}^{-1}$  for nitrate and  $\pm 0.03 \mu\text{mol.L}^{-1}$  for phosphate.

### 3. Calculations and uncertainties

In the following, we present the relations that we use to estimate the contributions of each water sources into the Labrador Current. Then, we define the characteristics (nutrients,  $\delta^{18}\text{O}$ , salinity) of each end member affecting the system. At the end, we discuss the uncertainties of the method.

#### 1.1 Estimation of Pacific and Atlantic water fractions

AW and PW are transported into the LC, that receives Arctic waters which crossed Fram and Davis Straits. In this study, we estimate the proportion of each saline sources to better define the characteristics of the saline sea waters affecting the LC. Using the approach of Jones et al. (1998, 2008), we used dissolved nitrate and phosphate concentrations to estimate the contribution of PW and AW (eg. Yamamoto-Kawai et al., 2008, Sutherland et al., 2009, Bauch et al., 2011, Dodd et al., 2012). In the global ocean, the N:P ratio is usually around 16 and can be considered as constant during biological production and regeneration of organic matter (Redfield, 1958, 1963, Falkowski and Davis, 2004, Arrigo, 2005). However, the PW entering to the Arctic Ocean across the Bering Strait is depleted in nitrate relative to phosphate compared to the AW (Jones et al., 2008a, Yamamoto-Kawai et al., 2008). This depletion is due to the denitrification processes that occur when shallow waters flow over the sediments on the Bering and Chuckchi shelves (Cooper et al., 1997, Jones et al., 1998). Thus, Jones et al. (1998) propose different nitrate-phosphate relationships to characterize PW and AW (see table 1). Nevertheless, two studies (Bauch et al., 2011, Yamamoto-Kawai et al., 2008) show that the PW line estimated by Jones et al (1998) tends to overestimate the PW fraction because further denitrification occurs within the bottom sediment on the Laptev and Barents sea shelves. Numerous authors (Jones et al., 1998, Sutherland et al., 2009, Dodd et al., 2012 and Bauch et al., 2011) consider uncertainties of 10 % on the estimation of the AW and PW fraction. The fraction of PW is calculated as follows (eg. Sutherland et al., 2009)

$$f_{\text{pw}} = \frac{\text{NO}_3^{\text{m}} - \text{NO}_3^{\text{aw}}}{\text{NO}_3^{\text{pw}} - \text{NO}_3^{\text{aw}}} \quad (1)$$

Note that the AW includes also SIM and MW contributions because SIM and MW have N-P relationship very close to AW (Jones et al., 1998).  $\text{NO}_3^{\text{aw}}$  and  $\text{NO}_3^{\text{pw}}$  values are calculated by injecting the  $\text{PO}_4^{\text{m}}$  value in the equation of the pure AW and PW line.

Study		Atlantic water	Pacific water
Jones et al., 1998	NO <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> slope	17.50	12.37
	NO <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> intercept	-3.07	-10.55
This study	NO <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> slope	19.54	-
	NO <sub>3</sub> /PO <sub>4</sub> intercept	-3.21	-

**Table 1: End-member values used in the calculation of the PW and AW fraction. No pure PW is available from our study.**

### 3.2 Estimation of SIM and MW fraction

We use the  $\delta^{18}\text{O}$ -Salinity relationship to discriminate the SIM from the MW contribution (eg. Craig and Gordon 1965, Östlund and Hut, 1984, Schlosser et al., 1994, Melling and Moore, 1995). The cornerstone of this method is that the  $\delta^{18}\text{O}$  of sea-ice melt is high compared to the  $\delta^{18}\text{O}$  of MW, while both sources have salinity generally between 0 and 6. Thus, the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram is particularly effective to investigate the influence of sea ice melt of meteoric water on the surface LC salinity. Water resulting from a dilution of sea water with SIM (MW) lies on a line with a low (high) slope. An intermediate slope is found if both processes are present and all the sources are well mixed. Fractions of the freshwater sources can be also determined following the method of Östlund and Hut (1984). The mass balance calculations are presented below:

$$f_{\text{AW}} + f_{\text{PW}} + f_{\text{MW}} + f_{\text{SIM}} = 1 \quad (2)$$

$$f_{\text{AW}} \cdot S_{\text{AW}} + f_{\text{PW}} \cdot S_{\text{PW}} + f_{\text{MW}} \cdot S_{\text{MW}} + f_{\text{SIM}} \cdot S_{\text{SIM}} = S_m \quad (3)$$

$$f_{\text{AW}} \cdot \delta O_{\text{AW}}^{18} + f_{\text{PW}} \cdot \delta O_{\text{PW}}^{18} + f_{\text{MW}} \cdot \delta O_{\text{MW}}^{18} + f_{\text{SIM}} \cdot \delta O_{\text{SIM}}^{18} = \delta O_m^{18} \quad (4)$$

Where  $S_m$  and  $\delta O_m^{18}$  are the measured values.  $f_{\text{AW}}$ ,  $f_{\text{PW}}$ ,  $f_{\text{MW}}$ ,  $f_{\text{SIM}}$  are the relative fraction of AW, PW, MW and SIM. Equation (3) is for the mass conservation of the salinity and equation (4) is for the conservation of the  $\delta^{18}\text{O}$ . A negative  $f_{\text{SIM}}$  indicates net formation of sea ice, while a positive fraction indicates net melting of sea ice. The values of the end-members are presented in table 2 and are discussed in section 3.3.

Water mass	S	$\delta^{18}\text{O}$
Atlantic Water	35	0.18
Pacific Water	32	-1.3
Meteoric Water	0	-18.4
Sea Ice Melt	4	0.5

**Table 2: Salinity,  $\delta$  characteristics of the end-members.**

### 3.3 Characterization of end-members and uncertainties

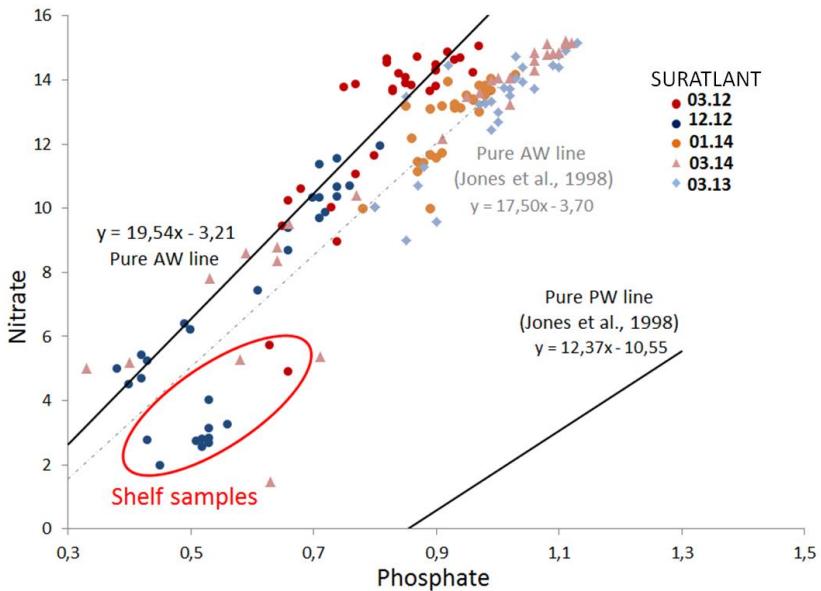
The calculations presented previously need the knowledge of the characteristics of the water masses sources. The sensitivity to the uncertainties of the end-members values for estimating the different fractions is investigated in this section. Firstly, we present the characteristics of each end-member and their potential range of variability. Then, we test the sensitivity to infer the limitation of the method.

#### 3.3.1 Atlantic and Pacific water

With respect the  $f_{AW}$  et  $f_{PW}$  estimations, the error is mostly related to the definition of the AW and PW nutrient properties, and of neglecting biogeochemical processes that would deviate in dissolves inorganic N/P diagram of standard stoichiometry. In our dataset, we have no pure PW samples so we cannot check the PW relationship estimated from Jones et al. (1998) with our measurements. Nevertheless, surface samples with salinity from 34.5 to 35 from the SURATLANT cruises in the interior gyre are used to define our own pure AW line (transect between Iceland and Newfoundland) (figure 3). These data seem to indicate an interannual variability. We do not provide an interpretation here, but consider a noise in the N:P relationship of the North Atlantic of these data. A linear regression is done with measurement from March and December 2012 ( $N=19.54 \times P - 3.21$ ) and is shown with the one from Jones et al. (1998) in figure 3. The difference between the two lines changes the calculation of PW and AW fractions by roughly 10 %, which is the uncertainties we retain on the estimated AW and PW fractions.

The salinity and  $\delta^{18}\text{O}$  of the PW have been determined following the approach of Dodd et al. (2012). We used a salinity of  $32.5 \pm 0.3$  (flow weighted mean salinity calculated by Woodgate and Aagard, 2005) and a  $\delta^{18}\text{O} = -1 \pm 0.2 \text{ ‰}$ . This value is determined from the relationship between S and  $\delta^{18}\text{O}$  measured by Cooper et al. (1997) on the Bering Sea shelf. We test the sensitivity with a range from 31.5 to 32.5 for salinity with the corresponding value of  $\delta^{18}\text{O}$ . Salinity and  $\delta^{18}\text{O}$  covary together by the relationship from Cooper et al. (1997).

The salinity and  $\delta^{18}\text{O}$  of the AW have been determined based on our dataset. We found consistent values of  $S=35$  and  $\delta^{18}\text{O}=0.18 \pm 0.05 \text{ ‰}$  during all the cruises.



**Figure 3: Nitrate and Phosphate concentrations relationships.** The Pure AW line estimated by surface North Atlantic samples from several SURATLANT cruises is different from the pure AW line estimated by Jones et al. (1998). This difference leads to variations of 10 % on the  $f_{PW}$ . The Newfoundland shelf samples are surrounded in red.

### 3.3.2 Sea ice

Sea ice salinity can vary considerably (from 2 to 14) depending on its age of formation. Melling and Moore (1995) measured salinity of growing first-year sea ice in the Beaufort Sea in March 1987 varying from 4.44 to 7.73. They use a mean salinity of 5 for their mass balance calculation but measurements of sea-ice salinity are too rare to use an averaged salinity from sampling. As a result, we use a mean salinity of ice equal to 4 as done in the study of Östlund and Hut (1984). This value is common to others studies using a mean salinity of the Arctic sea-ice (eg. Aagaard and Carmarck, 1989, Sutherland et al., 2009, Bauch et al., 2011, Dodd et al., 2012, Serreze et al., 2006). For the sensitivity tests, we consider a range of variations from 2 to 8.

To estimate the  $\delta^{18}\text{O}$  of the sea ice, we use the coefficient fractionation established from several observations in the Beaufort Sea by Melling and Moore (1995). They found that sea ice is enriched by 2.1 ‰ compared to the source sea water. The main difficulty is to know where the sea ice has been formed. Some studies use directly the measured  $\delta^{18}\text{O}$  at the surface and apply a constant offset of 2.1 ‰. But this assumes that the sea ice is formed locally or that both surface waters and brines are advected together without mixing with other waters. On the southern Labrador and Newfoundland shelf, most of the sea ice is not formed locally and comes from higher latitudes. Thus, we prefer to apply the fractionation offset between liquid and solid (+2.1 ‰) on the mean  $\delta^{18}\text{O}$  value of the Arctic Ocean estimated at -1.57 ‰ (Melling and Moore, 1995, Östlund et al., 1984). Thus we use a value of 0.5 ‰. We test the sensitivity to this parameter by using a range of  $\delta^{18}\text{O}$  from -0.5 to 1 ‰.

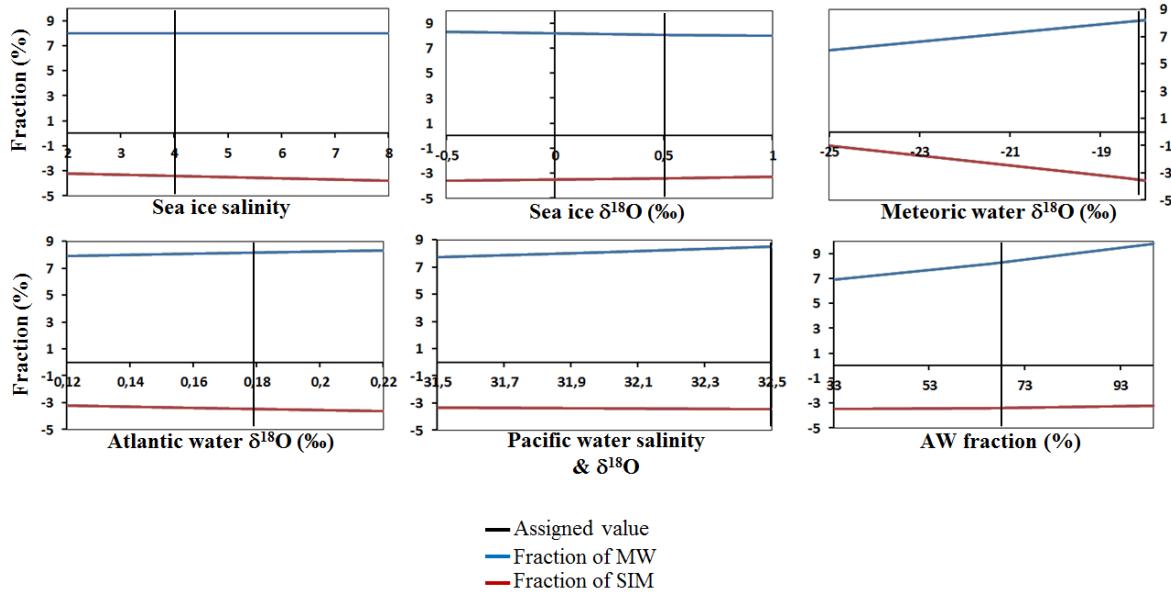
### 3.3.3 Meteoric water

Larger uncertainties exist in the  $\delta^{18}\text{O}$  value for the MW. Precipitation north of 60°N have values of  $-21 \pm 0.7 \text{ ‰}$ , (data from the report IAEA (1981) used by Östlund and Hut, 1984). However, measurement during the full year over the Arctic Ocean are rare due to the difficulties of sampling. A few samples of snow show large ranges from  $-29.9 \text{ ‰}$  (at Fram 3, ice camp in late winter) to  $-11 \text{ ‰}$  (over the Arctic Ocean in late summer) (Östlund and Hut, 1984). While the amount of precipitation over the Arctic Ocean cannot be precisely known, the area of the drainage basin of the major rivers flowing to the Arctic Ocean is four times larger than the Arctic Ocean area, indicating a stronger contribution of runoff to the ocean than precipitation.  $\delta^{18}\text{O}$  of the river discharge to the Arctic Ocean have been recently measured by Cooper et al. (2008). These measurements consider the seasonal cycle (flow rate and  $\delta^{18}\text{O}$ ). The authors found a weighed mean value of  $\delta^{18}\text{O} = -18.4 \text{ ‰}$ , in agreement with the study of Erkuzel et al. (2001) and Macdonald et al. (1995). In our region, MW contains also continental glacial melt and snow melt and to date no precise estimation of the  $\delta^{18}\text{O}$  value of its melting is available. This estimation is particularly delicate because of the strong vertical inhomogeneity of  $\delta^{18}\text{O}$  in the ice sheet (eg. Reeh et al., 2002). Azetsu-Scott and Tan (1997) measured from a ship snow and iceberg pieces varying from  $-20.2$  to  $-29.3 \text{ ‰}$  with a mean value of  $-26.5 \pm 2.8 \text{ ‰}$ . Considering all these information, we chose  $\delta^{18}\text{O} = -18.4 \text{ ‰}$ , but test the sensitivity of our results to a variation from  $-18$  to  $-25 \text{ ‰}$ .

### 3.4.3 Discussion of the sensitivity tests

The uncertainties of the end-member properties are the main limitations of these calculations and make sensitivity tests necessary. Figure 4 shows how the  $f_{\text{MW}}$  and  $f_{\text{SIM}}$  evolve when the end-member properties vary. These tests have been done using a Labrador shelf sample with  $S=32.5$  and  $\delta^{18}\text{O} = -1.75$ .  $f_{\text{PW}}$  and  $f_{\text{AW}}$  are not shown on the figure to have an appropriate axis scale for the evolution of  $f_{\text{MW}}$  and  $f_{\text{SIM}}$  but they are not significantly influenced by variations of salinity and  $\delta^{18}\text{O}$  of sea ice and PW or by variations of  $\delta^{18}\text{O}$  MW and AW. A variation from 2 to 8 of the sea ice salinity change the SIM fraction by less than 1 % (with no effect of MW fraction). Nevertheless a salinity of 2 occurs only in very old sea ice, very unlikely in our study area. A salinity of 8 seems also high for one year-old sea ice characteristics of the studied region. The calculations of  $f_{\text{MW}}$  and  $f_{\text{SIM}}$  seem also to be not very sensitive to the variation of the  $\delta^{18}\text{O}$  value of SIM and AW.  $f_{\text{SIM}}$  can change by about 0.5 % if salinity of PW evolves from 31.5 to 32.5 %. The largest uncertainties of this method reside in the choice of (1) MW  $\delta^{18}\text{O}$  and (2) fraction of AW/PW. (1) A choice of  $\delta^{18}\text{O} = -25 \text{ ‰}$  for MW is extreme because glacial melt input to the LC is probably less than precipitation and rivers input (higher  $\delta^{18}\text{O}$ ). Nevertheless, a variation from  $-18.4 \text{ ‰}$  to  $-21 \text{ ‰}$  is conceivable, leading to variations on the order of 1% in SIM and MW fractions. (2) The choice of the fraction of PW/AW also affects strongly the MW fraction (with no significant effect on the SIM fraction). An investigation of the variability of the fraction of PW/AW is presented in section 4 and shows that it is probable that the estimated fraction of PW in the LC can change from 1/3 to 1/2, having an effect of 1 % on the MW fraction. To resume, these tests suggest

uncertainties of around nearly 1% of  $f_{SIM}$  and 1-2%  $f_{MW}$ , in agreement with the literature. Furthermore, if the end-members do not evolve in time, relative variations of  $f_{SIM}$  and  $f_{MW}$  can be more precise.

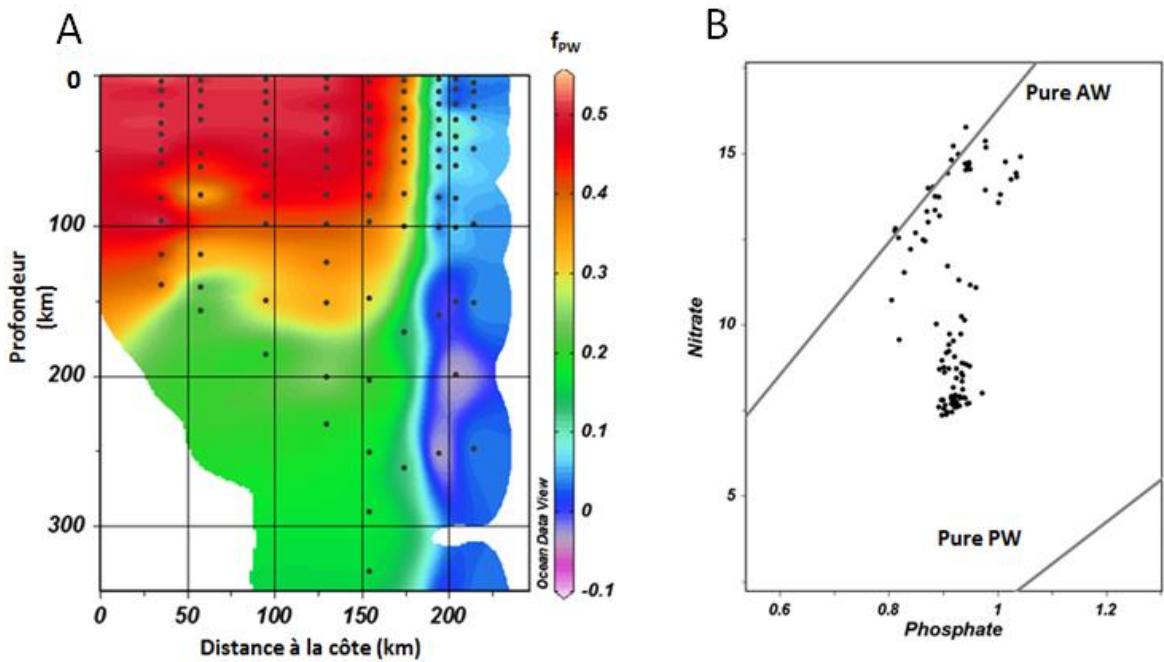


**Figure 4 : Sensitivity tests for a sea water sample with  $S=32.5$  and  $\delta^{18}\text{O}=-1.75\text{ ‰}$ .**

#### 4. Influence of Pacific water and Atlantic water in the Labrador Current.

We estimate fraction of PW and AW in the LC from the SURATLANT and AR7W 2014 Cruises. Only Newfoundland surface measurements are available from the SURATLANT cruises. We used only winter cruises because photosynthesis occurs on the shelf during the summer cruises (to the point where N is depleted). Assuming a weak seasonal variation, we extrapolate the proportions found in winter to the summer measurements. The shelf samples corresponding to the LC are shown in figure 3 and indicate a relatively constant proportion of 1/3 PW and 2/3 AW affecting the surface LC during 2011-2014. Moreover, nutrient winter data on the surface Newfoundland shelf from 2001 to 2010 reveal a similar proportion of 1/3 PW and 2/3 AW at the surface LC (not shown here).

Nutrient concentrations from the AR7W Cruise (May 2014) are also available and allow to estimate the AW and PW fractions in depth over the Labrador shelf. Using the AW and PW pure line estimated by Jones et al., (1998), we found an equal proportion of PW and AW in the LC until 150 m (figure 5). The fractions of PW estimated by the AR7W cruise are stronger than the ones estimated during the SURATLANT cruises. Because these measurements have been done in different laboratories, we cannot state that this difference is significant and is due to the spatial variability (the AR7W section is further north than the SURATLANT surface samples). Thus, we prefer to consider an uncertainty of 1 % on the MW fractions (with no effect on the SIM fractions), as indicated by the sensitivity tests.



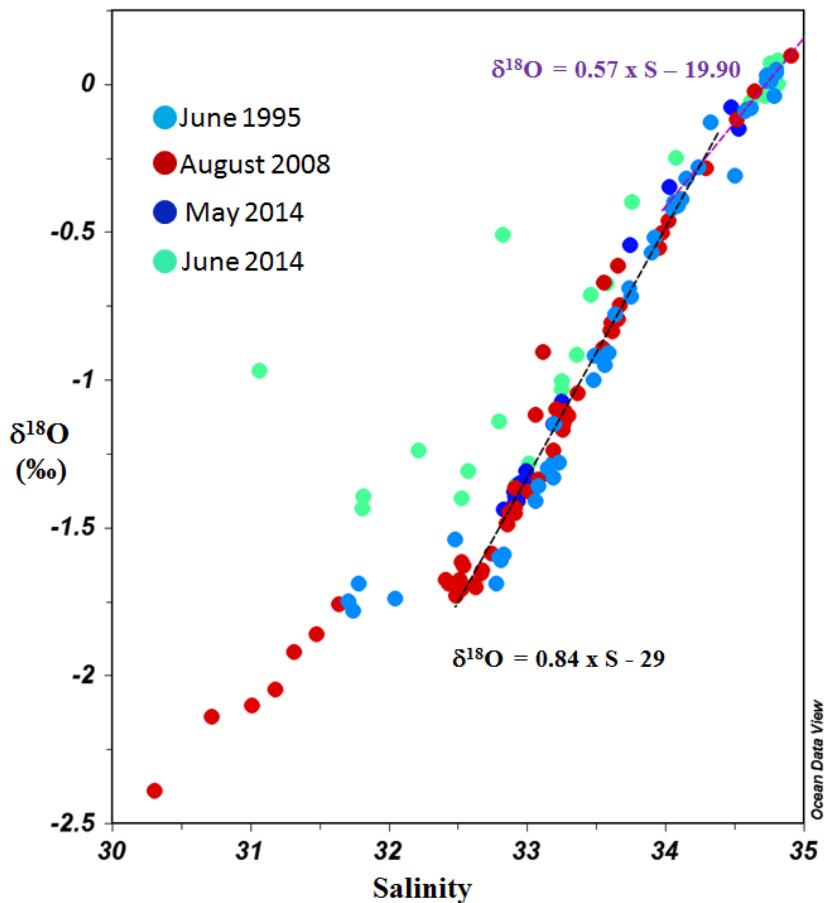
**Figure 5 :** (A) Net fraction of PW along the LC section (May 2014) (B) Nutrient relationships of these samples (0-300m). The two lines « pure AW » and « pure PW » are from Jones et al. (1998).

## 5. Distribution of SIM and MW during four LC sections from 1995 to 2014

We use 4 hydrological sections from June 1995, August 2008, May 2014 and June 2014 to calculate the fraction of SIM (or brines) and MW in the Labrador Current. The main objective is to investigate the influence of the freshwater sources in the LC, their spatial distribution and their variability. Firstly, we describe the data in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram. Then we study the spatial distribution of the SIM and MW input and their variability. Finally we propose a quantitative analysis of the sea ice formation in the LC.

### 5.1 The $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram

All samples are represented in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram (see figure 6), revealing specific relationships between salinity and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements. For salinity included between 34 and 35, no significant differences are observed between the four cruises and the data follow a linear relation of  $\delta^{18}\text{O}=0.57 \times S - 19.90$ . The samples concerned include a few influenced by the fresh components of the LC but are more representative of the interior gyre. These samples are situated mainly near the continental slope, some are on the shelf but these samples are then at depth.



**Figure 6: Relation  $\delta^{18}\text{O}$ -S in the water samples of the 4 LC hydrological sections (0-300 m).**

Along the cruise tracks, around the surface isohaline 34 psu, salinity decreases abruptly when relatively warm and salty waters of the interior gyre meet the cold and fresh waters of the Labrador Current. This surface salinity front is the strongest over the continental slope, above the core of the Labrador Current at 400 m depth. For samples with salinity less than 34, the relationship is not a mixing line between two end-members as observed for highest salinity. This large scatter shows the influence of several freshwater sources into the Labrador Current. One feature is common to all the cruises: samples over the continental shelf and mainly below 30 m (max 250 m) form a linear regression with low Y-intercept and high slope. When considering all cruises, except Geovide 2014 (further south), the linear regression is  $\delta^{18}\text{O} = 0.84 \times S - 29.0$  (dashed black line in figure 6). No meteoric waters have so low  $\delta^{18}\text{O}$  values which could explain the Y-intercept. This  $\delta^{18}\text{O}$ -S relationship is due to the release of brines during sea-ice formation (eg. Tan and Strain, 1993). In regions where several meters of sea ice are formed as the Arctic Ocean, brines in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S can have much lower Y-intercept (-45 ‰ at Fram Strait, (Dodd et al., 2012)). Thus, the intermediate value that we find here is indicative of a lesser influence of ice formation, as expected for the Labrador Sea south of 55°N. The brines influence variability of the water sampled during different cruises and their spatial distribution will be discussed later in more details when we compare the calculations of the fraction of sea ice melt.

Some samples are shifted to a low salinity with relatively high  $\delta^{18}\text{O}$  values (see figure 6). This shift results from the input of sea ice melt, which have  $\delta^{18}\text{O}$  values close to sea water and very low salinity (eg. Strain and Tan., 1993). Samples affected by SIM are mainly surface samples on the shelf and were present during all cruises, except during May 2014, which is only influenced by the release of brines and which was done during fairly cold weather. The highest scatter in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram occurs during June 2014 and indicates a variable sea ice melt influence in the surface Labrador Current.

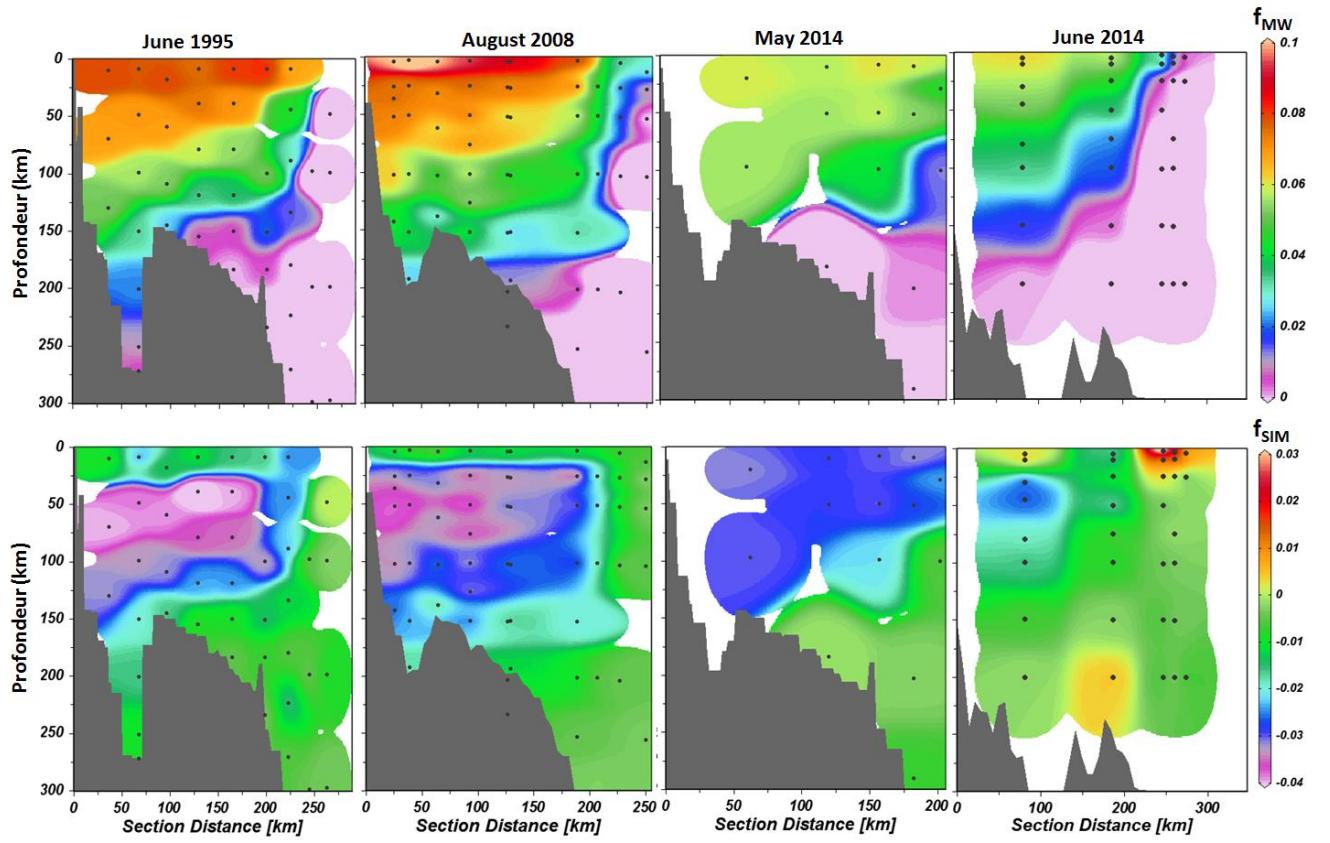
All these observations indicate that the Labrador Current is strongly influenced by the sea ice seasonal cycle with influence of brines still found from May to the end of August. Strain and Tan (1993) show that the Y-intercept can largely evolve during sea ice melt or formation. As a result, the  $\delta^{18}\text{O}$ -S relationship in the LC and its Y-intercept need to be carefully interpreted and do not directly correspond to the  $\delta^{18}\text{O}$  value of the freshwater sources. In the following, we use mass balance calculations to estimate SIM and MW fractions and investigate their influence on the LC freshwater content, their spatial distribution and their variability.

## 5.2 Influence of SIM and MW in the Labrador Current

### 5.2.1 Spatial distribution of MW and SIM in the LC.

Figure 7 shows net fraction of sea ice meltwater and meteoric water along each section. In this section, note that the correction of +0.15 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  applied to the June 1995 and August 2008 section does not change the calculation of the fraction of MW and SIM because the salty end-member is also shifted.

During all cruises, the spatial distribution of  $f_{\text{MW}}$  follows a similar trend with an increase shoreward and to the surface. Positive fractions of MW are generally only on the continental shelf and slope, except in August 2008 where they are found further offshore (3 % at the surface). Highest fractions are observed in the surface waters of the interior shelf during August 2008 with values of 10-11 %, which is twice the fractions observed in May and June 2014, also more than the ones of June 1995 (8 %). In August 2008 and June 1995, when MW fractions are strong, a deep influence of the MW is observed which can reach 200 m on the inner shelf ( $f_{\text{MW}} \approx 2\text{-}3\%$ ) (no influence of MW at this depth in June 2014). The sampling resolution does not allow to compare with May 2014. No significant differences are observed between May and June 2014 (only a slight increase in June in the most interior station around 100 m depth).

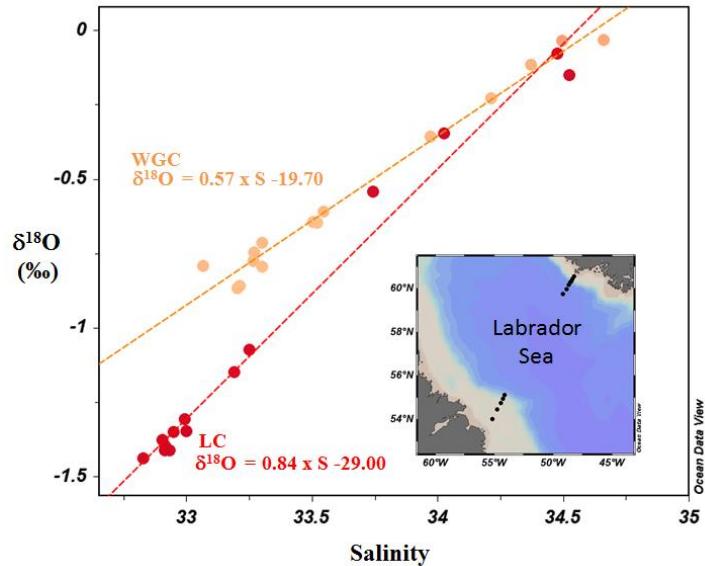


**Figure 7: Net fraction of meteoric water ( $F_{MW}$ ) and sea ice meltwater ( $F_{SIM}$ ) along the four sections.**

In the following, we describe the influence of SIM and brines ( $f_{SIM}$ ). June 1995 and August 2008 show that brine influenced water stayed on the shelf where it reached the deep layer (it can reach 250 m with fraction  $f_{SIM}=-1\%$ ). The subsurface presented the strongest brine signals around 50-100 m with  $f_{SIM}=-3$ ,  $-4\%$ . In both sections, the surface layer was affected by SIM across the shelf, with fractions comprised between  $-2$  and  $-1\%$ . In May 2014, no sea ice melt was observed in the LC and brines influenced also the surface shelf ( $-3\%$ ) and reached at least 100 m over the shelf and 30 m over the continental slope. It seems that there was less influence of brines in May 2014 than for both previous sections where smallest fractions of SIM were  $-4\%$ .

June 2014 section shows a different spatial distribution of  $f_{SIM}$ . We observe the strongest scatter with the strongest fractions of SIM. Interestingly, strongest  $f_{SIM}$  are not observed in the inner part of the shelf but at the end of the continental shelf and slope between 0-10 m (from 5 to 1 %). Surface  $f_{SIM}$  affects also the surface layer in the interior shelf with fractions around 0 %. A patch of high brines is found at 50 m in the interior shelf ( $-3\%$ ), but influence of brines is weaker compared to other cruises. Curiously, no strong fraction of brines is observed in the station sampling the end of the shelf, while fraction around  $-3\%$  was observed in May 2014, maybe because of the southern position of the June 2014 section.

Figure 8 compares the relationship  $\delta^{18}\text{O-S}$  between 0 and 300 m depth within the LC section from May 2014 and within the WGC in May 2014 (same CRUISE). Contrary to the LC, no brine signal is observed between 0 and 300 m within the WGC. The same relationship is mostly observed in the south part of the EGC (Cox et al., 2010). These relationships seem to indicate that sea ice melt and formation are approximatively balanced at Cape Farewell, having little effect on the  $\delta^{18}\text{O-S}$ .



**Figure 8: Relationship  $\delta^{18}\text{O-S}$  between 0-300 m within the WGC and the LC in May 2014.**

### 5.2.2 Discussion

In this section, we discuss the influence of sea ice melt and brines in the LC and its variability. For all cruises (in particular for June 1995, August 2008 and May 2014), the presence of brines on the shelf with maximal values near 50 m and with  $f_{\text{SIM}} = -3\text{-}4\%$ , suggests relatively low variability of the amount of brines carrying by the LC around 55 °N. Note that 1995, 2008 and 2014 were years with relatively strong or normal winters in the Eastern Canadian region. The brines signal stays on the shelf and decreases towards the continental slope. These  $f_{\text{SIM}}$  values indicate that in winter, considering a mixing layer of 80-100 m, around 3 m of sea water has been extracted to form sea ice. In the Labrador region and in Baffin and Hudson Bays, the majority of sea ice is one-year sea ice and its thickness at the end of winter is on the order of 0.7-1.3 m. It is impossible that 3m thick ice is formed without export in this region. How can we explain such important brine signals in the LC? Three processes are proposed below. (1) To explain 3 meters of sea ice formation, the sea ice drift off the LC to melt further offshore during the winter, allowing new formation of LC sea ice. (2) Brines without the subsequent sea ice can be exported from Baffin Bay or Hudson Bay to the Labrador Current. Indeed, it is likely that waters from Baffin Bay is dominated by the brine signal, because sea ice export from the Arctic Ocean to Baffin Bay or Hudson Bay is small, as both regions are mainly linked by narrow channels often blocked by the formation of fast sea ice, except for Nares strait where more sea ice can flow into Baffin Bay. Kwok (2005)

found that around  $130 \text{ km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$  of sea ice is exported across Nares Strait during 1996-2002, that is around 7 % of the sea ice export across Fram Strait. (3) A combination of both processes. Note that if we integrate the fraction of SIM over 100 m (roughly the thickness of the winter MLD), SIM fraction remains negative, even in August, and indicates that 3 m of sea ice has not melted in the LC.

Clearly, the presence of brines in the LC, even at the end of the summer indicates that the LC is not a simple extension of the WGC/EGC system where sea ice processes are approximatively balanced. These results suggest that Baffin Bay and Hudson Bay could be important contributors to the inshore LC.

We also noticed that the spatial distribution of brines were different in June 2014 than for others cruises. No strong input of brines were observed at 50 m over the continental shelf, while brines was present 1.5 month before ( $f_{\text{SIM}} = -3\%$ ). Where are the brines gone? This section is located further south than the 3 others cruises. One assumption is that part of the brines located over the middle/end of the continental shelf joined the inner part of the Labrador Current at the end of the Labrador coast, and maybe passed across the Belle-Isles Strait. Another assumption is that because there were sometimes southerly winds between May and June 2014, the brines could be exported to the continental slope and disappear from the continental shelf. Because only few stations over the continental shelf were available in May 2014, it is difficult to conclude on what has taken place

The spatial distribution of  $f_{\text{MW}}$  is relatively similar for the four sections with an increase shoreward and to the surface. However, the values of  $f_{\text{MW}}$  change considerably between sections. The strongest fractions observed in August suggest that input of meteoric water to the southern part of the LC is higher at the end of August compared to the end of June. To the contrary,  $f_{\text{MW}}$  in June 2014 is quite similar to the one found in May 2014, and indicates no stronger input of MW at the end of June compared to mid-May. This last observation suggests that MW in the LC is not a local input but comes from higher latitudes, because the discharge of local rivers would have increased from May to the End of June, whereas the input from higher latitudes would not have yet reached this latitude. Furthermore, surface salinity is quite lower in June 2014 than in May 2014. These calculations show that this salinity decrease is mainly explained by SIM input and not by MW input, while the sea ice did not begin to melt in May 2014. The seasonal influence of SIM and MW input to the LC salinity is different.

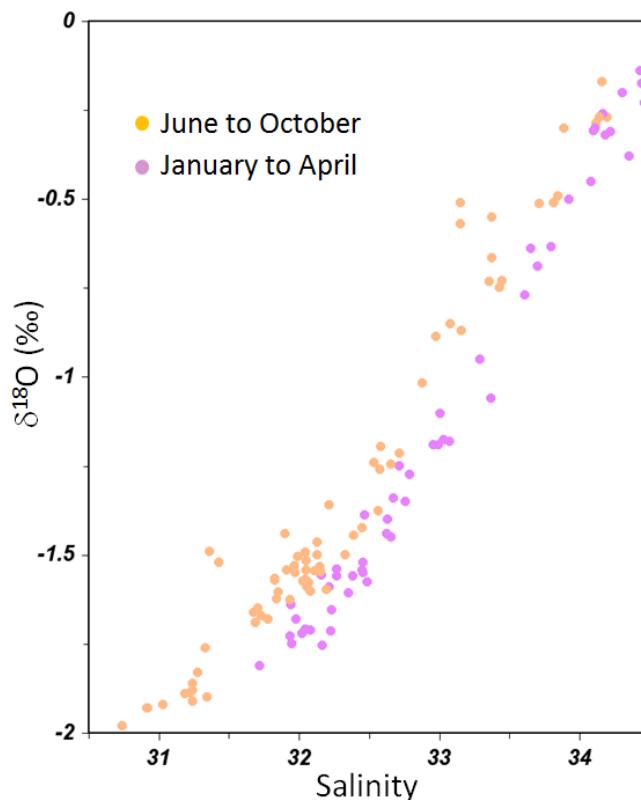
Low salinity values on the surface shelf are similar in mid June 1995 and at the end of June 2014 but are not explained by the same processes. In Mid June 1995 maximum MW fractions of 8 % are observed at the surface innermost shelf, while at the end of June 2014 MW fractions are lower than 6 %. Thus, these low salinity values are mainly explained by the input of SIM in June 2014 and by the input of MW in June 1995 (see figure 6 and 7). This observation suggests a slight interannual variability of the proportion of MW and SIM in the LC in June. Salinity could be the same, but the mechanism be different.

Furthermore, in August 2008, when the MW input was the strongest, a patch of MW is observed offshore. In June 2014, the strongest fractions of SIM are observed over the continental slope and are not confined on the shelf. Indeed, the spatial distribution of the SIM fraction in July 2014 (SURATLANT) also reveals that the highest fractions are found over the Newfoundland slope (not shown in this section). These observations are important because they show the potential of the LC to exchange freshwater directly with the interior GSP, that have more impact if the freshwater first encounter the warm and salty form the NAC further south (Fratantoni et al., 2010 ).

These different observations show the strong seasonal variability of the MW and SIM inputs to the LC and its control on the LC salinity. In this part, only four sections were available, which did not resolve well the seasonal cycle. In the next section, we use the SURATLANT cruises to investigate in more details the seasonal cycle at the surface LC.

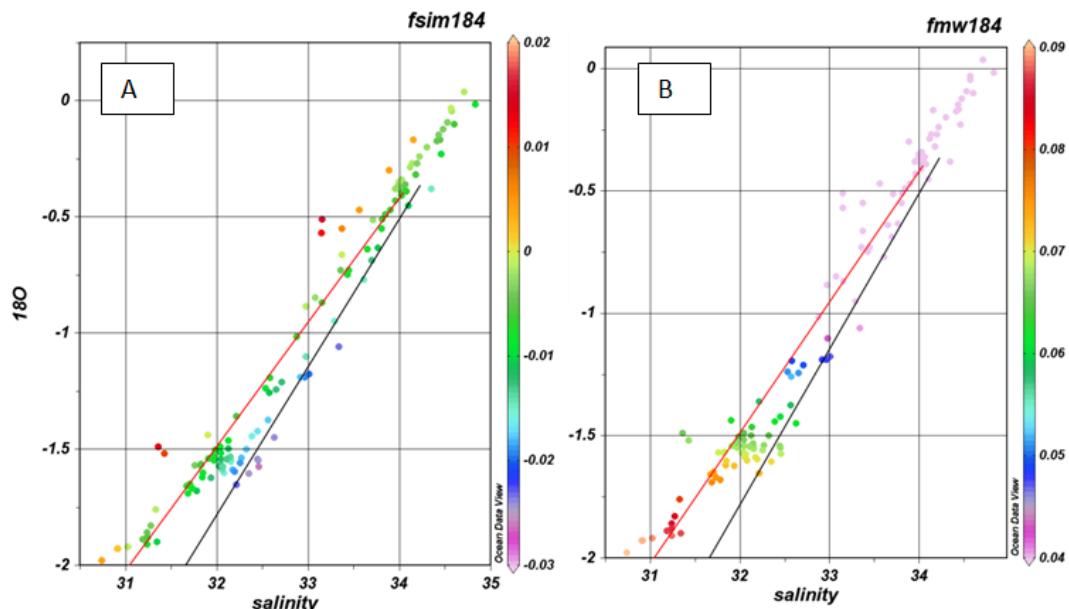
### 5.3 Seasonal variations of SIM and MW at the surface LC

Every three months, samples were obtained from merchant vessels between Iceland and Newfoundland (Argentia) (from March 2012 to July 2014) that will be used to investigate the LC freshwater content surface variability at the seasonal time-scale.



**Figure 9: The  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram for Summer (orange) and Winter (purple) cruises between 2012-2014.**

From TSG measurements during several cruises on the Newfoundland shelf, we estimate the surface salinity cycle of the LC along the Newfoundland shelf. In the inner shelf the range of seasonal variability of salinity is around 1.3 with a maximum in April and a minimum in September. On the shelf, the amplitude is around 1.5 with a maximum in March/April and a minimum in September. On the slope, the amplitude is around 0.9 with a maximum in February and a minimum in August. Then, the salinity seasonal cycle quickly decreases offshore. This is the same magnitude as the seasonal cycle observed during 40 years at station 27 (0 - 30 m) close to the Newfoundland coast (decrease of 1.2 between March and September/October (Myers et al., 1990)). At station 27, the minimum salinity was also observed at the end of September. Here, the question is: How the sea ice processes and the meteoric water inputs control these seasonal salinity variations at the surface LC ? For this purpose, isotope data are used to discriminate the two sources (MW against SIM). Figure 9 presents the winter (purple) and summer (orange) in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram. The samples with salinity included between 34 and 35 represent the interior of the gyre and are less influenced by the freshwater input from the LC. The samples of low salinity ( $< 34$ ) are mainly located on the continental shelf/slope and represent the LC along the slope as well as the shelf waters. Figure 9 shows the different seasonal distributions in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S diagram. The strongest contrast in the  $\delta^{18}\text{O}$ -S relationships is observed by comparing March 2012/2013 (end of winter) to summer cruises (from June to early October), with intermediate values during April or December. The linear regression is  $\delta^{18}\text{O} = 0.53 \times S - 18.6$  for summer cruises (all orange points with  $S < 34$ ) and  $\delta^{18}\text{O} = 0.64 \times S - 22$  for March cruises. This distribution shows that salinity at the surface LC (shelf and slope) is seasonally influenced by sea ice melt/formation. The difference between the two linear regressions increases with decreasing salinity. The Y-intercept of -22 ‰ indicates the influence of brine formation at the surface LC in March. Note that brines influence is weaker than what is observed further north (Y-intercept of -29 ‰, see previous section).



**Figure 10:**  $\delta^{18}\text{O}$ -S relationship with (A)  $f_{\text{SIM}}$  in z-axis and (B)  $f_{\text{MW}}$  in z-axis.

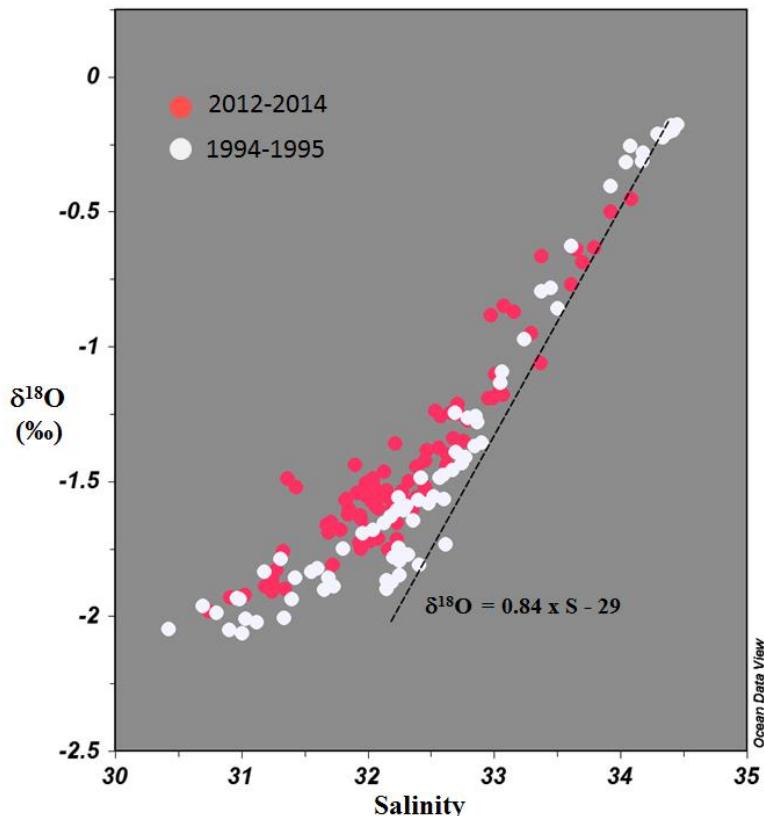
In March,  $f_{\text{SIM}}$  are between -1 and -2 % for  $S < 34$  (figure 10). Two samples have a fraction of SIM of -3 %. In summer, these fractions are generally between 0 and -1 % (further up in July 2014 with positive fractions of 1%). These observations suggest that on the order of 1-2 % of sea ice melt is added in summer at the surface LC on the NF shelf compared to March. These observations are in agreement with the calculations of the part 5.2.1 which show that  $f_{\text{SIM}}$  increases by 1-2 % between the surface and the brines below between June 1995 and August 2008. The two linear regressions (red and black curves in figure 10) show that for a similar  $\delta^{18}\text{O}$  value, salinity can change by 0.5. This change of 0.5 in salinity at the surface LC between March and the summer is attributed to the seasonal cycle of sea ice contribution. On the other hand, the amplitude of the salinity cycle on the shelf is larger than 1 and must be a combined result of SIM and MW exports. How does MW input to the LC evolves ?

The low salinity of the LC is largely explained by the important input of meteoric surface water from the Arctic region (+ river freshwater and shelf-ice melt from Greenland and Canadian Arctic). For the whole year, salinity in the LC is fresh compared to the GSP. In March, fractions of MW are larger than 4 % and can reach 7 % on the inner interior shelf. At the end of the summer, these fractions increase to between 8 and 9 % on the NF shelf. Thus, a strong input of MW is observed in the LC through the year. Nevertheless, a difference is observed between March and October leading to seasonal variations of the MW content in the LC. Thus combining this difference of 2 % in the MW fractions and the sea ice cycle between winter and summer is sufficient to explain the full salinity cycle measured on the shelf.

Here, we investigate the spatial distribution of the MW and its control on the seasonal salinity cycle over the shelf. In the inner part of the LC (close to NF coast), the fraction of MW is 7 % from March to the end of July and is 9 % at the end of September. There is no strong difference between the end of June/July compared and March. On the shelf/slope, the fraction of MW is 4-5 % in March, 6-7 % in summer and 9% in September. On the shelf/slope there is a larger difference between March and the June-July period compared to what is found in the inner part of the shelf. To summarize, in March,  $f_{\text{MW}}$  contrasted on the shelf with high value in the inner shelf and lower value towards the slope. In summer, the contrast between the inner shelf and the shelf/slope is smaller. These observations could explain why the amplitude of the salinity seasonal cycle is stronger in the middle shelf than in the inner shelf. Indeed, in the inner shelf, even in March fraction of meteoric water stay relatively important revealing that the current in the inner part of the shelf is strongly influenced by MW input during the whole year.

Finally, the SURATLANT project should allow to study the decadal variability of the LC freshwater components. Here, we present all the SURATLANT cruises to compare two distinct periods: the mid-90s and the year 2012-2014. The data are presented in figure 11. The mid-90s data (LDEO) have been adjusted by -0.15 ‰ while we are not sure that this data have been acquired with an IRMS coupled to Aquaprep system. This comparison

suggests a stronger influence of brines and/or less influence of sea ice melt over the Newfoundland shelf during the mid-90s. Nevertheless, this observation will be confirmed only when one will be sure of the value of the correction applied to this data to be compared to the PICARRO measurement.



**Figure 11:** The  $\delta^{18}\text{O}$ -S relationship on the surface Newfoundland Shelf from SURATLANT measurement in two period : the mid-1990s and 2012-2014. The mid-1990s data (LDEO) has been corrected by -0.15 ‰.

## 6. Conclusion

Since a few decades, changes are fast in the Arctic Ocean (melting of ice-sheet, or decrease of sea ice cover) and can impact the salinity of the North Atlantic. The Labrador Current is an important pathway to bring freshwater from the Arctic Ocean to the SPG. This study is a part of a long-term measurement program SURATLANT to investigate the freshwater exchange between the Arctic Ocean and the SPG on few decades. This project allows to investigate the seasonal salinity variability in the surface LC but also the potential decadal change in the LC in a context of intensified Arctic hydrological cycle. The ultimate goal is to describe how the potential salinity anomalies enter to the interior SPG.

This study allowed to drawing some conclusions on the controls of LC surface salinity by the seasonal variation of the SIM and MW inputs. The amplitude of the seasonal cycle of the salinity is explained by  $f_{MW}$  and  $f_{SIM}$ , with a stronger contribution of the MW input. The largest seasonal variations are observed in the Newfoundland middle shelf, with much smaller variations in the inner shelf. We explain this distribution by a stronger input of MW during the whole year in the inner part, while  $f_{MW}$  values are more contrasted between summer and winter over the middle shelf.

The mass balance calculations show that around 3 m of sea ice must be formed to explain the LC brines imprint. Clearly, 3 m of sea ice cannot be formed in this region without export and  $f_{SIM}$  values indicate a non-compensation of the sea ice melt and formation in the LC. These observations show that the LC is not a simple extension of the WGC/EGC system, but that Baffin and Hudson Bay must be two important contributors to the LC.

The measurements also indicate that sometimes, patches of freshwater (SIM or MW) are located on the continental slope or further offshore, and could be potentially exported to the interior gyre. These exchanges of freshwater illustrate the potential impact of a freshening of the surface LC on the stratification of the interior gyre.



## Chapitre VI : Synthèse et perspectives

---



## Chapitre VI : Synthèse et perspectives

### 1. Synthèse

Ces travaux de recherches ont été dédiés à l'étude des isotopes de l'eau de mer et de la vapeur d'eau en Atlantique Nord. Ils ont pour principal objectif d'étudier et de mieux comprendre la variabilité de la composition isotopique de l'eau dans le cycle hydrologique.

La mesure de la composition isotopique de l'eau de mer a été utilisée pour étudier les différentes contributions en eau douce à l'intérieur du gyre subpolaire (GSP), et plus spécifiquement dans le courant du Labrador qui transporte d'importantes quantités d'eau douce des hautes latitudes vers l'intérieur du gyre. Par ces travaux, l'outil isotopique, couplé à la salinité, a montré son intérêt pour discriminer les sources d'eau météorique et les processus de fonte et de formation de glace de mer. Les mesures obtenues à partir des sections hydrologiques du plateau du Labrador et de Terre Neuve ont mis en évidence la persistance de saumures dans le courant du Labrador indiquant environ 2 à 3 m de glace de mer formée l'hiver. Ces observations posent la question de l'origine de ces saumures et du devenir de la glace de mer dans le courant du Labrador. En surface, les missions SURATLANT ont révélé l'influence des processus de fonte/formation de glace de mer sur le plateau et la pente. L'évolution des fractions de SIM et de MW au cours de l'année a permis de mieux comprendre le cycle saisonnier de la salinité sur le plateau de Terre Neuve. Finalement, ces travaux de thèse ont participé au suivi régulier des flux d'eau douce au sein du GSP, mis en place par le projet SURATLANT depuis le milieu des années 1990.

Dans la partie centrale de l'Est du gyre subtropical, les isotopes de l'eau de mer mettent en évidence d'autres processus que ceux de la dilution avec diverses sources d'eau douce puisque l'excès d'évaporation (E-P) est largement positif. Ces données ont permis d'explorer comment l'évaporation et la composition isotopique du flux évaporatif contrôlent la relation  $\delta\text{-S}$  dans cette région où  $E \gg P$ . En particulier, nous avons testé l'application du modèle de Craig et Gordon (1965) pour estimer les rapports des flux E et P dans la région subtropicale de l'Atlantique Nord. Grâce aux mesures de la composition isotopique de la vapeur d'eau ainsi qu'à l'étude détaillée de la circulation océanique lors de la mission, les incertitudes des estimations des rapports E/P par cette méthode ont pu être évaluées. En résumé, l'impact du mélange entre masses d'eau sur la relation  $\delta\text{-S}$  et les incertitudes sur la composition isotopique du flux évaporatif suggèrent d'utiliser avec précaution le modèle proposé par Craig et Gordon dans les régions où  $E \gg P$ .

Enfin, les mesures de vapeur d'eau à haute-résolution temporelle couplées à la mesure des principaux paramètres météorologiques ont offert des observations innovantes pour explorer les processus cinétiques lors de l'évaporation océanique. Ces mesures, établies au plus proche de la source évaporative, ont montré que le d-excess est un paramètre indicateur

des processus cinétiques acquis lors de l'évaporation. Sensible à l'humidité relative à la surface des océans et bien qu'à plus faible indice de confiance, à l'état de la mer, il semble cependant peu affecté par le d-excess de la vapeur d'eau troposphérique, dans cette région subtropicale où les processus convectifs et les précipitations sont rares. En revanche, la variabilité de la composition isotopique de la vapeur d'eau à la surface de la mer évolue selon l'intensité du mélange avec la troposphère libre. Ces observations suggèrent un d-excess probablement plus homogène dans la basse troposphère que ne l'est la composition isotopique.

Ces trois années de recherches ont également soulevé de nouvelles interrogations. De plus, les jeux de données acquis durant cette thèse sont vastes et n'ont pas pu être exploités dans leur totalité. Les perspectives nombreuses et prometteuses sont évoquées dans la section qui suit.

## 2. Perspectives

### 2.1 Expérimental : Inter-comparaisons entre laboratoires

Ces travaux ont montré qu'il est possible d'atteindre de bonnes précisions par spectrométrie laser sur des mesures d'échantillons marins et ont validé le protocole expérimental mis en place lors de cette thèse. Toutefois, ces recherches ont aussi révélé que la comparaison des mesures isotopiques d'échantillons marins doit être faite avec précaution, en tenant compte des différentes méthodes de préparation utilisées. L'effet du sel sur la mesure isotopique a déjà été quantifié par plusieurs études selon divers protocoles expérimentaux (Taube, 1954, Sofer et Gat, 1972, 1975, Horita et al., 1995, Bourg et al., 2001, Lecuyer et al., 2009, Martineau et al., 2012), mais il semble mieux connu de la communauté des géochimistes ayant l'habitude de travailler sur des solutions extrêmement salées, que de celle des océanographes. Pourtant la haute précision atteinte lors d'analyses faites par spectrométrie laser ou de masse, rend nécessaire la prise en compte de cet effet, même pour les eaux de mer dont la salinité est autour de 35. Alors que la grande majorité des données historiques sont établies à partir des méthodes d'équilibration de l'eau avec le CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, les spectromètres laser (type PICARRO ou LGR) sont de plus en plus utilisés, entraînant la multiplicité des mesures sur ce type de spectromètre. Il semble important de prendre en compte ces informations dans les bases de données internationales, où les données sont en accès libre.

Bien qu'aucune explication ne soit proposée présentement, nos résultats d'inter-comparaison semblent confirmer la correction expérimentale proposée par Lecuyer et al. (2009) pour les mesures du δ<sup>18</sup>O de l'eau de mer réalisées avec un système « Aquaprep » couplé à un spectromètre de masse IRMS. Aucune comparaison sur le deutérium n'a été faite durant cette thèse. Il serait souhaitable de continuer les inter-comparaisons entre laboratoires et de les étendre aux mesures du deutérium. Afin de mieux comprendre l'origine et la valeur précise de cette correction expérimentale, il serait également intéressant de faire les tests suivant au sein d'un même laboratoire: (1) comparer des mesures d'échantillons marins faites en spectrométrie laser et sur un spectromètre utilisant un temps d'équilibration avec un gaz de référence couplée au système Aquaprep (2) mesurer un échantillon marin non-distillé et

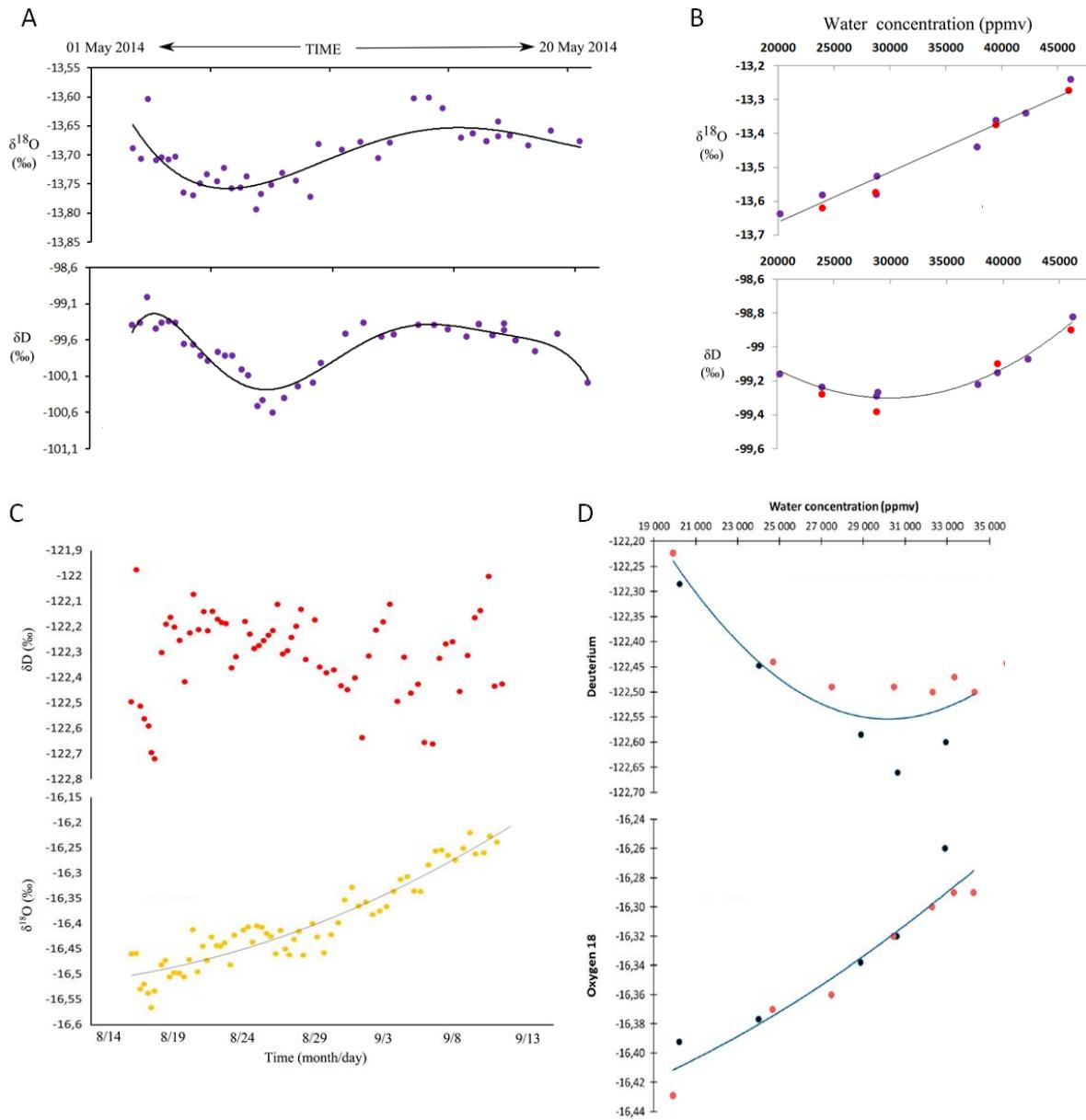
distillé sur le spectromètre de masse et (3) comparer l'influence de différentes méthodes de préparation d'échantillon : système Aquaprep ou ligne manuelle avec équilibration dans un grand volume d'échantillon. Ces opérations seraient possible au LOCEAN, où l'on dispose d'un PICARRO L2130i dont le protocole expérimental est validé, et d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques (type Isoprime) couplé au système Aquaprep, permettant d'atteindre de bonnes précisions.

## 2.2 Les régions subtropicales et équatoriales

Aux basses latitudes, les travaux de cette thèse concernent le nord-est du gyre subtropical de l'Atlantique Nord. Les données exploitées sont des mesures estivales établies en 2012 lors de la mission STRASSE. Ces travaux ont montré la grande variabilité de la composition isotopique du flux évaporatif pendant le mois de mesure et pose la question de la variabilité saisonnière. En effet, pour mieux comprendre la relation  $\delta\text{-S}$  dans les régions où  $E \gg P$ , il est important de connaître avec précision la composition isotopique moyenne annuelle du flux évaporatif. Un projet (nouvelle collaboration entre le LOCEAN, le LPO et l'Association du Jeudi et du Dimanche) est d'installer un PICARRO, ainsi qu'une station météorologique et un thermo-salinographe à bord du voilier « Rara Avis ». Le voilier partira de Brest fin janvier 2015 et fera le tour du gyre subtropical. Cette mission va permettre d'estimer la composition isotopique du flux évaporatif dans la partie Sud du GSP en hiver, et donnera une évaluation de la variabilité saisonnière dans cette zone. De plus, les mesures isotopiques de l'eau de mer effectuées pendant cette mission, donc plus au Sud que la mission Strasse, permettront de mieux comprendre la dispersion observée au sein du GSP, que l'on explique par la rencontre avec un tourbillon dessalé en provenance du Sud. En effet, les mesures effectuées durant la mission STRASSE indiquent que les masses d'eau du Nord et du Sud du GST semblent avoir des compositions isotopiques différentes à salinité égale. Enfin, pour ce projet, un nouveau système de calibration, inspiré par des travaux de Hans-Cristian Steen Larsen, sera mis en place et testé lors de cette campagne. Il permettra une installation plus robuste, moins encombrante et ainsi plus adaptée aux futurs embarquements du PICARRO. Bien qu'encore expérimentales en raison des aspects énergétiques, si les opérations à bord du « Rara Avis » (mesures PICARRO, prélèvements de surface, TSG et station météorologique) sont concluantes, ce nouveau navire d'opportunité pourrait permettre un suivi sur le long terme des principaux paramètres océanographiques et atmosphériques à la surface du gyre subtropical.

En mai 2014, la composition isotopique de la vapeur d'eau a été mesurée dans le Golfe de Guinée à bord du NO Le Suroit lors de la mission PIRATA FR24. Il s'agissait de la même installation que sur le NO Thalassa, excepté que le PICARRO était situé en passerelle et non dans une cabane sur le pont supérieur. Le traitement des données (correction de l'effet de concentration et de la dérive de l'appareil) est présenté dans la figure 6.1A et B. Les mêmes tests, qui ont été effectués lors de la mission STRASSE, sont présentés dans la figure 6.C et 6.D. Il ressort de ces tests qu'une calibration par jour suffit pour corriger la dérive de l'instrument. Cette optimisation est importante puisque lors de chaque calibration (1 heure),

l'appareil ne mesure plus l'air environnant. La dérive de l'appareil, bien que relativement faible pendant une période de un mois, nécessite toutefois d'être mesurée et corrigée (notons qu'aucune correction sur le deutérium n'était nécessaire pendant la campagne STRASSE). Enfin, bien qu'il soit recommandé de faire les tests d'effet de concentration sur le terrain, il semble que ceux-ci n'aient pas évolué entre les deux missions. La correction est la même pour l'oxygène 18 entre 20 000 et 35 000 ppmv et reste négligeable pour le deutérium.



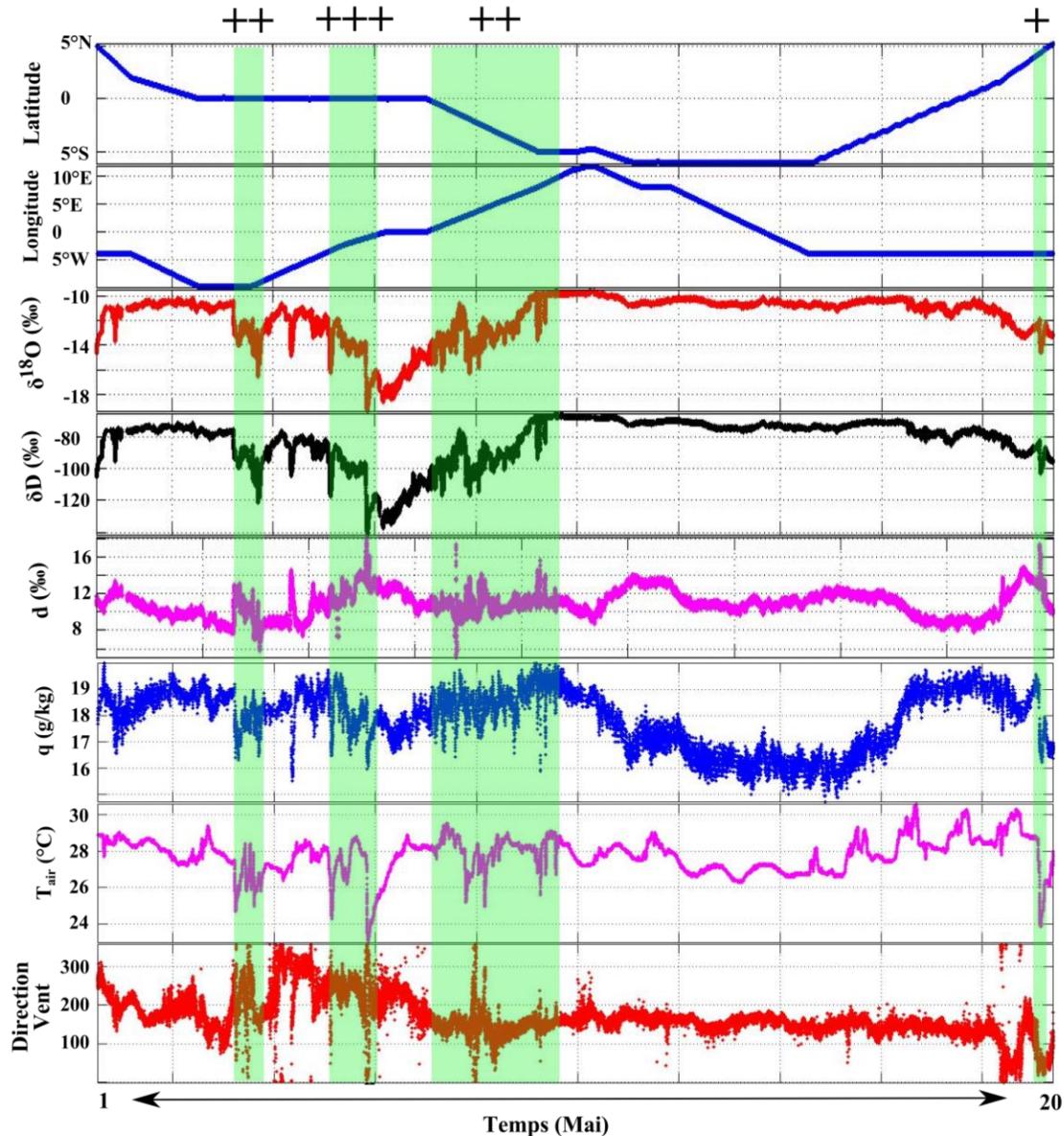
**Figure 6.1 : (A) Mesures répétées d'une référence pour évaluer la dérive de l'instrument au cours du mois de mesures de la mission PIRATA. (B) Mesures répétées d'une référence à différentes concentrations pour évaluer l'effet de la concentration en eau sur la mesure. Deux tests ont été effectués, au début et à la fin de la mission PIRATA. (C) et (D) représentent les mêmes tests, mais établis durant la mission STRASSE.**

Lors de cette mission, le navire a traversé le Golfe de Guinée des latitudes 5°N à 5°S (figure 1.4). Les principaux paramètres météorologiques ont été mesurés par une station météo BATOS. La composition isotopique à la surface de la mer et celle des événements de précipitation ( $\approx 50$  échantillons) ont aussi été mesurées. Des radiosondages ont été lancés (4 par jour pendant certaines périodes) afin d'évaluer la structure verticale de la troposphère. Cette région est fortement influencée par la zone de convergence intertropicale (ZCIT) et permet d'étudier les processus de convection profonde affectant la couche limite marine (CLM). Les interactions océan-atmosphère y sont fortes et rendent ardue la compréhension de ce système dynamique, pourtant important puisqu'il participe au déclenchement de la mousson africaine (précipitations sahéliennes). L'objectif général du projet mené par Gaëlle de Göetlegon (LATMOS) est d'étudier l'impact de l'apparition de la langue d'eau froide équatoriale sur la circulation atmosphérique et le déclenchement de la mousson africaine. Cette circulation reste à ce jour peu documentée par les observations, alors que sa mauvaise représentation dans les modèles de climat couplés globaux pourrait expliquer certaines difficultés à simuler le mécanisme complexe de la mousson africaine. Les radiosondages lancés pendant la mission permettront de caractériser cette circulation des basses couches par des observations.

Concernant les travaux sur les isotopes de l'eau, cette mission a donné l'opportunité de mesurer la composition isotopique de la vapeur d'eau et de la pluie lors d'événements de convection profonde. Ces périodes de convection humide ont été rencontrées lors de la traversée de la ZCIT et se caractérisent par un fort appauvrissement isotopique de la vapeur d'eau (figure 6.2). Lors de la mission en mer, plusieurs grains ont été rencontrés, souvent associés à des pics de vents forts et à des changements de direction du vent. Les structures convectives forment un système complexe, où la vapeur d'eau est influencée par de multiples processus, comme la ré-évaporation de la pluie ou les échanges diffusifs entre la pluie et la vapeur (Risi et al., 2008). Les mesures effectuées lors de PIRATA FR24, couplées aux simulations numériques du modèle LMDZ-ISO qui représentent la plupart des processus de fractionnement isotopique présents lors des événements convectifs, permettront de mieux comprendre ces processus naturels et d'évaluer leurs différentes contributions dans le bilan d'humidité de la CLM. En plus de l'importance de comprendre ces processus sur l'actuel, ces observations pourraient servir aux reconstructions paléoclimatiques basées sur les carottes des glaciers tropicaux, où la compréhension du lien entre la composition isotopique de la pluie/vapeur d'eau et l'activité convective est fondamental.

En dehors de cette période de forte convection, les vents venaient surtout de l'Est indiquant l'influence des alizés et aucun événement de précipitation n'a eu lieu dans ces conditions (figure 6.2). La composition isotopique de la vapeur d'eau est alors plus élevée que lors de la période convective et se rapproche des estimations faites par la relation de fermeture (non montrées ici). Ces périodes, durant lesquelles le mélange vertical est plus faible, permettront de compléter les recherches entreprises depuis la mission STRASSE 2012, comme l'étude des processus cinétiques lors de l'évaporation et l'impact de l'entraînement

d'air de la basse troposphère sur l'humidité et la composition isotopique à la surface des océans. Les nombreux radiosondages lancés pendant cette période permettent une validation des simulations de la basse troposphère du modèle LMDZ-ISO, qui constituent une aide précieuse dans l'interprétation de ces données.



**Figure 6.2 : Evolution au cours du temps (1-20 Mai 2014) des données issues de la mission PIRATA FR 24. Les zones vertes indiquent les périodes où des précipitations ont eu lieu. L'intensité des précipitations, évaluée à partir du pluviomètre est représentée par les signes + (en haut du graphique).**

Pour résumer, à plus grande échelle, ces trois jeux de données (STRASSE 2012, PIRATA FR24 et RARA AVIS 2015) ont pour objectif général d'étudier le renouvellement de l'air de la CLM, en explorant les processus de mélange avec la troposphère libre. Les questions principales sont :

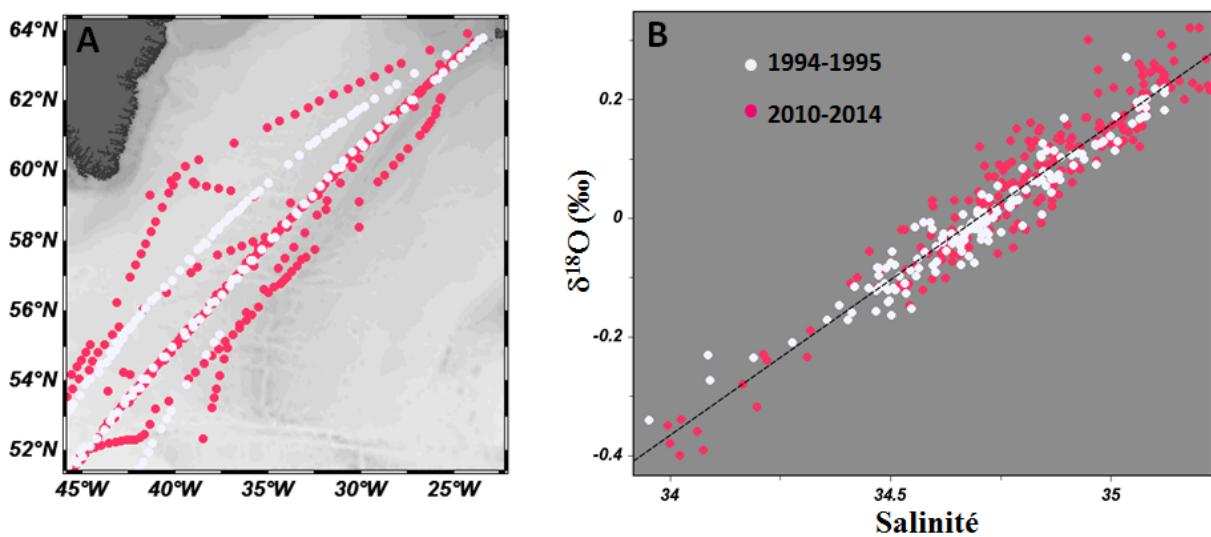
- Comment l'évaporation et le mélange vertical (de l'entraînement d'air au niveau de la couche d'inversion à la convection atmosphérique profonde) contrôlent l'humidité et les propriétés isotopiques de la CLM ? Peut-on en déduire des informations sur la composition isotopique de l'atmosphère libre ?
- Comment le mélange vertical altère la signature isotopique de la masse d'air acquise lors de l'évaporation océanique ?
- Comment la convection atmosphérique contrôle la composition isotopique des précipitations dans la CLM ? Est-il possible de quantifier la ré-évaporation des gouttes ? Quelle est sa variabilité dans les pluies tropicales et subtropicales ?

### 2.3 Le gyre subpolaire

Les mesures effectuées dans les courants dessalés du GSP ainsi que dans l'archipel canadien ont montré la difficulté d'interpréter les données  $\delta^{18}\text{O-S}$  dans les régions affectées par le cycle saisonnier de la glace de mer et des apports d'eaux météoriques. La forte variabilité de ces processus rend nécessaire l'acquisition de nombreuses mesures pour une interprétation quantitative, telle que les bilans de masse. Malgré la difficulté à acquérir un jeu de données complet (haute résolution spatiale et temporelle), le suivi des transferts d'eau douce entre l'Océan Arctique et le GSP reste un point important dans ces régions où le cycle hydrologique évolue vite. Dans ce but, les missions SURATLANT permettent d'échantillonner la surface du GSP sur le long terme. Une des interrogations actuelles repose sur l'impact de la fonte des glaciers groenlandais et de l'archipel canadien (particulièrement intense pendant la période 2009-2012) sur la salinité du GSP. A l'heure actuelle, la cause de la diminution de salinité observée dans la partie Ouest du GSP entre 2009 et 2012 reste non diagnostiquée. Cette diminution pourrait s'expliquer par des échanges moins forts avec les eaux salées en provenance du Sud ou/et des apports d'eau douce plus forts en provenance des hautes-latitudes. Afin d'évaluer le rôle de l'excès de fonte des glaciers continentaux dans cette anomalie de salinité, une perspective est d'utiliser les isotopes de l'eau *via* le suivi régulier de SURATLANT. Un calcul approximatif évaluant l'impact de l'excès de fonte pendant les années 2011-2012 sur la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  à la surface du GSP est proposé ici. Sans considérer les mers nordiques, la surface du GSP est d'environ  $3,5 \times 10^{12} \text{ m}^2$ . On fait l'hypothèse d'une épaisseur moyenne de couche mélangée de 200 m et d'un temps de résidence à la surface du GSP de 2 ans. Le temps de résidence est calculé en divisant le volume du réservoir par le flux sortant. Le flux sortant est approximativement estimé à 17 Sv par an (flux vers les mers nordiques (7 Sv) et convection profonde en mer du Labrador (10 Sv)) (Osterhus, 2014, communication personnelle). L'excès de fonte est estimé approximativement à 600 Gt par an pendant la période 2011-2012 (2012 était une année de fonte très intense sur le Groenland, alors qu'en 2013, l'excès de fonte était quasi-nul, ce qui veut dire que l'on retrouve en 2013 la situation moyenne de fonte d'avant 2000). Selon ces chiffres, la fonte des glaciers pendant la période 2011-2012 produit une anomalie de salinité de l'ordre de 0,05. Cette diminution de salinité est du même ordre de grandeur que l'anomalie de salinité se développant pendant la

période 2011-2013, suggérant la pertinence de suivre l'évolution de la fonte des glaciers continentaux. De plus, en supposant que les eaux provenant de l'excès de fonte sont très appauvries en isotopes lourds (fonte de la glace/neige plus au Nord et plus haut) avec  $\delta^{18}\text{O} = -30\text{\textperthousand}$ , ainsi l'excès de fonte produirait une diminution de 0,05 en salinité et de 0,04 ‰ en  $\delta^{18}\text{O}$ . Compte tenu de la précision des mesures isotopiques actuelles, un tel changement n'est pas détectable avec la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$ . Ces calculs s'accordent avec le fait que la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  à la surface du GSP a peu évolué pendant la période 2010-2014.

La figure 6.3 compare les mesures faites au LDEO au milieu des années 90 avec celles des années 2010-2014 (OVIDE et SURATLANT). En ajustant de -0.15 ‰ les données faites au LDEO (méthode d'équilibration eau-CO<sub>2</sub>) pour les comparer aux données faites au LOCEAN (PICARRO), les relations  $\delta^{18}\text{O-S}$  ne présentent pas de différences significatives, suggérant des changements limités des flux d'eau douce alimentant le GSP entre les deux périodes. Les calculs précédents montrent cependant que l'accélération récente de la fonte des glaciers semble peu affecter la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$ . Ces résultats attendent toutefois la confirmation de la correction appliquée.



**Figure 6.3 : (A) Localisation des prélèvements de surface à l'intérieur du GSP (partie ouest, projet SURATLANT). (B) Relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  correspondantes. La régression linéaire est  $\delta^{18}\text{O}=0,52 \times S - 18,18$ . Les données du LDEO ont été corrigées de -0.15 ‰.**

Une seconde approche pour étudier l'impact de la fonte des glaciers dans les courants côtiers du GSP est d'utiliser l'alcalinité. Alors que les isotopes sont inefficaces pour discriminer l'eau de fonte des glaciers continentaux, les précipitations et les apports fluviaux dont les compositions isotopiques sont similaires, l'alcalinité pourrait être un traceur potentiel de l'eau de fonte des glaciers. En effet, l'alcalinité des rivières est largement plus élevée que celle des glaciers, dont l'aire de drainage est extrêmement limitée. Dans cette approche, il est cependant impossible de différencier l'eau de fonte des glaciers groenlandais et l'eau des précipitations dont l'alcalinité est quasi-nulle. Un simple bilan de masse donne la proportion

d'eaux issues des rivières arctiques contre celle issues de la fonte des glaciers et des précipitations. Le calcul de cette proportion (r) est présenté ci-dessous :

$$r = \frac{1}{A_r - A_g} \times \left( -A_g + \frac{A_{ech} - f_{sim} \times A_{sim} - f_{aw} \times A_{aw} - f_{pw} \times A_{pw}}{f_{mw}} \right)$$

avec  $A_r$ ,  $A_g$ ,  $A_{sim}$ ,  $A_{aw}$ ,  $A_{aw}$ ,  $A_{ech}$  qui correspondent respectivement à l'alcalinité des rivières arctiques, de la fonte des glaciers et des précipitations, de la glace de mer, de l'eau Atlantique, de l'eau Pacifique et de l'échantillon et  $f_{sim}$ ,  $f_{aw}$ ,  $f_{pw}$  et  $f_{mw}$  qui correspondent respectivement aux fractions de fonte de glace de mer, d'eau Atlantique, d'eau Pacifique et d'eau météorique.

Préalablement au calcul de r, il est donc nécessaire d'utiliser les nutriments (P et N), les isotopes et la salinité pour calculer les différentes fractions  $f_{sim}$ ,  $f_{aw}$ ,  $f_{pw}$  et  $f_{mw}$ . Ces méthodes de calculs ont été présentées dans le chapitre V. Il est aussi nécessaire de connaître l'alcalinité de chacune des sources d'eau douce. Les valeurs sont résumées dans le tableau 6.1.

Source	Alcalinité ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ )
Eau Atlantique	2310 (S=35)
Eau Pacifique	2220 (S=32.5)
Rivières arctiques eurasiennes	815
Rivières arctique de l'Amérique du Nord	1623
Glace de mer	275 (S=4)
Précipitations et glaciers continentaux	50

Tableau 6.1 : Alcalinité ( $\mu\text{mol}.\text{kg}^{-1}$ ) des différentes sources d'eau

Cette méthode a été testée sur 10 échantillons récoltés sur le plateau de Terre-Neuve en décembre 2012 (une des missions SURATLANT) dont les fractions d'eau météorique sont comprises entre 7 et 8 %. Les résultats (Standard) sont présentés pour un échantillon (S=31,95 et  $f_{mw}=0,8\%$ ) dans le tableau 6.2, mais l'ordre de grandeur est le même pour les 9 autres échantillons du plateau.

	Standard	Aaw	Apw	Asim	Ar	Ar	Ag	Ag
<b>Aaw</b>	2310	2320	-	-	-	-	-	-
<b>Apw</b>	2220	-	2230	-	-	-	-	-
<b>Ar</b>	1070	-	-	-	800	1300	-	-
<b>Ag</b>	50	-	-	-	-	-	100	0
<b>Asim</b>	<b>275</b>	-	-	<b>240</b>	-	-	-	-
<b>r</b>	<b>0,43</b>	<b>0,4</b>	<b>0,41</b>	<b>0,42</b>	<b>0,58</b>	<b>0,35</b>	<b>0,4</b>	<b>0,45</b>
<b>1-r</b>	<b>0,58</b>	<b>0,6</b>	<b>0,59</b>	<b>0,58</b>	<b>0,42</b>	<b>0,65</b>	<b>0,6</b>	<b>0,55</b>

**Tableau 6.2 : Estimation de la proportion de précipitation et d'eau de fonte des glaciers (1-r) sur le plateau de Terre Neuve en Décembre 2012. 7 tests ont été faits pour évaluer la sensibilité de la méthode aux incertitudes sur l'alcalinité des différents pôles.**

Le test standard indique que les eaux météoriques qui influencent la surface du courant du Labrador sont issues à 40 % des rivières arctiques et à 60 % des précipitations et de la fonte des glaciers continentaux. Les tests de sensibilité de la méthode aux incertitudes sur l'alcalinité des différents pôles montrent que les calculs de  $r$  sont relativement peu sensibles à  $A_{aw}$ ,  $A_{pw}$ ,  $A_{sim}$  et  $A_g$ . En revanche, ces calculs semblent assez sensibles à l'alcalinité des rivières. Il existe une forte incertitude sur cette valeur, puisque les rivières sibériennes ( $815,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) et de l'Amérique de Nord ( $1623,5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ ) n'ont pas la même alcalinité, ne drainant pas les mêmes roches (Cooper et al., 2008). Le run standard suppose qu'au cœur du LC, environ 2/3 des rivières sont d'origine Eurasienne, se basant sur les proportions d'eau Atlantique et d'eau Pacifique estimées à partir des nutriments. Dans le but d'estimer plus précisément ces différentes proportions, les concentrations en Baryum ont été mesurées sur les 10 échantillons (collaboration avec Rémi Losno). Malheureusement, les analyses sont inutilisables du fait de la contamination par le Baryum contenu dans le verre des flacons habituellement utilisés pour l'oxygène 18. Nous avons par la suite essayé de quantifier cette contamination en plaçant une même référence (dont la concentration en Ba est connue) plusieurs semaines dans différents flacons. Ces flacons ont ensuite été analysés, mais il s'avère que la contamination semble aléatoire.

## 2.4 A l'échelle de l'Atlantique Nord

Par manque de temps, toutes les données n'ont pas pu être pleinement exploitées pendant cette thèse (par exemple, les sections OVIDE 2010 et 2012 entre le Portugal et le Groenland). Les caractéristiques de toutes les missions sont cependant présentées dans la figure 1.4 et le tableau 1.1. Nous profitons de cette rubrique perspective pour exposer la quasi-totalité de ces données dans une vue d'ensemble. Ce jeu de données dont la salinité varie de 30,5 à 37,8 et  $\delta^{18}\text{O}$  de -2,2 à +1,3 ‰, permet d'explorer la relation  $\delta\text{-S}$  à l'échelle du bassin atlantique nord (les missions PIRATA et RARA AVIS complèteront ces données en exploitant de nouvelles régions de l'Atlantique Nord). La figure 6.4 illustre la variabilité de la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  à la surface de l'Atlantique Nord.

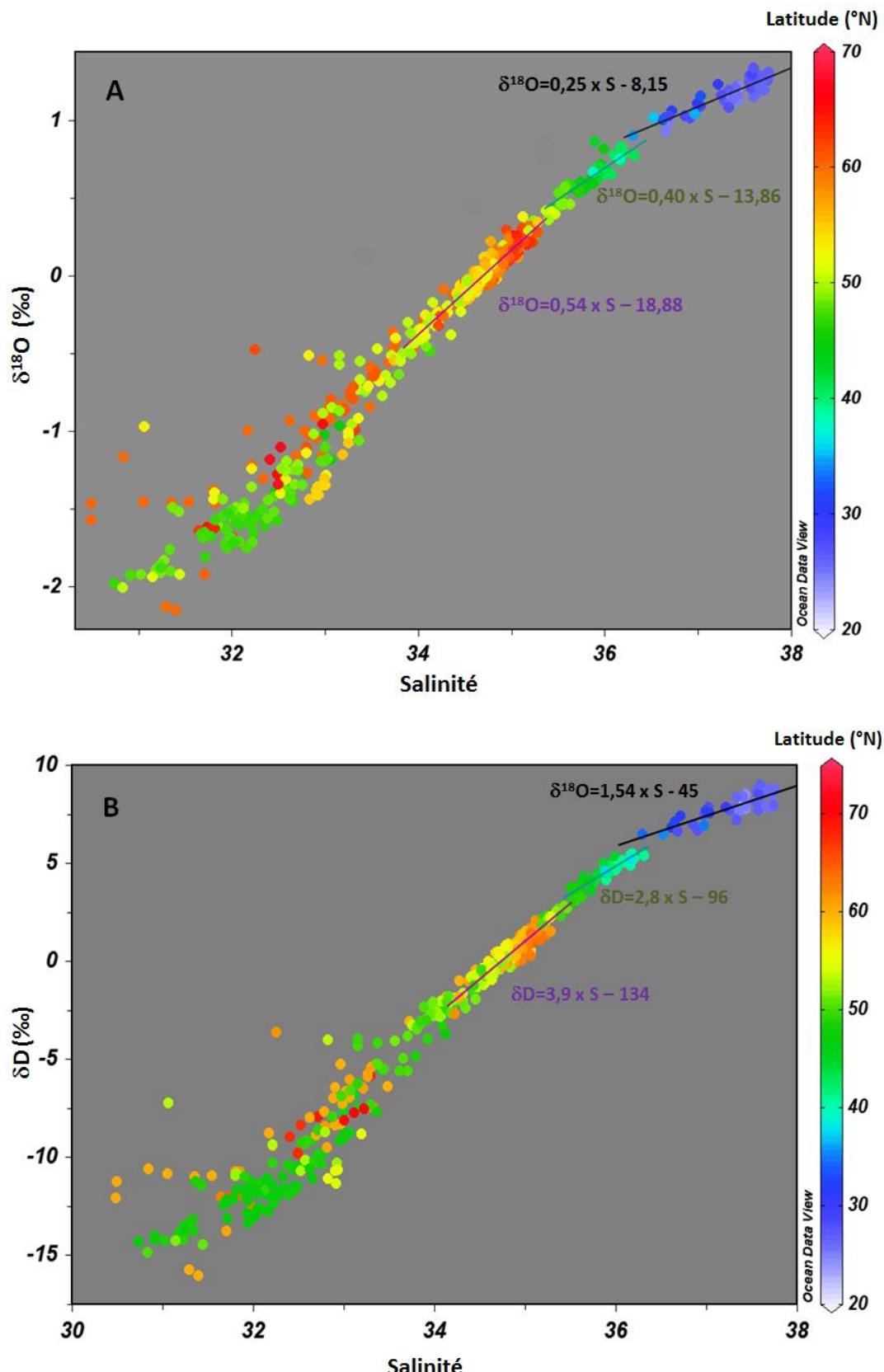


Figure 6.4 : Relations (A)  $\delta^{18}\text{O}$ -S et (B)  $\delta\text{D}$ -S dans les eaux surface de l'Atlantique Nord. L'échelle de couleur représente la latitude (°N). Toutes les données ont été mesurées avec un PICARRO au LOCEAN.

Les eaux dont la salinité est inférieure à 34 correspondent aux courant dessalés du GSP (EGC, WGC et LC) et aux eaux de surface de la baie de Baffin. La distribution dans le graphique  $\delta^{18}\text{O-S}$  indique que ces eaux sont issues du mélange entre les eaux salées de l'Atlantique Nord et les eaux météoriques arctiques. La dispersion autour de cette droite de mélange révèle l'influence des processus de fonte et de formation de glace de mer. Aux plus hautes salinités ( $S > 34$ ), trois régressions linéaires distinctes apparaissent. La figure 6.4 illustre la variabilité spatiale de la pente  $\delta^{18}\text{O-S}$  selon les conditions hydrologiques affectant la masse d'eau ( $E$ ,  $P$ ,  $\delta_e$ ,  $\delta_p$ ). Les pentes (ordonnées à l'origine) sont de plus en plus fortes (basses) lorsque la latitude augmente, ce qui s'explique par la contribution de précipitations de plus en plus pauvres en oxygène 18 lorsque la latitude augmente et par les variations du bilan E/P. Le changement de relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  vers  $S=35.2$  correspond approximativement au point  $50^\circ\text{N}$ ,  $19^\circ\text{W}$  où au Nord, la Dérive Nord Atlantique se dirige vers le GSP, alors qu'au Sud la Dérive Nord Atlantique recircule vers le Sud. *Via* cette circulation, il est logique d'avoir une pente moins forte dans la partie sud de la section OVIDE, moins influencée par les eaux des hautes latitudes, comme l'est la partie ouest du GSP.

La variabilité spatiale de la relation  $\delta\text{D-S}$  est présentée dans la figure 6.4B. Au premier ordre, cette variabilité est semblable à celle de la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$ . Les spectromètres laser, qui permettent la mesure simultanée du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta\text{D}$ , offrent désormais la possibilité de multiplier les mesures du  $\delta\text{D}$  dans l'eau de mer, qui restent encore rares à ce jour. Les différentes relations  $\delta\text{D-S}$  et  $\delta^{18}\text{O-S}$  au sein de l'Atlantique Nord établies durant cette thèse pourront aider aux reconstructions paléoclimatiques des salinités à la surface des océans. Par exemple, la nouvelle méthode évaluant les paléosalinités de surface à partir des mesures du  $\delta^{18}\text{O}$  dans les carbonates et du  $\delta\text{D}$  dans la chaîne carbonée des alcénones nécessite la connaissance de la relation  $\delta^{18}\text{O-}\delta\text{D}$  (ex. Van der Meer et al., 2007). Un objectif futur est de comparer ce jeu de données avec des travaux de modélisation des isotopes de l'eau dans les océans. Une collaboration avec le LSCE et plus spécifiquement avec Jean-Claude Dutay pourrait aider à mieux comprendre les relations  $\delta^{18}\text{O-S}$  et  $\delta\text{D-S}$ , au sein des différents bassins de l'Atlantique Nord. Ces travaux de modélisation permettront aussi d'étudier le cycle saisonnier de la relation  $\delta^{18}\text{O-S}$  observée à la surface du GSP.

Cette section montre l'étendue des questions qui restent ouvertes dans le domaine des isotopes de l'eau appliqués à l'étude du milieu marin. Ces interrogations offrent néanmoins des perspectives de recherches captivantes, auxquelles j'espère pouvoir continuer à participer.

## Références

- Aagaard, K., & Carmack, E. C. (1989). The role of sea ice and other fresh water in the Arctic circulation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 94(C10), 14485–14498. doi:10.1029/JC094iC10p14485
- Andrié, C., & Merlivat, L. (1989). Contribution of deuterium, O-18, He-3 and tritium isotopic data to the study of the Red-Sea Circulation. *Oceanologica Acta*, 12(3), 165-174.
- Arrigo, K. R. (2005). Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature*, 437(7057), 349–355. doi:10.1038/nature04159
- Azetsu-Scott, K., & Tan, F. C. (1997). Oxygen isotope studies from Iceland to an East Greenland Fjord: Behaviour of glacial meltwater plume. *Marine Chemistry*, 56(3), 239-251.
- Azetsu-Scott, K., Petrie, B., Yeats, P., & Lee, C. (2012). Composition and fluxes of freshwater through Davis Strait using multiple chemical tracers. *Journal of Geophysical Research*, 117(C12). doi:10.1029/2012JC008172
- Barkan, E., & Luz, B. (2005). High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$ . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(24), 3737–3742. doi:10.1002/rcm.2250
- Bauch, D., Schlosser, P., & Fairbanks, R. G. (1995). Freshwater balance and the sources of deep and bottom waters in the Arctic Ocean inferred from the distribution of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . *Progress in Oceanography*, 35(1), 53-80.
- Bauch, D., van der Loeff, M. R., Andersen, N., Torres-Valdes, S., Bakker, K., & Abrahamsen, E. P. (2011). Origin of freshwater and polynya water in the Arctic Ocean halocline in summer 2007. *Progress in Oceanography*, 91(4), 482–495. doi:10.1016/j.pocean.2011.07.017

- Belkin, I. M. (2004). Propagation of the “Great Salinity Anomaly” of the 1990s around the northern North Atlantic. *Geophysical Research Letters*, 31(8). doi:10.1029/2003GL019334
- Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., Steen-Larsen, H. C., & Vimeux, F. (2014). Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(2), 2013JD020535. doi:10.1002/2013JD020535
- Bigg, G. R., & Rohling, E. J. (2000). An oxygen isotope data set for marine waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 105(C4), 8527-8535.
- Bony, S., & Dufresne, J.-L. (2007). Processus régissant la sensibilité climatique. Retrieved from <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/18165>
- Bourg, C., Stievenard, M., & Jouzel, J. (2001). Hydrogen and oxygen isotopic composition of aqueous salt solutions by gas–water equilibration method. *Chemical Geology*, 173(4), 331-337.
- Bourras, D., Branger, H., Reverdin, G., Marié, L., Cambra, R., Baggio, L., ... others. (2014). A New Platform for the Determination of Air-Sea Fluxes (OCARINA): Overview and First Results. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, (2014). Retrieved from <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/JTECH-D-13-00055.1>
- Brutsaert, W. (1975a). A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level. *Water resources research*, 11(4), 543-550.
- Brutsaert, W. (1975b). The roughness length for water vapor sensible heat, and other scalars. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32(10), 2028-2031.
- Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., & Cohen, R. C. (2003). Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D16), n/a–n/a. doi:10.1029/2003JD003597

- Chapman, D. C., & Beardsley, R. C. (1989). On the origin of shelf water in the Middle Atlantic Bight. *Journal of Physical Oceanography*, 19(3), 384-391.
- Comiso, J. C., Parkinson, C. L., Gersten, R., & Stock, L. (2008). Accelerated decline in the Arctic sea ice cover. *Geophysical Research Letters*, 35(1), n/a–n/a. doi:10.1029/2007GL031972
- Conroy, J. L., Cobb, K. M., Lynch-Stieglitz, J., & Polissar, P. J. (2014). Constraints on the salinity–oxygen isotope relationship in the central tropical Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 161, 26–33. doi:10.1016/j.marchem.2014.02.001
- Cooper, L. W., Whitledge, T. E., Grebmeier, J. M., & Weingartner, T. (1997). The nutrient, salinity, and stable oxygen isotope composition of Bering and Chukchi Seas waters in and near the Bering Strait. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 102(C6), 12563-12573.
- Cooper, L. W., McClelland, J. W., Holmes, R. M., Raymond, P. A., Gibson, J. J., Guay, C. K., & Peterson, B. J. (2008). Flow-weighted values of runoff tracers ( $\delta^{18}\text{O}$ , DOC, Ba, alkalinity) from the six largest Arctic rivers. *Geophysical Research Letters*, 35(18). doi:10.1029/2008GL035007
- Cox, K. A., Stanford, J. D., McVicar, A. J., Rohling, E. J., Heywood, K. J., Bacon, S., ... Wilkinson, D. (2010). Interannual variability of Arctic sea ice export into the East Greenland Current. *Journal of Geophysical Research*, 115(C12). doi:10.1029/2010JC006227
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Craig, H., & Gordon, L. I. (1965). *Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere* (Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures.). Lab. Geol. Nucl., Pisa, Italy.
- Criss, R. E. (1999). *Principles of stable isotope distribution*. Oxford Univ. Press.

Crosson, E. R. (2008). A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B*, 92(3), 403–408. doi:10.1007/s00340-008-3135-y

Curry, R., & Mauritzen, C. (2005). Dilution of the northern North Atlantic Ocean in recent decades. *Science*, 308(5729), 1772-1774.

Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436–468. doi:10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x

Defant, A. (1961). Physical oceanography; volume 2.

Delaygue, G., Bard, E., Rollion, C., Jouzel, J., Stiévenard, M., Duplessy, J.-C., & Ganssen, G. (2001). Oxygen isotope/salinity relationship in the northern Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C3), 4565–4574. doi:10.1029/1999JC000061

Desbruyères, D., Mercier, H., & Thierry, V. (2014). On the mechanisms behind decadal heat content changes in the eastern subpolar gyre. *Progress in Oceanography*. doi:10.1016/j.pocean.2014.02.005

Dickson, R. R., Meincke, J., Malmberg, S. A., & Lee, A. J. (1988). The “great salinity anomaly” in the northern North Atlantic 1968–1982. *Progress in Oceanography*, 20(2), 103-151.

Dickson, R., Rudels, B., Dye, S., Karcher, M., Meincke, J., & Yashayaev, I. (2007). Current estimates of freshwater flux through Arctic and subarctic seas. *Progress in Oceanography*, 73(3-4), 210–230. doi:10.1016/j.pocean.2006.12.003

Dodd, P. A., Heywood, K. J., Meredith, M. P., Naveira-Garabato, A. C., Marca, A. D., & Falkner, K. K. (2009). Sources and fate of freshwater exported in the East Greenland Current. *Geophysical Research Letters*, 36(19). doi:10.1029/2009GL039663

Dodd, P. A., Rabe, B., Hansen, E., Falck, E., Mackensen, A., Rohling, E., ... Kristiansen, S. (2012). The freshwater composition of the Fram Strait outflow derived from a decade of

tracer measurements. *Journal of Geophysical Research*, 117(C11).

doi:10.1029/2012JC008011

Drinkwater, K.F. (1988). On the mean and tidal currents in Hudson Strait. *Atmosphere ocean*, 26:252-266.

Ehhalt, D. H. (1969). On the deuterium-salinity relationship in the Baltic Sea. *Tellus*, 21(3), 429-435

Emeis, K.-C., Struck, U., Schulz, H.-M., Rosenberg, R., Bernasconi, S., Erlenkeuser, H., ...

Martinez-Ruiz, F. (2000). Temperature and salinity variations of Mediterranean Sea surface waters over the last 16,000 years from records of planktonic stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158(3), 259–280.

Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *The Journal of Geology*, 538-578.

Epstein, S., & Mayeda, T. K. (1953). Variations of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(5), 213-224.

Falkowski, P. G., & Davis, C. S. (2004). Natural proportions. *Nature*, 431(7005), 131–131.

Farlin, J., Lai, C.-T., & Yoshimura, K. (2013). Influence of synoptic weather events on the isotopic composition of atmospheric moisture in a coastal city of the western United States: Synoptic Controls on Isotope Ratios of Atmospheric Moisture. *Water Resources Research*, 49(6), 3685–3696. doi:10.1002/wrcr.20305

Feder, H. M., & Taube, H. (1952). Ionic hydration: an isotopic fractionation technique. *The Journal of Chemical Physics*, 20(8), 1335-1336.

Fratantoni, P. S., & McCartney, M. S. (2010). Freshwater export from the Labrador Current to the North Atlantic Current at the Tail of the Grand Banks of Newfoundland. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(2), 258–283. doi:10.1016/j.dsr.2009.11.006

Frew, R. D., Dennis, P. F., Heywood, K. J., Meredith, M. P., & Boswell, S. M. (2000). The oxygen isotope composition of water masses in the northern North Atlantic. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(12), 2265-2286.

Galewsky, J., & Hurley, J. V. (2010). An advection-condensation model for subtropical water vapor isotopic ratios. *Journal of Geophysical Research*, 115(D16). doi:10.1029/2009JD013651

Gardner, A. S., Moholdt, G., Wouters, B., Wolken, G. J., Burgess, D. O., Sharp, M. J., ... Labine, C. (2011). Sharply increased mass loss from glaciers and ice caps in the Canadian Arctic Archipelago. *Nature*, 473(7347), 357–360. doi:10.1038/nature10089

Gat, J. R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1), 225–262.

Giles, K. A., Laxon, S. W., Ridout, A. L., Wingham, D. J., & Bacon, S. (2012). Western Arctic Ocean freshwater storage increased by wind-driven spin-up of the Beaufort Gyre. *Nature Geoscience*, 5(3), 194–197. doi:10.1038/ngeo1379

Gloersen, P., Campbell, W. J., Cavalieri, D. J., Comiso, J. C., Parkinson, C. L., & Zwally, H. J. (1992). Arctic and Antarctic sea ice, 1978-1987: Satellite passive-microwave observations and analysis.

Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C., & Vaughn, B. H. (2009). Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid communications in mass spectrometry*, 23(16), 2534-2542.

Häkkinen, S. (1999). A simulation of thermohaline effects of a great salinity anomaly. *Journal of Climate*, 12(6), 1781-1795.

- He, H., & Smith, R. B. (1999). Stable isotope composition of water vapor in the atmospheric boundary layer above the forests of New England. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 104(D9), 11657-11673.
- Horita, J., & Wesolowski, D. J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3425–3437. doi:10.1016/0016-7037(94)90096-5
- Horita, J., Cole, D. R., & Wesolowski, D. J. (1995). The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: III. Vapor-liquid water equilibration of NaCl solutions to 350 C. *Geochimica et cosmochimica acta*, 59(6), 1139-1151.
- Ikeda, M. (1987). Salt and heat balances in the Labrador Sea using a box model. *Atmosphere-Ocean*, 25(2), 197-223.
- Jones, E. P., Anderson, L. G., & Swift, J. H. (1998). Distribution of Atlantic and Pacific waters in the upper Arctic Ocean: Implications for circulation. *Geophysical Research Letters*, 25(6), 765-768.
- Jones, E. P., Anderson, L. G., Jutterström, S., Mintrop, L., & Swift, J. H. (2008). Pacific freshwater, river water and sea ice meltwater across Arctic Ocean basins: Results from the 2005 Beringia Expedition. *Journal of Geophysical Research*, 113(C8). doi:10.1029/2007JC004124
- Jordan, F., & Neu, H. J. A. (1982). Ice drift in Southern Baffin Bay and Davis Strait: Research note. *Atmosphere-Ocean*, 20(3), 268-275.
- Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., ... & White, J. (1997). Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 102(C12), 26471-26487.

Jouzel, J., & Merlivat, L. (1982). Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. *Nature*, 299, 688-691.

Jouzel, J., Genthon, C., Lorius, C., Petit, J. R., & Barkov, N. I. (1987). Vostok ice core-A continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*, 329, 403-408.

Khan, S. A., Kjær, K. H., Bevis, M., Bamber, J. L., Wahr, J., Kjeldsen, K. K., ... & Muresan, I. S. (2014). Sustained mass loss of the northeast Greenland ice sheet triggered by regional warming. *Nature Climate Change*.

Khatiwala, S. P., Fairbanks, R. G., & Houghton, R. W. (1999). Freshwater sources to the coastal ocean off northeastern North America: Evidence from  $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ . *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 104(C8), 18241-18255.

Kim, S.-T., Park, S.-S., & Yun, S.-T. (2012). Influence of dissolved ions on determination of oxygen isotope composition of aqueous solutions using the  $CO_2$ - $H_2O$  equilibration method: Effects of solution chemistry on  $\delta^{18}O$  values of saline solutions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(17), 2083–2092. doi:10.1002/rcm.6323

Kurita, N. (2013). Water isotopic variability in response to mesoscale convective system over the tropical ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(18), 10,376–10,390. doi:10.1002/jgrd.50754

Kwok, R. (2005). Variability of Nares Strait ice flux. *Geophysical Research Letters*, 32(24). doi:10.1029/2005GL024768

Kwok, R., & Rothrock, D. A. (2009). Decline in Arctic sea ice thickness from submarine and ICESat records: 1958–2008. *Geophysical Research Letters*, 36(15), n/a–n/a. doi:10.1029/2009GL039035

Lacour, J. L., Clarisse, L., Hurtmans, D., Coheur, P. F., Clerbaux, C., & Risi, C. (2012).

Tropospheric humidity processes investigated from water isotopologues measurements from IASI/MetOp. Lawrence, J. R., Gedzelman, S. D., Dexheimer, D., Cho, H.-K., Carrie, G. D., Gasparini, R., ... Biggerstaff, M. I. (2004). Stable isotopic composition of water vapor in the tropics. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D6), n/a–n/a.  
doi:10.1029/2003JD004046

Lazier, J. R. N. (1973). The renewal of Labrador Sea water. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* (Vol. 20, No. 4, pp. 341-353). Elsevier.

Lazier, J. R. (1982). Seasonal variability of temperature and salinity in the Labrador Current. *J. Mar. Res.*, 40, 341-356.

Lazier, J. R. N., & Wright, D. G. (1993). Annual velocity variations in the Labrador Current. *Journal of Physical Oceanography*, 23(4), 659-678.

Lécuyer, C., Gardien, V., Rigaudier, T., Fourel, F., Martineau, F., & Cros, A. (2009). Oxygen isotope fractionation and equilibration kinetics between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as a function of salinity of aqueous solutions. *Chemical Geology*, 264(1-4), 122–126.

doi:10.1016/j.chemgeo.2009.02.017

Lee, X., Smith, R., & Williams, J. (2006). Water vapour <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotope ratio in surface air in New England, USA. *Tellus B*, 58(4), 293-304.

Lenaerts, J. T. M., van Angelen, J. H., van den Broeke, M. R., Gardner, A. S., Wouters, B., & van Meijgaard, E. (2013). Irreversible mass loss of Canadian Arctic Archipelago glaciers. *Geophysical Research Letters*, 40(5), 870–874. doi:10.1002/grl.50214

Lique, C., Treguier, A. M., Scheinert, M., & Penduff, T. (2009). A model-based study of ice and freshwater transport variability along both sides of Greenland. *Climate Dynamics*, 33(5), 685–705. doi:10.1007/s00382-008-0510-7

- Loder, J. W., Petrie, B., & Gawarkiewicz, G. (1998). The coastal ocean off northeastern North America: A large-scale view. *The sea*, 11, 105-133.
- Macdonald, R. W., Paton, D. W., Carmack, E. C., & Omstedt, A. (1995). The freshwater budget and under-ice spreading of Mackenzie River water in the Canadian Beaufort Sea based on salinity and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  measurements in water and ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 100(C1), 895-919.
- Majoube, M. (1971). Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.*, 68, 1423–1436.
- Martineau, F., Fourel, F., Bodergat, A.-M., & Lécuyer, C. (2012). D/H equilibrium fractionation between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2$  as a function of the salinity of aqueous solutions. *Chemical Geology*, 291, 236–240. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.10.017
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekyakin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., ... White, J. W. C. (2008). A Review of Antarctic Surface Snow Isotopic Composition: Observations, Atmospheric Circulation, and Isotopic Modeling\*. *Journal of Climate*, 21(13), 3359–3387. doi:10.1175/2007JCLI2139.1
- Melling, H., & Moore, R. M. (1995). Modification of halocline source waters during freezing on the Beaufort Sea shelf: evidence from oxygen isotopes and dissolved nutrients. *Continental Shelf Research*, 15(1), 89-113.
- Meredith, M., Heywood, K., Dennis, P., Goldson, L., White, R., Fahrbach, E., ... & Østerhus, S. (2001). Freshwater fluxes through the western Fram Strait. *Geophysical research letters*, 28(8), 1615-1618.
- Merlivat, L., & Contiac M. (1975). Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method. *J. Geophys. Res.* 80:3455–64
- Merlivat, L., (1978a). The dependence of bulk evaporation coefficients on air-water interfacial conditions as determined by the isotopic method. *J. Geophys. Res.* 83, 2977-2980.

Merlivat, L., (1978b). Molecular diffusivities of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in gases. *J. Chim. Phys.* 69:2864–71.

Merlivat, L., & Jouzel, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 84(C8), 5029-5033.

Mertz, G., Narayanan, S., & Helbig, J. (1993). The freshwater transport of the Labrador Current. *Atmosphere-Ocean*, 31(2), 281-295.

Myers, R. A., Akenhead, S. A., & Drinkwater, K. (1990). The influence of Hudson Bay runoff and ice-melt on the salinity of the inner Newfoundland Shelf. *Atmosphere-Ocean*, 28(2), 241-256.

Milankovitch, M. (1941). Kanon der Erdestrahlung. Koninglich Serbische Akademie, Beograd (1941), p. 484 (English translation: *Canon of Insolation and the Ice Age Problem*, by Israel Program for Scientific Translation and published for the U.S. Department of Commerce and the National Science Foundation.)

Morcos, S. A. (1970). Physical and chemical oceanography of the Red Sea. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev*, 8, 73-202.

Noone, D. (2012). Pairing Measurements of the Water Vapor Isotope Ratio with Humidity to Deduce Atmospheric Moistening and Dehydration in the Tropical Midtroposphere. *Journal of Climate*, 25(13), 4476–4494. doi:10.1175/JCLI-D-11-00582.1

Noone, D., Galewsky, J., Sharp, Z. D., Worden, J., Barnes, J., Baer, D., ... Wright, J. S. (2011). Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D22), D22113. doi:10.1029/2011JD015773

Olafsson, J., Olafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., & Takahashi, T. (2010). The Irminger Sea and the Iceland Sea time series measurements of sea water carbon and nutrient chemistry 1983–2008. *Earth System Science Data*, 2(1), 99-104.

Østerhus, S., W. R. Turrell, S. Jónsson, and B. Hansen (2005), Measured volume, heat, and salt fluxes from the Atlantic to the Arctic Mediterranean, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L07603, doi:[10.1029/2004GL022188](https://doi.org/10.1029/2004GL022188).

Östlund, H. G., & Hut, G. (1984). Arctic Ocean water mass balance from isotope data. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 89(C4), 6373-6381.

Peterson, B. J., Holmes, R. M., McClelland, J. W., Vörösmarty, C. J., Lammers, R. B., Shiklomanov, A. I., ... & Rahmstorf, S. (2002). Increasing river discharge to the Arctic Ocean. *Science*, 298(5601), 2171-2173.

Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., ... & Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399(6735), 429-436.

Pierre, C. (1999). The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geology*, 153(1), 41-55.

Prinsenberg, S. J. (1988). Ice-cover and ice-ridge contributions to the freshwater contents of Hudson Bay and Foxe Basin. *Arctic*, 6-11.

Prinsenberg, S. J., & Hamilton, J. (2005). Monitoring the volume, freshwater and heat fluxes passing through Lancaster sound in the Canadian arctic archipelago. *Atmosphere-Ocean*, 43(1), 1–22. doi:10.3137/ao.430101

Ramirez, E., Hoffmann, G., Taupin, J. ., Francou, B., Ribstein, P., Caillon, N., ... Stievenard, M. (2003). A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m), Bolivia. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3-4), 337–350. doi:10.1016/S0012-821X(03)00240-1

Redfield, A. C. (1958). The biological control of chemical factors in the environment. *American scientist*, 230A-221.

Redfield, A. C. (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. *The sea*, 26-77.

Reeh, N., Oerter, H., & Thomsen, H. H. (2002). Comparison between Greenland ice-margin and ice-core oxygen-18 records. *Annals of Glaciology*, 35(1), 136–144.

Reverdin, G. (2003). North Atlantic Ocean surface currents. *Journal of Geophysical Research*, 108(C1). doi:10.1029/2001JC001020

Reverdin, G. (2010). North Atlantic Subpolar Gyre Surface Variability (1895–2009). *Journal of Climate*, 23(17), 4571–4584. doi:10.1175/2010JCLI3493.1

Reverdin, G., Morisset, S., Marié L., Bourras, D., Sutherland, G., Ward, B., ... Lumpkin, R. (soumis). Meso-scales, fronts and mixing in the stratified surface ocean during the STRASSE/SPURS summer 2012 cruise. *Oceanography*.

Rhein, M., Fischer, J., Smethie, W. M., Smythe-Wright, D., Weiss, R. F., Mertens, C., ... & Putzka, A. (2002). Labrador Sea Water: Pathways, CFC inventory, and formation rates. *Journal of Physical Oceanography*, 32(2), 648-665.

Richter, T. O., Peeters, F. J. C., & van Weering, T. C. E. (2009). Late Holocene (0–2.4kaBP) surface water temperature and salinity variability, Feni Drift, NE Atlantic Ocean. *Quaternary Science Reviews*, 28(19-20), 1941–1955. doi:10.1016/j.quascirev.2009.04.008

Risi, C. (2009). Les isotopes stables de l'eau: applications à l'étude du cycle de l'eau et des variations du climat. Phd Thesis. LMD.

Risi, C., & Bony, S. (2011). Evaluer les modèles de climat et leurs projections: le valeur ajoutée de la composition isotopique de l'eau. *Météorologie*, (74), 42–51.

Risi, C., Bony, S., & Vimeux, F. (2008). Influence of convective processes on the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D19), D19306. doi:10.1029/2008JD009943

Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., & Jouzel, J. (2010). Water-stable isotopes in the LMDZ4 general circulation model: Model evaluation for present-day and past climates and applications to

climatic interpretations of tropical isotopic records. *Journal of Geophysical Research*, 115(D12). doi:10.1029/2009JD013255

Risi, C., Noone, D., Worden, J., Frankenberg, C., Stiller, G., Kiefer, M., ... Sturm, C. (2012).

Process-evaluation of tropospheric humidity simulated by general circulation models using water vapor isotopic observations: 2. Using isotopic diagnostics to understand the mid and upper tropospheric moist bias in the tropics and subtropics. *Journal of Geophysical Research*, 117(D5). doi:10.1029/2011JD016623

Rohling, E. J., & Bigg, G. R. (1998). Paleosalinity and  $\delta^{18}\text{O}$ : a critical assessment. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 103(C1), 1307-1318.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., & Gonfiantini, R. (1992). Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258(5084), 981-985.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. & Gonfiantini, R. (1993). Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. *Geophys. Monogr. Seri.*, AGU, Climate Change in Continental Isotopic Records.

Schlosser, P., Bauch, D., Fairbanks, R., & Bönisch, G. (1994). Arctic river-runoff: mean residence time on the shelves and in the halocline. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 41(7), 1053-1068.

Schmidt, G. A. (1999). Error analysis of paleosalinity calculations. *Paleoceanography*, 14(3), 422-429.

Schmitt, R. W., Bogden, P. S., & Dorman, C. E. (1989). Evaporation minus precipitation and density fluxes for the North Atlantic. *Journal of Physical Oceanography*, 19(9), 1208-1221.

Serreze, M. C., Barrett, A. P., Slater, A. G., Woodgate, R. A., Aagaard, K., Lammers, R. B., ... Lee, C. M. (2006). The large-scale freshwater cycle of the Arctic. *Journal of Geophysical Research*, 111(C11). doi:10.1029/2005JC003424

- Shackleton, N. J., & Opdyke, N. D. (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a  $10^5$  year and  $10^6$  year scale. *Quaternary research*, 3(1), 39-55.
- Shepherd, A., Ivins, E. R., Geruo, A., Barletta, V. R., Bentley, M. J., Bettadpur, S., ... & Zwally, H. J. (2012). A reconciled estimate of ice-sheet mass balance. *Science*, 338(6111), 1183-1189.
- Skrzypek, G., & Ford, D. (2014). Stable Isotope Analysis of Saline Water Samples on a Cavity Ring-down Spectroscopy Instrument. *Environmental Science & Technology*, 48(5), 2827–2834. doi:10.1021/es4049412
- Sofer, Z., & Gat, J. R. (1972). Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 15(3), 232-238.
- Sofer, Z., & Gat, J. R. (1975). The isotope composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity ratio in saline solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2), 179-186.
- Steele, M., Thomas, D., Rothrock, D., & Martin, S. (1996). A simple model study of the Arctic Ocean freshwater balance, 1979–1985. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 101(C9), 20833-20848.
- Steen-Larsen, H. C., Johnsen, S. J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., ... White, J. W. C. (2013). Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4815.
- Steen-Larsen, H. C., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Peters, A. J., Masson-Delmotte, V., Guishard, M. P., Hsiao, G., ... White, J. W. C. (2014). Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 14(2), 2363–2401. doi:10.5194/acpd-14-2363-2014

- Strain, P. M., & Tan, F. C. (1993). Seasonal evolution of oxygen isotope-salinity relationships in high-latitude surface waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 98(C8), 14589–14598.
- Straneo, F., Heimbach, P., Sergienko, O., Hamilton, G., Catania, G., Griffies, S., ... others. (2013). Challenges to understanding the dynamic response of Greenland's marine terminating glaciers to oceanic and atmospheric forcing. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 94(8), 1131–1144.
- Straneo, F., & Saucier, F. (2008). The outflow from Hudson Strait and its contribution to the Labrador Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(8), 926–946. doi:10.1016/j.dsr.2008.03.012
- Sutherland, D. A., Pickart, R. S., Peter Jones, E., Azetsu-Scott, K., Jane Eert, A., & Ólafsson, J. (2009). Freshwater composition of the waters off southeast Greenland and their link to the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 114(C5). doi:10.1029/2008JC004808
- Tan, F. C., & Strain, P. M. (1980). The distribution of sea ice meltwater in the eastern Canadian Arctic. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 85(C4), 1925–1932.
- Tang, C. C. , Ross, C. K., Yao, T., Petrie, B., DeTracey, B. M., & Dunlap, E. (2004). The circulation, water masses and sea-ice of Baffin Bay. *Progress in Oceanography*, 63(4), 183–228. doi:10.1016/j.pocean.2004.09.005
- Taube, H. (1954). Use of oxygen isotope effects in study of hydration of ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(7), 523–528.
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., & Henderson, K. A. (2000). Ice-core palaeoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum. *Journal of Quaternary Science*, 15(4), 377–394.

Tremoy, G. (2012), *Etude de la composition isotopique (deutérium et oxygène 18) de la vapeur d'eau à Niamey (Niger): Vers une meilleure compréhension des processus atmosphériques en Afrique de l'Ouest*, PhD thesis, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.

Tremoy, G., Vimeux, F., Mayaki, S., Souley, I., Cattani, O., Risi, C., ... Oi, M. (2012). A 1-year long  $\delta^{18}\text{O}$  record of water vapor in Niamey (Niger) reveals insightful atmospheric processes at different timescales. *Geophysical Research Letters*, 39(8), n/a–n/a.  
doi:10.1029/2012GL051298

Tremoy, G., Vimeux, F., Soumana, S., Souley, I., Risi, C., Favreau, G., & Oi, M. (2014). Clustering mesoscale convective systems with laser-based water vapor  $\delta^{18}\text{O}$  monitoring in Niamey (Niger). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(9), 5079–5103.  
doi:10.1002/2013JD020968

Vandall, P.E. (1978), Physical oceanographic interest on the Labrador Shelf at the Atlantic Oceanographic Laboratory (BIO). In: *Workshop on Coastal Research and Planning in Labrador*, Bedford Inst. Rep. Ser. BI-R-77-12, Bedford Inst. Oceanogr., Dartmouth, N.S.

Van der Meer, M. T., Baas, M., Rijpstra, W. I. C., Marino, G., Rohling, E. J., Sinninghe Damsté, J. S., & Schouten, S. (2007). Hydrogen isotopic compositions of long-chain alkenones record freshwater flooding of the Eastern Mediterranean at the onset of sapropel deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3), 594-600.

Velicogna, I. (2009). Increasing rates of ice mass loss from the Greenland and Antarctic ice sheets revealed by GRACE. *Geophysical Research Letters*, 36(19), n/a–n/a.  
doi:10.1029/2009GL040222

Vimeux, F. (2003). La composition isotopique de la vapeur d'eau: Apport à l'étude des processus atmosphériques. *Météorologie*, (81), 31–41.

Vimeux, F., Masson, V., Delaygue, G., Jouzel, J., Petit, J. R., & Stievenard, M. (2001). A 420,000 year deuterium excess record from East Antarctica: Information on past changes in the origin

of precipitation at Vostok. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D23), 31863–31873. doi:10.1029/2001JD900076

Vinje, T., Nordlund, N., & Kvambekk, Å. (1998). Monitoring ice thickness in Fram Strait. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 103(C5), 10437–10449.

Vinje, T. (2001). Anomalies and trends of sea-ice extent and atmospheric circulation in the Nordic Seas during the period 1864–1998. *Journal of Climate*, 14(3), 255–267.

Wassenaar, L. I., Coplen, T. B., & Aggarwal, P. K. (2014). Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and Precision of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  for Waters Analyzed using Laser Absorption Spectrometers. *Environmental Science & Technology*, 48(2), 1123–1131.

doi:10.1021/es403354n

Worden, J., Noone, D., Bowman, K., Beer, R., Eldering, A., Fisher, B., ... Worden, H. (2007). Importance of rain evaporation and continental convection in the tropical water cycle. *Nature*, 445(7127), 528–532. doi:10.1038/nature05508

Wüst, G. (1922). Evaporation and Precipitation on the EARTH. 1. *Monthly Weather Review*, 50, 313.

Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A., Carmack, E. C., Nishino, S., & Shimada, K. (2008). Freshwater budget of the Canada Basin, Arctic Ocean, from salinity,  $\delta^{18}\text{O}$ , and nutrients. *Journal of Geophysical Research*, 113(C1). doi:10.1029/2006JC003858

Yashayaev, I., & Loder, J. W. (2009). Enhanced production of Labrador Sea Water in 2008. *Geophysical Research Letters*, 36(1). doi:10.1029/2008GL036162