





Due Articoli Marini

Two Marine Essays



---

# REPORT BLU

---

Due Articoli Marini  
Two Marine Essays

---

Crispi                  Pacciaroni

---



# **CONTENUTO**

**Prefazione**

**Ricerche sugli impatti marini dell'anidride carbonica**

**Ricerche su impatti aerologici in mare**

**Ecologia e algoritmo**

**Riferimenti e indice**





## PREFAZIONE

I due lavori originali – *foreground work* in reti alimentari costiere, il primo, e *synthetic paper* in ecosistemi pelagici, il secondo – sono stati definiti da Massimo Pacciaroni e da me.

Prodotti in forme non comprensive di tutto l'apparato tecnico e di dati che sono richiesti per il loro appropriato recepimento, qui se ne estendono le esposizioni nella direzione di un evoluto e approfondito significato dinamico di entrambi i contributi, nel contenuto del capitolo 1 per la parte geochimica e del capitolo 2 per la parte di bilancio. Naturalmente le modifiche e integrazioni di entrambi gli articoli non incidono sui risultati fissati in precedenza, li ricontrollano e ne incrementano la comprensione, sempre tenendo conto del cardine di ogni comunicazione scientifica tesa a contribuire con un approccio specifico senza introdurre successivi temi e interpretazioni.

Questi articoli sono utilizzabili da *Geoscience Researchers* e *General Public*, da chi si rivolge sia all'argomento geofisico generale e climatico sia a ricerche interdisciplinari, e sono qui presentati in questa forma modificata e integrata per la divulgazione più larga possibile e per la diffusione presso gli Istituti elencati nelle schede dei capitoli, oltre che presso l'OGS.

Data l'origine scientifica, si è rispettata la presentazione originale nella lingua ufficiale dei progetti, introducendo in italiano le esposizioni opportunamente modificate delle due sezioni *Dissolved Carbon Chemistry* e *Model Setup* con il corrispondente apparato matematico, rispettivamente, nei capitoli 4 e 5. Tutti i risultati qui contenuti, le tabelle e le figure, sono originati da entrambi; le traduzioni dall'italiano in inglese e dall'inglese in italiano sono mie, come le modifiche apportate al testo.

In tal modo i metodi esposti sono stabiliti validi per future ricerche e applicazioni fondamentali e resi comprensibili a chiunque; infatti, per il lettore italiano è agevole seguire i risultati nel testo inglese per mezzo delle figure autoesplicative e delle delucidazioni in italiano.

Inoltre, se ne migliora l'esposizione in inglese allo scopo di utilizzazioni in programmi di ricerca di Paesi Africani e del Medio Oriente, sul Mar Mediterraneo e prospicienti alle coste mediterranee, e Regioni dell'Europa settentrionale, nel caso si trovino in questi metodi idee per applicazioni successive.

I metodi sono esposti in forma generale e, quindi, applicabili in oceano, in mari costieri, in mesocosmo; il filo logico che unisce i due approcci è la loro intrinseca accuratezza che porta alla ragionevole convinzione di una loro possibile utilizzazione a piccola scala e in ambienti isolati, a media scala e in situazioni regionali, a larga scala e in applicazioni accoppiate terra-oceano-atmosfera. D'altra parte, future proiezioni dei parametri ambientali richiederanno necessariamente accuratezza sia spaziale nei processi localizzati sia progressiva nella dinamica stabilizzata, allo scopo di accoppiare utilmente i sistemi e introdurre gerarchie semi-quantitative e discrete tra i differenti moduli del *Systems Model*.

Infine, si deduce dalle dimostrazioni date la correttezza delle metodologie, facendone un modello per possibili estensioni del campo di validità e introduzioni di nuovi parametri misurabili.

L'approccio di entrambi i lavori è dinamico, riflette l'ampia influenza riscontrata negli ultimi anni dell'ecologia quantitativa allo scopo di fissare i canali di distribuzione dell'energia nel sistema complessivo e dà rilievo al comportamento naturalistico di singole specie e comunità selezionate. Riguardo al primo articolo, che esce qui per la prima volta, non vi sono particolari aspetti da chiarire per quanto riguarda la descrizione dei contenuti. Esso è derivato da una redazione conforme al contributo preliminare comunicato al partenariato per come ora si presenta nel capitolo 1; per la sua disamina sono sufficienti elementi di equilibrio in acqua di mare dell'acido carbonico e nozioni di ecologia marina.

L'approccio geochimico del capitolo 1 stima senza iterazioni l'acidità dell'acqua di mare dalle concentrazioni di ioni bicarbonato e carbonato. Il metodo è generale, quindi estendibile ad altre scale di misura dell'acidità. L'accuratezza è ottenuta rispetto ai valori medi dell'acidità e dell'alcalinità del carbonato totale, sfruttando la conservazione dell'alcalinità totale; tale condizione è rispettata da apporti di anidride carbonica all'ecosistema marino e le applicazioni illustrano le risposte dell'ecosistema in differenti scenari. La precisione del metodo ne consegue direttamente.

Sono più chiare le analisi degli impatti dai due lavori di *meta-analysis* citati, da cui sono stati ricavati gli effetti medi su individui adulti delle specie ivi considerate. Come conseguenza, la produzione secondaria del sistema integrato, comprendente gli scambi di anidride carbonica con l'atmosfera, è minore di un cinquantesimo della produzione primaria annua.

Non è il caso di anticipare le sezioni conclusive del secondo articolo; l'esposizione è stata aggiornata e approfondita e si mostra che la stima annuale della sintesi valuta il contributo della deposizione atmosferica di nutrienti nel bacino occidentale in circa un decimo della produzione primaria netta, mentre tale stima raggiunge circa un terzo della produzione primaria netta nel bacino orientale.

Il capitolo 3 approfondisce le linee delle modifiche e integrazioni apportate al secondo articolo; si è ritenuto di introdurlo sia perché il testo è stato integrato in parecchi punti, sia per l'importanza generale dei sistemi oligotrofici, i quali, avendo meno gradi di libertà trofodinamica, sono ancor più vincolati a corrette descrizioni dell'orografia, dell'idrologia, della geochimica.

Il rilievo dato agli apparati tecnici è minimo ma sufficiente per risolvere in generale la dinamica di sistemi fisici e chimici: nei capitoli 4 e 5 si riportano in italiano le formulazioni estese dei metodi utilizzati, rispettivamente, nel capitolo 1 e nel capitolo 2; segue in formato generale l'elenco dei lavori di riferimento.

Ringraziamo D. G. Jones e coloro che hanno commentato i due lavori sia nella forma di presentazione sia nelle versioni preliminari dei manoscritti; ulteriori commenti sui contenuti aggiornati sono benvenuti.

I due articoli così modificati e integrati sono senz'altro comunicati al pubblico in generale e ai partenariati in particolare.

Settembre 2022

Guido Crispi

## FROM THE PREFACE

As for the first article, which appears here for the first time, there are no particular aspects to clarify as far as the description of its content is concerned. It results from our contribution, which is consistent with the preliminary remarks communicated to the Partnership, as it is now presented in the first chapter; elements of the equilibrium of carbonic acid in seawater and concepts of marine ecology are sufficient for its study.

The geochemical approach in the first chapter estimates seawater acidity using concentrations of bicarbonate and carbonate ions without iterations. The methods are general, so they can be extended to other scales for measuring acidity. Accuracy is achieved with respect to acidity and carbonate alkalinity by maintaining total alkalinity. This condition is met by the carbon dioxide load in the marine environment and the applications illustrate the ecosystem responses in different scenarios. The precision follows directly from this.

Clearer implications of the analysis from the two meta-analyses cited and the average impacts on adult individuals of the species considered therein emerge: the secondary production of the integrated system, including the exchange of carbon dioxide with the atmosphere, is thus less than one-fiftieth of the annual primary production.

It is not necessary to anticipate here the conclusions of the second study. The text has been updated and detailed to show that the annual estimate of the synthesis puts the contribution of atmospheric deposition of nutrients in the western basin at about one-tenth of net primary production, while the estimates reach about one-third of net primary production in the eastern basin.

The changes and additions made in the second article are then discussed. The third chapter is introduced here because the ecosystem description has been updated and because it is relevant to oligotrophic ecosystems, which are even more closely linked to their specific orography, hydrology and geochemistry due to their lower trophodynamic degrees of freedom.

The emphasis on the technical apparatus is minimal, but sufficient to explain the dynamics of physical and chemical systems in general: the extended formulations of chapters one and two are included in chapters four and five, respectively, and the bibliographies follow in the general format.

We thank D. G. Jones and those who have commented on the two articles, both in the format of the presentation and in the preliminary versions of the manuscripts; further comments on the contents of these disclosures are welcome.

The two articles, thus improved, will therefore be brought to the attention of the general public and, in particular, the partnerships.

September 2022

Guido Crispi

## **CAPITOLO 1**

### **Ricerche sugli impatti marini dell'anidride carbonica: livello e accuratezza**

**Scheda del capitolo.** Questo lavoro è stato finanziato dall'Unione Europea contratto n. 240837 e dai Partner industriali ENEL, Statoil, Vattenfall, E.ON e RWE.

I Partner di ricerca e sviluppo sono: BGS, CERTH, IMARES, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale - OGS, PML, SINTEF-PR, University of Nottingham, Sapienza Università di Roma, Quintessa, Zero Emission Resource Organisation, CO2GEONET, Bioforsk e BGR. Quattro Istituti sono Partner di consultazione: l'australiano Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, il canadese University of Regina e gli statunitensi Montana State University e The Board of Trustees of the Leland Stanford Junior University.

La lingua ufficiale di questo progetto è l'inglese. Questo capitolo è un lavoro derivato da *Ricerche su impatti da CO<sub>2</sub> in mare: livello e accuratezza*, commentato e approvato per la diffusione dal Comitato Esecutivo del Progetto dell'Unione Europea sul nostro contributo preliminare: Scenarios of trophic web changes in Mediterranean carbonate ecosystem.

**Chapter Profile.** This work has been supported by the European Union grant no. 240837, and ENEL, Statoil, Vattenfall, E.ON and RWE as Industry Partners.

The Research and Development Partners are BGS, CERTH, IMARES, National Institute of Oceanography and Applied Geophysics - OGS, PML, SINTEF-PR, University of Nottingham, Sapienza University of Rome, Quintessa, Zero Emission Resource Organisation, CO2GEONET, Bioforsk and BGR. Four Institutes are Consulting Partners: Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies from Australia, University of Regina from Canada, Montana State University and The Board of Trustees of the Leland Stanford Junior University from USA.

The official language of this project is English. This chapter is a derivative work based on *Ricerche su impatti da CO<sub>2</sub> in mare: livello e accuratezza*, commented and approved for submission by the European Union Project Executive Board on our preliminary version: Scenarios of trophic web changes in Mediterranean carbonate ecosystem.

**Title:** Carbon dioxide in marine ecosystems: Level and accuracy

**Summary:** The ecosystem of the Mediterranean Sea is described in terms of the chemical and biological interactions that respond to the leakage of carbon dioxide from the seabed. The alkalinity and acidity of carbonates are explicitly estimated using accurate geochemical methods that determine, without iterations, the medium-term effects on the ecosystem, including those on the growth of *Posidonia oceanica* and on food web fauna, fish, meiobenthos, and deposit and suspension feeders.

Ecosystem carbon content is estimated without leakage of carbon dioxide and seagrass biomass from this baseline has stable values consistent with measured stocks. Consequently, the biochemical values quantify the ecosystem responses in two scenarios where carbon dioxide is inflowing. The natural recovery of the ecosystem, which is strongly affected by the scenario with the highest leakage, lasts about three years. However, it is not complete, as total carbon and total carbonate continue to have higher concentrations than in the baseline situation.

**Keywords:** Total Alkalinity, Accuracy, pH Effects, Mediterranean Sea, Coastal Zone Management, *Posidonia oceanica*

**Key Points:** The geochemical methods prove to be analytically accurate and stable, The numerical errors are below the precision of the alkalinity measurements in each time interval, Recovery times are estimated at two to four years until the ecosystem is no longer affected by additional leak

## 1.1 Background

The response of the oceans to CO<sub>2</sub> input is a central theme in a study of the potential impacts of leakage from offshore geological repositories (Paulley et al., 2013) and of ecosystem changes due to increasing atmospheric carbon dioxide and the resulting rise in seawater (Denman et al., 2011).

Laboratory experiments provide information on the responses of marine organisms to both scenarios, but the multiple stress effects on a medium-term scale of several months to several decades still need to be studied. In addition, the interaction of multiple species in a sequence of presence and substitution requires the development of numerical ecosystem models with mean parameters and realistic forcing factors to enable qualitative interpretations and quantitative estimates.

Gas fluxes at the two boundaries, i.e. air-sea and sea-sediment exchange, are important but difficult to estimate as, CO<sub>2</sub> dynamics can be resolved using geochemical knowledge and physical conditions such as turbulent diffusivity, advective transport and sea state (Wanninkhof, 1992). On the one hand, benthic layers have chemical and biological components that are influenced by the total carbonate in the porewater (Boudreau, 1996; Blackford, 2002); on the other hand, the seawater ecosystem is linked to subbasin dynamics and general circulation (Luff and Radach, 2001; Pinardi et al., 2006). The effects of changes in certain benthic layers are significant. For example, primary producers can alter nutrient regeneration rates by increasing oxygen supply and thereby altering aerobic biomass in the oxic layer. Indirect effects can also alter alkalinity dynamics and trophic processes through increased bioirrigation and bioturbation.

The aim of this work is to schematise the carbon cycle through geochemical features useful for management and control by dynamically linking the two parts of the ecological system: dissolved carbon chemistry and associated food web changes, focusing on seagrass growth.

First, the uptake of dissolved organic carbon by benthic organisms takes place in the sediment layers. Therefore, this compartment lies between the total carbonate and the buried organic matter, which has a longer remineralization time and characterises the long-term formations (Mateo et al., 1997). The balance between organic matter and dissolved organic and inorganic fractions can provide qualitative information about ecosystem evolution (Okubo and Slater, 1989).

Second, the specific features introduced for the integration of the marine food web with dissolved carbon chemistry are biomass growth limitations and seawater acidity, which influence biological



communities (Pörtner et al., 2004). The growth of *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile, a perennial aquatic plant with roots and orthotropic and plagiotropic rhizomes, depends on conditions in the Mediterranean Sea (Ercegović, 1963; Cebrián et al., 1997). Indeed, in this ecosystem, the seagrass *P. oceanica* goes through the whole life cycle and shows high gross primary production and slow growth. The analogies with other seagrass species in the Mediterranean, *Cymodocea nodosa*, *Zostera marina* and *Zostera noltii*, are a similar biological response and high oxygen production (Larkum et al. (Eds.), 2006).

Thirdly, demersal fish are predators of seagrass beds and close the trophic cycle of the ecosystem (Verlaque, 1990). Benthic species, primarily meiofauna and feeders, are involved in the carbon cycle and their importance in the Mediterranean food web is recognised (Danovaro et al., 2002).

The following section discusses the geochemical methods used in medium-term simulations and the implications for the behavior of organisms at realistic nutrient levels. In the outcome section, continuous updating of seawater pH changes carbonate alkalinity; consequently, buffer factors and carbon budgets under different CO<sub>2</sub> additions are estimated and applications in the Mediterranean are established. Finally, issues related to ecosystem behaviour under the different scenarios are discussed, followed by general remarks.

## 1.2 Geochemical Methods and Phenomenology

### 1.2.1 Dissolved Carbon Chemistry

Geochemical methods estimate the acidity of seawater from the concentrations of hydrogen carbonate and carbonate ions. Temporal accuracy is achieved with respect to the values of carbonate alkalinity and acidity by exploiting the conservation of total alkalinity, a condition satisfied by the supply of  $CO_2$  to the marine ecosystem.

Considering the expression for total carbonate,  $TCO_2$ , in  $mmol\ C\ m^{-3}$

$$(eq.1)$$

and substituting the definition of the first apparent dissociation constant for carbonic acid in seawater (Mehrbach et al., 1973),  $K_{c1} = a_H[HCO_3^-]/[CO_2^*]$ , we obtain the following expression for  $[CO_2^*]$ , the sum of the concentrations of carbon dioxide and carbonic acid:

$$(eq.2)$$

where  $A_c = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$  and  $a_H$  are the carbonate alkalinity in  $mEq\ m^{-3}$  and the activity of hydrogen ion, respectively.

Starting from (eq.1) and using the definition of the second apparent dissociation constant for carbonic acid,  $K_{c2} = a_H[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ , the total carbonate is expressed as follows:

$$(eq.3)$$

After eliminating  $[CO_2^*]$  from (eq.2) and (eq.3), the following quadratic equation is obtained

(eq.4)

which determines  $a_H$  in terms of carbonate alkalinity and total carbonate.

For consistency with the geochemical and laboratory experiments discussed in this paper, the terms due to water dissociation and boric acid are evaluated in the NBS or NIST pH scale. The expressions for the hydrogen ion,  $[H^+]_{SWS} = a_H / f_H$  as a function of the activity coefficient for hydrogen ion (Takahashi et al., 1982),  $f_H$ , and for the dissociation of water as a function of temperature and salinity (Millero, 1995),  $K_w = [H^+]_{SWS} [OH^-]$ , are used to evaluate the water dissociation term,  $A_w$ , as:

(eq.5)

In addition, the boric acid term,  $A_B$ , is:

(eq.6)

where total boron,  $TB = [B(OH)_4^-] + [B(OH)_3]$ , is expressed in mmol B m<sup>-3</sup> (Culkin, 1965; Millero, 1982) and  $K_b$  is the apparent dissociation constant for boric acid (Lyman, 1956; Peng et al., 1987). At this analytical stage, the additional terms due to nutrients are implicit and not included in the leakage applications, but are expanded below.

Thus, if you subtract (eq.5) and (eq.6) from the total alkalinity,  $A_T$ ,

(eq.7)

you get the carbonate alkalinity,  $A_C$ .

Geochemically, the acceptable root of (eq.4) is:

(eq.8)

since the second root is negative, because the value of  $(2TCO_2/A_c - 1)$  is always positive by (eq.2).

In an acidic environment where the value of total carbonate is greater than carbonate alkalinity, all terms are positive and rounding up the initial activity of hydrogen ion decreases the terms due to water dissociation and boric acid; these terms increase  $A_C$  and decrease the  $a_H$  estimate by (eq.5), (eq.6), (eq.7) and (eq.8). In contrast, rounding down the initial  $a_H$  value increases the alkalinities in (eq.5) and (eq.6), decreasing  $A_C$  and adjusting the estimate, which increases the activity of hydrogen ion.

However, in a number of ecological systems, the total carbonate concentration is lower than the carbonate alkalinity; in these environments, the first term in (eq.8) remains negative and the behaviour is not as obvious as in the previous case. Therefore, the root in (eq.8) expands to the following positive series

(eq.9)

and this expression is used in marine ecosystems where seawater has moderate acidity and low  $[CO_2^*]$ . Because of the low ratio of  $K_{c2}/K_{c1}$  in seawater, i.e. less than  $10^{-3}$ , an acceptable truncation of the series in (eq.9) for geochemical purposes is the first term, i.e. the Henderson–Hasselbalch equation:  $a_H \cong K_{c2}(2TCO_2/A_c - 1)/(1 - TCO_2/A_c)$ . The numerator of this expression is positive and decreasing, while the denominator is positive and increasing due to (eq.5), (eq.6), (eq.7) and (eq.8). Therefore, rounding up  $a_H$  in this case also lowers the estimate of the activity of hydrogen ion; rounding down  $a_H$  corrects and increases this estimate.

In the third case, when the value of the total carbonate is very close to the carbonate alkalinity, the last term in (eq.8) is predominant and corrects rounding up or down  $a_H$ , see (eq.5) and (eq.6) with (eq.7) and (eq.8); these corrections correspond to the other two cases.

Consequently, this accurate solver of dissolved carbon chemistry performs (eq.5), (eq.6), (eq.7) and (eq.8) in order; roundings of  $a_H$  result in adjustments of the geochemical variables to their correct values in all environments and the order of corrections corresponds to the fractional anomaly of

carbonate alkalinity. On the one hand, these explicit geochemical methods are similar to two schemes proposed in another context (Bacastow, 1981; Follows et al., 2006) using the pH seawater scale (pH<sub>sws</sub>) in global carbon cycle and environmental studies. On the other hand, extended descriptions of this solution approach apply to other ecosystems after adding the corresponding nutrient terms, expressed as boric acid terms, to carbonate alkalinity (Wolf-Gladrow et al., 2007). Another novelty of the present work is the application of the solution approach to synthetic decadal applications to demonstrate its accuracy for medium-term controlled environments.

Using these accurate methods, the acidity of seawater is estimated as  $pH_{NS} = -\log_{10} a_H$ , and the partial pressure of carbon dioxide in  $\mu\text{atm}$  is estimated by the solubility  $\alpha_s$  (Weiss, 1974) as  $pCO_2 = [CO_2^*] / \alpha_s$ , without iterations. The initial values are mean values of the Mediterranean Sea from  $A_T$  and  $TCO_2$  (Schneider et al., 2007). To evaluate the initial water dissociation and boric acid terms, the initial  $a_H$  value is set to  $10^{-8}$ , and different choices for this initial value do not change the medium-term results.

### 1.2.2 Impacts on the Food Web

Responses to hypercapnic environments are based on the average growth effects identified by two meta-analyses (Hendriks et al., 2010; Kroeker et al., 2013) for various marine organisms including seagrass.

In Hendriks et al. (2010), seagrass growth effect levels were analysed in the All-treatments from experiments with *Z. marina* (Thom, 1996; Zimmerman et al., 1997; Palacios and Zimmerman, 2007); the carbon dioxide treatments from the first two studies were also used in the Limited scenario. Seagrass growth rates can increase by 50%, with pH decreasing by 0.6 in the Limited scenario, and by more than 500% in the All-treatments. The metabolic effects, including the experiments with *P. oceanica* and *C. nodosa* by Invers et al. (1997), give similar increased levels of photosynthesis, slightly lower than for seagrass growth. In Kroeker et al. (2013), the samples of Invers et al. (1997) and Hall-Spencer et al. (2008) were used: experiments on *P. oceanica*, *C. nodosa* and *Z. noltii* for the photosynthesis effect and on *P. oceanica* for the total growth effect. Two studies on *Z. marina* (Zimmerman et al., 1997) and *Thalassia hemprichii* (Jiang et al., 2010) were also considered. Overall growth shows significant differences between calcifiers and non-calcifiers, with the latter being positively affected in a similar way to the previous findings. Photosynthesis shows no significant effect,

with negative mean effects on calcifiers, while neutral non-calcifying organisms are positively affected in the unweighted fixed effects analysis.

In both meta-analyses, seagrass growth is positively affected by a pH decrease and negatively affected by a pH increase, each compared to the baseline. The expression  $f_{pH}=1-0.875(pH-8.2)$  hourly summarises the  $f_{pH}$  limitation factor of *P. oceanica* growth with respect to the optimal value, the baseline pH 8.2.

Hendriks et al. (2010) evaluated the effects on fish survival using the carbon dioxide treatments of Parra and Yúfera (2002) and Kikkawa et al. (2003) and the metabolic effects of Michaelidis et al. (2007). Fish survival and metabolism decrease by 48% and 8%, respectively. In this meta-analysis, no treatments were considered for the growth effect.

Kroeker et al. (2013) included experiments on fish eggs (Franke and Clemmesen, 2011), larvae (Munday et al., 2009a), and juveniles (Moran and Støttrup, 2011; Munday et al., 2011a) for the growth effect. The overall effect on development was based on the treatments of Munday et al. (2011a; 2011b). The other experiments selected for the analysis of the overall effect on metabolism were from Melzner et al. (2009a) and Munday et al. (2009b), with the latter experiment also considered for survival. In this meta-analysis, growth effects are not negatively affected by moderate carbon dioxide treatments, and overall effects on development and survival decrease by 19% and 27%, respectively; overall effects on metabolism are not found in this meta-analysis.

However, these results cannot be extrapolated to higher  $[CO_2^*]$  levels occurring in marine areas with natural carbon dioxide emissions or in laboratory experiments. Therefore, both meta-analyses are inconclusive about the effects of high carbon dioxide levels on fish. To consider broader ranges of  $[CO_2^*]$  and assess the effects on juvenile and adult fish growth, two reviews (Ishimatsu et al., 2008; Melzner et al., 2009b) are considered here. Both reviews analysed experiments on freshwater and marine species, reflecting the qualitative results of these studies and highlighting the importance of assessing the influence of acidification on growth parameters.

Therefore, the statistics of carbon dioxide treatments from two seawater experiments included in both reviews are evaluated. The actual growth rate depends hourly on the maximum growth rate and, when  $[CO_2^*]$  is above  $6 \text{ mg l}^{-1}$ , is expressed by the regression  $k_{gr}^1/k_{mgr}^1=1.07-0.0016[CO_2^*]$ .

Indeed, intensive aquaculture systems confirm that adult fish growth and metabolism are affected at  $[CO_2^*]$  levels above  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , while the changes are not significant at lower concentrations (Thorarensen and Farrell, 2011). However, these climatological effects are based on few treatments of acute acidification as previously performed for *P. oceanica*, and our simulations extend the range of

univariate parameters to several decades, i.e. from the period of the experiments to medium-term applications. In addition, the food web includes meiobenthos and deposit feeders that graze seagrasses, such as the fish compartment, as well as suspension feeders; previous meta-analyses have not found significant carbon dioxide effects on these benthic species, and therefore their growths are not affected by carbon dioxide concentration in the present study. Aerobic and anaerobic bacteria complete the secondary producers of the ecosystem (Crispi and Pacciaroni, 2012).

### 1.3 Outcome

#### 1.3.1 Baseline Conditions

The baseline ecosystem is simulated in a 7 m deep water column and a 0.5 m thick sediment with a porosity of 0.6; this geometry has been chosen in analogy to the Mediterranean sites studied. The thermohaline values are climatological averages. The chosen formulation for air-sea fluxes (Wanninkhof and McGillis, 1999) is consistent with long-term global estimates. L0 and F0 are two-decade numerical experiments with and without air-sea CO<sub>2</sub> exchange, respectively; no CO<sub>2</sub> leakage is considered in both the L0 and F0 simulations.

The ecosystem compartments are shown in F.1 after 11 years of simulation. Total carbon (F.1a) shows stable values in both simulations. Total carbon in F0 is constant due to the lack of exchange and shows stable values in L0. The values are lower in L0 than in F0 and the L0 oscillations show a lower level of total carbon at the beginning of spring and a maximum level in autumn. The integrated total carbonate (F.1b) follows a similar trend in both cases. F0 shows a higher integrated TCO<sub>2</sub> than the L0 values. Both developments show oscillations from a maximum in winter to a minimum in summer; oscillations

**T.1** Averages of seagrass and fish biomasses, total carbon and organic matter, in mmol C m<sup>-2</sup>, and pH<sub>NBS</sub> during the second-decade L0 simulation; F0 statistics are in parentheses.

	Average	Minimum	Maximum	Standard deviation
<i>P. oceanica</i>	22,888 (23,852)	22,156 (23,162)	23,534 (24,450)	469.3 (410.0)
Fish	71.6 (74.4)	67.1 (68.7)	76.4 (80.5)	2.7 (3.4)
Total Carbon	92,417 (96,267)	91,898 (96,267)	92,919 (96,267)	240.9 (<0.1)
Organic Matter	53,465 (55,503)	53,091 (55,261)	53,819 (55,725)	190.6 (113.8)
pH <sub>NBS</sub>	8.23 (8.03)	8.08 (7.82)	8.36 (8.19)	0.10 (0.11)

complement those of the seagrass biomass, with a minimum in winter and a maximum at the beginning of summer. The organic matter gives an annual flux of 240 g C m<sup>-2</sup> towards the benthos. T.1 shows the



oscillations average values for biomass, total carbon, organic matter and pH obtained in the second decade. The variability of total carbon is about one third as large as that of seagrass. The L0 seagrass biomass is 806 g DW m<sup>-2</sup> using the transformation of Havelange et al. (1997) with 0.34 g C g DW<sup>-1</sup>. The average F0 biomass is 839 g DW m<sup>-2</sup>. The seagrass biomass yields values slightly lower than the spring and summer measurements of *P. oceanica* (Barrón et al.; 2006) at a 7 m site in Magalluf Bay, namely 859.0 and 880.5 g DW m<sup>-2</sup>, respectively. The changes over time are lower than those measured during the annual monitoring period.

The L0 fish biomass averages 0.85 g C m<sup>-2</sup>, slightly higher than the observed biomass of 0.8 g C m<sup>-2</sup> for *Sarpa salpa* Linnaeus in Revellata Bay (Havelange et al., 1997). The annual net production of the fish compartment is 0.9 g C m<sup>-2</sup>, while the total predation on *P. oceanica* by fish, meiobenthos and deposit feeders is 8.8 g C m<sup>-2</sup>. The estimated annual net production of *S. salpa* is 1.2 g C m<sup>-2</sup> (Havelange et al., 1997).

The L0 range of pH is about 0.28 around the mean value of 8.23 and the standard deviation is 0.1. The variability of carbonate alkalinity is about 60 mEq m<sup>-3</sup>. On the one hand, the L0 response shows an increase in pH of about 0.2 compared to the mean values of the Mediterranean Sea. On the other hand, the average F0 response is 8.03, close to the climatological averages (Rixen et al., 2002). Thus, F0 in the Mediterranean climatology is determined by the initial conditions, while the L0 simulation reaches the equilibrium of the ecosystem. The pH variability is similar to that obtained at the station at 8 m depth using experimental values for all seasons (Frankignoulle and Bouquegneau, 1990). Indeed, the pH values of the model (T.1) agree well with the standard deviation of 0.11 of the mean data.

F.2 shows the fluxes due to annual gross primary production (GPP) on average 38.7 mol C m<sup>-2</sup> during the second decade of L0. The largest biological flux due to blade fall is towards organic matter. In L0, this flux amounts to 51.7%, i.e. more than half of the GPP. Another large part of the GPP, 40.9%, is breathed by the seagrass, which returns carbon dioxide to the ecosystem. Exudation and total grazing account for 5.5% and 1.9% of the GPP, respectively.

On model average, the annual GPP is 1.7 g C m<sup>-2</sup> for each gram of seagrass carbon in the ecosystem. At one site at 7 m depth, the annual GPP was estimated to be between 338.4 and 472.8 g C m<sup>-2</sup> (Barrón et al., 2006) and net primary production was five times lower at the same site, ranging from 39.6 to 104.4 g C m<sup>-2</sup>. The GPP of the model, 464 g C m<sup>-2</sup>, is consistent because the ecosystem can support this high GPP of seagrass and net primary production is about twice that of phytoplankton in the western

Mediterranean (Lefevre et al., 1997). This underlines the important role of *P. oceanica* in Mediterranean coastal ecosystems.

### 1.3.2 Responses to CO<sub>2</sub> Leakages

Two constant seabed CO<sub>2</sub> inputs are applied, taking into account air-sea exchange, and both results are compared with those of the reference L0 simulation. The leakages in the two medium-term L1 and L2 simulations are 1.5 and 3.0  $\mu\text{mol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively.

The L1 and L2 leakages are about 25-50 times higher than those measured in pilot CO<sub>2</sub> geological storage sites. By analogy, we find that monitored natural sites perturbed by carbon dioxide inputs from volcanic sites in the Mediterranean, contribute with fluxes greater than 100  $\mu\text{mol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , about 30 times the L2 leakage (Hall-Spencer et al., 2008). Many of the investigated gas inputs from the seabed in the Aeolian Islands area in the southern Tyrrhenian Sea are in the order of magnitude of the L1 leakage (Steinbrückner, 2009).

**T.2** Averages of seagrass and fish biomasses, total carbon and organic matter, in  $\text{mmol C m}^{-2}$ , and  $\text{pH}_{\text{NBS}}$  during the second-decade L1 simulation; L2 statistics are in parentheses.

	Average	Minimum	Maximum	Standard deviation
<i>P. oceanica</i>	25,628 (25,962)	24,935 (25,288)	26,227 (26,539)	442.9 (427.5)
Fish	64.5 (25.4)	62.6 (18.7)	66.3 (33.4)	1.1 (4.2)
Total Carbon	104,580 (106,855)	103,402 (105,521)	105,556 (107,888)	532.9 (562.7)
Organic Matter	59,461 (60,125)	58,838 (59,360)	59,930 (60,660)	315.3 (374.7)
$\text{pH}_{\text{NBS}}$	7.16 (6.88)	7.13 (6.86)	7.20 (6.90)	0.02 (0.01)

Both leakage simulations increase seagrass biomass (T.2). These increases compared to the baseline biomass amount to more than 3  $\text{mmol C m}^{-2}$ . Another result is that the seagrass biomass does not change linearly due to the introduction of additional carbon dioxide. In fact, saturation is reached and an increase of 10% is obtained after doubling the CO<sub>2</sub> leakage in the L2 simulation.

In contrast fish biomass decreases by 5% in L1, although the seagrass biomass increases. However, a larger change in the ecosystem occurs in L2, where the average fish biomass decrease to one third of the biomass of the L0 simulation. This decrease in biomass shows that acidity values around 7 are at the boundary between an ecosystem that is close to typical Mediterranean conditions and an ecosystem that undergoes a functional change at low pH, possibly replacing the baseline species.

The total carbon content does not increase proportionally to the CO<sub>2</sub> input. In fact, total carbon content increases by 6 mol C m<sup>-2</sup> for each kg of carbon dioxide entering the unpolluted ecosystem, but only by 1 mol C m<sup>-2</sup> for each additional kg of CO<sub>2</sub> added annually (T.2). These results indicate a threshold for leakage of 4-5 μmol C m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. At these CO<sub>2</sub> inputs, the ecosystem's ability to absorb further carbon is greatly reduced.

Organic matter is consistent with the above behaviour of total carbon in the ecosystem, with 50% of CO<sub>2</sub> leakage being taken up by organic matter in L1, but only about 30% of the additional carbon dioxide in L2.

The pH behaviour characterises the state of the ecosystem as a whole and the change in acidity of the ecosystem exposed to L1 leakage decreases from 8.2 to 7.2. Acidification increases in L2 and the further decrease in pH corresponds to one third of the value determined by the L1 leakage.

The carbon stocks of the seagrass have oscillating values with peaks in summer and lows in winter. The range of variation is 1 mmol m<sup>-2</sup> in both cases, very similar to the baseline (F.3). In L1, considerable maintenance of carbon stocks is observed at values slightly higher than in the baseline. The highest values are obtained in L2.

The increased amount of seagrass biomass in L1 favours secondary production, but at the same time a higher CO<sub>2</sub> concentration depresses it. These two effects lead to a slightly lower fish biomass than in the baseline situation. In L2, the sum of the effects leads to a further reduction in the fish biomass; this reduction is about 1.5 mmol C m<sup>-2</sup> for each year spent under the unfavourable L2 conditions.

The constant CO<sub>2</sub> removals affect the air-sea fluxes, so that the exchange values given in F.4 are consistent with the CO<sub>2</sub> inputs for each simulation. In L1, final values of 5.4 mmol C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> are reached, which means that on average all the escaping carbon dioxide is eventually exported to the atmosphere. The variability is about 1 mmol C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> due to the response of the marine ecosystem, with minimum exchange in spring and maximum in autumn. The L2 exchanges between air and sea reaches about 10.8 mmol C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. The variability in the two simulations is of the same order of magnitude, showing that the annual variations in air-sea exchange are modulated by the uptake of carbon dioxide by seagrass.

The L0 fluxes oscillate around the zero value: the positive estimates go towards the atmosphere and the negative ones from the air to the sea. The L0 variability of  $0.38 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  is lower than that of L1 and L2, reaching about 40% of the ranges of both responses with  $\text{CO}_2$  leakage. The flow rates are more pronounced at the beginning of winter.

### 1.3.3 Potential Recovery of the Ecosystem

The R2 recovery of the baseline is examined considering the simulation with the highest leakage.

$\text{CO}_2$  emissions are eliminated after 15 years of the L2 simulation and the ecosystem evolves to the L0 situation shown in F.1 before the 14<sup>th</sup> year. The dotted line in F.5a shows the recovery triggered only by the stop of leakage. The integrated total carbonate from the fifteenth to the eighteenth year is compared with the L2 values shown in F.3 and with the L0 and L1 simulations.

The R2 recovery starts with the highest L2 value and reaches values close to the L0 ones after about two or three years (F5a). The integrated total carbonate maintains higher concentrations than the L0 values, with another  $100 \text{ mmol C m}^{-2}$  during summer. In winter, the concentrations remain higher, with more than  $50 \text{ mmol C m}^{-2}$ . In fact, at the end of this numerical experiment, the pH remains lower than the value determined in L0. The total carbon (F.5b) takes longer to re-establish and lies between the mean values of L2 and L0. The total carbon of R2 is  $3 \text{ mol C m}^{-2}$  higher than that of the baseline, as two thirds of this amount is stored in the organic matter and one third in the baseline stocks.

Both recovery and leakage trends appear to be well determined by this explicit solver, but their actual accuracy remains to be determined.

As a check, they are compared with the evolutions calculated strictly, i.e. by the exact solution of the dissolved carbon chemistry (not shown) of the (eq.5)–(eq.8).

The standard deviation of carbonate alkalinity is  $0.01 \text{ mEq m}^{-3}$  in the second decade of L0 and F0, which is an order of magnitude lower than the  $0.1 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$  accuracy required by Follows et al. (2006) to obtain accurate estimates of carbonate alkalinity for environmental studies.

Moreover, the standard deviations obtained in the numerical experiments with the L1 and L2 leakages are an order of magnitude lower than those in F0 and L0. This behaviour of the medium-term simulations ensures that the ecosystem geochemical variables evolve correctly and without significant drift.

First, carbon geochemistry is potentially subject to direct and indirect interactions with other nutrient cycles, especially nitrogen and phosphorus. For this reason, the conservation equation for total alkalinity can be extended to a general solver that incorporates the nutrient terms into the linear

formulation (eq.7) for carbonate alkalinity. Then acidification changes the biochemical boundary conditions, which are determined by the microbial activity in the sediment. Finally, species and communities respond differently and may be replaced if exposed to prolonged acidification.

The strategy to account for the above factors has two sides: introducing new biochemical variables or using observations in the disturbed environment. Once chemical and biological data have been collected, assimilation of these new data into the ecosystem is feasible and uses the explicit form of geochemical methods in relation to each variable of dissolved carbon chemistry.

## 1.4 Overview

The preceding section shows the medium-term stability of the carbonate system in relation to air-sea exchange and confirms the analytical demonstration given. The results are consistent in that they are based on both the accuracy of the geochemical methods and the conservation of the carbon content as obtained in the climatological ecosystem without leakage. These equilibrium conditions allow for a quantitative investigation of new scenarios where both variable and constant CO<sub>2</sub> leakages are introduced into the baseline.

Even in this simplified ecosystem, these scenarios capture features of the Mediterranean ecosystem and some trends in biological compartments. The stability of the biomasses obtained in these test cases depends on both low and high acidity. At high pH, *P. oceanica* production is limited by oligotrophy; in acidic environments, secondary production is limited by [CO<sub>2</sub>\*]. These processes bring the ecosystem into the regime of trophic chain NPZD.

We note a difference between the total carbon in L0, the ecosystem in equilibrium with the air-sea fluxes, and that in F0, the climatological situation determined by the initial conditions: the total carbon in L0, subtracted from the total carbon in F0, gives 46.2 g C m<sup>-2</sup>. At a site 20 m deep, the estimated annual buried organic matter in a very slow turnover compartment is 25 g C m<sup>-2</sup> (Romero et al., 1992). In addition, long-term formations at seven Mediterranean sites on the northwest coast and in the Tyrrhenian Sea gives an annual carbon accumulation of 57.8 g C m<sup>-2</sup> at an average depth of 6 m (Mateo et al., 1997). The combination of the above results thus shows an annual carbon export from the ecosystem towards long-term formations and after each annual cycle atmospheric, lateral and terrestrial inputs renew this buried carbon.

The annual flux of organic matter from the model is higher than the field estimate of 139 g C m<sup>-2</sup> at 10 m depth (Dauby et al., 1995), which is due to the higher net primary production of seagrass in the model compared to the annual production of *P. oceanica* at the same site, 204 g C m<sup>-2</sup> (Bay, 1984; Dauby et al., 1995). Furthermore, the carbon content of the organic matter is experimentally 33%, which is close to the ratio in seagrass. This suggests that the organic matter consists mainly of seagrass tissue with a low proportion of CaCO<sub>3</sub> detritus, and is consistent with the role of epiphytes, whose biomass decreases and which produce less than 2% of the total primary production under acidification (Arnold et al., 2012). Based on these observations, we find that the biomass of epiphytes decreases in the acidic environments studied in this work and becomes irrelevant for ecosystem recovery. Therefore, this compartment is removed from the food web.

The standard deviation of pH is obtained by considering geochemistry at average temperature and the results agree well with experimental estimates. Nevertheless, the results of the model can be affected by oversimplifying the environmental conditions and in particular the temperature variations in the Mediterranean Sea.

If we only consider the effects of temperature, abiotic pH variability is responsible for one third of the model result. When both biochemical fluxes and temperature are included in the ecosystem, also in this case the standard deviation decreases compared to that obtained without the temperature effects in T.1. On the one hand, the pH of the model tends to increase with production in spring and summer, on the other hand, the pH in a closed system decreases with seasonal warming. In addition, pH decreases in winter due to new carbon released from organic matter, but at the same time seasonal cooling increases pH in a closed ecosystem. The two effects partially cancel each other out, with the standard deviation decreasing. The air-sea fluxes do not change this pH behaviour and the previous interpretation is confirmed in the other scenarios. Furthermore, the average pH values (not shown) remain the same.

As the result shows, the carbon inputs help to obtain an average value closer to the situation observed by Frankignoulle and Bouquegneau (1990), where the experimental pH is lower and the other ecosystem values are maintained. Therefore, a description of this coastal ecosystem can be achieved by a leakage of  $0.04 \mu\text{mol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , about one-fortieth of the leakage in L1 and one-eightieth of that in L2. This  $\text{CO}_2$  leakage leads to lower pH values, on average about 0.1 lower than that of the baseline and in agreement with the experimental estimate. In fact, this leakage leads to air-sea fluxes of carbon dioxide with a net loss of the ecosystem to the atmosphere, corresponding to the  $\text{CO}_2$  exchange determined from field data at the same site; this explains the remineralised part of the buried organic carbon and closes the organic matter balance mentioned above.

Furthermore, dramatic changes in ecosystem functioning occur at pH values below seven. This is the result of the overall integrated model, as the effects on the fish compartment are expressed in terms of  $[\text{CO}_2^*]$ . This pH threshold is reasonably the lower limit that should not be exceeded to maintain healthy ecosystems. In the case of significant  $\text{CO}_2$  impacts on seagrass beds and benthic fauna, there is experimental evidence that pH values of 7.6 to 7.4 significantly alter fluxes between biological compartments of marine ecosystems, e.g. Hall-Spencer et al. (2008).

In these particular applications, it takes about three years for the ecosystem to recover to baseline levels. However, this is not complete, as total carbon is slow to reach its former mass content due to the higher buried organic matter. There is little experimental evidence that severely disturbed ecosystems can be restored to their former state. In the aforementioned case of a site with gas intrusion,

geochemical recovery towards the original state was observed after a few years. Be that as it may, the impact on this ecosystem may require new information during the continued supply of carbon dioxide and subsequent natural recovery. Therefore, the ecosystem should consider the long-term role of calcite and aragonite (Crispi and Pacciaroni, 2012). This consistent approach starts with the maintenance of total alkalinity in the case of CO<sub>2</sub> leakage and continues with the method of carbonate alkalinity in the presence of dissolution and precipitation of calcium carbonate.



## 1.5 General Remarks

Accurate geochemical methods without iterations are chosen to study the chemistry of dissolved carbon. The system is solved by describing both the uptake of dissolved inorganic carbon by *P. oceanica* and the modulation of carbonate alkalinity by nutrient concentrations. The trends oscillate between an integrated total carbonate maximum in winter and a minimum in summer. The methods determine the acidity and geochemical variables during their medium-term evolutions. Both features serve the purpose of modelling given various data collections.

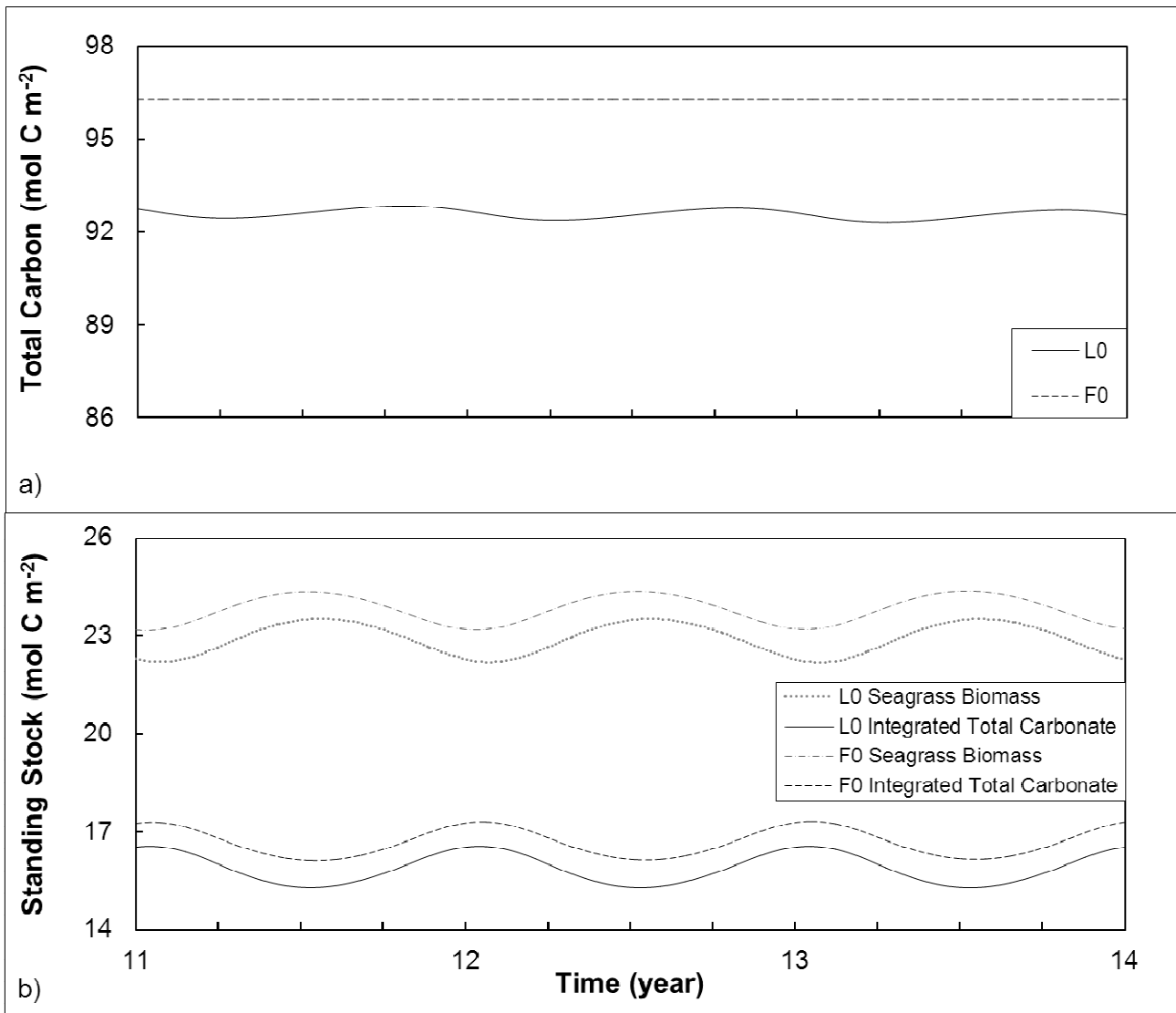
In addition, this approach is characterised by the stability of the three abiotic carbon compartments, which is achieved by the dynamical scheme and the definition of baseline conditions controlled by the thermohaline field. The former makes use of the control of the contents that can change during the evolution of the ecosystem, while the latter can be defined both on average and in terms of realistic thermohaline conditions or scenarios.

These methods are able to track the response to CO<sub>2</sub> input over several years and provide thresholds for pH as an indicator of ecosystem health. Subsequent recovery spans about three years, even if total carbon and total carbonate remain above baseline. The geochemical methods allow rapid estimation of environmental indicators and accurate interpretation of the nutrient uptake of seagrass by the shoots compared to that by the belowground tissue.

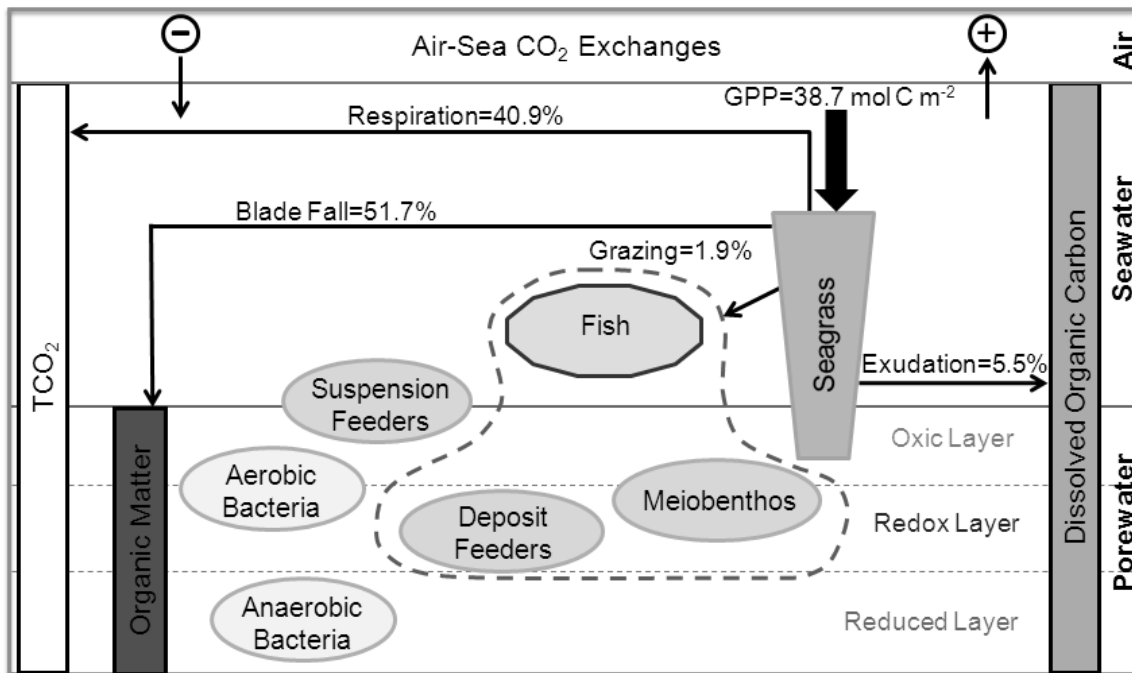
The geochemical methods are transferable to other ecosystems by adapting the apparent dissociation constants and nutrient availability to mesocosms and marine environments. The correct definition of the maintenance of total alkalinity in these ecosystems takes into account thermohaline processes, and the treatment of stable conditions is analogous at other pH scales.

Therefore, the benthic food web, controlled by average thermohaline conditions and optimal growth parameters in the Mediterranean, provides values that correspond to the stocks. The stability of the biomass depends on the low primary production of *P. oceanica* at high pH and, under acidic conditions, on the lower ecological pressure of the fish. The results confirm the soundness of the seagrass and fish growth limitations; these synthetic parameters are reasonable values that can be improved subject to further studies with prolonged exposure to high concentrations of carbon dioxide. Developments of this ecosystem consist of more detailed descriptions of the limiting factors for seagrass growth, taking into account both the benthic food web and competition among primary producers for nutrient uptake.

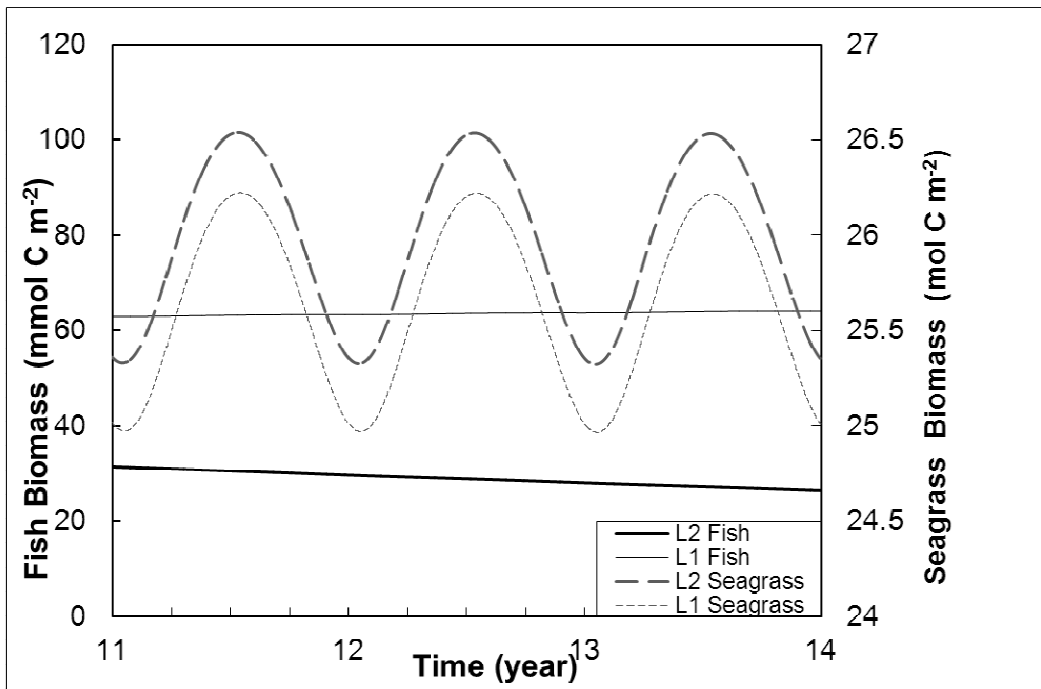
**Figures F.1–5**



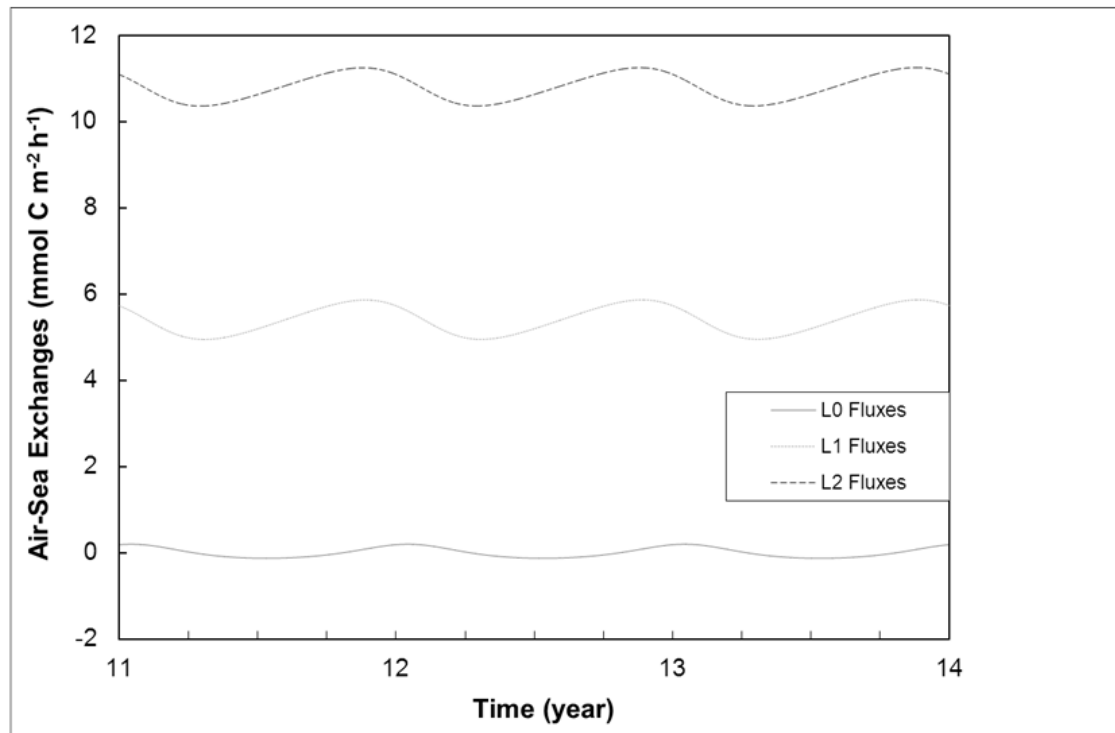
**F.1** Three-year L0 and F0 evolutions after the eleventh year of total carbon, respectively, full line and dashed line in panel a), and of seagrass biomass, respectively, dotted and dotted-dashed lines in panel b), and of integrated total carbonate, respectively, full and dashed lines in panel b).



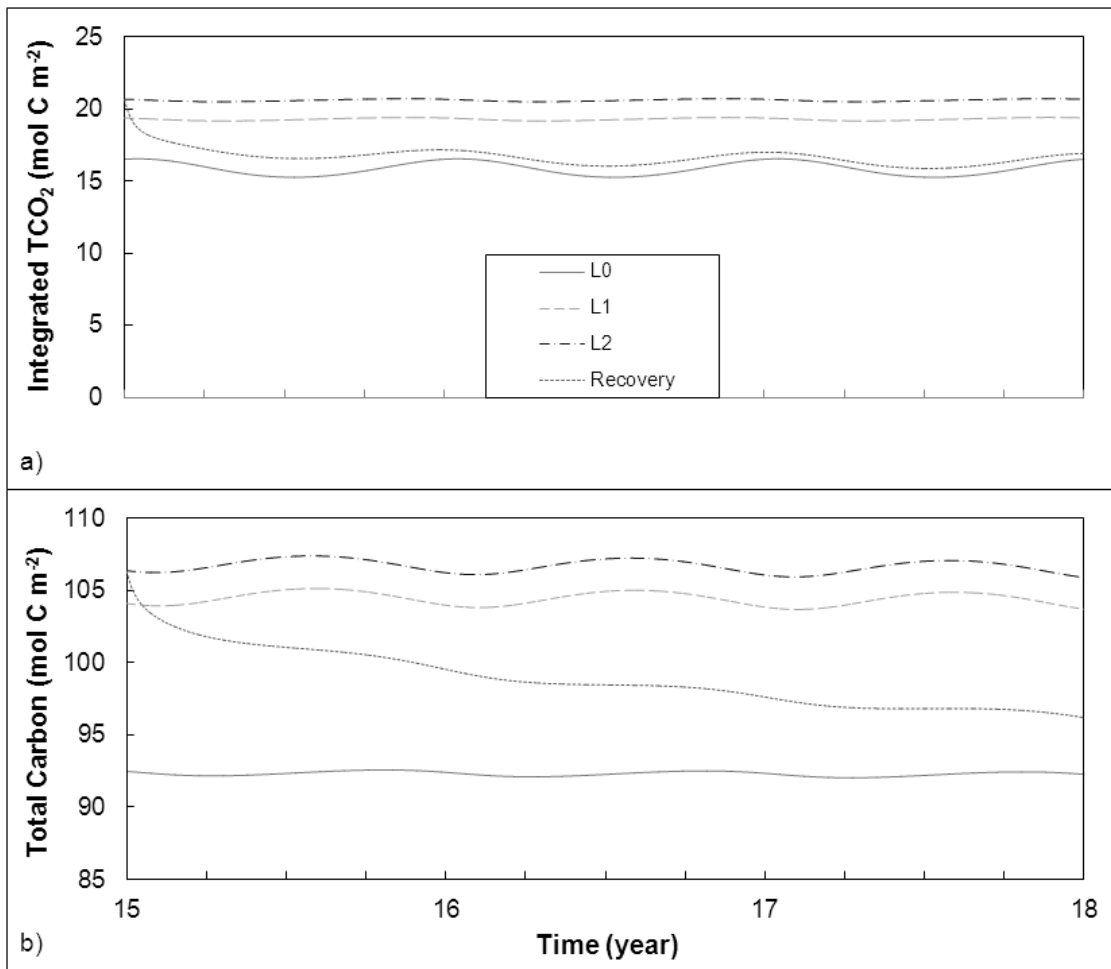
**F.2** Conceptual scheme of the food web with geochemistry and biochemical fluxes in seawater and porewater for the annual gross primary production, GPP in mol C m<sup>-2</sup>, during the second-decade L0 simulation; in the vertical bars total carbonate, organic matter and dissolved organic carbon, and beside the arrows biochemical fluxes in percentages of the GPP.



**F.3** Fish biomass,  $\text{mmol C m}^{-2}$ , and seagrass biomass,  $\text{mol C m}^{-2}$ , after the eleventh year of the L1 and L2 simulations.



**F.4** Hourly air-sea fluxes after the eleventh year of the L0, L1 and L2 responses, respectively, full, dotted and dashed lines; positive values give carbon dioxide fluxes from the marine ecosystem to the atmosphere, negative ones in the opposite direction.



**F.5** Recovery evolutions of the integrated total carbonate a) and total carbon b), dotted lines, during the three-year simulation starting from the end of the fifteenth year of the L2 response, and L0, L1 and L2 evolutions, respectively, full, dashed and dashed-dotted lines.





## **CAPITOLO 2**

### **Ricerche su impatti aerologici in mare: bilancio e cicli**

**Ringraziamenti.** Questo lavoro è stato finanziato dall'Unione Europea con i Progetti Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open Mediterranean Sea e Mediterranean Forecasting System: Toward Environmental Predictions; la presentazione finale e il relativo codice numerico del primo progetto sono considerati nel testo ma, per brevità, non riprodotti.

Ringraziamo A. Crise per l'importante supporto ed anche D. Viezzoli per validi suggerimenti e M. Burca per i dati annuali di clorofilla nei transetti del Mediterraneo Occidentale e Orientale mediati presso l'Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale - OGS. Desideriamo ringraziare per l'assistenza computazionale il Consorzio Interuniversitario del Nord Est italiano di Calcolo Automatico, CINECA Bologna, e B. Manca per averci fornito il dataset MEDATLAS.

Questo capitolo è una versione modificata e integrata del nostro articolo pubblicato sotto una Licenza Creative Commons da Copernicus Publications e European Geosciences Union, *Chlorophyll signatures and nutrient cycles in the Mediterranean Sea: a model sensitivity study to nitrogen and phosphorus atmospheric inputs*, riedito qui con il nuovo titolo, *Chlorophyll signatures and nutrient cycles: Mediterranean sensitivity to nitrogen and phosphorus depositions*.

**Acknowledgements.** This work has been supported by the European Union Projects Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open Mediterranean Sea and Mediterranean Forecasting System: Toward Environmental Predictions; the final presentation and the numerical code of the former project are considered in the text and not included for the sake of brevity.

We thank A. Crise for fruitful aid, and are also grateful to D. Viezzoli for helpful hints and to M. Burca for the yearly chlorophyll data in the Western and Eastern Mediterranean transects averaged at National Institute of Oceanography and Applied Geophysics - OGS. We wish to thank the Consorzio Interuniversitario del Nord Est italiano di Calcolo Automatico, CINECA Bologna for computational support, and B. Manca for providing us with the MEDATLAS dataset.

This chapter is an unabridged and revised version of our work originally published under a Creative Commons License by Copernicus Publications and the European Geosciences Union, *Chlorophyll signatures and nutrient cycles in the Mediterranean Sea: a model sensitivity study to nitrogen and phosphorus atmospheric inputs*, improved here with the new title, Chlorophyll signatures and nutrient cycles: Mediterranean sensitivity to nitrogen and phosphorus depositions.

**Title**

Chlorophyll signatures and nutrient cycles: Mediterranean sensitivity to nitrogen and phosphorus depositions

**Abstract**

In this work, the relative effects of atmospheric loading on biogeochemical cycles in the Mediterranean Sea are evaluated. Biomass concentrations are steady-state responses to three nitrogen and phosphorus depositions, which are considered continuous in time.

Once steady-state is achieved, chlorophyll surface maps and vertical transects are compared with existing datasets, showing good agreement for large-scale sampling.

The distribution of nutrients within biochemical compartments is analysed, highlighting the role of ultraplankton, the smaller phytoplankton compartment, in the oligotrophic environment of the Mediterranean Sea. For all three cases, the estimated primary production in the western basin is about twice as high as in the eastern basin, while the secondary production in the west is about three times as high as in the east.

This numerical sensitivity analysis suggests that the ecosystem is on the edge of a top-down control of netplankton in the western basin and a more nutrient-depleted regime in the eastern basin.

## 2.1 Introduction

The oligotrophy of the Mediterranean Sea can be explained as a response to the negative thermohaline circulation (Redfield et al., 1963). The inverse estuarine circulation of the whole basin determines a negative nutrient budget at the Strait of Gibraltar (Coste et al., 1988), where nutrient-poor surface water is imported from the Atlantic Ocean and relatively nutrient-rich intermediate water is exported. Therefore, the detailed three-dimensional hydrodynamics of the entire basin, coupled with the main biogeochemical dynamics, must be considered to capture the variability of the Mediterranean ecosystem.

The inverse estuarine circulation characteristic of the Mediterranean Sea explains the nutrient depletion of nitrogen and phosphorus in the deeper layers. However, this does not apply to the oligotrophic conditions in the euphotic zone. If biogeochemical cycles were hypothetically eliminated, concentrations in the upper layer would have to increase to values of the same order of magnitude as in the deeper layers, and more so in the Eastern Mediterranean than in the western basin (Crispi et al., 2001). Thus, considering only the realistic fluxes of biogenic matter to deeper layers, the oligotrophy of the Mediterranean Sea in terms of nitrogen and phosphorus becomes evident, leading to relatively high concentrations in the western basin compared to the nutrient-poor eastern layers. Such features have been observed in experimental studies both in pre-industrial times (Thomsen, 1931) and in more recent field studies during the two phases of the Mediterranean Targeted Project (Balopoulos et al., 1999; Astraldi et al., 2002; Moutin and Raimbault, 2002; Van Wambeke et al., 2002).

The growth of phytoplankton depends on the nutrient conditions mentioned above. Chlorophyll concentration remains high in the upper layer and coincides with nutrient depletion (Lefevre et al., 1997). The nutrient-depleted surface is separated from a layer with abundant nutrients some distance below the euphotic depth by a nutricline, a layer in which nutrient concentration increases rapidly with depth. Depending on the light intensity and turbidity of the water, shifts in the nutricline and pycnocline determine the abundance and productivity of the phytoplankton.

Zooplankton are generally concentrated in the euphotic zone, but due to the sinking and daily vertical migration of some species into and out of the euphotic zone, organic matter is added so that different types of zooplankton can occur in deeper layers. This deep zone can shift grazers from shallow, illuminated waters where phytoplankton grow to deeper areas (Kovalev et al., 1999).

The Mediterranean Sea has been studied from an ecological perspective using regional models (Civitarese et al., 1996; Tusseau-Vuillemin et al., 1998; Lévy et al., 1999; Zavatarelli et al., 2000; Petihakis et al., 2002) and basin descriptions (Crise et al., 1998). Several biogeochemical schemes have been proposed: few variables providing a geochemical picture of ecosystem evolution; aggregated compartments tracking both carbon and nutrient cycling; ecosystem models representing more detailed functional relationships on an individual basis.

The results of the Joint Global Ocean Flux Study show that a reasonable resolution of the trophic web for this purpose is achieved with a good parameterization of the effective processes in the lower trophic levels, reducing the higher trophic levels to the pressure of a single generalised secondary producer that completes the ecosystem dynamics. This choice leads to systems with eight or nine compartments, such as those used to represent the high exported carbon fluxes associated with high nitrogen fixation versus the high dissolved inorganic carbon with low nitrogen fixation in the Atlantic Ocean (Hood et al., 2001; Jiang et al., 2003); or those used to study high nitrate concentrations and low silicates in the equatorial Pacific Ocean (Chai et al., 2002) and the sensitivity of phytoplankton community structure to higher vertical matter export to remove silicate limitation by diatoms (Lima and Doney, 2004).

Climatological approaches also assume similar ecosystem descriptions. Such studies range from the effects of realistic stochastic forcing on upper ocean ecosystem variability (Mohanam and Denman, 2004) to the effects of aeolian iron deposition on co-limited ecosystems (Bopp et al., 2004; Parekh et al., 2006). Simulations range from centuries to thousands of years. Many dynamical processes that are fundamental to circulation in the world ocean also occur in the Mediterranean Sea, such as deep convection cells with convective sites in both the western and eastern basins. Thus, the Mediterranean is also a laboratory basin for general circulation and related ecological dynamic studies.

Therefore, understanding the mechanisms of Mediterranean ecosystems is linked to the physical, chemical and biological aspects of the photic and aphotic zones. The aim of this work is to clarify how nutrient availability affects the structure and functioning of the euphotic food web and the export of organic matter.

Quantifying external loading is an important estimate due to induced nutrient variability, increased productivity and effects on nutrient recycling; at the same time, it is very difficult to provide detailed regional data for the whole Mediterranean Sea. Here, nitrogen and phosphorus deposition data are analysed considering different intensities: they are used in this ecomodel, distinguishing between western, central and eastern areas of the Mediterranean. Using three evolutions controlled by the same hydrodynamics, with different nutrient loadings at the surface, a sensitivity analysis of the ecological

model is carried out, observing the responses of the main biotic compartments and, in particular, of the primary and secondary productions. The three-dimensional ecomodel of the pelagic Mediterranean considers the nitrogen and phosphorus cycles, including two primary producers, herbivorous zooplankton and detritus.

In the following section, the model setup and numerical experiments are described, with sensitivity analysis driven by various atmospheric forcings. In the third section, validation uses satellite data, chlorophyll at the surface and in two vertical transects; chemical and potential density profiles help to interpret the biogeochemical processes involved; steady states of phosphorus and nitrogen in their organic and inorganic forms, biomasses in the subbasins, and primary and secondary productions are shown. In the last section the conclusions are presented.

## 2.2 Model Setup

### 2.2.1 Hydrodynamics

The EColony and HYdrodynamics in Mediterranean Sea – ECHYM is MOM-based model and includes primitive equations in spherical coordinates ( $\lambda, \Phi, z$ ) with three-dimensional grid spacing. The spatial resolution is  $\frac{1}{4}$  degree in longitude and latitude, with 31 vertical levels centered at 5, 15, 30, 50, 70, 90, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400, 440, 480, 520, 580, 660, 775, 925, 1150, 1450, 1750, 2050, 2350, 2650, 2950, 3250, 3550, 3850 m depth. The hydrodynamics is based on the 3D primitive equations, solved on a three-dimensional B grid, and takes into account the Boussinesq, rigid-lid and hydrostatic approximations (Pacanowski et al., 1993):

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)



The momentum equations, Eqs. (1), (2) and (3), represent the evolution of the three components of the velocity field  $\mathbf{v}$ . They are solved at each integration step, dividing the velocity field into the internal modes, which are fully resolved after elimination of the surface pressure, and the external modes.

The velocity term  $\mathbf{v} = (u, v, w) = (\mathbf{v}_H, w)$  considers the three components, while  $\mathbf{v}_H = (u, v)$  represents the horizontal velocity vector. The Coriolis term  $\mathbf{f}$  is equal to  $2\Omega \sin \phi \mathbf{k}$ , with  $\mathbf{k}$  vertical unit vector, and  $\rho$ ,  $g$ ,  $s$ ,  $\theta$  and  $p$  are density, gravity acceleration, salinity, temperature and pressure, respectively.

The thermodynamics of seawater, Eqs. (4), (5) and (6), is followed by the conservation equations for temperature,  $\theta$ , and for salinity,  $s$ , and the equation of state of seawater 1980 (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1981), which is solved in terms of the density,  $\rho$ .

The biharmonic operator is used for both the momentum and tracer equations. Using this scheme, the biharmonic friction decreases faster than the second-order Laplacian operator, according to observations (Semtner and Mintz, 1977; Holland, 1978).  $A_H = 0.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  and  $A_V = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  are the horizontal and vertical constant eddy viscosity coefficients.  $K_H^o = K_H^s = 0.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  and  $K_V^o = K_V^s = 0.3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  are the horizontal and vertical constant turbulent diffusivity coefficients.

The ecomodel is driven by the monthly mean atmospheric analyses from the National Center for Environmental Predictions (NCEP) at 1000 mbar, covering the period 1980–1988 (Castellari et al. 1998; Korres et al., 2000).

The atmospheric data used to calculate the surface momentum and heat fluxes are: the monthly mean COADS (Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set) cloud cover for the period 1980–1988; the National Center for Environmental Prediction (NCEP) 12-hour 1000 mbar analysis consisting of wind velocity, air temperature and relative humidity averaged monthly over the period 1980–1988, and further climatologically to produce monthly mean forcing data for the period of the sensitivity analysis performed here.

The Strait of Gibraltar, the Adriatic Sea north of 43°N and the Aegean Sea north of 38°N are treated as buffer zones and the thermohaline field is consequently restored on the annual mean of the MED2 climatology (Brasseur et al., 1996); the given restoration time scale is 5 days.

Salinity is restored at the surface of the Mediterranean grid on the monthly average dataset from the National Oceanographic Data Centre (NODC). The restoration time scale is 5 days and is the only constraint on the ecosystem dynamics. The mixed layer in winter, which averages 150 m, carries surface tracers down into the thermocline depth. These mixing processes, where the mixed layer in summer is less than 10 m (Korres et al., 2000, Fig. 11), trigger the model response in the summer

season. The lack of a structured permanent thermocline is considered the main difference of the Mediterranean Sea in terms of large-scale ocean circulation.

A schematic pattern of Mediterranean dynamics can be described in terms of the following four basic components:

a) the presence of a non-returning low salinity current MAW from the Strait of Gibraltar to the Levantine Basin in the upper 150–200 m;

b) the formation and westerly spreading of the warm and saline LIW at mid-depth (200–400 m) from the areas of origin in the northwestern Levantine and southern Aegean to the Strait of Gibraltar, where it enters the Atlantic Ocean;

c) the formation of dense water mass in the Adriatic Sea and Aegean Sea and subsequent spread southwards and then eastwards as it fills the deepest parts of the Eastern Mediterranean forming the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW);

d) the formation of the Western Mediterranean Deep Water (WMDW) in the Gulf of Lions, which then spreads to the deeper layers of the Western Mediterranean.

### 2.2.2 Biotic Compartments

The biochemical interactions between nutrients and primary and secondary producers in ECHYM are shown in Fig. 1.

The black arrows represent nitrogen flux, while the grey and dark grey arrows represent phosphorus and carbon, respectively. In phytoplankton and zooplankton compartments, fixed phosphorus:nitrogen:carbon ratios apply. The nutrient ratios in detritus are different, depending on the different remineralization rates of the phosphorus, nitrogen and carbon components contained in the detritus.

The evolution equation for the generic biochemical compartment ( $B$ ), Eq. (7), which is solved on the same grid as the physical tracer equations, includes advection, diffusion terms, vertical sinking, biogeochemical sources and sinks (SO):

$$(7)$$

The biochemical tracers diffuse with the horizontal constant coefficient  $K_H^{(B)} = 0.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  and the vertical  $K_V^{(B)} = 1.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; the constant vertical velocity is  $w_{(B)=D} = 5.0 \text{ m d}^{-1}$  for the detrital sinking and zero for the other biochemical compartments.

The insulating conditions for the biochemical tracers are set at the surface and bottom of the basin; the lateral boundary conditions insulate at the walls.

Instabilities in the water column resulting from two adjacent levels are resolved by mixing their contents for up to five consecutive iterations. Phytoplankton and zooplankton instabilities, on the other hand, are handled by borrowing that prohibit negative biomass concentrations at any stage of the simulation, as explained below. The phosphorus:carbon ratio of the phytoplankton,  $R_{PC}$ , is higher than that of zooplankton,  $r_{PC}$ , and therefore part of the potentially negative biomass ( $\delta C$ ) is allocated to the zooplankton compartment,  $Z$ , and the remaining part to the carbonaceous detritus,  $D_C$ , according to the following expressions:

$$(8)$$

$$(9)$$

At the same time, the phosphorus:nitrogen ratio of the phytoplankton,  $R_{PC}:R_{NC}$ , is higher than that of zooplankton,  $r_{PC}:r_{NC}$ , and thus the remaining part is converted to ammonia:

$$(10)$$

Finally, the biological sources are set to zero and the calculation continues, after potential zooplankton instabilities have been also converted into the three forms of detritus:

(11)

(12)

(13)

The primary producers are based on two sizes of phytoplankton describing the different behaviour of ultraplankton, size smaller than 10  $\mu\text{m}$  cells,  $S$ , and netplankton, size larger than 10  $\mu\text{m}$  cells,  $L$ . Smaller cells, described as the ultraplankton compartments with intermediate parameters and processes, grow mainly by regenerated production, while larger cells, forming the netplankton compartment, are the main producers of nutrient flux to the middle layers of the sea. Their equations are, respectively:

(14)

(15)

in which  $\mu_s$  and  $\mu_l$  stand for the maximum growth rates,  $f(I)$  represents the light limitation,  $g_S(\theta)$  and  $g_L(\theta)$  indicate the temperature limitations. For a full explanation of the biochemical parameters, see Table 1.

**Table 1.** Parameters of the ecosystem formulation;  $k_r$ ,  $k_e$ ,  $k_{exz}$ ,  $k_{dec}$  and  $k_{nit}$  generate  $k_r^*$ ,  $k_e^*$ ,  $k_{exz}^*$ ,  $k_{dec}^*$  and  $k_{nit}^*$  respective terms when multiplied by the Arrhenius factor.

Parameter	Definition	Value	Unit	Reference
$\mu_S$	Maximum growth rate of ultraplankton	$1.60 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	Kana and Glibert (1987)
$k_{PS}$	Phosphorus half-saturation of ultraplankton	0.015	$\mu\text{mol P dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$k_{NS}$	Nitrogen half-saturation of ultraplankton	0.15	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$k_{AS}$	Ammonia half-saturation of ultraplankton	0.15	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$\psi_S$	Ammonia inhibition coefficient for ultraplankton	1.5	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Wroblewski (1977)
$\mu_L$	Maximum growth rate of netplankton	$3.20 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	Brand and Guillard (1981)
$k_{PL}$	Phosphorus half-saturation of netplankton	0.025	$\mu\text{mol P dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$k_{NL}$	Nitrogen half-saturation of netplankton	0.25	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$k_{AL}$	Ammonia half-saturation of netplankton	0.25	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Crispi et al. (2002)
$\psi_L$	Ammonia inhibition coefficient for netplankton	1.5	$\mu\text{mol N dm}^{-3}$	Wroblewski (1977)
$k_{nit}$	Nitrification rate	$1.11 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	Zakardjian and Prieur (1994)
$k_{AO}$	Nitrification half-saturation for oxygen	31.25	$\mu\text{mol O dm}^{-3}$	Calibration
$R_{NC}$	Nitrogen to carbon ratio in phytoplankton	0.1509	$\mu\text{mol N } (\mu\text{mol C})^{-1}$	Redfield et al. (1963)
$R_{PC}$	Phosphorus to carbon ratio in phytoplankton	0.0094	$\mu\text{mol P } (\mu\text{mol C})^{-1}$	Redfield et al. (1963)
$r_{NC}$	Nitrogen to carbon ratio in zooplankton	0.25	$\mu\text{mol N } (\mu\text{mol C})^{-1}$	Beers (1966)
$r_{PC}$	Phosphorus to carbon ratio in zooplankton	0.0208	$\mu\text{mol P } (\mu\text{mol C})^{-1}$	Beers (1966)
$R_{OC}$	Oxygen to carbon ratio	1.	$\mu\text{mol O } (\mu\text{mol C})^{-1}$	Zakardjian and Prieur (1994)
$R_{nit}$	Nitrification oxygen	2.	$\mu\text{mol O } (\mu\text{mol N})^{-1}$	Zakardjian and Prieur (1994)
$k_{decC}$	Carbon remineralization rate	$0.59 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_{decN}$	Nitrogen remineralization rate	$1.18 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_{decP}$	Phosphorus remineralization rate	$2.36 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_{rS}$	Ultraplankton respiration rate	$0.068 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_{rL}$	Netplankton respiration rate	$0.127 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Sakshaug et al. (1989)
$k_{eS}$	Ultraplankton exudation rate	$0.289 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_{eL}$	Netplankton exudation rate	$0.359 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Sakshaug et al. (1989)
$k_{exz}$	Zooplankton excretion rate	$0.289 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Wen and Peters (1994)
$\varepsilon_S$	Ultraplankton efficiency	0.25		Calibration
$\varepsilon_L$	Netplankton efficiency	0.40		Calibration
$g$	Zooplankton grazing rate	$1.157 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	Fasham et al. (1990)
$\alpha$	Preference coefficient	1		Crispi et al. (2002)
$\alpha_B$	Newtonian restoration time	$2.3148 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$k_H$	Grazing half-saturation	4.	$\mu\text{mol C dm}^{-3}$	Fasham et al. (1990) and $\Gamma_{NC}$
$d_S$	Ultraplankton lysis and mortality	$0.222 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Crispi et al. (2002)
$d_L$	Netplankton lysis and mortality	$0.555 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Sakshaug et al. (1989)
$d_Z$	Zooplankton mortality	$0.289 \times 10^{-6}$	$s^{-1}$	Davis (1987)
$\xi$	Arrhenius base	1.07	$\exp(^{\circ}\text{C}^{-1})$	McLaren (1965)
$\theta_0$	Arrhenius reference temperature	20.	$^{\circ}\text{C}$	McLaren (1965)
$\theta_{S \max}$	Maximum ultraplankton temperature	30.	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$\theta_S$	Ultraplankton optimal temperature	19.5	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$b_S$	Ultraplankton temperature coefficient	0.1157	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$\theta_{L \max}$	Maximum netplankton temperature	24.	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$\theta_L$	Netplankton optimal temperature	16.5	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$b_L$	Netplankton temperature coefficient	0.1157	$^{\circ}\text{C}$	Crispi et al. (2002)
$I_{opt}/I_0$	Optimum light ratio	0.5		Steele (1962)
$R_{SL}$	Ultraplankton Chl/C transformation quota	2		Llewellyn and Gibb (2000)
$k_{aer}$	Reaeration surface coefficient	$1.157 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	Gromiec et al. (1983)

The light limitation function  $f(I)$  is calculated using the following expression (Steele, 1962):

$$(16)$$

Where the normalised day length,  $rf = \frac{\arccos[-\tan(dc)\tan(\varphi)]}{\pi}$ , is function of solar declination,  $dc$ , and latitude;  $I$  is the incident radiation at the sea surface (Roussenov et al., 1995) and depends on the total incoming radiation,  $I_0$ , the cloud cover,  $cl$  in tenths, and the noon sun altitude,  $sb$  in degrees,

$$(17)$$

$I_{opt}$  stands for the optimum adaptation radiation;  $k_z$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , is the light extinction coefficient, which varies zonally from 0.00034 in the Levantine Basin to 0.0005 in the Ionian Sea, 0.0007 in the Tyrrhenian Sea and 0.0011 in the Alboran Sea. These values are consistent with the Secchi disks measurements (Rabitti et al., 1994; Martin and Bart (Eds.), 1995; Crispi et al., 1999).

The nutrient-limiting factor is represented by the product of the phosphorus Michaelis-Menten term with the nitrogen term, which combines the effects of ammonia and its inhibition of nitrate uptake. The terms  $d_S$  and  $d_L$  indicate the loss of biomass through lysis and mortality,  $k_{rS}^*$  and  $k_{rL}^*$  represent respiration, while  $k_{eS}^*$  and  $k_{eL}^*$  represent exudation. The last terms in Eqs. (14) and (15) represent grazing limitation, where  $\alpha$  is the preference coefficient.

Temperature limitations for both small and large cells are introduced in the functions  $g_S(\theta)$  and  $g_L(\theta)$  as follows (Lassiter and Kearns, 1974):

$$(18)$$

(19)

Zooplankton is represented by the equation according to the functional response formulation of the type II (Holling, 1965):

(20)

Zooplankton graze using classical herbivory values for half-saturation and grazing rate (Fasham et al., 1990) transformed by  $r_{NC}$ . In ECHYM, zooplankton composition is fixed at different P:N:C ratios (1:12:48) relative to phytoplankton (1:16:106), according to the stoichiometry of herbivorous taxonomy (Beers, 1966). The specific mortality rate does not depend on physical parameters and is a typical average for temperate areas (Davis, 1987), while the excretion rate agrees with Wen and Peters (1994) and doubles every 10°C (McLaren, 1965). The efficiency parameters focus on the predominant carbon flux pathway from the phytoplanktonic groups to the zooplankton and complete this classical coupling parameterisation. In fact, the efficiency from the ultraplankton to the herbivores is smaller than that from the netplankton,  $\varepsilon_S$  and  $\varepsilon_L$ , respectively, in Table 1, which is consistent with the increasing loss of nitrogen relative to phosphorus as daily excretion decreases.

### 2.2.3 Nutrients

Dissolved inorganic phosphorus,  $P$ , is given by Eq. (21), in which exudation and respiration of phytoplankton, excretion by zooplankton and phosphate remineralization are positive terms, while phosphate uptakes by primary producers are negative terms:

(21)

Dissolved inorganic nitrogen,  $N$ , increases due to nitrification of ammonia in the presence of oxygen and decreases due to nitrate uptakes by phytoplankton:

(22)

The ammonia,  $A$ , is parameterised similarly to the phosphate, with the source of nitrogen release feeding and the loss due to ammonia nitrification considered as additional terms:

(23)

#### 2.2.4 Detritus

Detritus is subdivided into its contents of phosphorus  $D_P$ , nitrogen  $D_N$  and carbon  $D_C$ , see Eqs. (24), (25) and (26); all remineralization processes, affecting the behaviour of particulate organic matter behaviour are included:

(24)

(25)

(26)

The expressions in square brackets of Eqs. (24), (25) and (26) represent the rates of unassimilated nutrient, nutrient sloppy feedings and carbon release feeding, resulting from grazing on ultraplankton and netplankton.



### 2.2.5 Oxygen

The equation for dissolved oxygen,  $O$ , takes into account sources, ultraplankton and netplankton growths as well as sinks, respiration terms and the biochemical oxygen demand of nitrification and carbonaceous detritus:

$$(27)$$

The last term in Eq. (27) is the oxygen relaxation that occurs at the air-sea interface due to reaeration as a function of temperature and salinity (Gromiec et al., 1983):

$$(28)$$

The maxima of dissolved oxygen correspond to the growth areas of the phytoplankton and the minima are at the base of the euphotic zone.

### 2.2.6 Initial Conditions

Initialization profiles for nitrates and phosphates are from the MEDATLAS dataset (MEDAR Group, 2002), with synchronous casts selected before 1987 and interpolated at each point on the grid. The initial oxygen concentration is  $250 \mu\text{mol O dm}^{-3}$ ; the initial values for netplankton and ultraplankton are  $0.1 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ , while the initial zooplankton concentration is  $0.01 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ ; the initial detritus and ammonia concentrations are zero.

A test case is conducted to assess the conservation of total nitrogen and phosphorus in the basin considered as a closed system (Pacciaroni and Crispi, 2003). The maximum error during the two-year simulation of the model in terms of total content is estimated to be 70 t for nitrogen and 1.6 t for

phosphorus annually in the whole basin. Consequently, the model performs adequately in terms of annual nitrogen and phosphorus budgets with losses of less than 0.0001% for both.

In the buffer zones of the Strait of Gibraltar, the Adriatic Sea north of 43°N and the Aegean Sea north of 38°N, all biochemical variables are restored to the initial conditions. This selection helps to describe the average impacts resulting from the Po River inputs and exchanges with the Bosphorus, respectively, with the physical variables having the same restoration time.

Two rivers are introduced, the Rhone River in the western basin and the Nile River in the eastern basin; the load from the first river is  $3.18 \cdot 10^{-6} \mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $9.31 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Durrieu de Madron et al., 2003), while the load from the second river is  $6.82 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $8.24 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Hamza et al., 2003).

The simulations of this numerical sensitivity experiment are initialised from the spin-up of hydrodynamics over four years. All analysed biogeochemical numerical evolutions span six years, all forced by the same physical evolution, while the restorations at the Strait of Gibraltar, the Adriatic and the Aegean, as well as the river loads, are continuously in force.

**Table 2.** Atmospheric nitrate depositions in the three regions of the Mediterranean Sea.

<b>DIN ATMOSPHERIC INPUTS</b>	<b>Western Mediterranean 6°W - 7.25°E (<math>\mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b>Central Mediterranean 7.5°E - 18.0°E (<math>\mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b>Eastern Mediterranean 18.25°E - 35.75°E (<math>\mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>
<b>NIRUN</b>	–	–	–
<b>GARUN</b>	<b><math>12.55 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>9.93 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>8.63 \cdot 10^{-8}</math></b>
<b>AVRUN</b>	<b><math>10.78 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>10.35 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>9.93 \cdot 10^{-8}</math></b>

Three different atmospheric inputs of dissolved inorganic nitrogen (DIN) and dissolved inorganic phosphorus (DIP) drive three different ecosystem scenarios through the same physical evolution.

In the first scenario, hereafter referred to as NIRUN, atmospheric deposition is zero. The second scenario, GARUN, corresponds to geodynamic averages (Guerzoni et al., 1999, Tab. 16). The third scenario, AVRUN, follows atmospheric values (Ribera et al., 2003, Tab. 7).

**Table 3.** Atmospheric phosphate depositions in the three regions of the Mediterranean Sea.

<b>DIP ATMOSPHERIC INPUTS</b>	<b>Western Mediterranean 6°W - 7.25°E (<math>\mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b>Central Mediterranean 7.5°E - 18.0°E (<math>\mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b>Eastern Mediterranean 18.25°E - 35.75°E (<math>\mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}</math>)</b>
<b>NIRUN</b>	–	–	–
<b>GARUN</b>	<b>3.58 10<sup>-9</sup></b>	<b>2.85 10<sup>-9</sup></b>	<b>2.22 10<sup>-9</sup></b>
<b>AVRUN</b>	<b>1.40 10<sup>-9</sup></b>	<b>1.00 10<sup>-9</sup></b>	<b>0.61 10<sup>-9</sup></b>

These atmospheric inputs, see Tables 2 and 3, continuously load the 10 m surface layer with equal amounts of nutrients for each 2400 s time step. Zonally different loads are considered: in the western basin according to Bergametti et al. (1992) and Loÿe-Pilot et al. (1990); in the central Mediterranean, GARUN inputs are directly estimated in Tables 2 and 3, while AVRUN inputs are average values; in the eastern basin (Markaki et al., 2003, Tab. 3) as the sum of their dry and wet depositions.

Surface chlorophyll concentrations are estimated diagnostically for the netplankton by applying the statistical expression of Cloern et al. (1995)

(29)

and for the ultraplankton by the following extension

(30)

In Eqs. (29) and (30),  $Chl_L$  and  $Chl_S$  are the chlorophyll concentrations, mg Chl m, for large and small cells, respectively,  $I_0$  is the irradiance, mol quanta  $m^{-2} d^{-1}$ ,  $z_0$  is the upper layer depth, cm, and  $R_{SL}$  is the Chl:C transformation ratio of the ultraplankton with respect to that of the netplankton. These values were determined based on laboratory experiments conducted under different nutrient and light conditions (Table 1).

**Table 4.** Western and eastern Chl:C ratios in ultraplankton and netplankton cells for the 200-m upper layer.

	Western Mediterranean	Eastern Mediterranean
Ultraplankton Chl:C	<b>0.01</b>	<b>0.0067</b>
Netplankton Chl:C	<b>0.02</b>	<b>0.0133</b>

Chl:C ratios of the euphotic layer are estimated based on experimental data. In the northwestern Mediterranean, Jacques et al. (1973) give integrated values of about 67.0 mg Chl  $m^{-2}$  for the chlorophyll of the upper 200 m layer, while Nival et al. (1975) give 3.83 g C  $m^{-2}$  of phytoplankton biomass of the same layer for the same cruise. The average of the Chl:C ratio is 0.0175.

In the Eastern Mediterranean, there are estimates in the Aegean Sea where chlorophyll values of about 18.8 mg Chl  $m^{-2}$  are reported for 1.5 of the critical depth (Vidussi et al., 2001); on the other hand, the vertically integrated biomass in the same season and in the upper 100 m is 1.89 g C  $m^{-2}$  (Siokou-Frangou et al., 2002). Relating the estimates to the same layer, the ratio found corresponds on average to 0.0073. The ratios chosen after photoadaptation and acclimation in the euphotic layer are listed in Table 4.

## 2.3 Results

### 2.3.1 Model Validation Using CZCS Data

The model is validated using monthly chlorophyll concentration maps in the pelagic Mediterranean Sea estimated by the Coastal Zone Color Scanner on board the Nimbus-7 satellite from 1979 to 1985 (Leonard and McClain, 1996), i.e. the same period as the physical forcing data. The synchronous CZCS concentrations are calibrated elaborations of these maps produced by the Joint Research Centre of the European Commission in Ispra (Sturm et al., 1999). The latter SeaWiFS and MODIS datasets are not synchronous with respect to the forcing and are therefore not considered.

As for the model counterpart, the surface chlorophyll at each horizontal grid point is calculated as follows. The values at 5 m and 15 m depth are used to obtain a mean value of phytoplankton biomass and nutrient concentrations at 10 m depth. Each monthly chlorophyll of the upper layer is the average of the three corresponding months of the last three simulated years.

Figs. 2a, b show the monthly averaged surface chlorophyll concentrations for the western basin and the eastern basin deeper than 200 m, i.e. excluding coastal areas.

On an annual average, the NIRUN chlorophyll excess in the Western Mediterranean is about 5% above the CZCS data, while the results in the Eastern Mediterranean are about 25% below the CZCS. Satellite and ECHYM chlorophyll concentrations show the highest values in the western basin in early winter, December and January, while they tend to decrease in summer. In the Eastern Mediterranean, there are maxima in February and minima during summer.

The monthly surface chlorophyll maps (not shown) show the highest signal in December and January in the western basin, while in the eastern basin the maxima occur with a one-month delay. In spring and summer, these signals gradually disappear throughout the Mediterranean, with the exception of the Alboran Sea and some coastal areas in the Ligurian Sea. In the autumn months, conditions for new biomass re-establish themselves.

The dynamic explanation for this seasonal development lies in the mixing processes that add new nutrients to the upper layers at the end of autumn. This process favours phytoplankton growth in early winter, which can be observed as a chlorophyll maximum at the surface. Afterwards, the chlorophyll

maximum deepens due to the onset of stratification and secondary production begins. Later, lysis and mortality lead to a net flux of organic matter to the middle depths. Remineralization of organic matter into nutrients fertilises these intermediate layers, creating the necessary condition for the repeating cycle.

In Fig. 2, the correlation between measured and simulated data is quite good in the western basin, with a value of 0.86, and remains good in the eastern basin, with a value of 0.76. These synchronous correlations are about 10% higher than those previously obtained without nutrient cycles treated by borrowing, 0.80 and 0.65, respectively.

### 2.3.2 Yearly Averaged Surface Chlorophyll

Fig. 3a shows the calculated, annually averaged Chl:C ratio for the GARAN ultraplankton. The western basin shows the highest values, 0.018, in the Gulf of Lions and on the southern coast of Sardinia. The lowest Chl:C ratio is estimated to be about 0.008 in the eastern basin. Fig. 3b shows the Chl:C ratio for the GARAN netplankton, with values approximatively halved compared to Fig. 3a.

The annual average values of chlorophyll in the upper layer are shown in Figs. 4a, b – NIRUN and GARUN, respectively – for areas deeper than 200 m. AVRUN results (not shown) are very similar to those of GARUN. In Fig. 4a, the Alboran Sea is clearly affected by high chlorophyll compared to the whole basin, with values in this area reaching about 0.8 mg Chl m<sup>-3</sup>. In the northwestern Mediterranean, especially in the Ligurian Sea, chlorophyll values are 0.35–0.40 mg Chl m<sup>-3</sup>, while in the central and less oligotrophic parts of the eastern basin they are in the range of 0.1–0.2 mg Chl m<sup>-3</sup>. In the southern and central Ionian Sea and Levantine Basin, concentrations are below 0.05 mg Chl m<sup>-3</sup>. The Alboran Sea and the Balearic Basin also show very high values in the GARUN simulation (Fig. 4b), the highest in the Mediterranean Sea. Comparing Figs. 4a, b, there is no significant influence of atmospheric forcings in these specific areas. DIN and DIP contributions allow the development of well-defined structures in the Tyrrhenian Sea, along the southern coast of Sardinia and west and south of Sicily, as shown by more intense chlorophyll signals with maxima of about 0.5 mg Chl m<sup>-3</sup>. The chlorophyll signal in the Eastern Mediterranean increases uniformly compared to Fig. 4a and reaches 0.2 mg Chl m<sup>-3</sup> in the GARUN simulation.

Fig. 4c shows the stations contributing to the MEDATLAS dataset. Due to their temporally scattered sampling distribution, the data are considered as annual averages. Many coastal areas of the southern

Mediterranean as well as the coasts of the Tyrrhenian Sea, Libya and Egypt are not covered at all. The gridded biomass fields were calculated with the Variational Inverse Model (VIM). The fields approximate the data and show little spatial variation. The objective of the analysis is the smoothest field that respects the consistency with the observed values. The analysis is obtained as the minimum of a variational principle in a horizontal space (Rixen et al., 2001).

The climatology of chlorophyll VIM, measured at the starred stations in Fig. 4c, is shown in Fig. 4d (MEDAR Group, 2002). The chosen layer depth is 10 m in analogy to the ECHYM results. There is a clear east-west gradient throughout the basin, ranging from low values below  $0.06 \text{ mg Chl m}^{-3}$  in the Levantine Basin to high concentrations above  $0.7 \text{ mg Chl m}^{-3}$  in the Alboran Sea. The south-north gradient reaches the higher values in the Aegean Sea  $0.08\text{--}0.30 \text{ mg Chl m}^{-3}$ , in the Adriatic Sea  $0.23\text{--}0.35 \text{ mg Chl m}^{-3}$  and in the Gulf of Lions  $0.43\text{--}0.60 \text{ mg Chl m}^{-3}$ . The NIRUN and GARUN results are in agreement with experimental data for the Ionian Sea, the Levantine Basin and the southern Adriatic and Aegean Seas, the former being lower and the latter higher. In the Alboran Sea, the Balearic Basin and the Gulf of Lions, the NIRUN results show good agreement with the estimates from VIM, both in qualitative and quantitative terms. Some enriched signatures due to upwelling and eddies, are more evident in the ECHYM results (Figs. 4a, b) than in Fig. 4d.

Fig. 5 shows for each grid point the mean annual chlorophyll anomaly, i.e. the GARUN surface chlorophyll concentration minus the NIRUN concentration. The influence of atmospheric inputs is more evident along the northern Tyrrhenian coast where, as already seen in Fig. 4b, very high chlorophyll values are present. The Levantine Basin, the southern Ionian and Tyrrhenian Seas show a clear positive anomaly of  $0.05 \text{ mg Chl m}^{-3}$ ; the central Ionian Sea and the Balearic Basin also show a slightly positive value of  $0.02 \text{ mg Chl m}^{-3}$ ; otherwise, the negative anomalies are mainly found in the Alboran Sea, the Gulf of Lions and the central Adriatic Sea. These negative effects are reflected in a stronger evolution of the total biomass in the NIRUN simulation for these limited areas when an annual time scale is considered. This is due to the anticyclonic circulation in the first case and the cyclonic eddy in the other case, which is influenced by topographic effects.

The estimates of chlorophyll at the surface of the western and eastern basins for the three different runs are summarised in Table 5, excluding coastal areas shallower than 200 m. The NIRUN concentrations are lower than those fertilised by the atmospheric loads, which are very close in their values. Looking at the first run, the chlorophyll concentration in the western basin is three times higher than in the eastern basin, while in GARUN and AVRUN the western chlorophyll concentrations are about twice as high as the eastern ones.

**Table 5.** Surface chlorophyll concentrations averaged in the 20-m surface layer of NIRUN, GARUN and AVRUN, the last three years of the six-year simulations, in the western basin and in the eastern basin; the 95% confidence intervals are also reported; data from VIM climatology and JRC CZCS satellite measurements, without coastal areas shallower than 200 m.

	<b>Western Basin</b> (mg Chl m <sup>-3</sup> )	<b>Eastern Basin</b> (mg Chl m <sup>-3</sup> )
<b>NIRUN</b>	<b>0.267±0.014</b>	<b>0.085±0.001</b>
<b>GARUN</b>	<b>0.305±0.009</b>	<b>0.134±0.002</b>
<b>AVRUN</b>	<b>0.315±0.010</b>	<b>0.143±0.003</b>
<b>VIM</b>	<b>0.20</b>	<b>0.07</b>
<b>CZCS</b>	<b>0.26</b>	<b>0.12</b>

The 95% confidence intervals show that the three runs do not overlap, except for a small overlap in the western basin between the GARUN and AVRUN intervals around their mean values.

The VIM surface chlorophyll data are significantly lower than the results from the atmospheric runs, but they are also significantly lower than the averaged NIRUN concentrations. Satellite estimations obtained from the CZCS dataset are also reported. They are higher than the VIM climatology estimates and give values very close to the NIRUN averages.

### 2.3.3 Vertical Chlorophyll Distributions

Two transects are examined here, reflecting mean annual chlorophyll distributions. The first zonal transect at 34°N (Fig. 6) shows the chlorophyll concentration in the upper layer, i.e. from the surface to 200 m depth, in the eastern basin; the second meridional transect at 6°E (Fig. 10) shows the vertical chlorophyll concentration between the Algerian and southern French coasts.

The ECHYM results of the zonal transect are shown in Figs. 6a, b, c at 34°N. They are characterised by a deep chlorophyll maximum (DCM) at about 100 m depth on the central and eastern side, while it appears shallower on the western side, at about 40 m depth. In the centre of the transect in Fig. 6a, a DCM of 0.25 mg Chl m<sup>-3</sup> can be seen, while it decreases to 0.20 mg Chl m<sup>-3</sup> towards the west. The rest of the region shows lower chlorophyll signatures, about 0.15 mg Chl m<sup>-3</sup> or less. The chlorophyll signal



is more pronounced in the GARUN simulation from the surface down to 100 m, see Fig. 6b. Here, the lowest concentration near the surface is  $0.15 \text{ mg Chl m}^{-3}$  and the highest concentration at the DCM is about  $0.25\text{--}0.30 \text{ mg Chl m}^{-3}$ . In the AVRUN simulation, the chlorophyll concentration at the surface is even higher (Fig. 6c). Although the value of the signal is very similar to that of Fig. 6b, it covers a larger area towards the surface. The extent of the chlorophyll signals at depths appears to be the same for each transect in Figs. 6a, b, c.

Fig. 6d shows the annual mean chlorophyll from the climatology of VIM. Of note is the agreement with the ECHYM results on the eastern side of the transects, where the DCM of about  $0.20 \text{ mg Chl m}^{-3}$  at 100 m is indicated. Similarly, a more intense surface chlorophyll signal of  $0.15 \text{ mg Chl m}^{-3}$  is seen in the upper layer at  $35^\circ\text{E}$  in Fig. 6d. The eastern coastal area (see Fig. 6d) shows similar behaviour to the model results, especially GARUN and AVRUN (Figs. 6b, c). In the western part of Fig. 6d, chlorophyll levels in the DCM reach about  $0.30 \text{ mg Chl m}^{-3}$ , while in Figs. 6a, b, c chlorophyll concentrations reach maxima of  $0.25 \text{ mg Chl m}^{-3}$ ; however, the DCM in the data is deeper, about 80 m, compared to 50 m in ECHYM. This range from  $10^\circ\text{E}$  to  $15^\circ\text{E}$  is only sparsely covered by experimental profiles (Fig. 4c), suggesting extrapolation approximations in the reconstructed field.

To account for biomass content in the euphotic zone, vertically integrated 0–200 m chlorophyll values are shown along the zonal transect of Fig. 6 in Fig. 7. On the western side of the transect, the data reach higher values,  $25 \text{ mg Chl m}^{-2}$ , while the model values are lower, about  $13 \text{ mg Chl m}^{-2}$ . On this side of the transect, the data are higher than the ECHYM estimations due to the relative abundance of spring and summer samples. On the eastern side of the zonal transect, GARUN and AVRUN show very similar vertically integrated mean values, and the data mean of  $20 \text{ mg Chl m}^{-2}$  is closer to that of NIRUN. However, the latter is lower than the atmospheric input simulations, about  $27 \text{ mg Chl m}^{-2}$ . The mean values along the entire transect are shown in Fig. 7: ECHYM results are lower and close to the values of VIM and the value of  $18.8 \text{ mg Chl m}^{-2}$  quoted above (Vidussi et al., 2001), especially for GARUN and AVRUN.

The chemical results of the model show a similar situation compared to the nitrate and phosphate data. The nitrate panels in Fig. 8 show the concentrations in the  $34^\circ\text{N}$  transect in the five regions DI3, DJ5, DH3, DL3, DL4, respectively from west to east, Sicily Channel, southern Ionian Sea, Cretan Passage, southern Levantine Basin, southeastern Levantine Basin. Also shown are the nitrate data averaged over the year from the MEDATLAS dataset (Manca et al., 2004). The phosphate concentrations of the model with their MEDATLAS countervalues, are shown next to the nitrate fields.

The model results show homogeneity with the nitrate and phosphate data. The nitrate profiles are underestimated compared to the data in the first 30 m, 60 m, 120 m, 120 m and 100 m and overestimated towards the bottom. Phosphates are overestimated in the first 200 m, in the upper 200 m, from 80 m to 200 m, from 120 to 200 m and from the surface to 30 m, respectively, and underestimated in other areas. There are significantly higher values of model concentrations compared to the data in two areas: the Sicily Channel and the southern Ionian Sea. There is a systematic overestimation for phosphate profiles (Figs. 8b, d) and a clear overestimation in the euphotic layer for nitrate (Figs. 8a, c), i.e. high nutrient concentrations relative to low chlorophyll values.

This corresponds to the physical solution used for the sensitivity simulations. The density profiles are shown in Fig. 9 to understand the processes; the depths of the pycnocline are also shown in the inner panels to calculate the density differences along the vertical coordinate. Along the transect, the vertical trend is almost the same in the different areas and the pycnoclines are approximately at the same depth. The underestimation of the downwelling processes in both the Sicily Channel and the southern Ionian Sea (Figs. 9a, b) is a consequence of the minor role of evaporation in this physical simulation, which reduces the anticyclonic circulation in these areas, while the circulation in the Levantine Basin is closed by continuity and the net effects are preserved. Thus, the low anticyclonic circulation in the Ionian Sea is balanced by a stronger anticyclonic circulation in other parts of the basin, such as the Levantine Basin making the simulation of the average circulation smoother compared to the data.

In the meridional transect, the DCM in Figs. 10a, b, c is at about 30 m depth. In Fig. 10a around 40°N and at 30 m depth, the DCM reaches a concentration of about 0.60 mg Chl m<sup>-3</sup>, while at the same depth north of 42°N it is about 0.50 mg Chl m<sup>-3</sup>. In the GARUN results (Fig. 10b), the DCM is higher in the middle with 0.65 mg Chl m<sup>-3</sup> and in the northern part of the transect with 0.55 mg Chl m<sup>-3</sup>. It is also worth mentioning the presence of a chlorophyll signal on the Algerian coast with values around 0.35 mg Chl m<sup>-3</sup>. The AVRUN results in Fig. 10c are very close to those of GARUN in Fig. 10b in terms of values and position of the maxima. The presence of the chlorophyll maximum at the surface in Fig. 10a is more evident in Figs. 10b, c, with values exceeding 0.60 mg Chl m<sup>-3</sup>, indicating the effects of the cyclonic eddies.

The climatology of VIM is shown in Fig. 10d, where the DCM is located at about 80 m in the middle of the transect with a concentration of about 0.50 mg Chl m<sup>-3</sup>. On the north side of the transect this maximum is confirmed, but at a shallower depth of 30 m.

The data (Fig. 10d) and the ECHYM estimates are in agreement regarding the maximum on the north side of the transect, especially in the GARUN and AVRUN cases (Figs. 10b, c). The annual vertical

chlorophyll variability of the model agrees with the data (Fig. 10d), with some overestimation for GARUN and AVRUN, especially in the central parts of the transect (Figs. 10b, c). In addition, the DCM in this zone appears to be shallower than the experimental data. This inconsistency is likely due to the lack of seasonality in the climatology of VIM, as Fig. 10d is a summer plot with a large variability from 50 to 80 m depth, courtesy of M. Burca. The model results represent the annual average of the chlorophyll cycle, while the climatology covers well-formed DCM situations in spring and summer; this point remains open for experimental extension in time with a resolution that allows eddies in small anticyclonic structures.

Vertically integrated 0–200 m chlorophyll values along the meridional transect of Fig. 10 are considered in Fig. 11. The climatology of VIM is smooth and constant, about 36 mg Chl m<sup>-2</sup>, along the transect. The ECHYM runs, on the other hand, show a similar trend, maintaining a strong spatial variability, with a gradient increasing from south to north, from 20 mg Chl m<sup>-2</sup> on the Algerian coast to 55 mg Chl m<sup>-2</sup> on the southern French coast. In this last region, high vertically integrated chlorophyll values of about 67 mg Chl m<sup>-2</sup> were found (Jacques et al., 1973). The averaged values of the meridional transect are summarised in Fig. 11. The ECHYM results are in the range of 31–32 mg Chl m<sup>-2</sup>, just below the experimental average of the climatology of VIM, which gives 36 mg Chl m<sup>-2</sup>.

Indeed, the raw MEDATLAS data confirm a higher chlorophyll content in the Gulf of Lions area compared to the Algero-Provençal Basin. The vertically integrated experimental chlorophyll at 0–200 m depth gives an average of 47 mg Chl m<sup>-2</sup> in the northern area of the Gulf of Lions, which is typical of late winter and early spring biomass, while the data integration in the same layer reaches 35 mg Chl m<sup>-2</sup> in the central area of the Algero-Provençal Basin.

The nitrate and phosphate profiles are shown in Fig. 12, with the corresponding sigma error bars that account for the spatial variability of the model results and the data with respect to depth. The selected MEDATLAS areas containing the meridional 6°E are, from north to south, DF2, DF1 and DS4, i.e. the Gulf of Lions, the Algero-Provençal Basin and the eastern Algerian coast.

In the northern part, both nitrate and phosphate profiles agree with the data estimates (Figs. 12a, b). Instead, the central and southern parts of the transect in the euphotic zone show a systematic overestimation of model concentrations compared to the MEDATLAS data.

This schematic pattern suggests that downwelling and mesoscale processes are not fully included in the model. In the Gulf of Lions, nutrient behaviour is respected in terms of nutrient consumption and vertical dynamics.

These results are confirmed by the potential density shown in Fig. 13. The northern part of the basin (Fig. 13a) shows values in the surface layers that are consistent with the data: this situation better accounts for the processes of surface instability in this area, although it is underestimated in deeper layers. The central and southern parts of the meridional transect show that the physical tracers are not fully adapted to the anticyclonic circulation in these areas. The model results for potential density in the upper part of the water column are higher than MEDATLAS ones, while the opposite happens in the intermediate layers (Figs. 13b, c).

### 2.3.4 Upper Layer Nitrogen and Phosphorus at Steady State

For the western and eastern photic layers, the contents of nitrogen and phosphorus are given in Figs. 14 and 15, respectively.

Total nitrogen, divided among the biochemical compartments in the eastern basin, shows that ultraplankton increases from 8.6% to 10.2%–10.5% of the total content when comparing NIRUN values (Fig. 14a) with those of GARUN (Fig. 14b) and AVRUN (Fig. 14c). In contrast, the proportion of netplankton to total nitrogen in the photic layer decreases from 4.0% to 3.5%–3.3%. On the other hand, the zooplankton is not strongly affected by the inputs. Moreover, the ultraplankton has the greater biomass among them, relative to the total mass.

In the western basin (Figs. 14d, e, f), both the biotic and abiotic contents maintain approximately their proportions of the total; nevertheless, the NIRUN netplankton has higher content of 4.0% compared to GARUN and AVRUN.

The eastern and western nitrogen contents, indicated in the frames below the pie charts, follow the indications of DIN in Table 2: for the Eastern Mediterranean, they reach the maximum value in AVRUN, 217.9 mmol N m<sup>-2</sup>, and for the Western Mediterranean in GARUN, 212.5 mmol N m<sup>-2</sup>.

The phosphorus distribution in the biological compartments is shown in Fig. 15, where the ultraplankton clearly dominates in the Eastern Mediterranean and increases with atmospheric deposition, which is 6.5%, 8.8% and 10.2%, respectively, in the three simulations. Netplankton is slightly affected by the inputs, from 3.0% to 3.2%.

In the western basin (Figs. 15d, e, f), the ultraplankton increases slightly in the runs with atmospheric input, the netplankton remains unchanged, while the zooplankton shows higher values in GARUN and AVRUN with 4.2% than in NIRUN with 3.9%.

A remarkable behaviour emerges when comparing the higher NIRUN phosphorus content in the Eastern Mediterranean with the lower AVRUN content, see Figs. 15a, c in the frames below the pie charts. Indeed, the phosphorus detritus in Fig. 15a, calculated as 3.4% times 14.5 mmolP m<sup>-2</sup>, is equal to 0.49 mmolP m<sup>-2</sup> and lower than that in AVRUN (Fig. 15c), 0.64 mmolP m<sup>-2</sup>, given by 4.6% times 13.9 mmolP m<sup>-2</sup>. The value of AVRUN  $D_P$  is also higher than that of GARUN, 0.63 mmolP m<sup>-2</sup>.

Thus, the explanation for this eastern phosphorus reduction in the presence of atmospheric fertilization lies in the increased bottom export by detritus. It is worth noting that nitrogen detritus is also higher in AVRUN (Fig. 14c) than in GARUN and NIRUN (Figs. 14b, a).

The phosphorus levels in the western basin are consistent with the atmospheric loads in Table 3, confirming a higher value in GARUN (Fig. 15e), an intermediate one in AVRUN (Fig. 15f) and a lower one in NIRUN (Fig. 15d). As in the eastern case, the GARUN DIP input is about three times higher than in AVRUN, but here with more than 10% atmospheric DIN. In the latter case, the western basin has less mesotrophic conditions favouring ultraplankton growth and less pronounced grazing.

### 2.3.5 Biomass and Productivity

The biomass concentrations integrated over the entire basin for six years of model simulation are shown in Fig. 16, comparing the trends in the case of the three atmospheric inputs. Each seasonal cycle of the biological components shows a quasi-stationary development from the second year of the simulation onwards.

**Table 6.** Total phytoplankton biomass, ultraplankton and netplankton, in the western basin and eastern basin, averaging the last three years of the six-year simulations; in parenthesis *L:S* ratio.

ATMOSPHERIC INPUTS	Western Basin (g C m <sup>-2</sup> )	Eastern Basin (g C m <sup>-2</sup> )
NIRUN	2.43 (3.72)	2.14 (0.47)
GARUN	2.51 (3.15)	2.81 (0.34)
AVRUN	2.55 (2.74)	2.89 (0.31)

In Fig. 16a the netplankton dominates from the second year with  $0.06 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ ; after the first bloom in early spring (Fig. 16b), the netplankton is  $0.07\text{--}0.08 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ . The ultraplankton is also quasi-stationary, reaching higher values around  $0.1 \mu\text{mol C dm}^{-3}$  in GARUN (Fig. 16b). In Fig. 16c, the ultraplankton dominates in the whole basin with  $0.12\text{--}0.13 \mu\text{mol C dm}^{-3}$ . There are no obvious differences in the cycles of zooplankton biomass between NIRUN, GARUN and AVRUN.

Ultraplankton has on average the largest share of the total phytoplankton biomass where considering the last three years of simulations: in NIRUN it accounts for 50.1% of the total phytoplankton, in GARUN for 57% and in AVRUN it reaches its maximum value of 59%. In the last three years of each run, the phytoplankton community has its highest values in late winter and spring. For the whole Mediterranean Sea, the annual average of vertically integrated autotrophs, as the sum of *S* and *L*, gives  $2.28 \text{ g C m}^{-2}$  in NIRUN,  $2.70 \text{ g C m}^{-2}$  in GARUN, and  $2.76 \text{ g C m}^{-2}$  in AVRUN. Table 6 shows the vertically integrated phytoplankton biomasses for the western and eastern basins in relation to the different atmospheric inputs.

Netplankton dominates the western basin with values more than three times that of the eastern basin during all simulations; however, in AVRUN there is a decrease in netplankton even with greater net primary production. In this top-down regime, the zooplankton controls the growth of netplankton even when there is greater amount of nutrients and all productions increase. On the other hand, high levels of ultraplankton are present in the eastern basin, about  $2.2 \text{ g C m}^{-2}$  in AVRUN, three times the *S* stock in the western basin.

**Table 7.** Total zooplankton biomass in the western basin and eastern basin, averaging the last three years of the six-year simulations; in parenthesis zooplankton as total biomass percentage.

ATMOSPHERIC INPUTS	Western Basin ( $\text{g C m}^{-2}$ )	Eastern Basin ( $\text{g C m}^{-2}$ )
NIRUN	0.84 (26%)	0.26 (11%)
GARUN	0.95 (27%)	0.33 (11%)
AVRUN	0.93 (27%)	0.33 (10%)

The vertically integrated zooplankton biomasses of NIRUN, GARUN and AVRUN are  $0.47 \text{ g C m}^{-2}$ ,  $0.56 \text{ g C m}^{-2}$  and  $0.55 \text{ g C m}^{-2}$ , respectively. In this case, there are strong differences between the two

subbasins: the calculated western biomasses are about three times higher than those of the eastern ones (Table 7).

The western basin is characterised by a shallow nutricline at about 40 m and an abundance of netplankton. Some regions, such as the Gulf of Lions, have quite high net primary production rates. In the eastern basin, the nutricline depth is 80–90 m and ultraplankton dominates in this oligotrophic environment. Tables 8 and 9 show the net primary production and secondary production for the western and eastern basins, respectively. These values are derived from the average of the last three years of each run in the 180 m upper layer.

The western basin has the highest values of total net primary and secondary productions in GARUN,  $134.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  and  $13.9 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ , respectively. Looking at ultraplankton production, an increase of 28% ( $24.9 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ) can be observed in GARUN and 42% ( $27.5 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ) in AVRUN compared to NIRUN ( $19.4 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ); whereas netplankton production increases by 6% and 3%, respectively (Table 8).

**Table 8.** Ultraplankton, netplankton, total primary and secondary productions in the Western Mediterranean; integration in the 180-m upper layer averaging the last three years of the six-year simulations.

ATMOSPHERIC INPUTS	Ultraplankton Primary Production ( $\text{g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ )	Netplankton Primary Production ( $\text{g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ )	Total Net Primary Production ( $\text{g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ )	Zooplankton Secondary Production ( $\text{g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ )
NIRUN	19.4	102.8	122.2	12.2
GARUN	24.9	109.2	134.1	13.9
AVRUN	27.5	105.4	132.9	13.5

Experimental measurements of primary production are sparse and there are general estimates based on selected cruises or calibrated bio-optical models. Experimental studies in the western basin give values for primary production of  $183 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  (Turley et al., 2000); also, Antoine et al. (1995) give  $157.7$

$\text{gC m}^{-2} \text{y}^{-1}$  for total primary production using 1D bio-optical model applied to satellite data. There is thus good agreement with the model results.

In the eastern basin, net primary production is highest in AVRUN, where net primary production of ultraplankton,  $55.9 \text{ g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$ , and netplankton one,  $26.3 \text{ g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$ , yield  $82.2 \text{ g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$ . Net primary production of ultraplankton increases by 55% in GARUN and 62% in AVRUN compared to NIRUN, while that of netplankton increase by only 11% and 7%, respectively (Table 9).

Experimental estimates of primary production from in situ data give  $55 \text{ gC m}^{-2} \text{y}^{-1}$  (Turley et al., 2000), while Antoine et al. (1995), using a 1D bio-optical model applied to satellite data, give  $109.4 \text{ gC m}^{-2} \text{y}^{-1}$  for primary production. There is also good agreement with the model results in the eastern basin.

**Table 9.** Ultraplankton, netplankton, total primary and secondary productions in the Eastern Mediterranean; integration in the 180-m upper layer averaging the last three years of the three six-year simulations.

<b>ATMOSPHERIC INPUTS</b>	<b>Ultraplankton Primary Production (<math>\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}</math>)</b>	<b>Netplankton Primary Production (<math>\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}</math>)</b>	<b>Total Net Primary Production (<math>\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}</math>)</b>	<b>Zooplankton Secondary Production (<math>\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}</math>)</b>
<b>NIRUN</b>	<b>34.5</b>	<b>24.7</b>	<b>59.2</b>	<b>4.0</b>
<b>GARUN</b>	<b>53.4</b>	<b>27.4</b>	<b>80.8</b>	<b>5.3</b>
<b>AVRUN</b>	<b>55.9</b>	<b>26.3</b>	<b>82.2</b>	<b>5.2</b>

A particular response of total net primary production in the Eastern Mediterranean is evident in Table 9, where AVRUN achieves a higher net primary production than GARUN. Although this run contains lower atmospheric phosphorus inputs compared to GARUN, its oligotrophic characteristics leads to a bloom of the ultraplankton community in Tables 2 and 3 and consequently to a higher net primary production with slightly higher nitrogen inputs, i.e. 10% more than in GARUN.

Zooplankton, which graze on larger cells with greater efficiency, show about three times higher values for secondary production in the west than in the east; atmospheric input increases secondary production by 10–15 % in the western basin and by about 30% in the eastern basin.



## 2.4 Conclusions

Biomass estimates based on atmospheric phosphorus and nitrogen loads were made using the three-dimensional biogeochemical model ECHYM and validated against synchronous monthly average data from the CZCS for the period 1979–1985.

Annual chlorophyll concentrations from the model in the 20-m surface layer agree well with satellite and in situ chlorophyll data. The values from these surface maps are closer to the numerical experiments without input than to those with nutrient input, especially in the Eastern Mediterranean, as they are fully loaded with dissolved inorganic nitrogen and phosphorus. The average chlorophyll levels at the surface are about 0.3 mg Chl m<sup>-3</sup> in the western basin and 0.12 mg Chl m<sup>-3</sup> in the eastern basin.

In addition, the euphotic zone biomasses are consistent with the MEDATLAS dataset in terms of vertically integrated chlorophyll at 0–200 m depth. The trend is also observed in the western basin and follows an increasing south-north gradient. There is a correct spatial arrangement of features where maxima and minima of chlorophyll occur, with some shoaling associated with unresolved scales of physical influence. In the west-east gradient of the eastern basin, the chlorophyll results from the model are consistent with both the raw MEDATLAS data and the interpolation from the VIM, with shoaling in the Ionian Sea due to decreasing local downwelling and corresponding increasing downwelling in the Levantine Basin for the closure of the general circulation of the eastern basin. In the western transect there is an estimated increase of 20% at 40 m depth for higher loads; in the eastern transect there is an increase of 25% due to the two atmospheric inputs in the DCM at about 90 m depth.

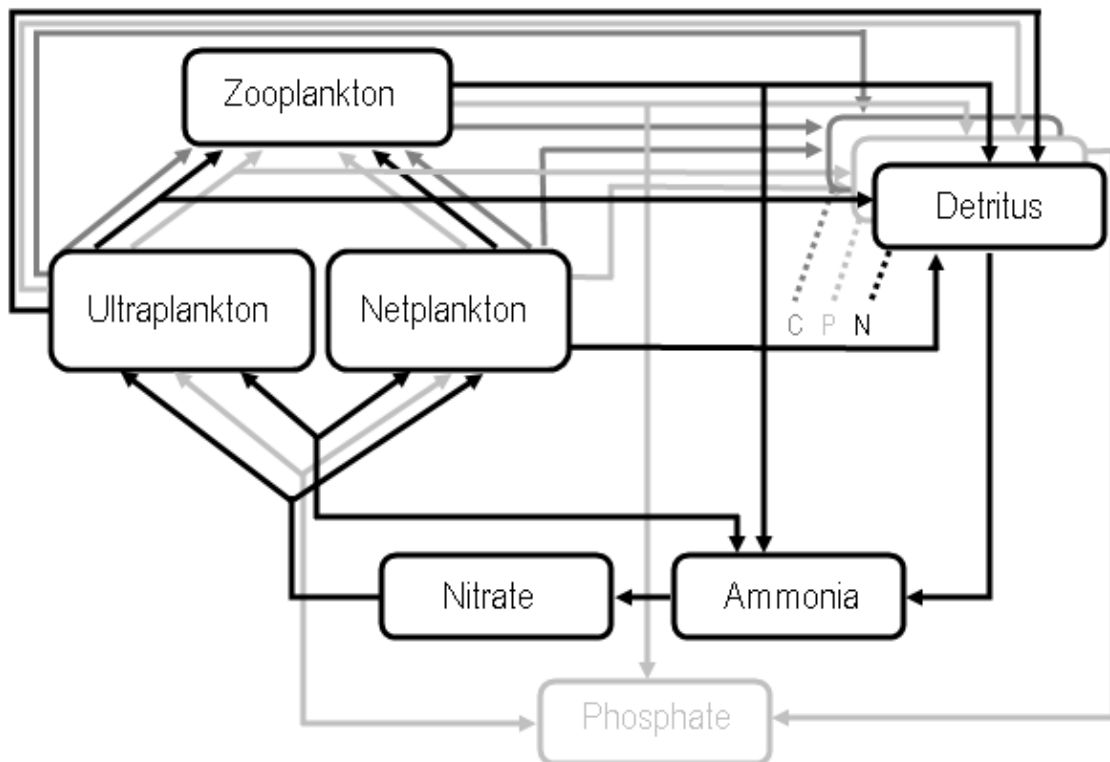
The standing stocks and their composition in the Mediterranean subbasins are given as vertically integrated variations. Size-fractionated biomass growth favours ultraplankton, especially in the oligotrophic Eastern Mediterranean. Atmospheric inputs account for 8.7–9.6% of the total net primary production in the western basin and 36.5–38.8% in the eastern basin.

Model primary production in the upper 180 m is consistent with field measurements and other bio-optical estimates. In GARUN and AVRUN, the primary production of ultraplankton in the Western Mediterranean increases by 28% and 42%, respectively. In the Eastern Mediterranean, the effects on small autotrophic organisms are larger, with increases of 55% and 62%, respectively.

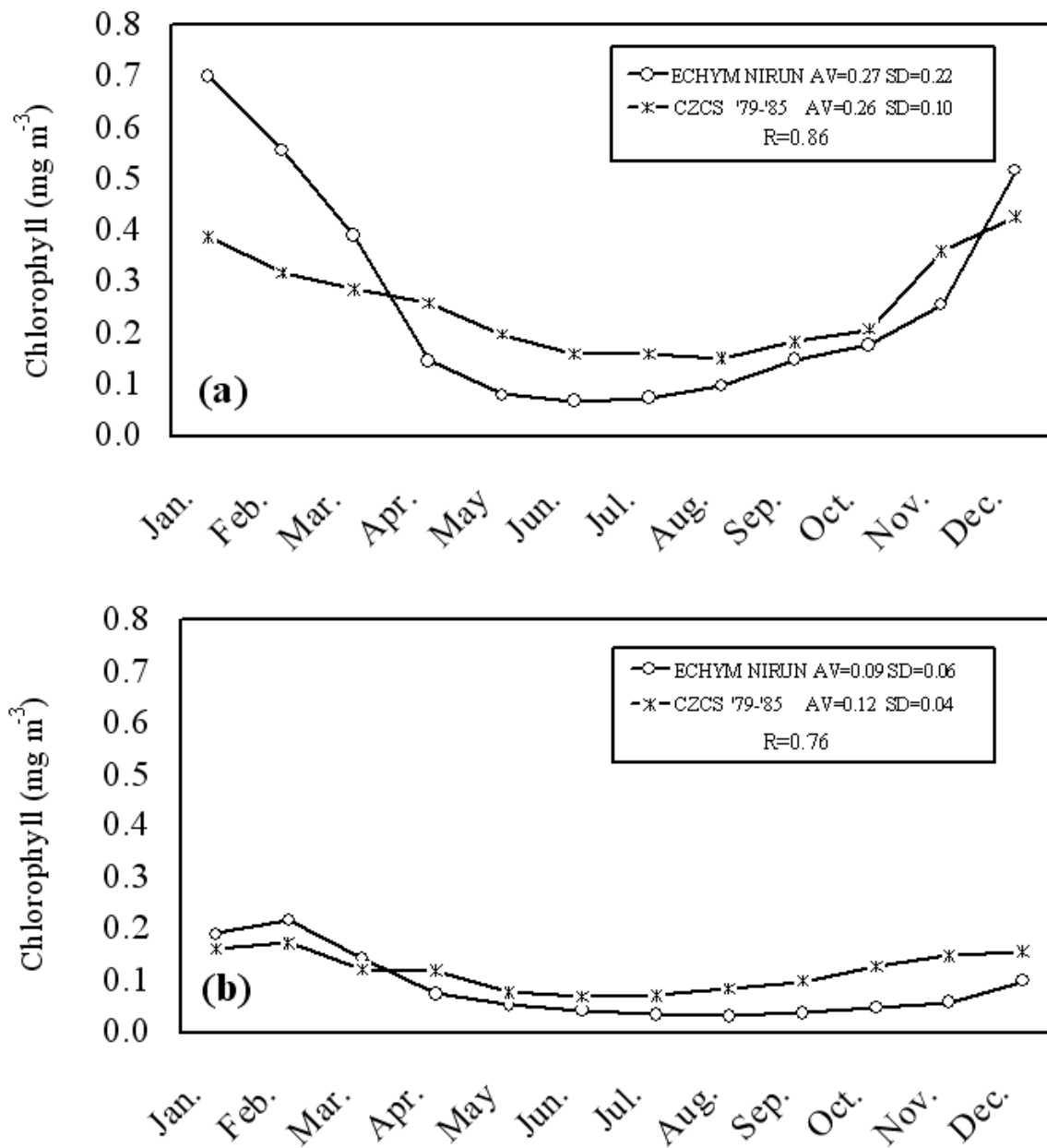
In the western basin, primary production of netplankton is less affected by the two atmospheric inputs, with an increase of less than 6%, which do not increase the biomass of the dominant netplankton due to top-down control, even when nutrient availability and higher productivity are present; this effect is

particularly evident in the AVRUN stocks. Secondary production increases by 10–15% in the western basin and by 30% in the eastern basin.

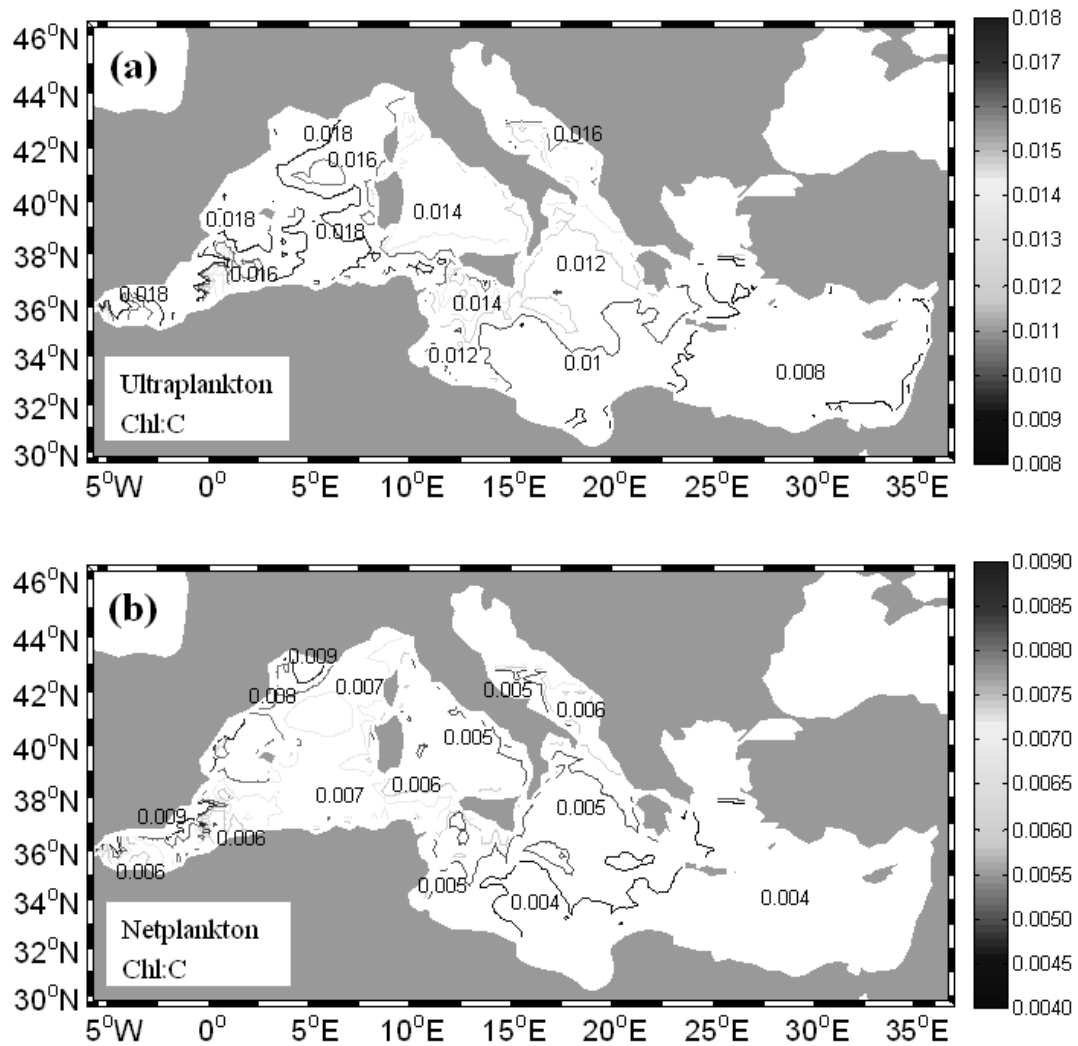
In the Eastern Mediterranean, the average annual atmospheric load favours ultraplankton activity. In some cases, regenerated production driven by small autotrophic organisms becomes more important than netplankton production, as oligotrophy in the eastern upper layer is enhanced by higher detrital export. In any case, the favourable growth of ultraplankton due to acclimation to the higher temperatures in the eastern basin leads to increased net primary production.



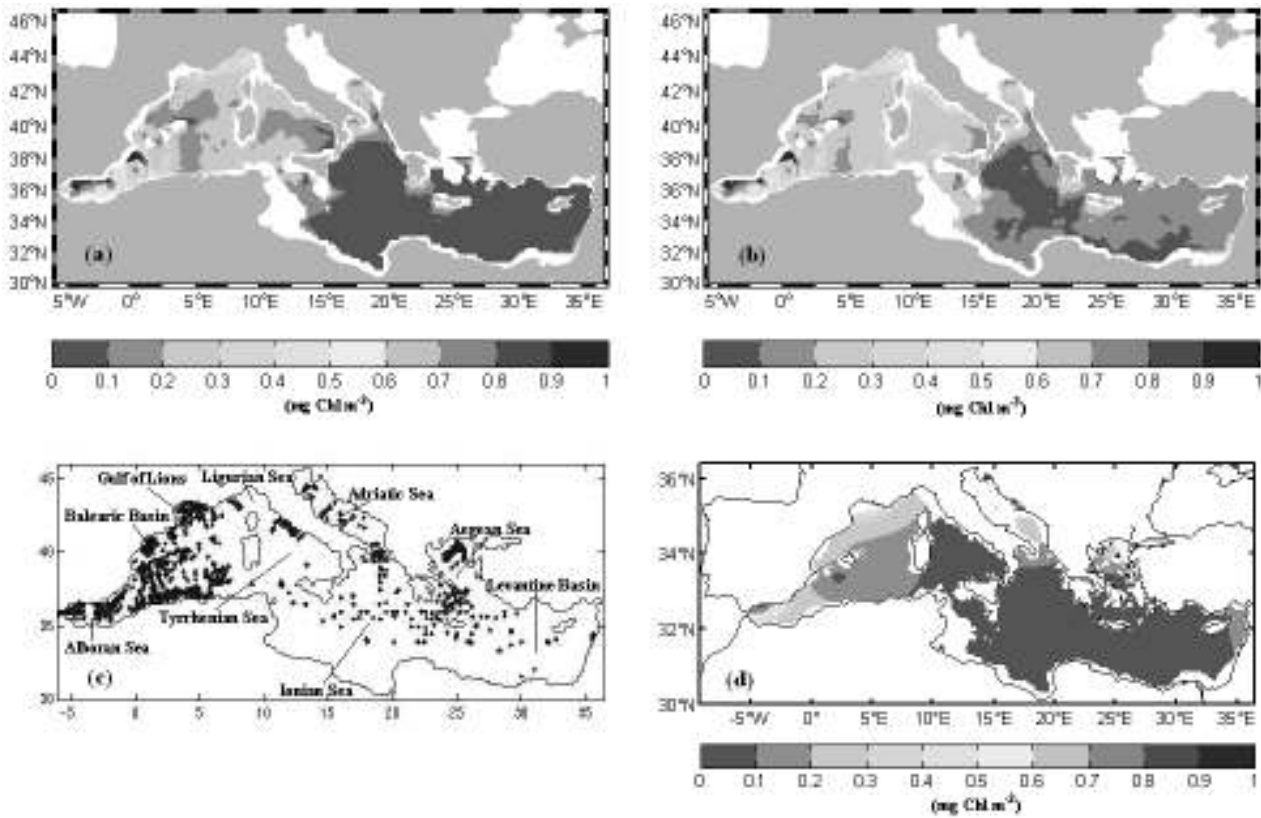
**Fig. 1.** Biochemical compartments of the ecomodel; nitrogen compartments in black, phosphorus in grey, and carbon in dark grey.



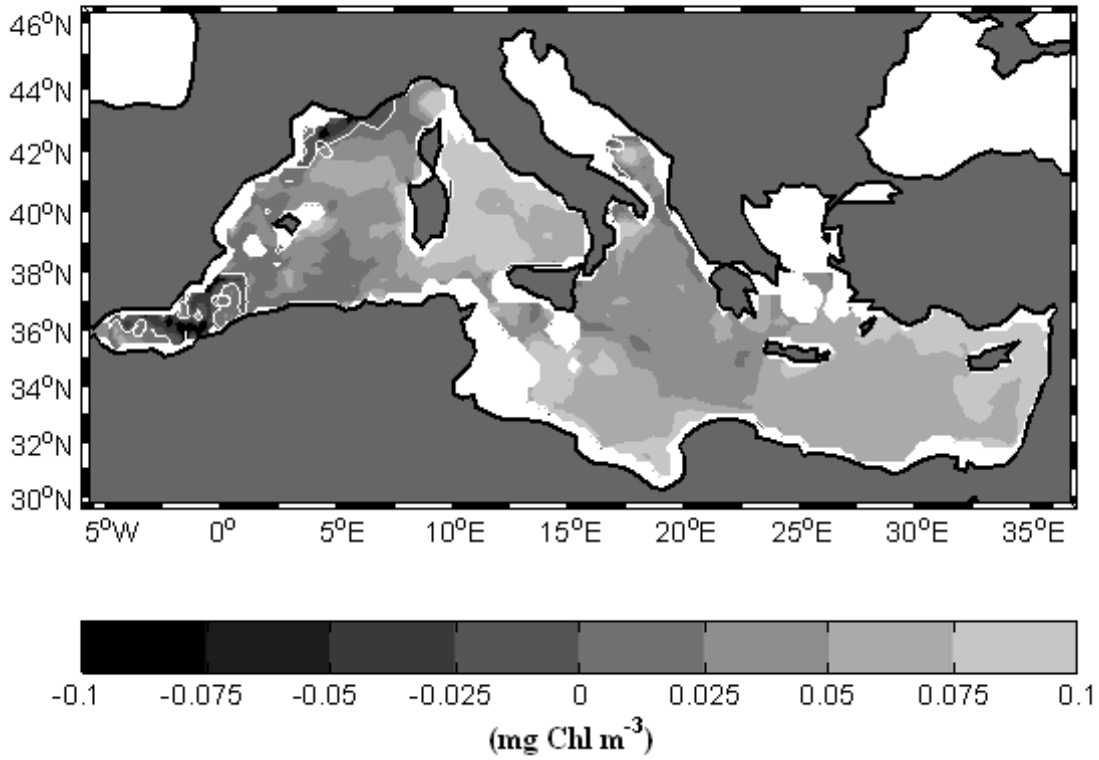
**Fig. 2.** 20-m upper layer chlorophyll concentrations, mg Chl m<sup>-3</sup>, in the Western Mediterranean (a) and Eastern Mediterranean (b), NIRUN, open circles, and 1979–1985 CZCS averages, stars, in the two basins areas without shallower than 200 meters coastal areas; annual averages, standard deviations and correlation coefficients in the legend.



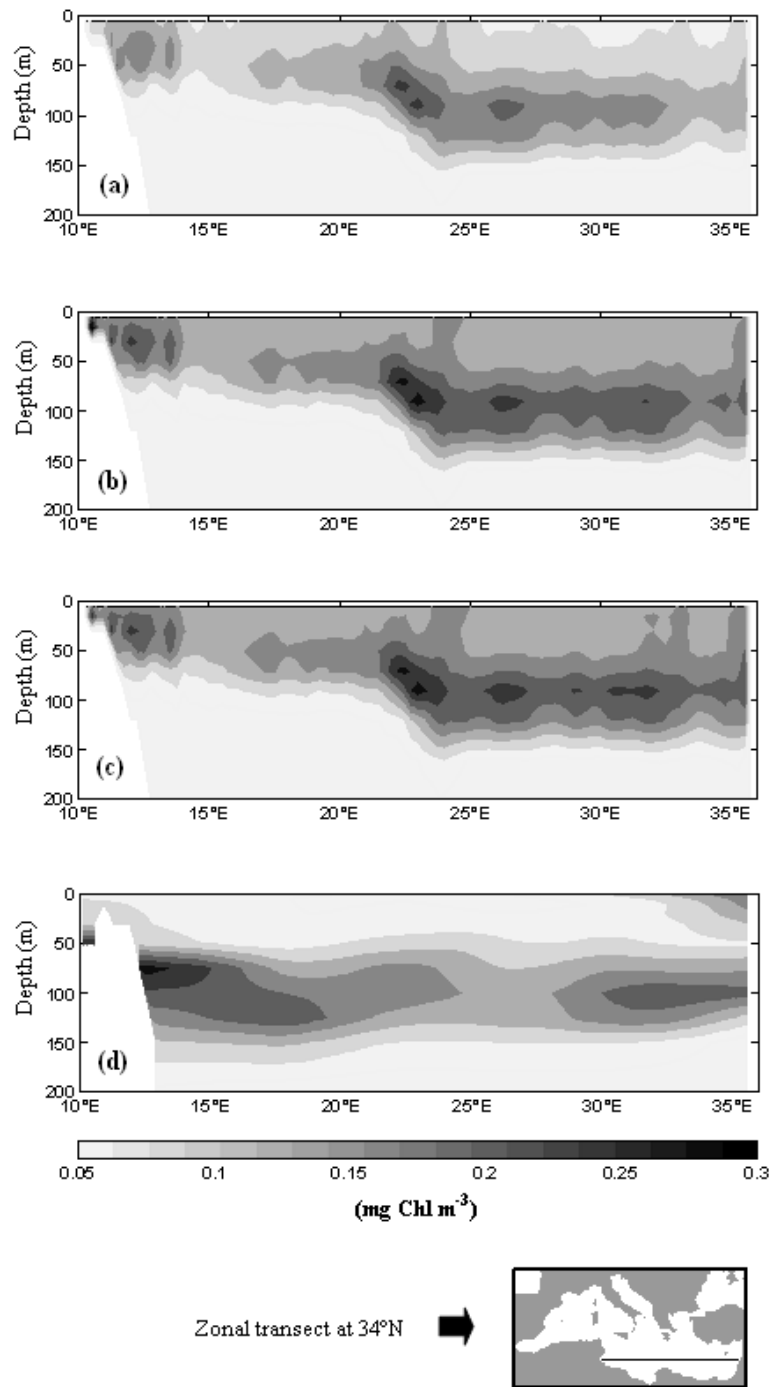
**Fig. 3.** GARUN Chlorophyll to carbon ratio maps of yearly averaged 20-m upper layer ultraplankton (a) and netplankton (b), Northern Adriatic and Aegean blank corresponding to the biochemical buffer zones.



**Fig. 4.** Yearly averaged 20-m upper layer chlorophyll concentrations for NIRUN (a) and GARUN (b), Northern Adriatic and Aegean blank in correspondence to the biochemical buffer zones; the MEDATLAS collected stations (c) and the 10-m VIM-interpolated yearly averaged chlorophyll concentration map (d).

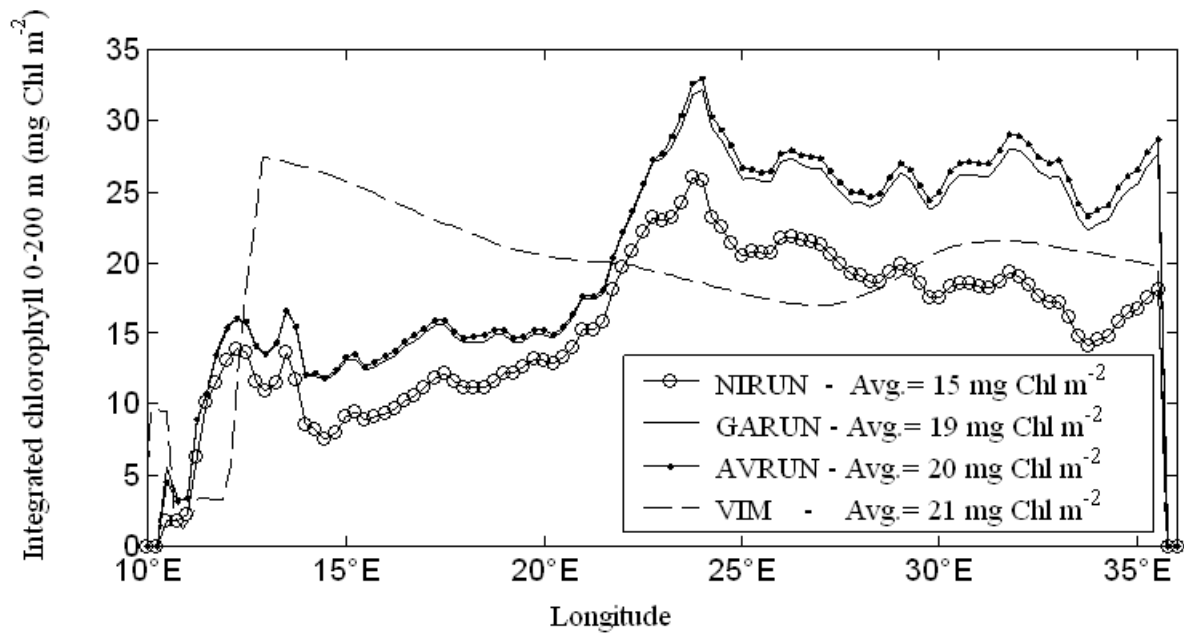


**Fig. 5.** Annual mean anomalies, mg Chl m<sup>-3</sup>, GARUN minus NIRUN at 10 m depth; Northern Adriatic and Aegean blank; the zero anomaly line contoured in white.

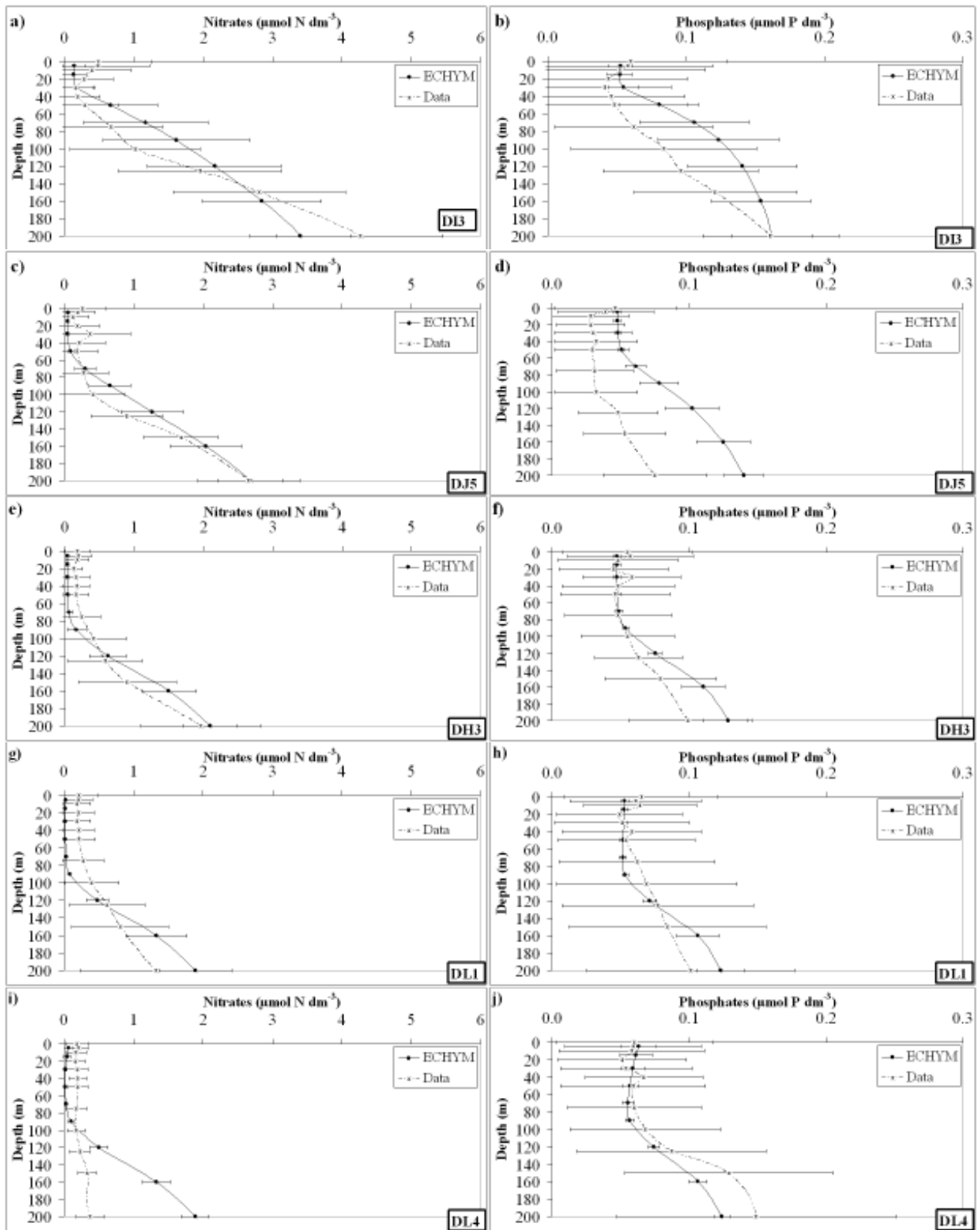


**Fig. 6.** Zonal transect of the yearly averaged chlorophyll,  $\text{mg Chl m}^{-3}$ , at  $34^\circ\text{N}$  in the upper layer of the eastern basin, NIRUN (a), GARUN (b), AVRUN (c), VIM climatology (d).

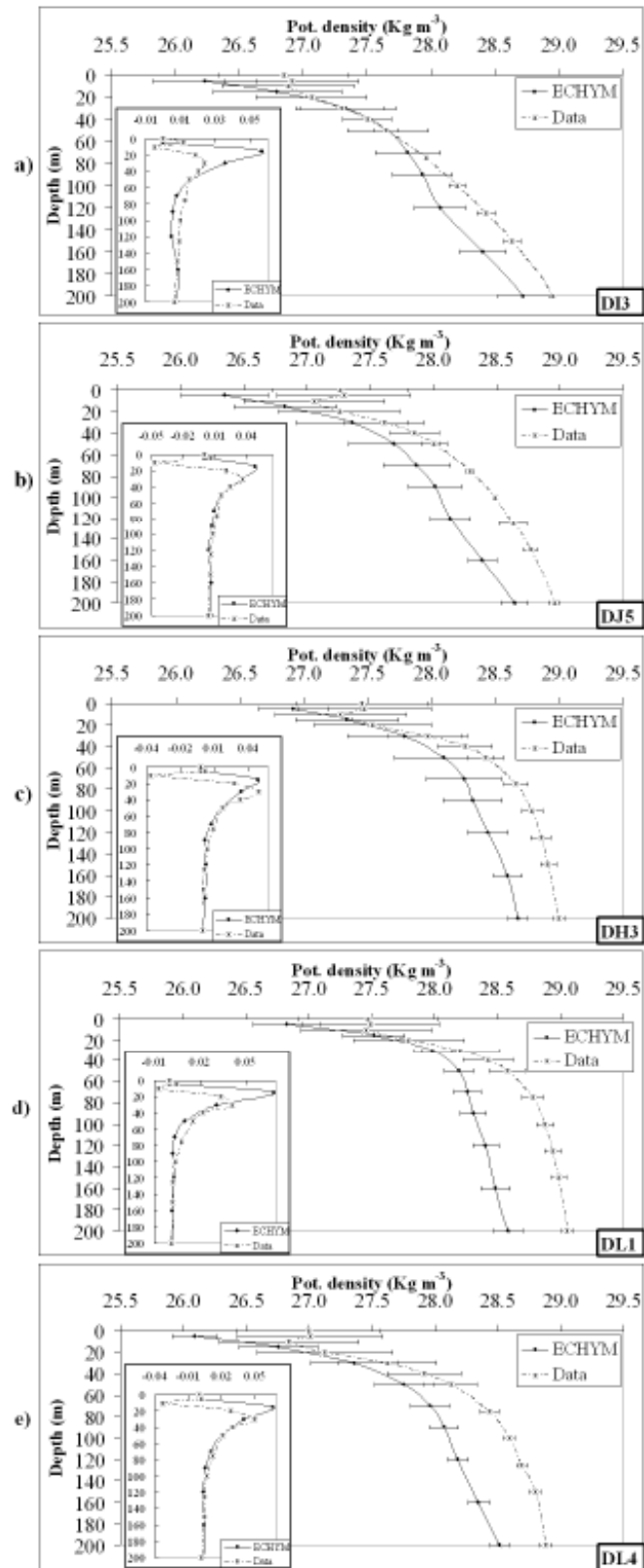




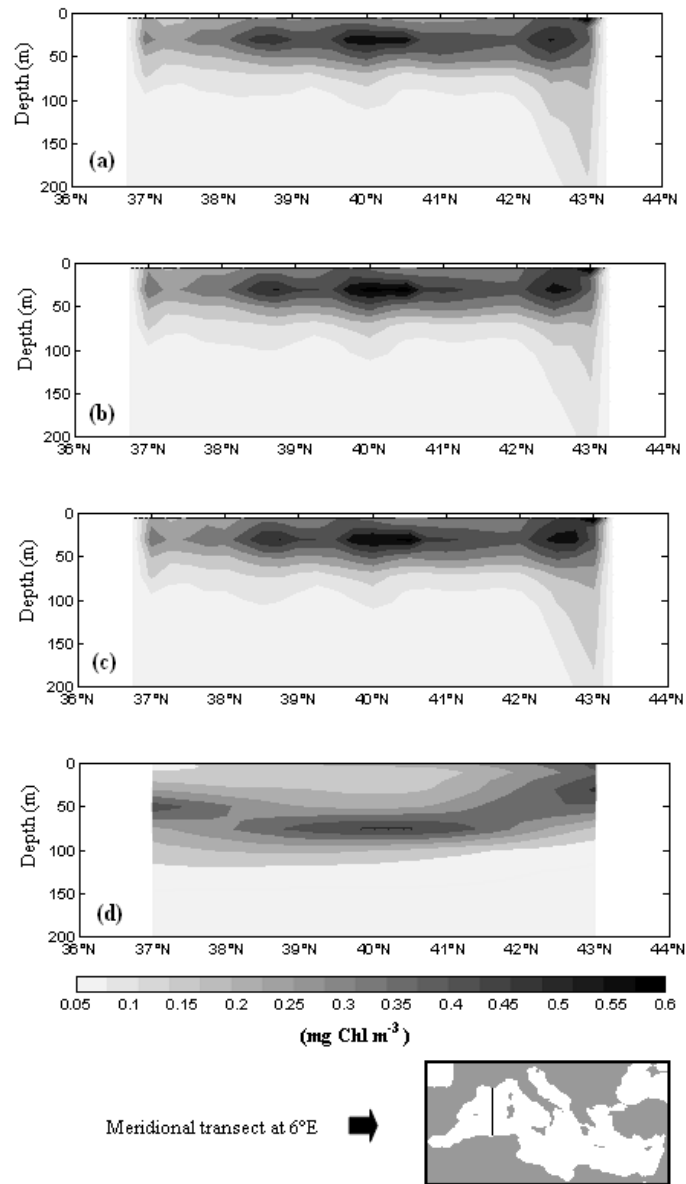
**Fig. 7.** Vertically integrated 0–200 m chlorophyll, mg Chl m<sup>-2</sup>, along the zonal transect at 34°N, NIRUN in open circles, GARUN in full line, AVRUN in dotted line, VIM climatology in dashed line; averages along the zonal transect in the legend.



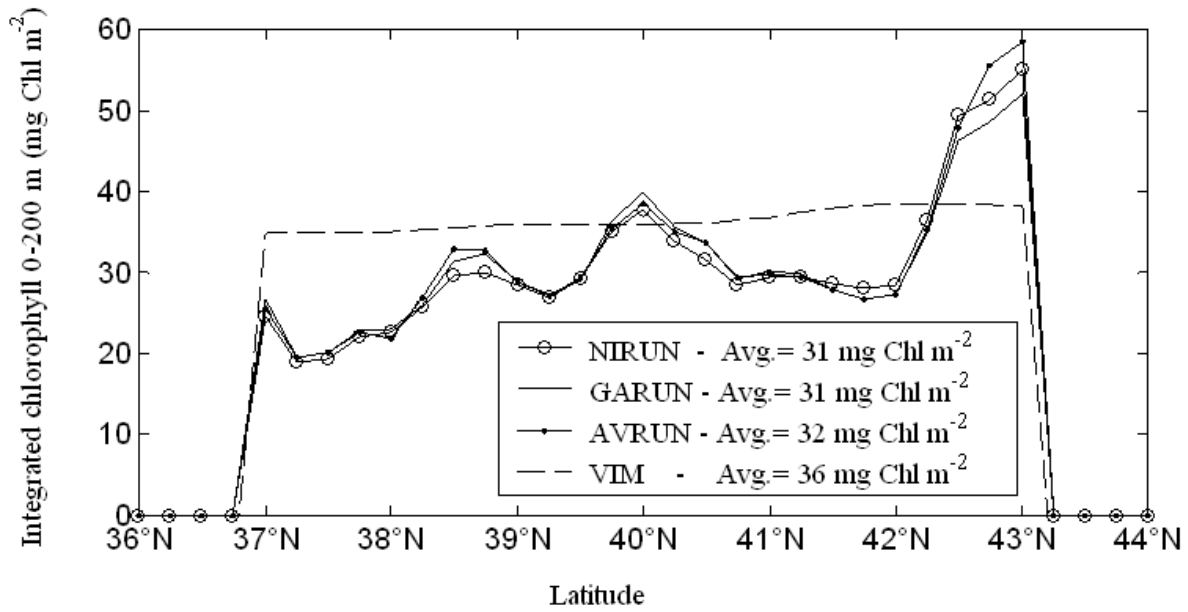
**Fig. 8.** NIRUN, solid lines, and data, dash dotted lines, nitrate and phosphate profiles,  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , with standard errors, relative to the MEDATLAS areas reported in the lower right corner: DI3-Sicily Channel (a-b), DJ5-southern Ionian Sea (c-d), DH3-Cretan Passage (e-f), DL1-southern Levantine Basin (g-h), DL4-southeastern Levantine Basin (i-j).



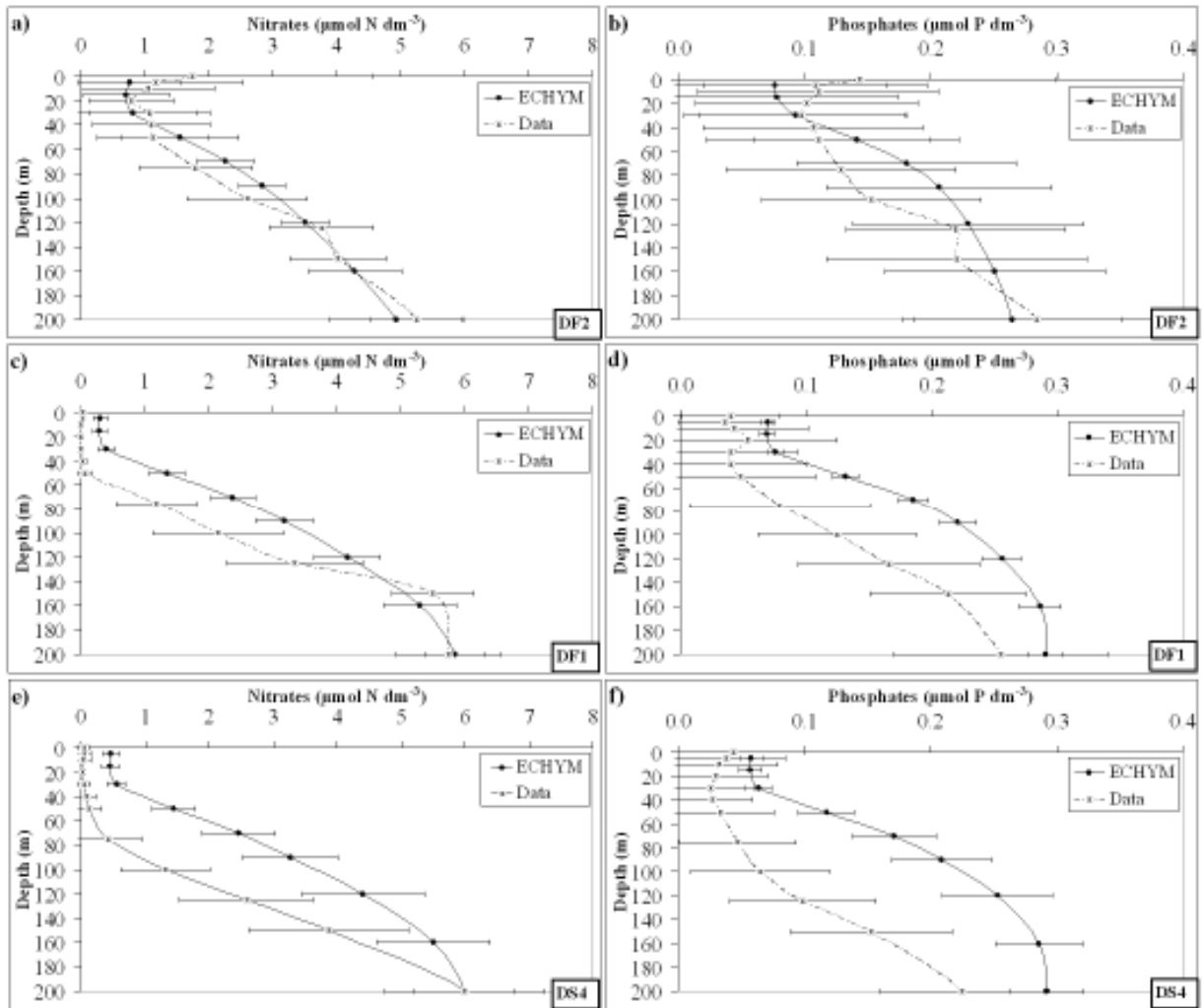
**Fig. 9.** NIRUN, solid lines, and data, dash dotted lines, yearly averaged potential density profiles,  $\text{Kg m}^{-3}$ , with standard errors, relative to the MEDATLAS areas reported in the lower right corner: DI3-Sicily Channel (a), DJ5-southern Ionian Sea (b), DH3-Cretan Passage (c), DL1-southern Levantine Basin (d), DL4-southeastern Levantine Basin (e); in the inner panels the pycnocline position in correspondence to the maximum potential density variation along the vertical coordinate, comparing the model, solid lines, and the data, dash dotted lines.



**Fig. 10.** Meridional transect of the yearly averaged chlorophyll,  $\text{mg Chl m}^{-3}$ , at  $6^\circ\text{E}$  in the upper layer of the western basin: NIRUN (a), GARUN (b), AVRUN (c), VIM climatology (d).

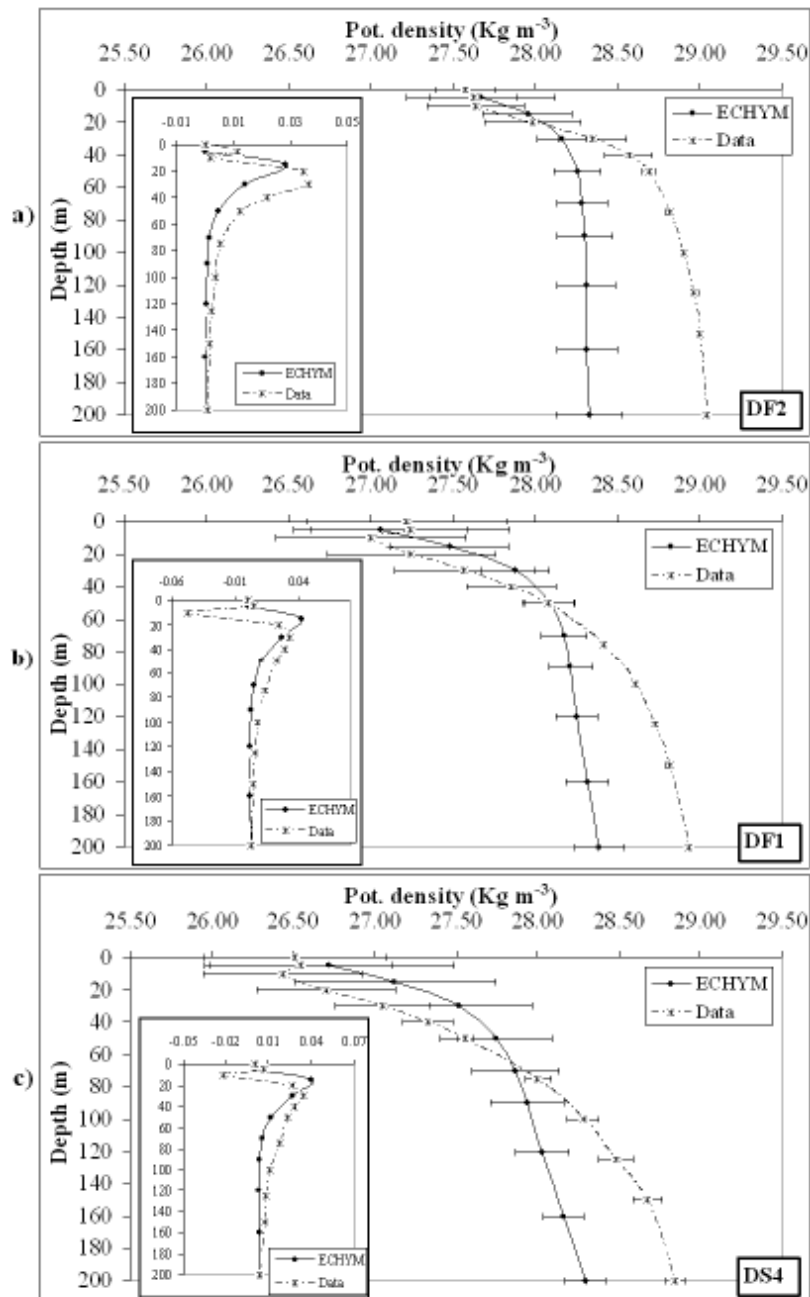


**Fig. 11.** Vertically integrated 0–200 m chlorophyll, mg Chl m<sup>-2</sup>, along the meridional transect at 6°E: NIRUN, open circles, GARUN, full line, AVRUN, dotted line, VIM climatology, dashed line; averages along the meridional transect in the legend.

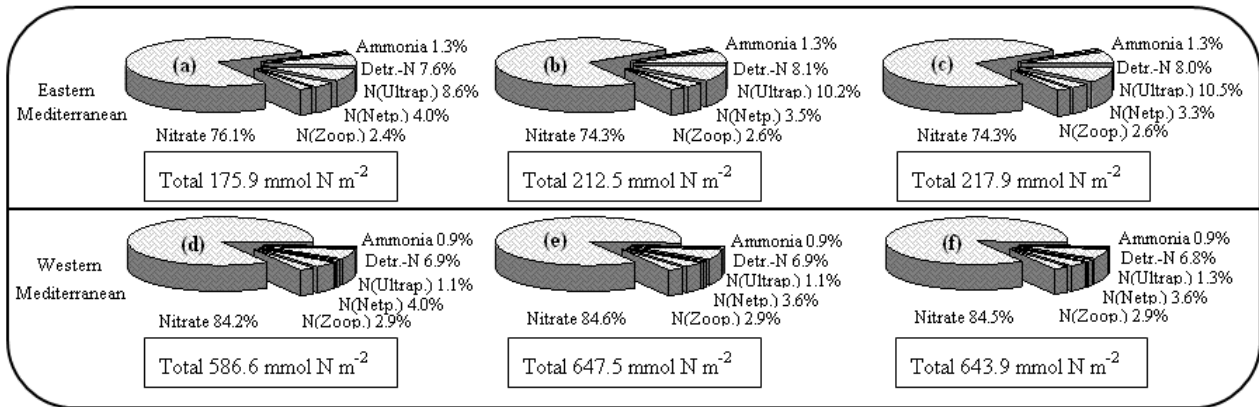


**Fig. 12.** NIRUN, solid lines, and data, dash dotted lines, nitrate and phosphate profiles,  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , with standard errors, relative to the MEDATLAS areas reported in the lower right corner: DF2-Gulf of Lions (a-b), DF1-Algero-Provençal Basin (c-d), DS4-eastern Algerian coast (e-f).

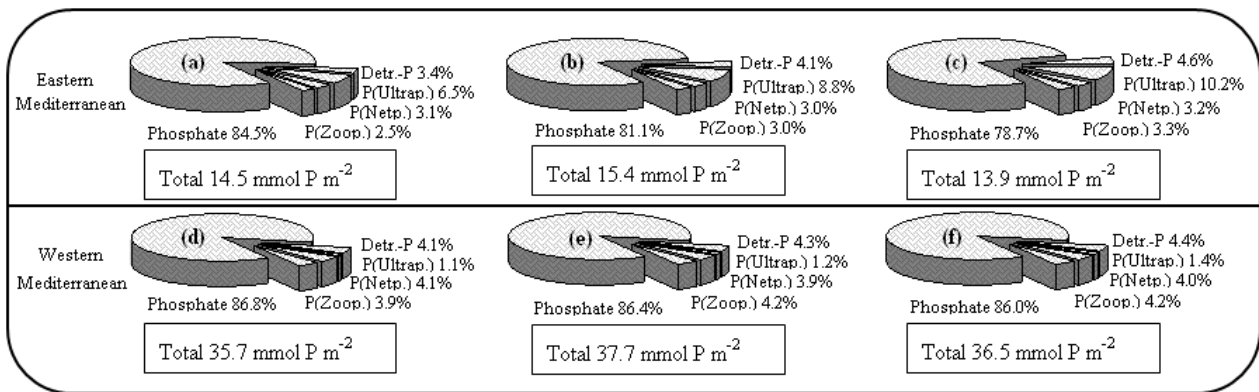




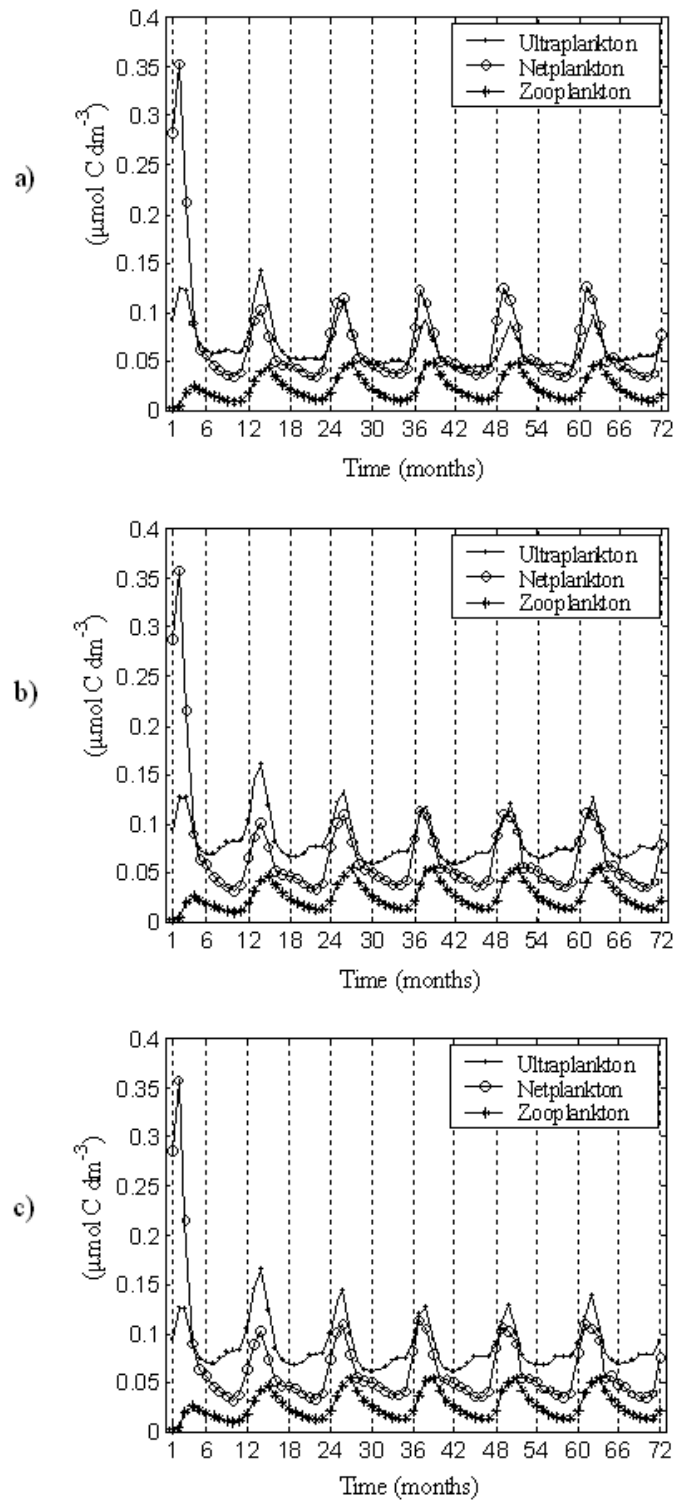
**Fig. 13.** NIRUN, solid lines, and data, dash dotted lines, yearly averaged potential density profiles,  $\text{Kg m}^{-3}$ , with standard errors, relative to the MEDATLAS areas reported in the lower right corner: DF2-Gulf of Lions (a), DF1-Algero-Provençal Basin (b), DS4-eastern Algerian coast (c); in the inner panels the pycnocline position in correspondence to the maximum potential density variation along the vertical coordinate, comparing the model, solid lines, and the data, dash dotted lines.



**Fig. 14.** 0–180 m nitrogen repartition among biochemical compartments with respect to total content indicated below each pie diagram; NIRUN in the Eastern Mediterranean and in the Western Mediterranean, respectively, (a)–(d), GARUN (b)–(e), AVRUN (c)–(f).



**Fig. 15.** 0–180 m phosphorus repartition among biochemical compartments with respect to total content indicated below each pie diagram; NIRUN in the Eastern Mediterranean and in the Western Mediterranean, respectively, (a)–(d), GARUN (b)–(e), AVRUN (c)–(f).



**Fig. 16.** Six-year evolution concentrations,  $\mu\text{mol C dm}^{-3}$ , of ultraplankton, netplankton and zooplankton, respectively, full points, open circles and stars, for NIRUN (a), GARUN (b) and AVRUN (c), after the four-year hydrodynamics spin-up.

## CAPITOLO 3

### Aggiornamenti e approfondimenti

#### 3.1 Aggiornamenti

Per discutere i risultati e le interpretazioni della precedente versione del secondo articolo, si citano qui nuovi riferimenti in *Introduction* fornendo le condizioni oligotrofiche del Mediterraneo Orientale e mesotrofiche del Mediterraneo Occidentale, nonché altri lavori sulle applicazioni climatologiche e per descrivere i dati e i metodi.

La sezione di configurazione del modello è migliorata rispetto alla precedente versione. La descrizione del *borrowing* è sviluppata e l'esperimento numerico è descritto approfonditamente, fissando il passo d'integrazione e la *turbulent diffusivity* del campo termoalino.

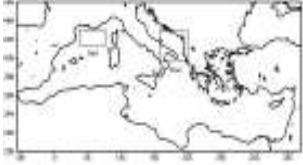
Nella sezione *Results*, i principali progressi si ottengono trattando anche la chimica dei nitrati e dei fosfati e i profili di densità potenziale per confrontare il modello con i risultati dei dati in corrispondenza dello studio del transetto zonale e del transetto meridionale.

La stagionalità è descritta quando si discute della Fig. 2. La Fig. 4 è più leggibile con una scala ridotta, da 1.2 a 1, rispetto alla precedente versione; inoltre, abbiamo inserito nella mappa delle stazioni (Fig. 4c) le principali regioni discusse nel lavoro.

Le Fig. 8 e 9 sono qui presentate per la prima volta: rappresentano le risposte in varie regioni del bacino orientale confrontate, rispettivamente, con i dati di nutrienti e la densità potenziale. Anche le Fig. 12 e 13 sono nuove; esse rappresentano il bacino occidentale per il confronto con i dati di nutrienti e la densità potenziale. Citazioni sono ora aggiunte per fornire risultati sperimentali della biochimica in diverse regioni del Mediterraneo.

La sezione *Conclusions* riflette i risultati ottenuti: i punti chiave esposti richiamano i risultati e discutono linee da sviluppare, per fornire separatamente vantaggi e prospettive dell'ecosistema tridimensionale; la presentazione finale e la relativa modellazione numerica<sup>1</sup> sono parte di questa integrazione per discutere la variabilità stagionale; esse sono state presentate separatamente rispetto al nostro lavoro pubblicato originalmente da Copernicus Publications e European Geosciences Union<sup>2</sup>. Sono inoltre aggiunti qui di seguito alcuni risultati supplementari per guidare gli approfondimenti.

**Table 10.** Downward carbon fluxes from western basin, *Box1* in the Gulf of Lions, and eastern basin, *Box2* in the southern Adriatic Sea, areas of the Mediterranean Sea estimated at 500 m depth and calculated by the three different atmospheric input scenarios of ECHYM ( $\text{mg C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

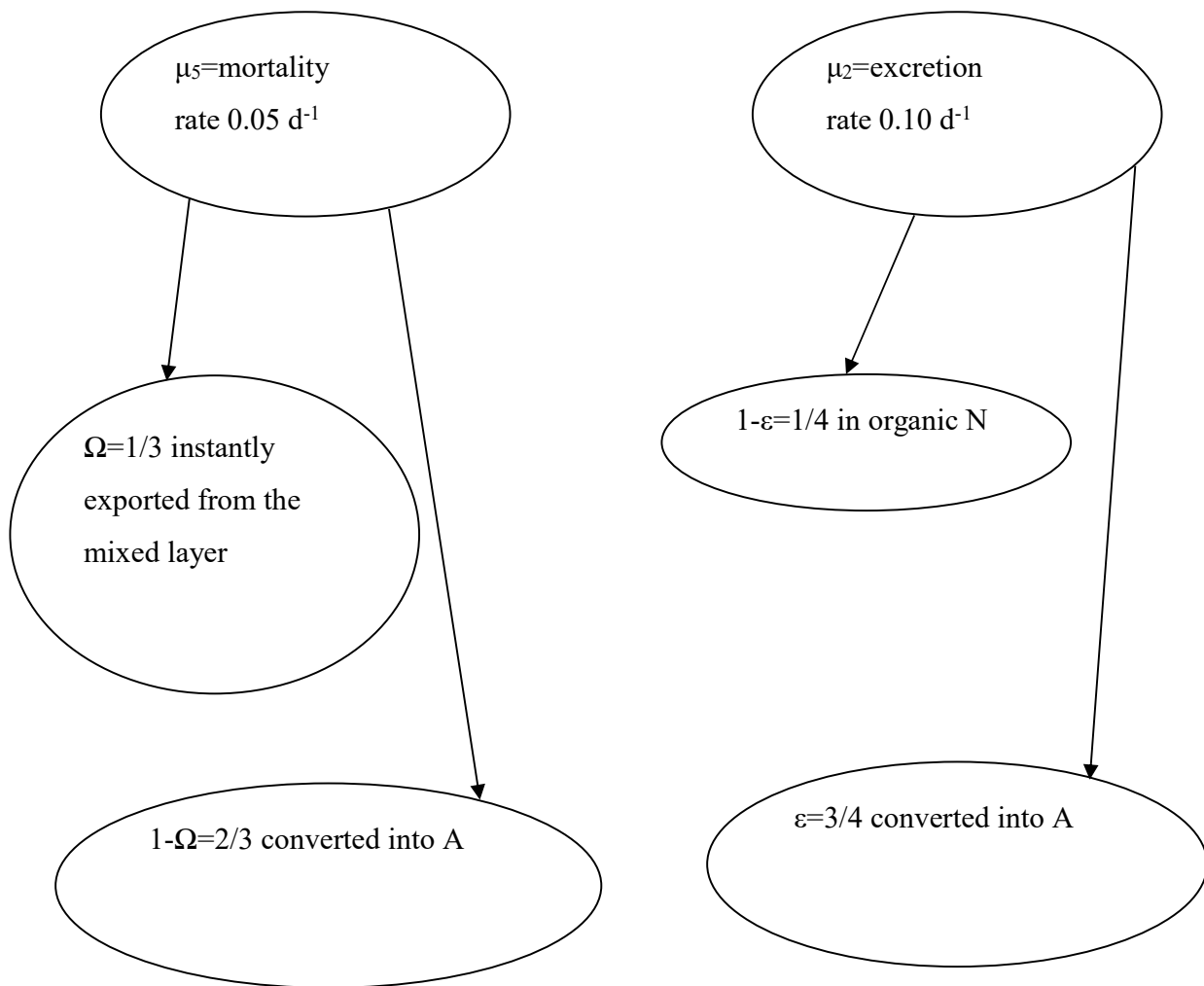
	<b>NIRUN</b>	<b>GARUN</b>	<b>AVRUN</b>
<b>Gulf of Lions <i>Box1</i></b>	59.7	63.3	61.1
<b>Adriatic Sea <i>Box2</i></b>	24.4	28.5	26.8

I risultati in Tab. 10 mostrano la variazione del flusso di carbonio verso gli strati a una profondità di 500 m per le due aree indicate. I valori sono in accordo con le stime effettuate durante la prima fase di Mediterranean Targeted Project (Lipiatou (Ed.), 1997) e ragionevolmente in linea con le stime di sostanza organica particellata ottenute successivamente in Mediterraneo Occidentale a 200 m (Marty et

<sup>1</sup> Il progetto dell'Unione Europea Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open Mediterranean Sea è concluso e il Deliverable D40-M32 completa il lavoro OGS in tutte le sue parti.

<sup>2</sup> La precedente versione del secondo articolo è pubblicata con il titolo *Chlorophyll signatures and nutrient cycles in the Mediterranean Sea: a model sensitivity study to nitrogen and phosphorus atmospheric inputs*, M. Pacciaroni and G. Crispi Original Authors, Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale - OGS Affiliation, DOI 10.5194/bgd-4-909-2007.

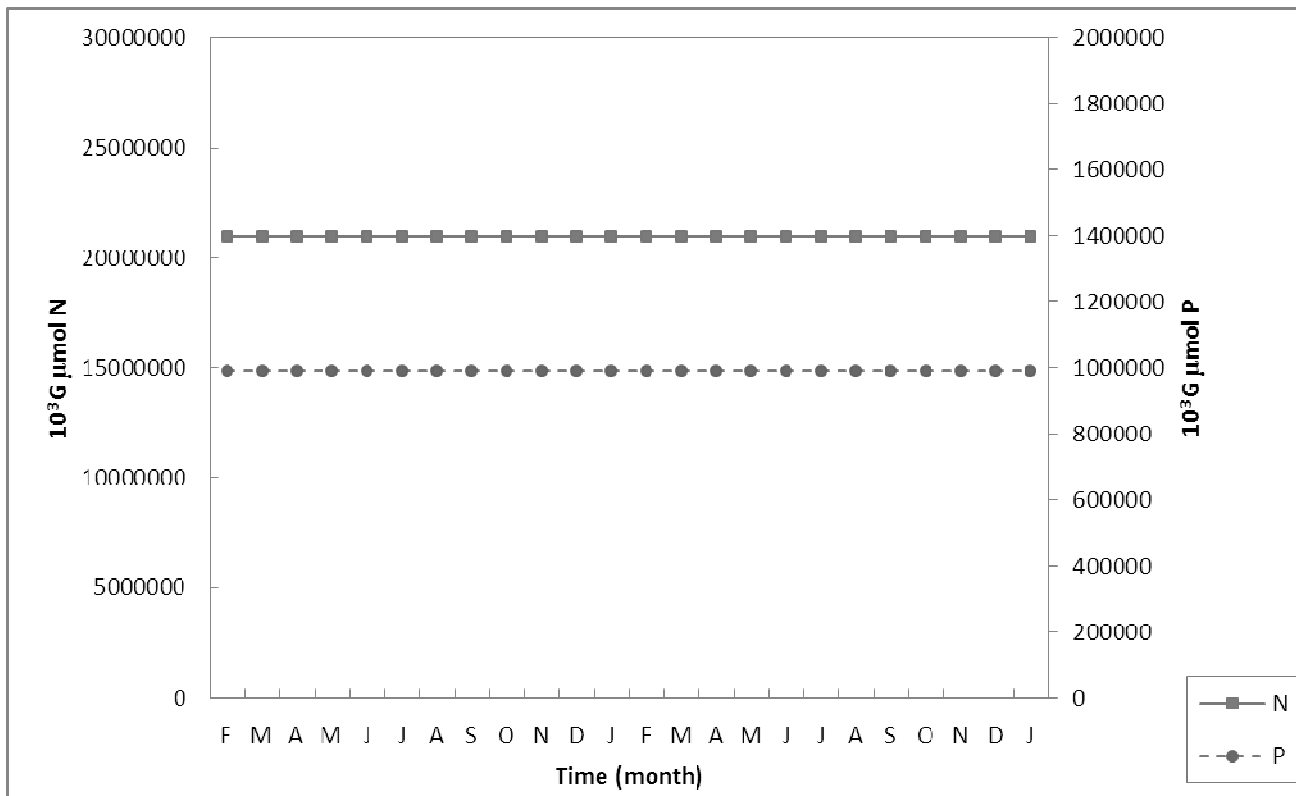
al., 2002; Moutin & Raimbault, 2002). Da una parte le prime stime sono state condotte in modo da evidenziare le differenze tra zone oligotrofiche ed eutrofiche in Mediterraneo, in periodi parzialmente sincronici rispetto ai forzanti fisici da noi utilizzati; nell'insieme mostrano gli ordini di grandezza delle quantità trasferite dai livelli superiori agli strati intermedi.



**Fig. 17.** Focus on zooplankton mortality and excretion (Fasham et al., 1990); paths to inorganic and organic nutrient are also shown.

L'incremento dovuto al primo input atmosferico è basso nel bacino occidentale, circa 6%, e molto basso nel secondo input raggiungendo un aumento di trasferimento di massa appena del 2%. Gli incrementi sono più alti nel Mare Adriatico<sup>3</sup> raggiungendo, rispettivamente, il 16% e il 10%.

*Zooplankton rate* in Fig. 17 restituisce complessivamente  $0.0415 \text{ d}^{-1}$  in sostanza organica (Fasham et al., 1990). Tale *oceanic rate* è cinque terzi l'apporto totale di detrito da parte di *zooplankton* rispetto al presente lavoro pelagico: in Mediterraneo il compartimento *netplankton* non domina in tutte le regioni



**Fig. 18.** Two-year conservative evolution of the total nutrient contents without the buffer zones in the Strait of Gibraltar, in the Adriatic Sea and in the Aegean Sea.

<sup>3</sup> Da questa stima emerge l'importanza di avere a disposizione la completa prognostica dell'Adriatico e dell'Egeo meridionali: in un nostro lavoro del 2009 abbiamo ripristinato l'evoluzione termoalina a nord di 38°N nel Mar Egeo, introducendo la dinamica degli stretti; un'analogia estensione a nord di 43°N nel Mare Adriatico comprende differenti livelli di affinamento per la fisica e la biogeochimica (Balopoulos et al. (Eds.), 2000).



e le stagioni, questo riduce formazione e *sinking* della sostanza organica prodotta dai cicli trofici superiori. Inoltre la respirazione di *netplankton* e *ultraplankton* contribuisce allo *stock* dei nutrienti.

E' necessario per una sintesi dei flussi totali prendere in considerazione tutte le conseguenze del pascolo, *grazing*, con i parametri di ecosistema: la parte della produzione primaria ingerita, *ingested*, la parte assimilata, *digested*, ma anche le parti non assimilate, *indigested*, e quelle non ingerite dagli erbivori, *egested*. Per quanto riguarda l'accoppiamento tra fitoplancton e *zooplankton* si ritrova quanto detto in precedenza per *excretion rate* e *mortality rate*: la costante di crescita e la *half-saturation* si accordano a Fasham et al. (1990) tenendo conto della trasformazione  $r_{NC}$ ; le efficienze del pascolo sono calibrate alla luce di questa classica parametrizzazione dell'accoppiamento.

La Fig. 18 riproduce il test di controllo dei primi due anni, eseguito nelle condizioni senza *buffer zones* nello Stretto di Gibilterra, in Mare Adriatico e nel Mar Egeo, per dimostrare il bilanciamento numerico dei traccianti chimici; il successivo passo è consistito nell'obiettivo di ottenere le tre evoluzioni del modello con sei anni di simulazione, presentate nel capitolo 2, in una situazione di conservazione dei nutrienti nell'ambito della precisione numerica.

Nella Fig. 18 si osserva il contenuto totale in Mediterraneo di azoto e di fosforo con la simulazione di modello biennale: le deviazioni standard dell'azoto totale e del fosforo totale sono, rispettivamente,  $8,68 \cdot 10^{12} \mu\text{mol N}$  e  $5,83 \cdot 10^{10} \mu\text{mol P}$ .

Poiché l'errore che si riferisce al primo anno non supera, rispettivamente,  $5,0 \cdot 10^{12} \mu\text{mol N}$  e  $5,0 \cdot 10^{10} \mu\text{mol P}$ , convertendo da  $\mu\text{mol}$  a tonnellate otteniamo errori massimi sulle stime totali pari a 70 t di azoto e 1,6 t di fosforo per anno di simulazione del modello. Questi valori rappresentano perdite dei contenuti in tutto il Mediterraneo per meno di 0,000035% di azoto totale e 0,0000016% di fosforo totale per ogni anno di simulazione: dopo il bilanciamento biochimico discusso con il metodo di *borrowing* in sezione 2.2.2, si ottiene la conservazione di azoto e di fosforo nelle varie forme utilizzate dall'ecosistema, a meno di frazioni nei limiti della precisione numerica.

### 3.2 Approfondimenti

Questa sintesi numerica delle deposizioni atmosferiche suggerisce che il bacino orientale, considerato come ambiente oligotrofico, con apporti di *new nitrogen* e *new phosphorus* si trovi in uno stato con un maggiore esaurimento dei nutrienti.

La circolazione estuarina inversa che caratterizza il Mar Mediterraneo spiega l'esaurimento dei nutrienti in azoto e fosforo degli strati più profondi; questo non è il caso dello stato oligotrofico nella zona eufotica.

Lo scopo di questo lavoro è chiarire in quale modo la disponibilità di nutrienti influenzi la struttura e il funzionamento del *food web* nella zona eufotica e l'esportazione della sostanza organica. Presenta sinteticamente scopo, dati e metodi del lavoro dopo aver introdotto altri risultati in campi simili.

La quantificazione degli apporti esterni rappresenta ovviamente un'importante stima a causa della variabilità dei nutrienti indotta dalla maggiore produttività e dall'impatto sul riciclaggio dei nutrienti; allo stesso tempo è molto difficile rappresentare dati regionali dettagliati e sincronici. Il modello *ECHYM* è applicato in virtù della sua capacità di risolvere il *conveyor belt*, da un lato, e l'interazione tra le diverse limitazioni dei nutrienti, dall'altro.

Allo stesso modo i flussi zonal tra i bacini sono ben rappresentati e sono importanti per la dinamica generale e l'oligotrofia, come descritto in *Introduction*. La nostra interpretazione delle differenze nel Canale di Sicilia e nel Mar Ionio potrebbe essere vincolata alla stima per difetto degli effetti di evaporazione in Mediterraneo Orientale. Il sottomodulo fisico cerca di recuperare la situazione corretta imponendo il ripristino della salinità superficiale e quindi flussi salini in superficie; questo punto è potenzialmente importante per la dinamica del bacino orientale e suggerisce contestualmente il superamento dell'approssimazione di *rigid lid*.

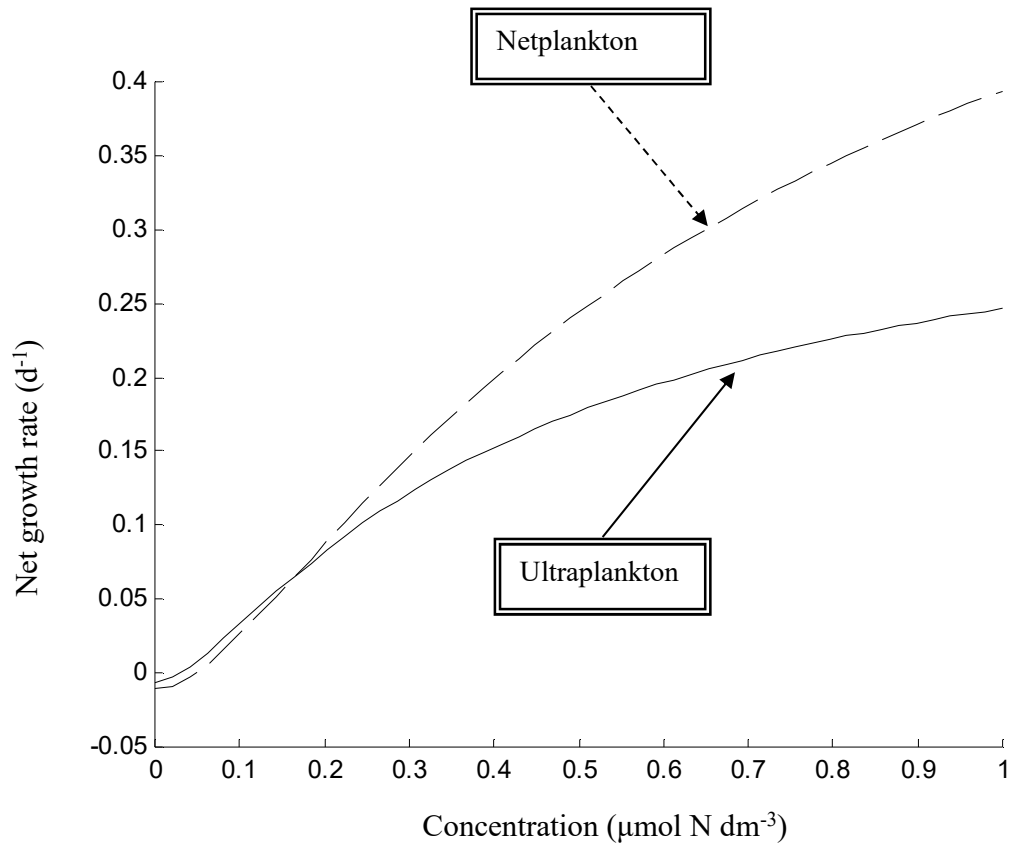
Le instabilità del sistema biochimico sono trattate *via borrowing*. Nel fitoplancton il rapporto interno fosforo:carbonio,  $R_{PC}$ , è superiore al rapporto nel compartimento *zooplankton*,  $r_{PC}$ , e quindi parte della biomassa è assegnata come *zooplankton* e la parte residua diventa detrito carbonico,  $D_C$ . Infine, le sorgenti biologiche sono poste a zero e il calcolo procede, dopo aver trasformato eventuali instabilità di *zooplankton* nelle tre forme di detrito.

L'uso di termini moltiplicativi per la limitazione di azoto e fosforo è uno dei modi più corretti per esprimere la loro interazione in caso di *co-limitation of phytoplankton*. L'espressione moltiplicativa della limitazione dei nutrienti è scelta secondo Chen & Orlob (1975).

Le funzioni di crescita sono date, rispettivamente per *ultraplankton* e *netplankton*, da un caso tipico di luce, temperatura e fosfato ottimale, in Fig. 19. Si nota che basse concentrazioni di nitrato producono una crescita favorevole al compartimento *ultraplankton*, mentre alte concentrazioni di nitrato favoriscono la crescita di *netplankton*. Le mortalità e le essudazioni, qui non prese in considerazione poiché coinvolgono il compartimento detritale, accrescono la prima zona con effetti oligotrofici di crescita a favore del compartimento *ultraplankton*.

Un altro punto dipende dalla limitazione generica dell'azoto in Fasham et al. (1990). Sono proposte diverse limitazioni di nitrato e di ammoniaca; a nostro avviso le differenze dovrebbero risultare minime a causa dei valori bassi del fattore limitante ammoniaca; in ogni caso è argomento di studio utilizzare formulazioni diverse e notiamo che la limitazione dell'azoto scelta in questo lavoro è utilizzata da altri studi di modellazione tridimensionale nell'Oceano Pacifico (Jiang et al., 2003).

Inoltre, la formulazione di inibizione dell'ammoniaca utilizzata qui segue la formulazione di Wroblewski (1977); tale formulazione potenzialmente comporta alcune caratteristiche non normalizzabili in situazioni di eutrofia del sistema ecologico, ma in situazioni oligotrofiche, come quelle presentate in questo lavoro, non comporta alcun impatto sulla normalizzazione del fattore di crescita. Infatti, il fattore moltiplicativo dei due nutrienti limitanti, azoto e fosforo, non supera la soglia



**Fig. 19.** Net growth rates, gross primary production minus respiration based on nitrate only, of ultraplankton, full line, and netplankton, dashed line, both at 1 μmol C dm<sup>-3</sup>; half-day light limitation with representative value of 0.27 obtained integrating from surface down to 100 m at 20 °C.

unitaria, date le basse concentrazioni di nutrienti alla presenza della crescita di produttori primari.

Prendere il minimo delle funzioni limitanti in N e P è un altro modo altrettanto corretto biologicamente, in ogni caso la complessità del sistema deve comprendere contemporaneamente le descrizioni degli scambi interni ai cicli dell'azoto e del fosforo. Il minimo delle limitazioni dovute indipendentemente a fosforo e azoto richiede l'introduzione dei nutrienti interni come variabili indipendenti (Cloern, 1978), mentre nel presente lavoro i rapporti interni N:P sono valori fissati all'interno di entrambi gli autotrofi,

*netplankton* e *ultraplankton*. Controllare i risultati di formulazioni alternative, come quella del minimo valutata nel seguito, serve per stimare prima a piccola scala e poi a larga scala quali di questi modi di rappresentare *uptake* di nutrienti da parte di *netplankton* e *ultraplankton* siano oltre che accurati anche biologicamente realistici.

Sono considerati in quest'approccio a titolo di esempio Frost & Franzen (1992) e Crispi & Pacciaroni (2012): l'esperimento numerico si modifica aggiungendo nuovi fattori limitanti in *uptake* del fitoplancton. I fattori limitanti di fosfato, nitrato e ammoniaca sono calcolati secondo le seguenti formulazioni di minimo:

$$\text{Se } \min \left[ \frac{P}{k_p + P}, \frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A} \right] = \frac{P}{k_p + P} \text{ allora}$$

$$\lim(A) = \frac{\frac{A}{k_2 + A}}{\frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A}} \frac{P}{k_p + P}$$

$$\lim(N) = \frac{\frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A}}{\frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A}} \frac{P}{k_p + P}$$

$$\lim(P) = \frac{P}{k_p + P}$$

$$\text{se invece } \min \left[ \frac{P}{k_p + P}, \frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A} \right] = \frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A} \text{ allora}$$

$$\lim(A) = \frac{A}{k_2 + A}$$

$$\lim(N) = \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A}$$

$$\lim(P) = \frac{A}{k_2 + A} + \frac{N}{k_1 + N} \frac{k_2}{k_2 + A}$$

Non risolve il problema prendere una sequenza di limitazioni, la prima delle quali inibisce moltiplicativamente le successive. Questo metodo potrebbe forse dare risultati apprezzabili in Mediterraneo Orientale, dove si parte dal fosforo e poi si tiene conto dell'azoto, ma questo è meno valido nei periodi più temperati dell'anno in *co-limitation of phytoplankton by nitrogen and phosphorus availability* (Zohary et al., 2005). Sicuramente questo metodo potrebbe portare a una proficua gerarchia dei nutrienti con l'introduzione, in zone oligotrofiche del Mediterraneo Occidentale, dei silicati dopo fosforo e azoto a scapito della crescita di diatomee e, quindi, del compartimento *netplankton*.

Le misurazioni del rapporto Chl:C mostrano un'elevata variabilità in diversi ecosistemi marini. Nel Mediterraneo Orientale il fitoplancton subisce sia la limitazione dei nutrienti, con l'effetto netto di diminuire Chl:C, sia la disponibilità della luce durante un periodo più lungo e a profondità maggiori, con diminuzione ulteriore del rapporto Chl:C. La collaborazione di questi due fattori nel Mediterraneo Orientale impoverito di nutrienti fornisce rapporti nettamente inferiori rispetto a quelli del bacino occidentale. Questo comportamento ambientale è confermato in colture di fitoplancton (Falkowski et al., 1985, Tab. 1) con i valori più bassi approssimativamente 0,003, quando sono presenti bassi nutrienti e *Photosynthetic Available Radiation* alta. Il rapporto Chl:C di 0,0067 per *ultraplankton* nel

bacino orientale – utilizzato e riportato in Tab. 4 – è rappresentativo delle misure nel Mar Egeo (Vidussi et al., 2001; Siokou-Frangou et al., 2002) ed è intermedio tra i rapporti Chl:C più alti in Mediterraneo Occidentale e quelli molto bassi presenti nelle regioni più oligotrofiche. Tale rapporto riflette l’adattamento alla luce e al clima del fitoplancton in quest’ambiente. Questi processi suggeriscono nuovi sviluppi nel settore del collegamento con le immagini superficiali di clorofilla, in modo da trovare, tramite l’introduzione della variabile prognostica clorofilla, la continuazione interna e stagionale della fioritura superficiale.

Abbiamo analizzato i dati mensili della clorofilla nella presentazione finale del progetto. Lo studio superficiale sulla clorofilla è indicativo e rappresenta una mappa di stagionalità; al fine di presentare i nostri risultati finali, abbiamo scelto valori medi annuali. Potrebbero essere presi in considerazione anche confronti con dati sul campo da un punto di vista stagionale. Le mappe mensili della clorofilla superficiale (*not shown*) rivelano il segnale più alto durante dicembre e gennaio nel bacino occidentale, mentre nel bacino orientale compaiono i massimi con un mese ritardo. In primavera e in estate, questi segnali compaiono solo nel Mare di Alborán e in alcune zone costiere del Mar Ligure. Nei mesi autunnali si ristabiliscono le condizioni per la crescita di nuova biomassa. La spiegazione dinamica di questa evoluzione stagionale risiede nei processi di *mixing* che forniscono nuovi nutrienti agli strati superiori durante la fine dell'autunno. Questo processo favorisce la crescita del fitoplancton all'inizio dell'inverno, osservata con massimi superficiali di clorofilla. Dopo ci sono il massimo approfondimento del segnale di clorofilla, a causa della stratificazione iniziale, e l'inizio della produzione secondaria. In seguito, essudazione e mortalità della biomassa producono flussi netti di sostanza organica verso le profondità intermedie. Rimineralizzazione di sostanza organica in nutrienti fertilizza questi strati intermedi, fornendo il preconditionamento necessario al *repeating cycle*.

Non possiamo stimare in base ai dati i rapporti superficiali per specie diverse, perché le misure in carbonio del fitoplancton sono insufficienti, oppure nei lavori nel Mediterraneo Occidentale e Orientale

esse sono verticalmente integrate (Nival et al., 1975; Vidussi et al., 2001). Queste medie annuali di rapporti Chl:C, Fig. 3, e i rapporti mediati mensilmente (*not shown*) rimangono a questo stadio risultati indipendenti del modello. Una conferma indiretta di questi valori è corroborata dalla validazione delle mappe di clorofilla superficiali in Fig. 2 e 4, risultati determinati soprattutto dalla prevalenza di *netplankton* nel bacino occidentale e di *ultraplankton* nel bacino orientale.

Naturalmente è possibile realizzare un confronto area per area. Tuttavia quest'approccio può essere seguito solo nella stagione in cui sono stati acquisiti i dati. Abbiamo deciso di avere in questo lavoro un approccio di ciclo annuale iterativo, mentre un confronto punto a punto dovrebbe essere eseguito previa applicazione degli specifici forzanti fisici concernenti l'anno di acquisizione dei dati.

L'analisi statistica sugli ultimi 36 mesi di ciascuna simulazione determina le medie e gli intervalli di confidenza al 95% di Tab. 5. Gli intervalli statistici delle tre analisi di sensibilità si sovrappongono nel bacino occidentale, ma non nel bacino orientale.

Riguardo alla parte occidentale del transetto zonale riportato in Fig. 6, un confronto della densità potenziale tra il modello e i profili dei dati (Fig. 9) è stato fatto considerando le cinque regioni che contengono questo transetto zonale del bacino orientale. Sono mostrate le differenze di densità lungo la coordinata verticale tramite *pycnocline* in diverse aree. Il modello sottovaluta sistematicamente, in quest'area, la densità sperimentale; questo accade anche nei profili di temperatura e salinità (*not shown*). Tuttavia, le tendenze nel loro insieme sono in buon accordo con l'eccezione della zona superficiale, dove il modello non riconosce il doppio strato dei dati. Il corretto approccio fisico alla risposta biochimica appare essere l'introduzione degli effetti verticali netti per evaporazione, precipitazione e input fluviale nel Mar Ionio; di conseguenza *downwelling* dei nutrienti e ciclo del fitoplancton sono da controllare e da sviluppare.

La tendenza generale con una minore clorofilla nella parte meridionale e centrale del transetto del bacino occidentale, rispettivamente sulla costa est dell'Algeria e nel Bacino Algerino-Provenzale, è



confermata dai dati medi nelle due zone: circa 35 mg Chl m<sup>-2</sup>. D'altra parte, il contenuto nell'area nord, nel Golfo del Leone, è confermato dalla media di *raw data* MEDATLAS con 45 mg Chl m<sup>-2</sup>. I risultati concernenti l'innalzamento del *DCM*, rispetto ai massimi valori dei dati interpolati essenzialmente estivi a un sesto di grado, nel presente modello sono in fase di conferma in varie aree del Mediterraneo Occidentale (Marty et al., 2002).

Le concentrazioni modellate di *DIN* e *DIP* sono corrette in superficie e in profondità, con il relativo *nutricline*. Il confronto tra modello e dati di nutrienti è molto importante e abbiamo deciso di inserire oltre alla nuova figura basate sui profili verticali in corrispondenza delle cinque regioni del bacino orientale anche quella per le tre regioni nel bacino occidentale; queste regioni includono i transetti discussi nel testo. Come descritto nel lavoro, emergono alcuni aspetti importanti; questi nuovi valori sintetici sono generalmente in buon accordo con i dati.

I segnali di clorofilla più alti appaiono come una risposta del fitoplancton al nuovo nutriente verso l'alto a causa dei movimenti di convezione: queste dinamiche intense occorrono nel primo periodo invernale. La spiegazione dinamica di questa evoluzione stagionale risiede nei processi di *mixing*, i quali forniscono nuovo nutriente agli strati superiori durante la fine dell'autunno. Questo processo favorisce la crescita del fitoplancton nel primo periodo invernale, osservata come massimi superficiali di clorofilla. Poi, si ha il massimo approfondimento della clorofilla, a causa della stratificazione iniziale, e l'inizio della produzione secondaria; essudazione e mortalità degli autotrofi producono flussi netti di sostanza organica verso le profondità intermedie. Rimineralizzazione di sostanza organica in nutrienti fertilizza questi strati intermedi, dando il preconditionamento necessario al ciclo annuale. Le variabilità mensili nel transetto zonale e nel transetto meridionale contengono anche le variabilità stagionali in superficie, sintetizzate sopra.

Nel bacino occidentale c'è l'inizio della fioritura invernale in prossimità del Golfo del Leone settentrionale; dopo di che mentre sta raggiungendo il massimo, c'è uno sviluppo di clorofilla nella

parte centrale e poi segue la parte meridionale del transetto. Alla fine dell'anno ci sono nuove condizioni per la produzione a causa del preconditionamento di abbondanti nutrienti dagli strati più profondi. La situazione del Mediterraneo Orientale è che il Bacino Levantino è caratterizzato da *DCM* pressoché costante durante l'anno con valori più alti durante la primavera; questo ciclo rigenerato è contrastato da qualcosa di più simile alla fioritura nel versante occidentale che si forma a circa 75 m, dopo di che, si sposta verso l'alto e alla fine si rompe.

Nel testo la produzione primaria è confrontata con le medie dei dati sul campo e con stime bio-ottiche, che sono introdotte nella sezione 2.3.5. C'è accordo generale con i risultati del modello, sovrastimati dal modello bio-ottico; le produzioni secondarie sono in buon accordo con i dati in carbonio.

### 3.3 Sviluppi metodologici

L'analisi dell'evoluzione dell'ossigeno disciolto richiede simulazioni almeno altrettanto lunghe dei tempi di residenza tipici nel Mediterraneo Occidentale, decine di anni, e di quelli del Mediterraneo Orientale, oltre cento anni, ben più lunghe dei sei anni valutati qui con input atmosferico. La sintesi presentata, oltre ad introdurre la saturazione dell'ossigeno in mare, media le correnti superficiali a 20–30 cm s<sup>-1</sup> ed è stata verificata in alcune aree. Come lavoro futuro rimane il confrontare le risposte a diversi scambi modellati in strati intermedi e profondi. Un'analisi di sensibilità specifica a diversi flussi oceano-atmosfera di ossigeno – velocità del vento, stato del mare, campo termoclinico – è necessaria allo scopo di ottenere i massimi nei profili di ossigeno. L'attuale configurazione massimizza l'importanza del flusso positivo dovuto alla fotosintesi e di quello negativo dovuto alla richiesta biochimica di ossigeno (Solidoro et al., 2003).

Inoltre, la formulazione della luce nel sottomodulo ecologico è in accordo con la stima dei budget termici in quello fisico. La *Photosynthetic Available Radiation* dipende dalla radiazione totale che raggiunge la superficie del mare in condizioni di cielo sereno. La lunghezza del giorno normalizzato tiene conto della declinazione e della latitudine. È importante introdurre, come qui riportato, valori realistici del coefficiente di estinzione della luce.

Una diversa formulazione potrebbe cercare di ricostruire queste differenze per mezzo di ombreggiature prodotte dalla biomassa e dal detrito simulate numericamente. Questo metodo è connesso con l'introduzione della clorofilla come variabile indipendente, adattando il rapporto Chl:C. A nostro parere è difficile poi convalidare i risultati a causa dell'attuale mancanza di dati sulla biomassa in carbonio. Nel presente approccio questi parametri di luminosità, misurati regionalmente, sono fissati all'interno del modello variando l'estinzione della luce con la profondità e sono costantemente utilizzati nella

diagnostica dei rapporti Chl:C per *ultraplankton* e *netplankton*. Per questo motivo tali parametri potrebbero non influenzare a priori i risultati e la validità di tale formulazione è confermata dalla validazione delle mappe della clorofilla superficiale con i dati *Coastal Zone Color Scanner* dal 1978 al 1985, acquisiti sincronicamente rispetto ai forzanti fisici. La validazione del campo superficiale nei primi 20 m segue in modo lineare e naturale: rispetto a lavori precedenti citati è evidente un miglioramento del 10% nella correlazione tra CZCS<sup>4</sup> e clorofille derivate dal modello. I campi forzanti sono descritti nel testo, così come il loro comportamento in *buffer zones*. La motivazione per la scelta di questo periodo è duplice.

In primo luogo, le valutazioni dei flussi nel bacino occidentale – attorno a 0,95 Sv – e dal bacino orientale – mediamente 1,5 Sv – sono prossime alle misure effettuate nello Stretto di Gibilterra e nell'area centrale del Mediterraneo (Korres et al., 2000) – con  $1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Dopo averlo rappresentato, questo è il motore principale dell'oligotrofia zonale del Mediterraneo e, quindi, il sottomodello fisico riveste grande interesse nella sincronia con i dati biochimici.

Il secondo punto è che il transiente del Mediterraneo Orientale ha incrementato la formazione di acque profonde, determinando il sollevamento degli strati più profondi e intermedi<sup>5</sup>. Questo ha cambiato la situazione in termini di controllo dei risultati con dati precedenti. La presente sintesi è in grado di introdurre questi processi convettivi ad alta frequenza (Haines & Wu, 1995), in quel caso con ripristino superficiale sia di temperatura sia di salinità, ma anche di valutare l'entità dell'impatto degli stessi in Mediterraneo.

Il documento del codice numerico relativo è citato nel testo per i dettagli del sottomodello fisico; sono stati inoltre inclusi nella presentazione finale del progetto i dati mensili della clorofilla in superficie e nei transetti, qui non riprodotti. Per riassumere questi risultati nel presente lavoro, abbiamo deciso di

---

<sup>4</sup> Le mappe superficiali di clorofilla sono analizzate in Barale et al. (1999).

<sup>5</sup> Un argomento collegato a questi punti generali è che questo modello biogeochimico è rappresentativo della situazione precedente al transiente nel Mediterraneo Orientale descritto da Roether et al. (1996).

mostrare la risposta del sistema come impatto sulle biomasse e sui bilanci integrati nei valori medi annuali, negli ultimi tre anni delle simulazioni a ciclo iterato di sei anni. Alcuni confronti generali con i dati sperimentali sono considerati nel testo da un punto di vista stagionale; inoltre abbiamo mostrato l'evoluzione verso la stazionarietà del modello partendo da valori bassi di *zooplankton*. Il fatto che tali valori permangano bassi nel Mediterraneo Orientale è uno dei punti di successo del modello ed è in accordo con i risultati sperimentali ottenuti nel Mare di Creta (Balopoulos et al., 1999; Gotsis Skretas et al., 1999). Il modello rimane su valori maggiori in accordo col fatto che la sintesi ricomprende nel compartimento *zooplankton* tutti i livelli trofici superiori a chiusura del modello; come si rileva nel seguito, questa è un'importante base sperimentale su cui tarare ulteriormente le costanti di accoppiamento biologico.

È corretto che il generico tracciante biochimico (*B*) si riferisca qui ai traccianti fisici e non alle equazioni dinamiche, infatti, i termini di trasporto sono gli stessi, ma la biochimica diffonde in modo diverso rispetto a  $\theta$  e  $s$  a causa di costanti di diffusione verticali diverse; il fatto poi che la viscosità sia maggiore della diffusività dipende dall'impatto di movimenti verticali su questo *eddy-permitting general circulation model*. Potrebbe essere sensato in questa direzione valutare una griglia spaziale fino a un ottavo o un decimo di grado – circa 12,5 o 10 km di risoluzione; mentre non sembra opportuno moltiplicare il numero dei livelli in verticale negli strati intermedi e profondi, a meno di non dover affrontare questioni ecologiche che richiedano un'alta risoluzione in acque abissali reattive e a contatto con sedimenti diagenetici.

Un'altra diversità è la presenza nelle equazioni termoaline di flussi in superficie, in questo caso i flussi di calore e il ripristino della salinità superficiale; le variabili biochimiche sono invece soggette a condizioni di isolamento, ad eccezione del ripristino superficiale alla funzione di saturazione per l'ossigeno disciolto, dato che quest'ultima variabile non influisce sul totale dei nutrienti. In

quest'approccio sintetico sono introdotti solo contributi e assorbimenti biochimici localmente bilanciati mantenendo la conservazione dei contenuti integrali di azoto e di fosforo.

Il nostro scopo è riportare in questo lavoro i risultati di *Atmospheric Deposition* con dati atmosferici e metodi scelti all'inizio del progetto di riferimento per ottenere le migliori stime stagionali e annuali; in questo senso, abbiamo seguito la via di un ragionamento sull'importanza di superare queste difficoltà che potrebbero datare i risultati di questa sintesi, anche in assenza di valutazioni e interpretazioni differenti. Come confermano i nostri commenti ai risultati del modello, non è possibile per noi introdurre nuovi dati e metodi per le ragioni sollevate dopo i punti discussi in precedenza, ma vi è un collegamento con altri studi in questo campo valutati in *Introduction*; infatti, sistemi funzionanti, per cicli biochimici stagionali in ambienti diversi, eutrofici e anche soggetti a caratteristiche permanenti, sono citati per dare un'idea di nuovi metodi e dell'analisi dei dati. Le principali applicazioni che queste attività di modellazione forniscono nei loro effetti climatologici sono allo stesso tempo importanti. Si tiene conto della validità di approcci simili al nostro per interazioni biogeochimiche su scale temporali medie e più lunghe, con deposizione eolica e variabilità oceano-atmosfera.

Inoltre, alcuni risultati recenti tendono a fondare su quattro fatti il rapporto N:P nel Mediterraneo Orientale mediamente maggiore rispetto al rispettivo *Redfield ratio* oceanico, pari a 16; 1) maggiore abbondanza relativa dell'azoto sul fosforo negli apporti fluviali e atmosferici, rispetto al *Redfield ratio*; 2) rigenerazione del fosfato più rapida rispetto all'azoto organico, la quale permette a quest'ultimo di permanere negli strati più profondi per via della circolazione estuarina inversa del Mar Mediterraneo; 3) limitato impatto della fissazione dell'azoto in Mediterraneo (Krom et al., 2010); 4) trascurabile impatto della denitrificazione (Van Cappellen et al., 2014). Questa importante linea d'interpretazione emerge anche nel ramo verso i nutrienti inorganici disciolti, dominato dalla rimineralizzazione della sostanza organica sospesa e particellata e guidato dall'advezione e dalla diffusione con rapporti interni molto diversi rispetto al *Redfield ratio* (Krom et al., 2005).

Si nota dallo studio delle stazioni selezionate una variazione sensibile del rapporto N:P nello strato superficiale 0–200 m con accrescimento del numeratore nei mesi primaverili ed estivi, da aprile a settembre, e relativa abbondanza del denominatore fosfato negli altri mesi. Questo risultato (*not shown*) nella presentazione finale è indicativo di una situazione ben conosciuta (Marty et al., 2002, Fig. 8); la maggiore differenza è la presenza di rapporti bassi, circa 10, anche in zone sottosuperficiali estive e autunnali in ECHYM, mentre nei dati si riscontra in autunno e prima fase dell'inverno.

Dalle discussioni sui campi qui mostrati, la sintesi discussa in questo lavoro è un valido supporto per affrontare i quattro punti precedenti considerati importanti per il Mar Mediterraneo, con un'opportuna taratura nelle varie aree determinata dai dati sperimentali.

Una *review* rileva l'importanza dei dati da satellite per completare le informazioni dei dati in situ e dei fattori delle distribuzioni spaziali (Chang et al., 2015).

Il lavoro di raccomandazione e programmazione svolto da *United Nations Environmental Programme* mette in risalto come vi debbano essere tre piani d'integrazione della conoscenza sul Mar Mediterraneo, che per ragioni di studio è diviso in regione occidentale, centrale, adriatica e orientale, corrispondente al Bacino Levantino.

In primo luogo vi sono campi di studi di bacino e di sottobacino, che integrano la parte costiera con quella di mare aperto. In secondo luogo vi sono località d'interesse nazionale, per lo più costiere, importanti sotto il profilo artistico, paesaggistico, faunistico, turistico. Infine, ci sono i siti riconosciuti importanti a livello internazionale per il loro legame con il mutamento dell'ecosistema marino riguardo a precedenti studi e ricerche nel settore ecologico e del cambiamento climatico.

Il collegamento tra ambienti diversi è realizzato attraverso undici indicatori, la cui gradazione descrive gli scenari ambientali partendo dal costiero per arrivare alle possibili ripercussioni sulle variazioni temporali del Mediterraneo e dei suoi sottobacini (United Nations Environment Programme, 2012).

La possibilità di una tale integrazione, che è importante sia negli ambienti ecologici del Mediterraneo sia in quelli oceanici, non è immediata come riscontrata nella *timeline* prodotta dal precedente gruppo di lavoro internazionale. Si assiste comunque a un'interessante sinergia tra siti nazionali, che certo sono molto curati e opportunamente finanziati, e quelli internazionali, dipendenti da programmi specifici con partenze incerte e finanziamenti variabili negli anni, e quelli a larga scala, operanti lungo le operazioni di raccolta dei dati.

Forse proprio per l'estensione dell'oggetto delle ricerche, queste sintesi integrate a scala di bacino sono meno riluttanti ad abbracciare i tecnicismi, come complesse funzioni multiparametriche di limitazione della crescita oppure procedure dinamiche di assimilazione dei nutrienti, e ad aumentare la complessità dei modelli, sia come alto numero di variabili sia come periodi di simulazione più lunghi passando da mesi a decenni (Arhonditsis & Brett, 2004).

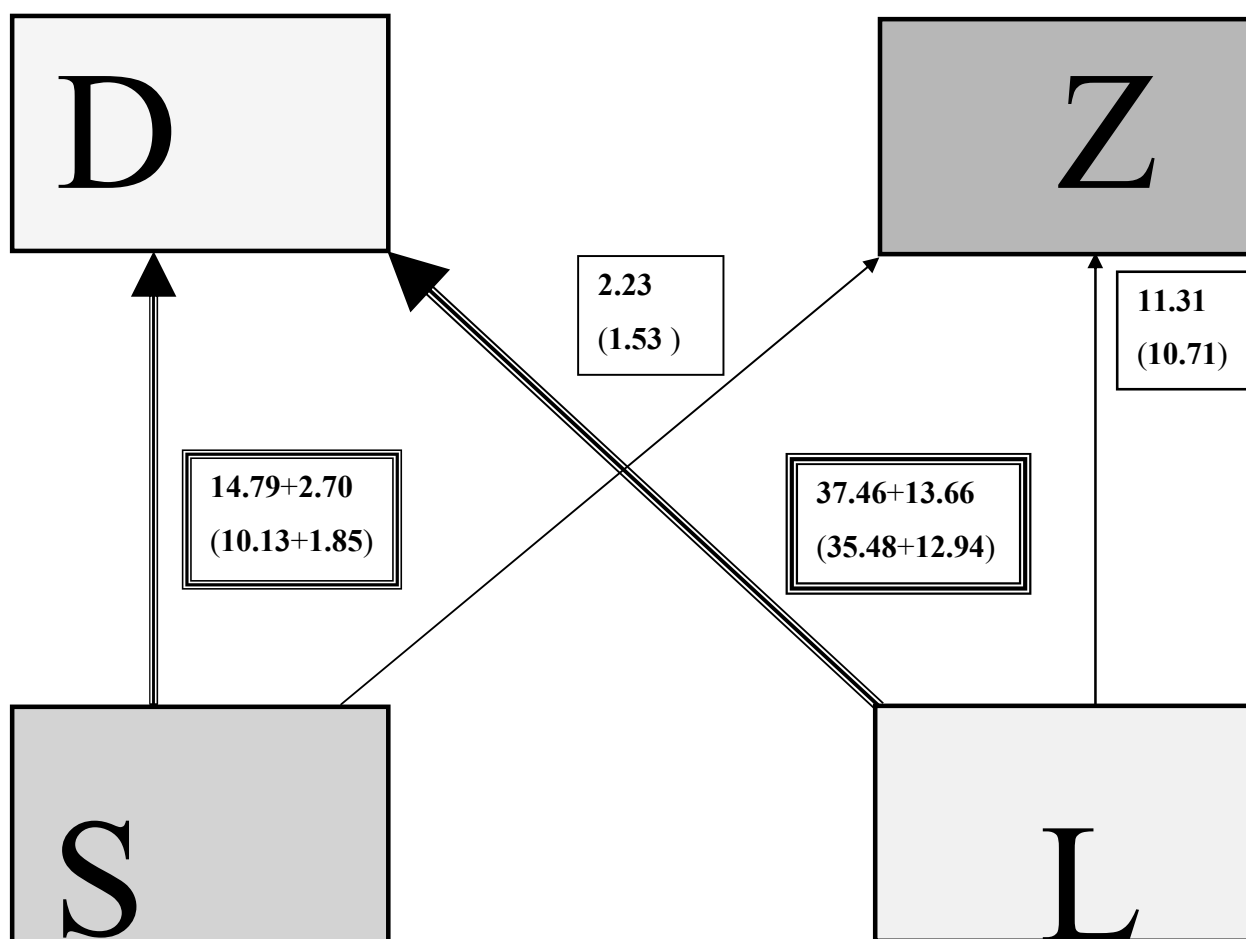
In questo senso la proposta qui fatta appare sotto nuova luce in analogia al suo utilizzo come *benchmark* per sviluppare una più complessa *eddy-resolving dynamics* a partire da consolidati *eddy-permitting general circulation models*. Allo stesso modo, per un *systems model* a complessità moderata o alta in area sedimentaria di zone interagenti con l'atmosfera, avere a disposizione un modello biogeochimico, che fornisce risultati di riferimento a varie scale e a tempi lunghi, è utile per confronti orientativi e per valutare i progressi sulla via di una successiva complicazione della descrizione.

Questa funzione di controllo è ben presente in diversi lavori costieri recenti. Alcuni sistemi costieri presentano un'importante componente da impatti aerologici, paragonabile a quella dei fiumi che insistono nell'area di studio (Ounissi et al., 2018). Altri lavori pongono l'accento sulle questioni di confrontare per mezzo di *inverse analysis* ecosistemi diversi, influenzati da componenti importanti a livello costiero come il microfitoplancton e la rete alimentare bentonica (Degré et al., 2006). Recentemente si è sviluppato l'utilizzo di dati da satellite per pervenire a stime spaziali della clorofilla superficiale per scopi di qualità dell'acqua, per sviluppare indicatori sintetici, per confrontare questi



dati indiretti con risultati di modelli sia in aree del Mediterraneo costiere e oligotrofiche (Dayan, 2010) sia in zone di baie e di porti (Chang et al., 2012).

Infatti, abbiamo mostrato come sia possibile in quest'ambiente riprodurre processi importanti a livello costiero e come sia possibile integrare gli scambi di nutrienti e di ossigeno. Nel bacino occidentale si



**Fig. 20.** AVRUN western basin sloppy and release feedings into organic carbon, respectively, first and second addend, and AVRUN western basin secondary production on ultraplankton and netplankton; in parentheses NIRUN western basin values, all in  $\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$ .

assiste a una diminuzione di biomassa del compartimento *netplankton*. Questo risultato sembra in disaccordo con la maggiore produttività primaria esibita da tale compartimento alla presenza di input atmosferici. Per interpretare tale risultato si parte dalla produzione secondaria *SPZ* separata nelle parti su *ultraplankton* e su *netplankton* in Fig. 20, *SPS* e *SPL* rispettivamente; sono anche indicati i nutrienti non incorporati dal compartimento *zooplankton*, sia come *sloppy feeding* sia come *release feeding*. Quindi, la produzione di *zooplankton* permette di stimare un indicatore di biomassa *netplankton*, con *preference coefficient* posto come nel presente modello uguale a 1, nei termini seguenti

$$I_L = (k_H + S) \frac{SPZ - SPS}{\varepsilon_L g \underline{Z} R_{PC} / r_{PC} - SPZ + SPS}$$

con  $\underline{Z}$  *zooplankton* integrato verticalmente in g C m<sup>-2</sup> e costante di crescita  $g$  nella stessa scala temporale di *SPZ* e *SPS* date in Fig. 20.

Esprimendo tutto in termini di produzione secondaria totale, *SPZ*, meno la produzione secondaria da *ultraplankton*, *SPS*, si ottiene un maggior contributo in *AVRUN* della biomassa di *zooplankton* rispetto al numeratore che rappresenta la produzione del solo *netplankton*: di conseguenza la concentrazione di *netplankton* diminuisce con l'apporto atmosferico.

Il risultato è generalizzabile con l'indicatore di biomassa per il compartimento  $i$

$$I_i = \left( k_H + \sum_{j \neq i} S_j \right) \frac{SPZ - \sum_{j \neq i} SP_j}{\varepsilon_i g \underline{Z} R_{PC} / r_{PC} - SPZ + \sum_{j \neq i} SP_j}$$

Nel caso di un solo fitoplancton, per esempio nel caso di un modello *NPZD* (*Nutrient, Phytoplankton, Zooplankton, Detritus*) l'espressione si semplifica ulteriormente in

$$I_{Phy} = k_H \frac{SPZ}{\varepsilon_P g \underline{Z} R_{PC} / r_{PC} - SPZ}$$

Perciò, se diminuisce l'indicatore  $I_L$  all'aumento dei nutrienti, la situazione non è più controllata dalla concentrazione dei nutrienti, ma dalla biomassa di *zooplankton*, e quindi ci si trova in una fase di controllo dell'ecosistema in modalità *top-down*.

Per interpretare i flussi del bacino occidentale conviene calcolare l'indicatore nel caso NIRUN e in quello AVRUN: nel primo caso senza input atmosferici si ottiene dai flussi di Fig. 20 e dalla concentrazione media di  $S$  nella zona eufotica il valore 1,06; nel secondo caso con input AVRUN risulta il valore inferiore 1,03. Questa diminuzione dell'indicatore di biomassa  $I_L$  mostra una situazione di *top-down control* in cui la biomassa di *zooplankton* controlla la crescita di *netplankton* anche se alla presenza di una maggiore abbondanza dei nutrienti e di un incremento di tutte le produzioni.

Le biomasse sono in buon accordo con i dati sperimentali (Robarts et al., 1995; Dolan & Marrasé, 1996), ma il collegamento con le produzioni non può ancora essere così preciso da valutare sperimentalmente l'indicatore  $I_L$ . Infatti, nel modello si analizzano *quasi-repeating cycles* mediati lungo tre anni e, in ogni caso, l'approccio modellistico permette una calibrazione integrata spazialmente delle quattro costanti di accoppiamento biologico: *grazing rate*, *grazing half-saturation*, *ultraplankton and netplankton efficiencies*.

Viceversa nel bacino orientale l'indicatore  $I_L$  aumenta: per NIRUN è 0,53 e per AVRUN risulta 0,54; infatti, a un aumento dei nutrienti corrisponde una biomassa in aumento in entrambi i compartimenti degli autotrofi, maggiore per  $S$  e minore per il compartimento *netplankton*<sup>6</sup>. Si è mostrato che la biomassa del bacino orientale è in buon accordo sia con i dati di fitoplancton sia con la produzione secondaria, anzi è un limite superiore rispetto ai dati poiché la biomassa zooplanctonica chiude il sistema e comprende tutti i cicli trofici superiori.

---

<sup>6</sup> Si può operare senza separare *zooplankton* da *netplankton* sui dati di Fig. 20 allo scopo di originare un altro indicatore più preciso; esso è di complessa interpretazione a causa delle difficoltà di misurare *sloppy feedings* e *carbon release feedings*.

Il fatto di avere evidenziato questo *top-down control* nel bacino occidentale per un compartimento definito permette di studiare una situazione teorica e sperimentale molto importante nei sottobacini a ovest, mentre nel bacino orientale oligotrofico la modalità prevalente è *bottom-up control*. Inoltre, una calibrazione raffinata del modello, sulla base di dati sperimentali integrati, confluisce in un nuovo programma di ricerca, che studi le soluzioni portando il sistema appena al di sotto di questa soglia, con una diminuzione moderata delle costanti di accoppiamento, oppure disallineando le costanti scelte nel bacino occidentale rispetto a quelle nel bacino orientale. Alle classiche costanti di accoppiamento da noi utilizzate possono essere sostituite sia stime effettuate in campo sia parametri valutati in laboratorio.

Nello stesso periodo della presente sintesi sono stati analizzati dati sul funzionamento dell'ecosistema planctonico in Mediterraneo Occidentale e in particolare dell'abbondanza dei copepodi e della produttività secondaria; alcuni lavori hanno proposto un controllo in modalità *top-down* in questo settore dell'ecosistema (Molinero et al., 2005). Si rileva che la nostra analisi precedente è differente, perché si concentra sulla produzione primaria; resta comunque da fissare un importante fatto ecologico che potrebbe coinvolgere il mesotrofico bacino occidentale in più parti e più settori del suo ecosistema. L'attenzione si è concentrata, poi, su periodi decadali del Mediterraneo Occidentale (García-Comas et al., 2011), uno dei quali contenente il periodo di questa sintesi; questo lavoro arriva a un'altra interpretazione di controllo in modalità *bottom-up* sulle abbondanze dei produttori secondari. L'argomento è, quindi, di grande interesse e potenzialmente potrebbe essere trattato su più scale spaziali e con sistemi multi-parametrici. Queste informazioni biologiche vanno correlate con le variazioni interannuali e decadali della fisica e della chimica del Mediterraneo, che dipendono sia dalle condizioni variabili nel bacino occidentale sia dagli scambi con l'Oceano Atlantico e il bacino orientale, allo scopo di trovare una sintesi dinamica (Reale et al., 2020).

Nella direzione di una sintesi con il ciclo del carbonio, sorge l'idea di incorporare nell'ecosistema la metodologia in termini di alcalinità totale descritta nel capitolo 1<sup>7</sup>, in modo da ottenere la dinamica completa dei nutrienti e i flussi con atmosfera e sedimento. Si potrebbe inoltre sdoppiare il *Detritus* in due compartimenti uno di sostanza organica sospesa e l'altro di sostanza organica particellata. In ogni caso le interazioni biochimiche e le equazioni costitutive dipendono dall'ambiente scelto per lo studio dinamico e dal problema concreto sotto esame.

L'obiettivo massimale risulta quello di costruire una descrizione modellistica che abbia il criterio di essere ecosistema dinamico di riferimento non solo per l'ambiente marino comprendente le zone sedimentarie, ma anche per i bacini interni. Da un lato, una riprova di questo programma si origina dall'utilizzo di metodi di classificazione acquatica (Du et al., 2018); dall'altro, dalla notazione che il collegare sistemi costieri con il mare aperto è stato realizzato nel presente lavoro sia a livello oceanologico, sia come integrazione di equazioni costitutive provenienti da dati di origine diversa sia marini che costieri.

---

<sup>7</sup> Del primo articolo c'è la nostra redazione in italiano: *Ricerche su impatti da CO<sub>2</sub> in mare: livello e accuratezza*.

### 3.4 Sommario del capitolo

Il secondo lavoro presenta i risultati di un modello accoppiato nel Mar Mediterraneo, dove è stata applicata una serie di deposizioni atmosferiche di azoto e fosforo. Gli impatti delle variazioni di questi carichi atmosferici all'ecosistema sono risolti.

L'attuale sintesi sviluppa i processi nel rispetto di parametri generali e, nell'ambito di quest'omogeneità della descrizione, approfondisce i dettagli delle differenze spaziali rispetto alle tre condizioni di carichi atmosferici studiati. La presente versione modificata e integrata è corredata di risultati supplementari nel capitolo 3; inoltre l'approccio matematico è reso sia definendolo in termini precisi, permettendo di ripetere ogni passaggio condotto sul materiale scelto e di operare su una modellazione numerica definita, come da documento finale citato, sia consentendo di rimodulare selettivamente le equazioni costitutive dell'ecosistema. Nel complesso, si fornisce una disamina completa dei metodi utile per chi ha già utilizzato i risultati e i commenti<sup>8</sup> della precedente versione o decida di intraprendere sulla sua base nuove applicazioni.

Il testo è stato modificato e integrato rispetto alla precedente versione<sup>9</sup> e sono state presentate congiuntamente le descrizioni informative dei sottomodelli. Infine, mentre le distinzioni negli scenari biogeochimici sono state ricontrollate, abbiamo ottenuto nuove informazioni nell'analisi delle risposte numeriche in diverse regioni del Mar Mediterraneo<sup>10</sup>. La presente versione contiene ulteriori e necessari

---

<sup>8</sup> Commenti della precedente versione del secondo articolo sono permanentemente archiviati e accessibili al sito web [bg.copernicus.org/preprints/bgd-2007-0035/#discussion](http://bg.copernicus.org/preprints/bgd-2007-0035/#discussion).

<sup>9</sup> La Licenza Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.5, sotto la quale la precedente versione del secondo articolo è stata pubblicata, è consultabile al sito web [creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/legalcode](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/legalcode).

<sup>10</sup> In analogia alla precedente versione pubblicata sotto Licenza CC BY-NC-SA 2.5, si rilascia consistentemente anche la presente versione sotto una Licenza Creative Commons.

dettagli<sup>11</sup>. Questi dettagli e la completezza sopra citata rappresentano due delle ragioni di questa nuova redazione; altre ragioni risiedono, dopo il periodo trascorso a partire dalla pubblicazione della precedente versione del secondo lavoro, nel traguardo ormai raggiunto di raccogliere i commenti dei partenariati e nell'obiettivo di comunicare correttamente questo contributo di generale utilizzo per la comprensione in evoluzione dei collegamenti tra l'atmosfera e l'oceano.

*can also be written as:*

*The second paper presents the results of a coupled Mediterranean model forced by atmospheric nitrogen and phosphorus depositions. The effects of variations in these atmospheric inputs on the ecosystem are explained.*

*In the current synthesis, the processes are further developed while maintaining the general parameters, and within this homogeneous description, the spatial differences associated with the three atmospheric deposition conditions are treated in detail. This improved version is accompanied by additional insights in the third chapter. Furthermore, the mathematical approach is made more precise by allowing the reshaping of the ecosystem constitutive equations and the repetition of each step performed on the selected material, and by working with a defined numerical code as included in the final presentation cited. Overall, a comprehensive overview of the methods is given, which will be useful for those who have already used the results and comments<sup>8</sup> of the previous version or who decide to develop new applications based on these methods.*

---

<sup>11</sup> L'archiviazione permanente online in eISSN 1810-6285 consente l'accesso alla precedente versione del secondo articolo esclusivamente in formato elettronico e, per il pubblico in generale e per i partenariati in particolare, rilasciamo la presente redazione; secondo i termini e le condizioni in Licenza Creative Commons ci riserviamo ogni diritto commerciale per lo sfruttamento futuro dei contenuti della presente versione e delle precedenti versioni dei due articoli, come singolarmente rilasciate, e rinunciamo a riscuotere ogni introito da eventuali prestiti bibliotecari.

*The text has been modified and updated from the previous version<sup>9</sup> and the informative descriptions of the submodels are presented together. In addition, the differences in the biogeochemical scenarios of the three cases of atmospheric deposition are revisited, and we get new information in the analysis of the numerical responses in different regions of the Mediterranean<sup>10</sup>. This version contains related and necessary details<sup>11</sup>. These details and the completeness mentioned above are two of the reasons for this improved revision; other reasons are, after the elapsed time since the publication of the previous version of the second paper, the now achieved goal of collecting comments from the partnerships and the goal of adequately communicating this helpful contribution to the evolving understanding of ocean-atmosphere linkages.*

La circolazione generale è discussa come meccanismo per l'esaurimento di azoto e di fosforo in strati più profondi. Si notano sia lo strato superficiale impoverito di nutrienti sia la maggiore concentrazione dei nutrienti sotto il corrispondente *nutricline*, profondità dell'incremento di concentrazione dei nutrienti. Queste caratteristiche della distribuzione dei campi di nutrienti sono chiarite nella presente versione, come il ruolo limitante dei due nutrienti azoto e fosforo.

Le instabilità indicate nella sezione 2.2.2 sono state definite. Per la struttura della densità esiste ora un chiaro collegamento con i processi fisici, mentre per la biochimica questi termini suggeriscono un approccio autoconsistente.

In Eq. (30) si discute il parametro  $R_{SL}$ , che è incluso in Tab. 1; nella presente versione, le efficienze su *netplankton* e su *ultraplankton* sono discusse e calibrate.

In Tab. 6 e 7 sono introdotti i rapporti con le biomasse d'interesse. Integrazioni verticali di *zooplankton* mostrano differenze di circa il 10% tra i casi. I dettagli su quali cambiamenti dell'ecosistema possono verificarsi, come indicato in Tab. 6 e 7, sono del massimo interesse e forniscono un chiaro contrasto



sulle differenze di presenza e assenza delle classi di taglia discusse. Ciò è supportato dalle serie temporali in Fig. 16 ed è il massimo aspetto distintivo e interessante della parametrizzazione scelta in sintonia con quella classica (Hsu et al., 1978). Di conseguenza, i primi tre anni di queste serie temporali in Fig. 16 non sono presi in considerazione per le medie, valutate nel testo dal quarto al sesto anno, giacché rappresentano un adeguamento allo stato stazionario che è avvicinato tra secondo e terzo anno. Non è quindi sorprendente che siano mostrati anche i primi tre anni delle simulazioni, in modo da caratterizzare l'avvicinamento allo stato quasi-stazionario con coesistenza di *netplankton* e *ultraplankton* (Waltman et al., 1980).

Nel testo ci sono cifre e discussioni incentrate sui profili di clorofilla dall'output del modello nella sezione 2.2.6 e poi metodi sono discussi per fornire anche concentrazioni superficiali di clorofilla.

Nel Bacino Levantino e nel Mar Ionio centrale e meridionale i valori della clorofilla sono generalmente inferiori a  $0,05 \text{ mg Chl m}^{-3}$  (Fig. 4), con segnali superficiali a nord-ovest e a sud della Sicilia.

Il compartimento *netplankton* domina il bacino occidentale. Queste informazioni emergono dalla disamina dei risultati mostrati: sono certamente distinguibili in Tab. 6, che fornisce i valori mediati di *netplankton* e di *ultraplankton*.

Il relativo *nutricline* è a circa 10–15 m di profondità nel Mare di Alborán, di circa 70 m nel Mar Ionio durante il periodo stratificato; può raggiungere più di 150 m nel Bacino Levantino.

La produzione primaria integrata raggiunge circa  $500 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  nel Golfo del Leone e nel Bacino Levantino è limitata a circa  $200 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in media con condizioni di forte oligotrofia; i livelli più elevati di produttività occorrono lungo le coste, vicino ai principali estuari.

La sintesi mostra un rapporto Chl:C medio annuo per *ultraplankton*: il bacino occidentale mostra i valori maggiori, circa 0,02, nel Golfo del Leone e nel sud della Sardegna; il rapporto Chl:C più basso si riscontra nel bacino orientale con circa 0,01. Il rapporto Chl:C per *netplankton* fornisce nel Mar Ionio e

nell'area centrale del Mediterraneo variazioni da 0,005 a 0,01. I valori più alti tendono a essere localizzati nella parte occidentale dell'area in esame e in particolare lungo la costa della Tunisia.

Le distribuzioni dei nutrienti all'interno dei compartimenti biochimici sono state analizzate, evidenziando, all'interno dell'ambiente oligotrofico in Mediterraneo, il ruolo svolto da *ultraplankton*, taglia più piccola del fitoplancton. L'oligotrofia del Mar Mediterraneo è spiegabile come risposta alla circolazione di bacino: la circolazione estuarina inversa determina un bilancio negativo per i nutrienti allo Stretto di Gibilterra, poiché lì l'acqua superficiale importata dall'Oceano Atlantico è povera di nutrienti ed è esportata acqua intermedia relativamente ricca di sostanze nutritive. Così l'idrodinamica tridimensionale dettagliata e la dinamica biogeochimica fondamentale, con apporti fluviali e atmosferici selezionati, risolvono la variabilità dell'ecosistema.

Inoltre, la crescita del fitoplancton dipende dalle suddette condizioni. Le concentrazioni della clorofilla rimangono elevate nello strato superiore e coincidono con l'esaurimento dei nutrienti. Dove le sostanze nutritive sono esaurite, lo strato superficiale è separato da uno strato di nutrienti abbondanti, a una certa distanza sotto la profondità eufotica, *nutricline* in cui le concentrazioni di nutrienti aumentano rapidamente con la profondità. Pertanto, secondo l'intensità della luce in superficie e della torbidità dell'acqua, gli spostamenti di *nutricline* e *pycnocline* determinano l'abbondanza e la produttività del fitoplancton.

Infine, è stata approfondita la dinamica di sottobacino con situazioni di *top-down control* della crescita di *netplankton* nel bacino occidentale e con incrementi di oligotrofia nel bacino orientale, all'aumentare della deposizione atmosferica dei nutrienti.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup> i.e. *Finally, the subbasin dynamics has been investigated increasing nutrient deposition, and results in a top-down control of netplankton growth for the western basin and an extreme nutrient-depleted state for the eastern basin.*

## CAPITOLO 4

### Chimica del carbonio disciolto

I metodi geochimici stimano l'acidità dell'acqua di mare dalle concentrazioni di ioni bicarbonato e carbonato. L'accuratezza è ottenuta rispetto ai valori dell'alcalinità del carbonato totale e dell'acidità, sfruttando la conservazione dell'alcalinità totale, condizione rispettata da apporti di CO<sub>2</sub> all'ecosistema marino.

Considerando l'espressione del carbonato totale,  $TCO_2$ , in mmol C m<sup>-3</sup>

$$TCO_2 = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (\text{eq.1})$$

e sostituendo in (eq.1) la definizione della prima costante apparente di dissociazione per l'acido carbonico in acqua di mare (Mehrbach et al., 1973),  $K_{C1}' = a_H [HCO_3^-] / [CO_2^*]$ , la seguente espressione descrive  $[CO_2^*]$ , somma delle concentrazioni di diossido di carbonio e acido carbonico,

$$[CO_2^*] = \frac{2TCO_2 - A_C}{2 + K_{C1}' / a_H} \quad (\text{eq.2})$$

dove  $A_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$  e  $a_H$  sono, rispettivamente, l'alcalinità del carbonato totale in mEq m<sup>-3</sup> e l'attività dello ione idrogeno.

Ripartendo da (eq.1) e sostituendovi la definizione della seconda costante apparente di dissociazione per l'acido carbonico,  $K_{C2}' = a_H [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$ , il carbonato totale è espresso come:

$$TCO_2 = \left( 1 + \frac{K_{C1}'}{a_H} + \frac{K_{C1}' K_{C2}'}{a_H^2} \right) [CO_2^*] \quad (\text{eq.3})$$

Dopo l'eliminazione di  $[CO_2^*]$  da (eq.2) e da (eq.3) si ottiene la seguente equazione quadratica, determinando  $a_H$  in termini di alcalinità del carbonato totale e di carbonato totale:

$$A_c a_H^2 + (A_c - TCO_2) K_{c1}' a_H + (A_c - 2TCO_2) K_{c1}' K_{c2}' = 0 \quad (\text{eq.4})$$

In linea con gli esperimenti geochimici e di laboratorio discussi in questo lavoro, i termini dovuti alla dissociazione dell'acqua e all'acido borico sono consistentemente valutati nella scala *NBS* o *NIST* del pH. Le espressioni per lo ione idrogeno,  $[H^+]_{\text{sws}} = a_H / f_H$  in funzione del coefficiente di attività per lo ione idrogeno  $f_H$  (Takahashi et al., 1982), e per la dissociazione dell'acqua,  $K_w' = [H^+]_{\text{sws}} [OH^-]$  in funzione della temperatura e della salinità (Millero, 1995), sono utilizzate per valutare il termine dovuto alla dissociazione dell'acqua,  $A_w$ , come:

$$A_w = \frac{K_w' f_H}{a_H} - \frac{a_H}{f_H} \quad (\text{eq.5})$$

Inoltre, il termine dovuto all'acido borico,  $A_B$ , è

$$A_B = \frac{K_B'}{K_B' + a_H} TB \quad (\text{eq.6})$$

dove il boro totale,  $T_B = [B(OH)_4^-] + [B(OH)_3]$ , è espresso in mmol B m<sup>-3</sup> (Culkin, 1965; Millero, 1982) e  $K_B'$  è la costante apparente di dissociazione dell'acido borico (Lyman, 1956; Peng et al., 1987). In questa fase analitica, i termini addizionali dovuti ai nutrienti sono impliciti e non sono inclusi nelle applicazioni, ma sono trattati nel seguito.

Di conseguenza, sottraendo sia (eq.5) sia (eq.6) dall'alcalinità totale,  $A_T$ , si ottiene

$$A_c = A_T - A_w - A_B \quad (\text{eq.7})$$

l'alcalinità del carbonato totale.

Geochimicamente, la sola radice geochimica accettabile in (eq.4) è:

$$a_H = \frac{K_{c1}'}{2} \left[ \left( \frac{TCO_2}{A_c} - 1 \right) + \sqrt{\left( \frac{TCO_2}{A_c} - 1 \right)^2 + 4 \frac{K_{c2}'}{K_{c1}'} \left( \frac{2TCO_2}{A_c} - 1 \right)} \right] \quad (\text{eq.8})$$

dato che la seconda radice è negativa, essendo il valore dell'espressione  $(2TCO_2/A_C-1)$  sempre positivo per (eq.2).

In ambienti acidi dove il valore del carbonato totale è maggiore dell'alcalinità del carbonato totale, tutti i termini sono positivi e una precedente approssimazione per eccesso di  $a_H$  diminuisce i termini dovuti alla dissociazione dell'acqua e all'acido borico; questi termini aumentano l'alcalinità del carbonato totale che induce un valore decrescente di  $a_H$  come da (eq.5), (eq.6), (eq.7) e (eq.8). Al contrario, l'approssimazione per difetto di  $a_H$  aumenta le alcalinità in (eq.5) e (eq.6); queste ultime diminuiscono  $A_C$ , che corregge la stima di  $a_H$  con un valore crescente dalle stesse equazioni.

Tuttavia, la concentrazione del carbonato totale si mantiene, in vari ambienti marini d'interesse ecologico, inferiore all'alcalinità del carbonato totale; in questi ambienti, il primo termine dell'espressione in (eq.8) rimane negativo e il comportamento non è così evidente come nel caso precedente.

Pertanto, (eq.8) si espande nella seguente serie a termini positivi

$$a_H = \frac{K_{c1}}{2} (1 - TCO_2/A_C) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \prod_{i=1}^n (2i-3)}{n!} \left[ 2 \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \frac{2TCO_2/A_C - 1}{(1 - TCO_2/A_C)^2} \right]^n \quad (\text{eq.9})$$

e questa espressione è usata negli ecosistemi marini in cui il pH dell'acqua marina è tra una moderata acidità e uno stato con bassa concentrazione di  $CO_2$ . A causa del piccolo rapporto di  $K_{c2}/K_{c1}$  in acqua di mare, inferiore a  $10^{-3}$ , il troncamento di (eq.9) utilizzabile per scopi geochimici è  $a_H \cong K_{c2} (2TCO_2/A_C - 1) / (1 - TCO_2/A_C)$ , cioè l'equazione di Henderson-Hasselbalch. Il numeratore di questa espressione è positivo e decrescente, mentre il denominatore è positivo e crescente, da (eq.5), (eq.6), (eq.7) e (eq.8). Pertanto, anche in questo caso un'approssimazione per eccesso precedente di  $a_H$  diminuisce la stima dell'attività dello ione idrogeno; analogamente, un'approssimazione per difetto di  $a_H$  aumenta e corregge tale stima.

Nel terzo caso, quando il valore del carbonato totale è molto vicino all'alcalinità del carbonato totale, allora l'ultimo termine in (eq.8) prevale e corregge le precedenti approssimazioni per eccesso o difetto di  $a_H$ , vedi (eq.5) e (eq.6) con (eq.7) e (eq.8); queste correzioni concordano con gli altri due casi.

Consistentemente, questo solutore accurato della chimica del carbonio inorganico disciolto calcola senza iterazioni il sistema (eq.5)–(eq.8); le stime di  $a_H$  per eccesso o per difetto producono

approssimazioni delle variabili geochimiche verso valori corretti in tutti gli ambienti geochimici e l'ordine di correzione è l'anomalia frazionale dell'alcalinità del carbonato totale.

Da un lato, questi metodi geochimici espliciti sono simili a due schemi proposti in un altro ambiente (Bacastow, 1981, Follows et al., 2006), utilizzando la scala *SWS* del pH ( $pH_{SWS}$ ) nel ciclo globale del carbonio e in studi ambientali. D'altra parte, le descrizioni estese di questo solutore si applicano ad altri ecosistemi dopo aver aggiunto all'alcalinità del carbonato totale gli opportuni termini dei nutrienti, espressi in forma simile al termine dell'acido borico (Wolf-Gladrow et al., 2007). L'altra novità del presente lavoro consiste nell'applicazione del metodo ad applicazioni sintetiche decadali per dimostrarne l'accuratezza in un ambiente controllato a medio termine.

Questi metodi stimano senza iterazioni l'acidità dell'acqua di mare, come  $pH_{NBS} = -\log_{10} a_H$  e la pressione parziale del diossido di carbonio in  $\mu\text{atm}$  attraverso la solubilità  $\alpha_s$  (Weiss, 1974), come  $pCO_2 = [CO_2^*]/\alpha_s$ . I valori iniziali sono medie in Mediterraneo di  $A_T$  e  $TCO_2$  (Schneider et al., 2007). Allo scopo di valutare la dissociazione dell'acqua e il termine dell'acido borico iniziali, si parte da  $10^{-8}$  per  $a_H$  e scelte differenti per questo valore iniziale non modificano i risultati a medio termine.

## CAPITOLO 5

### Panoramica del modello

*Idrodinamica.* Il modello EColo<sub>g</sub>y and HYdrodynamics in Mar Mediterraneo, di seguito *ECHYM*, è basato sul Modular Ocean Model - MOM: le equazioni primitive in coordinate sferiche ( $\lambda$ ,  $\Phi$ ,  $z$ ) sono risolte su una griglia B tridimensionale (Pacanowski et al., 1993); la risoluzione spaziale è di 0,25 gradi in longitudine e latitudine, con trentuno livelli verticali centrati su 5, 15, 30, 50, 70, 90, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400, 440, 480, 520, 580, 660, 775, 925, 1150, 1450, 1750, 2050, 2350, 2650, 2950, 3250, 3550, 3850 m di profondità (Korres et al., 2000).

L'idrodinamica prende in considerazione le approssimazioni di Boussinesq, *rigid lid*, idrostatica:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_H}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}_H + \mathbf{f} \times \mathbf{v}_H = -\frac{1}{\rho_0} \nabla_H p - A_H \left( \frac{\partial^4 \mathbf{v}_H}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 \mathbf{v}_H}{\partial y^4} \right) + A_V \frac{\partial^2 \mathbf{v}_H}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \theta = -K_H^{\theta} \left( \frac{\partial^4 \theta}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 \theta}{\partial y^4} \right) + K_V^{\theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s = -K_H^s \left( \frac{\partial^4 s}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 s}{\partial y^4} \right) + K_V^s \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} \quad (5)$$

$$\rho = \rho(s, \theta, p) \quad (6)$$

Le equazioni del momento, Eq. (1), (2) e (3), rappresentano l'evoluzione delle tre componenti del campo di velocità  $\mathbf{v}$  e sono integrate dopo aver diviso il campo di velocità nei modi interni, risolti completamente dopo aver eliminato la pressione superficiale, e nei modi esterni.

Il termine di velocità  $\mathbf{v} = (u, v, w) = (\mathbf{v}_H, w)$  è scritto nelle tre componenti, mentre  $\mathbf{v}_H = (u, v)$  rappresenta il vettore velocità orizzontale. Il termine di Coriolis  $\mathbf{f}$  è uguale a  $2\Omega \sin \phi \mathbf{k}$ , con  $\mathbf{k}$  versore verticale e  $\rho, g, s, \theta, p$ , rispettivamente, densità, accelerazione di gravità, salinità, temperatura, pressione.

La termodinamica dell'acqua di mare, Eq. (4), (5) e (6), è seguita dalle equazioni di conservazione per la temperatura,  $\theta$ , e per la salinità,  $s$ , e dall'equazione di stato dell'acqua di mare 1980 (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1981) risolta in termini di densità,  $\rho$ .

L'operatore di attrito biarmonico orizzontale è impiegato sia per le quantità di moto sia per le equazioni termoaline. Usando quest'approccio, l'attrito biarmonico smorza, secondo le osservazioni, più rapidamente dell'operatore Laplaciano del secondo ordine (Semtner & Mintz, 1977; Holland, 1978).

$A_H = 0,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  e  $A_V = 1,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  sono rispettivamente i coefficienti di viscosità orizzontale e verticale;  $K_H^o = K_H^s = 0,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  e  $K_V^o = K_V^s = 0,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  sono i coefficienti di diffusione turbolenta orizzontale e verticale.

L'ecosistema è guidato dalle medie mensili delle analisi atmosferiche National Center for Environmental Predictions (NCEP) a 1000 mbar, che coprono il periodo 1980–1988 (Castellari et al. 1998; Korres et al., 2000).

I dati atmosferici utilizzati per calcolare la quantità di moto della superficie e i flussi di calore sono: la copertura nuvolosa mensile media oceano-atmosfera (COADS) per il periodo 1980–1988; l'analisi di 1000 mbar del National Center for Environmental Prediction (NCEP) di 12 ore, consistente in velocità del vento, temperatura dell'aria e umidità relativa, mediata mensilmente nel periodo 1980–1988 e poi climatologicamente al fine di creare dati mensili nel periodo dell'analisi di sensibilità.

Lo Stretto di Gibilterra, il Mare Adriatico a nord di  $43^\circ\text{N}$  e il Mar Egeo a nord di  $38^\circ\text{N}$  sono trattati come *buffer zones* e, di conseguenza, i campi termoalini sono ripristinati alla climatologia media annuale MED2 (Brasseur et al., 1996); la scala dei tempi di ripristino è di 5 giorni.

La salinità è ripristinata sulla superficie della griglia del Mediterraneo ai dati mensili medi del National Oceanographic Data Center (NODC), con tempo di ripristino di 5 giorni; questo rappresenta il solo vincolo alla dinamica dell'ecosistema. Lo strato misto invernale, in media 150 m, trasporta i traccianti di superficie fino alla profondità del termocline; la risposta del modello nella stagione estiva è innescata da questi processi di miscelazione, con uno strato misto estivo inferiore a 10 m (Korres et al., 2000, Fig. 11). L'assenza di un termocline strutturato e permanente è riconosciuta come la principale differenza del Mediterraneo rispetto alla struttura di circolazione su larga scala dell'oceano.



Uno schema della circolazione generale del Mar Mediterraneo descritto dal sottomodulo fisico è:

- a) la presenza di un flusso senza ritorno dell'acqua atlantica modificata a bassa salinità (MAW) dallo Stretto di Gibilterra fino all'estremità orientale del Bacino Levantino nei 150–200 m superficiali;
- b) la formazione e la diffusione verso ovest di una massa di acqua intermedia levantina (LIW) a profondità intermedia (200–400 m) dalla regione di formazione nel nord-ovest del Bacino Levantino e del Mar Egeo meridionale fino allo Stretto di Gibilterra, dove entra in Oceano Atlantico;
- c) la formazione di masse d'acqua dense nel Mare Adriatico e nel Mar Egeo e la loro successiva diffusione verso sud e poi verso est, dove raggiungono le parti più profonde del bacino orientale formando l'acqua profonda del Mediterraneo Orientale (EMDW);
- d) la formazione nel Golfo del Leone di acqua densa (WMDW), che si diffonde negli strati più profondi del Mediterraneo Occidentale.

*Compartimenti biologici.* Le interazioni biochimiche *ECHYM* tra produttori, primari e secondari, e sostanze nutritive, inorganiche e organiche, sono rappresentate in Fig. 1. Le frecce nere rappresentano il flusso di azoto, mentre quelle in grigio e in grigio scuro sono, rispettivamente, per fosforo e carbonio. I rapporti fosforo:azoto:carbonio all'interno dei compartimenti di *zooplankton* e autotrofi sono fissati a due valori diversi; invece, i rapporti dei nutrienti nel detrito non sono fissi, in dipendenza dei diversi tassi di rimineralizzazione scelti per le componenti di fosforo, azoto e carbonio contenute nel detrito.

Eq. (7), evoluzione per il compartimento biochimico generico ( $B$ ), è risolta sulla stessa griglia delle equazioni termoaline, contiene advezione, termini di diffusione, velocità di affondamento del detrito, sorgenti e assimilazioni biochimiche (SO):

$$\frac{\partial(B)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(B) = -K_H^{(B)} \left( \frac{\partial^4(B)}{\partial x^4} + \frac{\partial^4(B)}{\partial y^4} \right) + K_V^{(B)} \frac{\partial^2(B)}{\partial z^2} - w_{(B)} \frac{\partial(B)}{\partial z} + \left. \frac{\partial(B)}{\partial t} \right|_{so} \quad (7)$$

I traccianti biochimici sono tutti diffusi con il coefficiente costante orizzontale  $K_H^{(B)} = 0,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$  e con quello verticale  $K_V^{(B)} = 1,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; la velocità costante è  $w_{(B)=D} = 5,0 \text{ m d}^{-1}$  per quantificare l'affondamento dei compartimenti detritali ed è nulla per gli altri compartimenti biochimici.

Le instabilità della colonna d'acqua, che derivano da due livelli adiacenti, sono risolte mescolando il loro contenuto fino a cinque iterazioni successive. D'altra parte, le instabilità di *zooplankton* e autotrofi sono trattate, come spiegato di seguito, impedendo concentrazioni negative di biomassa in ogni fase della simulazione. Il rapporto interno tra fosforo e carbonio,  $R_{PC}$ , è superiore a quello di  $Z$ ,  $r_{PC}$ , e quindi

parte di una eventuale biomassa negativa ( $\delta C$ ) è assegnata a  $Z$  e la parte residua diventa detrito carbonaceo,  $D_C$ , secondo le seguenti espressioni:

$$\delta Z = \frac{R_{pc}}{r_{pc}} \delta C \quad (8)$$

$$\delta D_c = \left(1 - \frac{R_{pc}}{r_{pc}}\right) \delta C \quad (9)$$

Allo stesso tempo, il rapporto interno tra fosforo e azoto,  $R_{PC}:R_{NC}$ , è superiore a quello in  $Z$ ,  $r_{PC}:r_{NC}$ , e quindi la parte residua è convertita in ammoniaca:

$$\delta A = R_{nc} \left(1 - \frac{R_{pc} r_{nc}}{R_{nc} r_{pc}}\right) \delta C \quad (10)$$

Alla fine tutte le fonti biologiche sono azzerate e il calcolo procede, dopo aver trasformato anche eventuali instabilità di  $Z$  nelle tre forme del detrito:

$$\delta D_p = r_{pc} \delta Z \quad (11)$$

$$\delta D_n = r_{nc} \delta Z \quad (12)$$

$$\delta D_c = \delta Z \quad (13)$$

I produttori primari si basano su due taglie di fitoplancton, che descrivono il diverso comportamento di *ultraplankton*, dimensioni degli autotrofi inferiori a 10  $\mu\text{m}$  ( $S$ ), e di *netplankton*, dimensioni superiori a 10  $\mu\text{m}$  ( $L$ ). Gli autotrofi più piccoli, descritti come compartimento *ultraplankton* unico con parametri e processi medi, crescono principalmente attraverso la produzione rigenerata, mentre quelli più grandi, che costituiscono il compartimento *netplankton*, sono i produttori del flusso di nutrienti principali verso gli strati intermedi del mare. Le loro equazioni sono rispettivamente:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial t} \right|_{so} = \mu_s f(I) g_s(\theta) \frac{P}{P+k_{PS}} \left[ \frac{N}{N+k_{NS}} e^{-\mu_s A} + \frac{A}{A+k_{AS}} \right] S - d_s S - k_{rS}^* S - k_{eS}^* S - g \frac{SZ}{\alpha L + S + k_H} \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial t} \right|_{so} = \mu_L f(I) g_L(\theta) \frac{P}{P+k_{PL}} \left[ \frac{N}{N+k_{NL}} e^{-\mu_L A} + \frac{A}{A+k_{AL}} \right] L - d_L L - k_{rL}^* L - k_{eL}^* L - g \frac{\alpha LZ}{\alpha L + S + k_H} \quad (15)$$

in cui  $\mu_s$  e  $\mu_L$  rappresentano i massimi tassi di crescita,  $f(I)$  rappresenta la limitazione della luce,  $g_s(\theta)$  e  $g_L(\theta)$  forniscono le dipendenze dalla temperatura. Un elenco completo dei parametri biochimici è riportato in Tab. 1.

La funzione di limitazione della luce  $f(I)$  è calcolata in base alla seguente espressione (Steele, 1962):

$$f(I) = rf \frac{I}{I_{opt}} e^{-k_z z} e^{\frac{1-I}{I_{opt}} e^{-k_z z}} \quad (16)$$

in cui la lunghezza del giorno normalizzata  $rf = \frac{\arccos[-\tan(dc) \tan(\phi)]}{\pi}$ , è funzione della declinazione del sole,  $dc$ , e della latitudine;  $I$  è la radiazione incidente sulla superficie del mare e dipende, di conseguenza, dalla stima dei flussi di calore nel sottomodulo fisico, dalla radiazione totale in arrivo (Roussenov et al., 1995),  $I_0$ , dalla copertura nuvolosa,  $cl$  in decimi, e dall'altitudine solare di mezzogiorno,  $sb$  in gradi,

$$I = I_0 (1 - 0.62cl + 0.0019sb) \quad (17)$$

il termine  $I_{opt}$  indica la radiazione di adattamento ottimale;  $k_z$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , è il coefficiente di estinzione della luce, che varia zonalmente da 0,00034 nel Bacino Levantino a 0,0005 nel Mar Ionio, 0,0007 nel Mar Tirreno e 0,0011 nel Mare di Alborán. Questi valori sono in accordo con le misure dei dischi Secchi (Rabitti et al., 1994; Martin & Bart (Eds.), 1995; Crispi et al., 1999) e sono stati utilizzati per la prima volta durante il Marine Science and Technology Programme (1990–1999).

Il fattore limitante dei nutrienti è rappresentato dal prodotto del fosforo Michaelis-Menten con l'espressione dell'azoto, che combina gli effetti dell'ammoniaca e la sua inibizione sull'assimilazione dei nitrati.

I termini  $d_S$  e  $d_L$  indicano la perdita di biomassa dovuta a mortalità e  $k_{es}^*$  e  $k_{el}^*$  spiegano la respirazione, mentre  $k_{es}^*$  e  $k_{el}^*$  sono termini di essudazione.

Gli ultimi termini in Eq. (14) e (15) rappresentano le limitazioni della predazione in cui  $\alpha$  è il coefficiente di preferenza.

Le limitazioni della temperatura per cellule piccole e grandi sono date dalle funzioni  $g_s(\theta)$  e  $g_l(\theta)$  come segue (Lassiter & Kearns, 1974):

$$g_s(\theta) = \left( \frac{\theta_{S_{max}} - \theta}{\theta_{S_{max}} - \theta_S} \right)^{b_s(\theta_{S_{max}} - \theta_S)} e^{b_s(\theta - \theta_S)} \quad (18)$$

$$g_l(\theta) = \left( \frac{\theta_{L_{max}} - \theta}{\theta_{L_{max}} - \theta_L} \right)^{b_l(\theta_{L_{max}} - \theta_L)} e^{b_l(\theta - \theta_L)} \quad (19)$$

Il compartimento *zooplankton* è rappresentato, secondo la formulazione di risposta funzionale di tipo II (Holling, 1965), dall'equazione:

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial t} \right|_{so} = g \frac{R_{pc}}{r_{pc}} \frac{\varepsilon_s S + \varepsilon_l \alpha L}{S + \alpha L + k_H} Z - d_z Z - k_{ez}^* Z \quad (20)$$

Gli erbivori,  $Z$ , pascolano usando valori classici per *half-saturation* e *grazing rate* (Fasham et al., 1990) tenendo conto della trasformazione  $r_{NC}$ . In *ECHYM* la composizione di *zooplankton* è fissata a diversi rapporti P:N:C, 1:12:48, rispetto a quelli del fitoplancton, 1:16:106, in linea con la stechiometria della tassonomia erbivora (Beers, 1966). La mortalità specifica non dipende da parametri fisici ed è scelta come media tipica dell'area temperata (Davis, 1987), mentre l'escrezione è in accordo con la relazione data in Wen & Peters (1994), in particolare la dipendenza dalla temperatura dell'escrezione raddoppia ogni 10 °C (McLaren, 1965). I parametri di efficienza focalizzano il percorso del flusso di carbonio prevalente da autotrofi a *zooplankton* e completano questa classica parametrizzazione dell'accoppiamento. L'efficienza da *ultraplankton* a erbivori è inferiore a quella del compartimento *netplankton*, rispettivamente  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_l$  in Tab. 1, in linea con l'aumento dell'azoto rispetto ai tassi di rilascio di fosforo per escrezione giornaliera decrescente.

*Nutrienti.* Il fosforo inorganico disciolto,  $P$ , è dato da Eq. (21), in cui essudazione e respirazione dal fitoplancton, escrezione dal compartimento *zooplankton* e rimineralizzazione di fosfato sono termini positivi e *uptake* verso i produttori primari rappresentano quelli negativi:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial P}{\partial t} \right|_{so} &= R_{PC} k_{rS}^* S + R_{PC} k_{rL}^* L + R_{PC} k_{eS}^* S + R_{PC} k_{eL}^* L + r_{PC} k_{ex}^* Z + k_{decP}^* D_P - R_{PC} \mu_s f(I) g_s(\theta) \frac{P}{P+k_{PS}} \times \\ &\times \left[ \frac{N}{N+k_{NS}} e^{-v_s A} + \frac{A}{A+k_{AS}} \right] S - R_{PC} \mu_f(I) g_L(\theta) \frac{P}{P+k_{PL}} \left[ \frac{N}{N+k_{NL}} e^{-v_L A} + \frac{A}{A+k_{AL}} \right] L \end{aligned} \quad (21)$$

I nitrati,  $N$ , aumentano in base alla nitrificazione dell'ammoniaca alla presenza di ossigeno e diminuiscono per assimilazione del fitoplancton:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial N}{\partial t} \right|_{so} &= k_{nit}^* \frac{O}{O+k_{AO}} A - R_{NC} \mu_s f(I) g_s(\theta) \frac{P}{P+k_{PS}} \frac{N}{N+k_{NS}} e^{-v_s A} - R_{NC} \mu_L f(I) g_L(\theta) \frac{P}{P+k_{PL}} \times \\ &\times \frac{N}{N+k_{NL}} e^{-v_L A} L \end{aligned} \quad (22)$$

In Eq. (23) il compartimento ammoniacale,  $A$ , è parametrizzato in modo simile al fosfato, considerando come termini extra la sorgente dovuta a *nitrogen release feeding* e la perdita dovuta alla nitrificazione dell'ammoniaca:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial A}{\partial t} \right|_{so} &= R_{NC} k_{rS}^* S + R_{NC} k_{rL}^* L + R_{NC} k_{eS}^* S + R_{NC} k_{eL}^* L + r_{NC} k_{ex}^* Z + k_{decN}^* D_N + R_{NC} g \left( 1 - \frac{R_{PC} r_{NC}}{R_{NC} r_{PC}} \right) \frac{\varepsilon_s S + \alpha \varepsilon_L L}{S + \alpha L + k_H} \times \\ &\times Z - R_{NC} \mu_s f(I) g_s(\theta) \frac{P}{P+k_{PS}} \frac{A}{A+k_{AS}} S - R_{NC} \mu_L f(I) g_L(\theta) \frac{P}{P+k_{PL}} \frac{A}{A+k_{AL}} L - k_{nit}^* \frac{O}{O+k_{AO}} A \end{aligned} \quad (23)$$

*Detrito.* Il detrito è suddiviso nei contenuti di fosforo  $D_P$ , azoto  $D_N$  e carbonio  $D_C$ , vedi Eq. (24), (25) e (26). Sono inclusi tutti i processi di rimineralizzazione, che coinvolgono il comportamento della sostanza organica.

$$\left. \frac{\partial D_p}{\partial t} \right|_{so} = R_{pc} g \left[ (1 - \varepsilon_s) \frac{S}{S + \alpha L + k_H} + (1 - \varepsilon_L) \frac{\alpha L}{S + \alpha L + k_H} \right] \times$$

$$\times Z + r_{pc} d_z Z + R_{pc} d_s S + R_{pc} d_L L - k_{decP}^* D_p \quad (24)$$

$$\left. \frac{\partial D_N}{\partial t} \right|_{so} = R_{nc} g \left[ (1 - \varepsilon_s) \frac{S}{S + \alpha L + k_H} + (1 - \varepsilon_L) \frac{\alpha L}{S + \alpha L + k_H} \right] \times$$

$$\times Z + r_{nc} d_z Z + R_{nc} d_s S + R_{nc} d_L L - k_{decN}^* D_N \quad (25)$$

$$\left. \frac{\partial D_c}{\partial t} \right|_{so} = g \left[ (1 - \varepsilon_s) \frac{S}{S + \alpha L + k_H} + (1 - \varepsilon_L) \frac{\alpha L}{S + \alpha L + k_H} + \left( 1 - \frac{R_{pc}}{r_{pc}} \right) \frac{\varepsilon_s S + \varepsilon_L \alpha L}{S + \alpha L + k_H} \right] \times$$

$$\times Z + d_z Z + d_s S + d_L L - k_{decC}^* D_c \quad (26)$$

Le espressioni tra parentesi quadre di Eq. (24), (25) e (26) rappresentano il tasso di nutrienti non assimilati, *sloppy feedings* e *carbon release feeding*, generato durante l'attività di pascolo sia su *ultraplankton* sia su *netplankton*.

*Ossigeno.* L'equazione per l'ossigeno disciolto,  $O$ , prende in considerazione apporti, le crescite di *ultraplankton* e *netplankton*, e assorbimenti, i termini di respirazione e di domanda biochimica di ossigeno per nitrificazione e per detrito carbonaceo:

$$\left. \frac{\partial O}{\partial t} \right|_{so} = R_{oc} \mu_s f(I) g_s(\theta) \frac{P}{P + k_{ps}} \left[ \frac{N}{N + k_{ns}} e^{-\psi_s A} + \frac{A}{A + k_{as}} \right] S + R_{oc} \mu_L f(I) g_L(\theta) \frac{P}{P + k_{pl}} \times$$

$$\times \left[ \frac{N}{N + k_{nl}} e^{-\psi_L A} + \frac{A}{A + k_{sl}} \right] L - R_{oc} k_{rs}^* S - R_{oc} k_{rl}^* L - R_{nt} k_{nt}^* \frac{O}{O + k_{ao}} A - R_{oc} k_{dec}^* D_c + rel_o \quad (27)$$

L'ultimo termine in Eq. (27) è il ripristino dell'ossigeno superficiale in funzione della temperatura e della salinità (Gromiec et al., 1983):

$$rel_o = k_{ae} [(457.01 - 11.47\theta + 0.14\theta^2 - 3.02s + 0.064\theta s + 0.0086s^2) - O] \quad (28)$$

Questa formulazione dà conto di massimi dell'ossigeno disciolto in corrispondenza della crescita del fitoplancton e di minimi alla base della zona eufotica.

*Condizioni iniziali.* I profili di inizializzazione per nitrati e fosfati derivano dal dataset MEDATLAS (MEDAR Group, 2002), interpolati in ciascun punto della griglia, dopo aver selezionato dati sincronici, precedenti al 1987. Il valore iniziale del compartimento ossigeno è  $250 \text{ mol O dm}^{-3}$ ; *netplankton* e *ultraplankton* sono inizializzati a  $0,1 \text{ mol C dm}^{-3}$ , mentre *zooplankton* è inizializzato a  $0,01 \text{ mol C dm}^{-3}$ ; i compartimenti detrito e ammoniaca partono da valori iniziali nulli.

È stato eseguito un esperimento numerico di prova per apprezzare la conservazione di azoto e di fosforo in un sistema chiuso di ricircolazione dei nutrienti (Pacciaroni & Crispi, 2003). L'errore massimo, durante due anni di simulazione del modello, sul contenuto totale è stimato annualmente in 70 tonnellate di azoto e 1,6 tonnellate di fosforo in tutto il campo di integrazione. Di conseguenza, il modello funziona adeguatamente in termini di budget annuali di azoto e fosforo con perdite inferiori allo 0,0001% per entrambi i totali.

Il ripristino di tutte le variabili biochimiche alle condizioni iniziali è attivo in *buffer zones* dello Stretto di Gibilterra, del Mare Adriatico a nord di  $43^{\circ}\text{N}$  e del Mar Egeo a nord di  $38^{\circ}\text{N}$ . Queste scelte aiutano a descrivere gli effetti medi dovuti rispettivamente agli input del fiume Po e agli scambi del Bosforo, con lo stesso tempo di ristabilimento delle variabili fisiche.

Sono introdotti due fiumi, il fiume Rodano nel bacino occidentale e il fiume Nilo nel bacino orientale. Il primo fiume contribuisce con  $3,18 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $9,31 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Durrieu de Madron et al., 2003), mentre il secondo con  $6,82 \cdot 10^{-7} \text{ } \mu\text{mol N dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $8,24 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{mol P dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Hamza et al., 2003).

Le simulazioni di questo esperimento numerico di sensibilità iniziano dopo lo *spin-up* dell'idrodinamica che dura quattro anni. Le evoluzioni numeriche biogeochimiche analizzate coprono sei anni, tutte forzate dalla stessa evoluzione fisica, mentre i ripristini delle condizioni biochimiche nello Stretto di Gibilterra, nel Mare Adriatico e nel Mar Egeo e input fluviali sono costantemente attivi. Tre diversi input atmosferici di azoto inorganico disciolto (*DIN*) e fosforo inorganico disciolto (*DIP*) guidano, attraverso l'identica evoluzione fisica, tre diversi scenari dell'ecosistema.

Il primo scenario senza input atmosferici, indicato di seguito come NIRUN, è *No Inputs*. Il secondo scenario, GARUN, rappresenta *Geodynamical Averages* (Guerzoni et al., 1999, Tab. 16). Il terzo scenario, AVRUN, segue *Atmospheric Values* (Ribera et al., 2003, Tab. 7).

Questi input atmosferici, Tab. 2 e 3, sono apporti continui durante l'anno, depositando quantità uguali di nutrienti per ciascun passo temporale di 2400 s sullo strato superficiale di 10 m.

Per quanto riguarda la griglia del Mediterraneo, sono presi in considerazione diversi scenari atmosferici zonali: nel bacino occidentale (Bergametti et al., 1992; Loÿe-Pilot et al., 1990); nell'area centrale del Mediterraneo, input GARUN nelle Tab. 2 e 3 stimati direttamente e valori AVRUN come medie orientali e occidentali; nel bacino orientale (Markaki et al., 2003, Tab. 3) come somma delle deposizioni in modalità secca e umida.

Le concentrazioni di clorofilla superficiale sono stimate in modo diagnostico per il compartimento *netplankton* applicando l'espressione statistica ottenuta da Cloern et al. (1995):

$$\frac{Chl_L}{L} = 0.003 + 0.0154 e^{0.05\theta} e^{-\frac{I_0(1-e^{-k_z z_0})}{k_z z_0}} \frac{P}{P+k_{pl}} \left[ \frac{N}{N+k_{NL}} e^{-\psi_L A} + \frac{A}{A+k_{AL}} \right] \quad (29)$$

ed esteso al compartimento *ultraplankton* nel modo seguente:

$$\frac{Chl_S}{S} = 0.003 + 0.0154 e^{0.05\theta} e^{-\frac{I_0(1-e^{-k_z z_0})}{k_z z_0}} \frac{P}{P+k_{ps}} \left[ \frac{N}{N+k_{NS}} e^{-\psi_S A} + \frac{A}{A+K_{AS}} \right] R_{SL} \quad (30)$$

In Eq. (29) e (30),  $Chl_L$  e  $Chl_S$  sono le concentrazioni di clorofilla ( $\text{mg Chl m}^{-3}$ ) rispettivamente per cellule grandi e piccole,  $I_0$  è l'irradianza superficiale ( $\text{mol quanta m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ),  $z_0$  è lo spessore dello strato superiore (cm) e  $R_{SL}$  è il rapporto di trasformazione Chl:C ottenuto partendo da quello del compartimento *netplankton*. Queste valutazioni sono ottenute in conformità a esperimenti di laboratorio condotti in diverse condizioni nutritive e luminose (Tab. 1).

I rapporti sottosuperficiali di Chl:C sono stimati sulla base di dati sperimentali. Per il Mediterraneo nord-occidentale si danno valori integrati di  $67,0 \text{ mg Chl m}^{-2}$  nello strato superiore di 200 m (Jacques et al., 1973), mentre, nella stessa crociera,  $3,83 \text{ g C m}^{-2}$  per la biomassa fitoplanctonica nello stesso strato (Nival et al., 1975). Questo dà in media un valore di Chl:C intorno a 0,0175. Per il Mediterraneo Orientale, la stima di questo rapporto è più difficile a causa della scarsità di dati. Nel Mar Egeo sono indicati valori di circa  $18,8 \text{ mg Chl m}^{-2}$  per 1,5 volte la profondità critica (Vidussi et al., 2001). D'altra parte, nella stessa stagione si ottiene biomassa integrata pari a  $1,89 \text{ g C m}^{-2}$  nei 100 m superiori (Siokou-Frangou et al., 2002). Riferendo le stime allo stesso livello, il rapporto trovato è equivalente in media a 0,0073. I rapporti scelti per le trasformazioni in profondità dopo l'adattamento alla luce e al clima del fitoplancton sono in Tab. 4.



## CAPITOLO 6

### Lavori di riferimento

#### 6.1 Riferimenti capitolo 1

Arnold, T., Mealey, C., Leahey, H., Miller, A. W., and Hall-Spencer, J. M.: Ocean Acidification and the Loss of Phenolic Substances in Marine Plants, PLoS ONE, 7(4), e35107, doi:10.1371/journal.pone.0035107, 2012.

Bacastow, R.: Numerical evaluation of the evasion factor, in: SCOPE 16: Carbon Cycle Modelling, edited by: Bolin, B., Wiley – Scientific Committee on Problems of the Environment, ISBN 0-471-10051-X, 95–101, 1981.

Barrón, C., Duarte, C. M., Frankignoulle, M., and Borges, A. V.: Organic carbon metabolism and carbonate dynamics in a Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow, Estuaries Coasts, 29(3), 417–426, 2006.

Bay, D.: A field study of the growth dynamics and productivity of *Posidonia oceanica* (L.) Delile in Calvi Bay, Corsica, Aquat. Bot., 20(1–2), 43–64, 1984.

Blackford, J. C.: The Influence of Microphytobenthos on the Northern Adriatic Ecosystem: A Modelling Study, Estuar. Coast. Shelf Sci., 55(1), 109–123, 2002.

Boudreau, B. P.: A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments, Comp. Geosci., 22(5), 479–496, 1996.

Cebrián, J., Duarte, C. M., Marbà, N., and Enríquez, S.: Magnitude and fate of the production of four co-occurring Western Mediterranean seagrass species, Mar. Ecol. Prog. Ser., 155, 29–44, 1997.

Crispi, G., and Pacciaroni, M.: Report about 1D impact on *Posidonia oceanica* seagrass in Mediterranean Sea, Research into Impacts and Safety in CO<sub>2</sub> Storage, European Union 240837 - Final Deliverable 4.8, 2012.

Culkin, F.: The Major Constituents of Sea Water, in: Chemical Oceanography Volume I, edited by: Riley, J. P. and Skirrow, G., Academic Press, London, UK, 121–161, 1965.

Danovaro, R., Gambi, C., and Mirto, S.: Meiofaunal production and energy transfer efficiency in a seagrass *Posidonia oceanica* bed in the western Mediterranean, Mar. Ecol. Prog. Ser., 234, 95–104, 2002.

Dauby, P., Bale, A. J., Bloomer, N., Canon, C., Ling, R. D., Norro, A., Robertson, J. E., Simon, A., Théate, J.-M., Watson, A. J., and Frankignoulle, M.: Particle fluxes over a Mediterranean seagrass bed: a one year case study, Mar. Ecol. Prog. Ser., 126, 233–246, 1995.

Denman, K., Christian, J. R., Steiner, N., Pörtner, H. O., and Nojiri, Y.: Potential impacts of future ocean acidification on marine ecosystems and fisheries: current knowledge and recommendations for future research, ICES J. Mar. Sci., 68(6), 1019–1029, 2011.

Ercegović, A.: Stamm: Angiospermae (Bedecktsamige Pflanzen), in: Fauna und Flora der Adria, edited by: Abel, E., Banse, K., Czihak, G., Ercegović, A., Festetics, A., Gamulin, T., Nikolić, M., Piffl, E., Pucher-Petković, T., Riedl, R., Sarà, M., Starmühlner, F., Strenger, A. and Zei, M., Verlag Paul Parey, Hamburg and Berlin, DE, 83–90, 1963.

Follows, M. J., Ito, T., and Dutkiewicz, S.: On the solution of the carbonate chemistry system in ocean biogeochemistry models, Ocean Model., 12(3–4), 290–301, 2006.

Franke, A., and Clemmesen, C.: Effect of ocean acidification on early life stages of Atlantic herring (*Clupea harengus* L.), Biogeosciences, 8(4), 3697–3707, 2011.

Frankignoulle, M., and Bouquegneau, J. M.: Daily and Yearly Variations of Total Inorganic Carbon in a Productive Coastal Area, Estuar. Coast. Shelf Sci., 30(1), 79–89, 1990.

Hall-Spencer, J. M., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Ransome, E., Fine, M., Turner, S. M., Rowley, S. J., Tedesco, D., and Buia, M.-C.: Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification, *Nature*, 454, 96–99, 2008.

Havelange, S., Lepoint, G., Dauby, P., and Bouquegneau, J. M.: Feeding of the Sparid Fish *Sarpa salpa* in a Seagrass Ecosystem: Diet and Carbon Flux, *PSZN: Mar. Ecol.*, 18(4), 298–297, 1997.

Hendriks, I. E., Duarte, C. M., and Álvarez M: Vulnerability of marine biodiversity to ocean acidification: A meta-analysis, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 86(2), 157–164, 2010.

Invers, O., Romero, J., and Pérez, M.: Effects of pH on seagrass photosynthesis: a laboratory and field assessment, *Aquat. Bot.*, 5(3–4), 185–194, 1997.

Ishimatsu, A., Hayashi, M., and Kikkawa, T.: Fishes in high-CO<sub>2</sub>, acidified oceans, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 373, 295–302, 2008.

Jiang, Z. J., Huang, X.-P., and Zhang, J.-P.: Effects of CO<sub>2</sub> Enrichment on Photosynthesis, Growth, and Biochemical Composition of Seagrass *Thalassia hemprichii* (Ehrenb.) Aschers, *J. Integr. Plant Biol.*, 52(10), 904–913, 2010.

Kikkawa, T., Ishimatsu, A., and Kita, J.: Acute CO<sub>2</sub> tolerance during the early developmental stages of four marine teleosts, *Environ. Toxicol.*, 18(6), 375–382, 2003.

Kroeker, K. J., Kordas, R. L., Crim, R., Hendriks, I. E., Ramajo, L, Singh, G. S., and Duarte C. M.: Impacts of ocean acidification on marine organisms: quantifying sensitivities and interaction with warming. *Glob. Change Biol.*, 19(6), 1884–1896, 2013.

Larkum, A. W. D., Orth, R. J., and Duarte, C. M. (Eds.): *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation*, Springer, ISBN 1-4020-2942-X, 2006.

Lefevre, D., Minas, H. J., Minas, M., Robinson, C., Williams, P. J. B., and Woodward, E. M. S.: Review of gross community production, primary production, net community production and dark community respiration in the Gulf of Lions, *Deep-Sea Res. II*, 44(3–4), 801–832, 1997.

Lyman, J.: Buffer mechanism of sea water (Ph. D. Thesis), University of California, Los Angeles, CA, 1956.

Mateo, M. A., Romero, J., Pérez, M., Littler, M. M., and Littler, D. S.: Dynamics of Millenary Organic Deposits Resulting from the Growth of the Mediterranean Seagrass *Posidonia oceanica*. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 44(1), 103–110, 1997.

Mehrbach, C., Culberson, C. H., Hawley, J. E., and Pytkowicz, R. M.: Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, *Limnol. Oceanogr.*, 18(6), 897–907, 1973.

Melzner, F., Göbel, S., Langenbuch, M., Gutowska, M. A., Pörtner, H. O., and Lucassen, M.: Swimming performance in Atlantic Cod (*Gadus morhua*) following long-term (4–12 months) acclimation to elevated seawater  $P_{CO_2}$ , *Aquat. Toxicol.*, 92(1), 30–37, 2009a.

Melzner, F., Gutowska, M. A., Langenbuch, M., Dupont, S., Lucassen, M., Thorndyke, M. C., Bleich, M., and Pörtner, H. O.: Physiological basis for high  $CO_2$  tolerance in marine ectothermic animals: pre-adaptation through lifestyle and ontogeny?, *Biogeosciences*, 6(10), 2313–2331, 2009b.

Michaelidis, B., Spring, A., and Pörtner, H. O.: Effects of long-term acclimation to environmental hypercapnia on extracellular acid–base status and metabolic capacity in Mediterranean fish *Sparus aurata*, *Mar. Biol.*, 150(6), 1417–1429, 2007.

Millero, F. J.: The Thermodynamics of Seawater. Part I. The PVT Properties, *Ocean Sci. Eng.*, 7(4), 403–460, 1982.

- Millero, F. J.: Thermodynamics of carbon dioxide in the oceans, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(4), 661–677, 1995.
- Moll, A., and Radach, G.: Synthesis and New Conception of North Sea Research (SYCON) Working Group 6: Review of Three-dimensional Ecological Modelling Related to the North Sea Shelf System, *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung (Reihe Z: Interdisziplinäre Zentrumsberichte Nr. 8)*, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg, ISSN 0947-7136, 2001.
- Moran, D., and Støttrup, J. G.: The effect of carbon dioxide on growth of juvenile Atlantic cod *Gadus morhua* L., *Aquat. Toxicol.*, 102(1–2), 24–30, 2011.
- Munday, P. L., Donelson, J. M., Dixson, D. L., and Endo, G. G. K.: Effects of ocean acidification on the early life history of a tropical marine fish, *Proc. Biol. Sci.*, 276(1671), 3275–3283, 2009a.
- Munday, P. L., Crawley, N. E., and Nilsson, G. E.: Interacting effects of elevated temperature and ocean acidification on the aerobic performance of coral reef fishes, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 388, 235–242, 2009b.
- Munday, P. L., Gagliano, M., Donelson, J. M., Dixson, D. L., and Thorrold, S. R.: Ocean acidification does not affect the early life history development of a tropical marine fish, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 423, 211–221, 2011a.
- Munday, P. L., Hernaman, V., Dixson, D. L., and Thorrold, S. R.: Effect of ocean acidification on otolith development in larvae of a tropical marine fish, *Biogeosciences*, 8(6), 1631–1641, 2011b.
- Okubo, A., and Slater, J.: Simple Model of Eelgrass Growth and Water Quality: Another Catastrophe Theory?, in: *Novel Phytoplankton Blooms*, edited by: Coper, E. M., Bricelj, V. M. and Carpenter, E. J., Springer-Verlag, Berlin, DE, 693–712, 1989.

Palacios, S. L., and Zimmerman, R. C.: Response of eelgrass *Zostera marina* to CO<sub>2</sub> enrichment: possible impacts of climate change and potential for remediation of coastal habitats, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 344, 1–13, 2007.

Parra, G., and Yúfera, M.: Tolerance response to water pH in larvae of two marine fish species, gilthead seabream, *Sparus aurata* (L.) and Senegal sole, *Solea senegalensis* (Kaup), during development, *Aquac. Res.*, 33(10), 747–752, 2002.

Paulley, A., Metcalfe, R., Egan, M., Maul, P. R., Limer, L., Grimstad, A. A., and The RISCS Project Team: Hypothetical Impact Scenario for CO<sub>2</sub> Leakage from Storage Site, *Energy Procedia*, 37, 3495–3502, 2013.

Peng, T.-H., Takahashi, T., Broecker, W. S., and Olafsson, J.: Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water: observations and a model, *Tellus B*, 39(5), 439–458, 1987.

Pinardi, N., Arneri, E., Crise, A., Ravaioli, M., and Zavatarelli, M.: The physical, sedimentary and ecological structure and variability of shelf areas in the Mediterranean Sea, in: *The Sea Volume 14 Part B*, edited by: Robinson, A. R. and Brink, K. H., Harvard University Press – The President and Fellows of Harvard College, ISBN 0-674-02117-7, 1243–1330, 2006.

Pörtner, H. O., Langenbuch, M., and Reipschläger, A.: Biological Impact of Elevated Ocean CO<sub>2</sub> Concentrations: Lessons from Animal Physiology and Earth History, *J. Oceanogr.*, 60(4), 705–718, 2004.

Rixen, M., Beckers, J.-M., and Maillard, C.: A Hydrographic and Bio-Chemical Climatology of the Mediterranean and the Black Seas, in: *EU/IOC MEDAR/MEDATLAS II Final Workshop*, edited by: Reed, G., Intergovernmental Oceanographic Commission Workshop Report No. 182, UNESCO, Paris, FR, 46–49, 2002.

Romero, J., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Mateo, M.-A., and Regnier, C.: The Detritic Compartment in a *Posidonia oceanica* Meadow: Litter Features, Decomposition Rates, and Mineral Stocks, *PSZN: Mar. Ecol.*, 13(1), 69–83, 1992.

Schneider, A., Wallace, D. W. R., and Körtzinger, A.: Alkalinity of the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 34(15), L15608, 2007.

Steinbrückner, D.: Quantification of submarine degassing of Panarea Volcano in the Aeolian archipelago, Italy (Dip. Thesis), Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg Online Geology(23), ISSN 1434-7512, 2009.

Takahashi, T., Williams, R. T., and Bos, D. L.: Carbonate chemistry, in: *GEOSECS Pacific Expedition Volume 3: Hydrographic Data 1973-1974*, edited by: Broecker, W. S., Spencer, D. W. and Craig, H., National Science Foundation, Washington, D.C., 77–82, 1982.

Thom, R. M.: CO<sub>2</sub>-enrichment effects on eelgrass (*Zostera marina* L.) and bull kelp (*Nereocystis luetkeana* (Mert.) P. & R.), *Water Air Soil Pollut.*, 88(3–4), 383–391, 1996.

Thorarensen, H., and Farrell, A. P.: The biological requirements for post-smolt Atlantic salmon in closed-containment systems, *Aquaculture*, 312(1–4), 1–14, 2011.

Verlaque, M.: Relations entre *Sarpa salpa* (Linnaeus, 1758) (Téléostéen, Sparidae), les autres poissons brouteurs et le phytobenthos algal méditerranéen, *Oceanol. Acta*, 13(3), 373–388, 1990.

Wanninkhof, R.: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97(C5), 7373–7382, 1992.

Wanninkhof, R., and McGillis, W. R.: A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed, *Geophys. Res. Lett.*, 26(13), 1889–1892, 1999.

Weiss, R. F.: Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, 2(3), 203–215, 1974.

Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Körtzinger, A., and Dickson, A. G.: Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes, *Mar. Chem.*, 106(1–2), 287–300, 2007.

Zimmerman, R. C., Kohrs, D. C., Steller, D. L., and Alberte, R. S.: Impacts of CO<sub>2</sub> Enrichment on Productivity and Light Requirements of Eelgrass, *Plant Physiol.*, 115(2), 599–607, 1997.



## 6.2 Riferimenti capitolo 2

Antoine, D., Morel, A., and André, J.-M.: Algal pigment distribution and primary production in the Eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations, *J. Geophys. Res.*, 100(C8), 16,193–16,209, 1995.

Astraldi, M., Conversano, F., Civitarese, G., Gasparini, G. P., Ribera d'Alcalà, M., and Vetrano, A.: Water mass properties and chemical signatures in the central *Mediterranean* region, *J. Mar. Syst.*, 33–34, 155–177, 2002.

Balopoulos, E., Theocharis, A., Kontoyiannis, H., Varnavas, S., Voutsinou-Taliadouri, F., Iona, A., Souvermezoglou, A., Ignatiades, L., Gotsis-Skretas, O., and Pavlidou, A.: Major advances in the oceanography of the southern Aegean Sea-Cretan Straits system (eastern Mediterranean), *Progr. Oceanogr.*, 44(1–3), 109–130, 1999.

Beers, J. R.: Studies on the chemical composition of the major zooplankton groups in the Sargasso Sea off Bermuda, *Limnol. Oceanogr.*, 11(4), 520–528, 1966.

Bergametti, G., Remoundaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat-Ménard, P.: Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the north-western Mediterranean, *J. Atm. Chem.*, 14(1–4), 501–513, 1992.

Bopp, L., Kohlfeld, K. E., Le Quéré, C., and Aumont, O.: Dust impact on marine biota and atmospheric CO<sub>2</sub> during glacial periods, *Paleoceanography*, 18(2), 1046, doi:10.1029/2002PA000810, 2003.

Brand, L. E., and Guillard, R. R. L.: The effects of continuous light and light intensity on the reproduction rates of twenty-two species of marine phytoplankton, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 50(2–3), 119–132, 1981.

Brasseur, P., Beckers, J. M., Brankart, J. M., and Schoenauen, R.: Seasonal temperature and salinity fields in the Mediterranean Sea: Climatological analyses of a historical data set, *Deep-Sea Res. I*, 43(2), 159–192, 1996.

Castellari, S., Pinardi, N., and Leaman, K.: A model study of air-sea interactions in the Mediterranean Sea, *J. Mar. Syst.*, 18(1–3), 89–114, 1998.

Chai, F., Dugdale, R. C., Peng, T.-H., Wilkerson, F. P., and Barber, R. T.: One-dimensional ecosystem model of the equatorial Pacific upwelling system. Part I: model development and silicon and nitrogen cycle, *Deep-Sea Res. II*, 49(13–14), 2713–2745, 2002.

Civitaresse, G., Crise, A., Crispi, G., and Mosetti, R.: Circulation effects on nitrogen dynamics in the Ionian Sea, *Oceanol. Acta*, 19(6), 609–622, 1996.

Cloern, J. E., Grenz, C., and Videgar-Lucas, L.: An empirical model of the phytoplankton chlorophyll:carbon ratio – the conversion factor between productivity and growth rate, *Limnol. Oceanogr.*, 40(7), 1313–1321, 1995.

Coste, B., Le Corre, P., and Minas, H. J.: Re-evaluation of the nutrient exchanges in the Strait of Gibraltar, *Deep-Sea Res.*, 35(5A), 767–775, 1988.

Crise, A., Crispi, G., and Mauri, E.: A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the Mediterranean Sea Part I. Model implementation and numerical results, *J. Mar. Syst.*, 18(1–3), 287–312, 1998.

Crispi, G., Crise, A., and Mauri, E.: A seasonal three-dimensional study of the nitrogen cycle in the Mediterranean Sea: Part II. Verification of the energy constrained trophic model, *J. Mar. Syst.*, 20(1–4), 357–379, 1999.

Crispi, G., Crise, A., and Solidoro, C.: Coupled Mediterranean ecomodel of the phosphorus and nitrogen cycles, *J. Mar. Syst.*, 33–34, 497–521, 2002.

Crispi, G., Mosetti, R., Solidoro, C., and Crise, A.: Nutrients cycling in Mediterranean basins: the role of the biological pump in the trophic regime, *Ecol. Model.*, 138(1–3), 101–114, 2001.

Davis, C. S.: Components of the zooplankton production cycle in the temperate ocean, *J. Mar. Res.*, 45(4), 947–983, 1987.

Durrieu de Madron, X., Denis, L., Diaz, F., Garcia, N., Guieu, C., Grenz, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Ludwig, W., Moutin, T., Raimbault, P., and Ridame, C.: Nutrients and carbon budgets for the Gulf of Lion during the Moogli cruises, *Oceanol. Acta*, 26(4), 421–433, 2003.

Fasham, M. J. R., Duklow, H. W., and McKelvie, S. M.: A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer, *J. Mar. Res.*, 48(3), 591–639, 1990.

Gromiec, M. J., Loucks, D. P., and Orlob, G. T.: Stream Quality Modeling, in: *Mathematical Modeling of Water Quality: Streams, Lakes, and Reservoirs*, edited by: Orlob, G. T., Wiley – International Institute for Applied Systems Analysis, ISBN 0-471-10031-5, 176–226, 1983.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., and Ziveri, P.: The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, *Progr. Oceanogr.*, 44(1–3), 147–190, 1999.

Hamza, W., Ennet, P., Tamsalu, R., and Zalesny, V.: The 3D physical-biological model study in the Egyptian Mediterranean coastal sea, *Aquat. Ecol.*, 37(3), 307–324, 2003.

Holland, W. R.: The Role of Mesoscale Eddies in the General Circulation of the Ocean—Numerical Experiments Using a Wind-Driven Quasi-Geostrophic Model, *J. Phys. Oceanogr.*, 8(3), 363–392, 1978.

Holling, C. S.: The Functional Response of Predators to Prey Density and its Role in Mimicry and Population Regulation, *Mem. Entomol. Soc. Can.*, 97(S45), 5–60, 1965.

Hood, R. R., Bates, N. R., Capone, D. G., and Olson, D. B.: Modelling the effect of nitrogen fixation on carbon and nitrogen fluxes at BATS, *Deep-Sea Res. II*, 48(8–9), 1609–1648, 2001.

Jacques, G., Minas, H. J., Minas, M., and Nival, P.: Influence des conditions hivernales sur les productions phyto- et zooplanctoniques en Méditerranée Nord-Occidentale. II. Biomasse et production phytoplanctonique, *Mar. Biol.*, 23(4), 251–265, 1973.

Jiang, M.-S., Chai, F., Dugdale, R. C., Wilkerson, F. P., Peng, T.-H., and Barber, R. T.: A nitrate and silicate budget in the equatorial Pacific Ocean: a coupled physical-biological model study, *Deep-Sea Res. II*, 50(22–26), 2971–2996, 2003.

Kana, T. M., and Glibert, P. M.: Effects of irradiances up to 2000  $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$  on marine *Synechococcus* WH7803–I. Growth, pigmentation, and cell composition, *Deep-Sea Res.*, 34(4A), 479–495, 1987.

Korres, G., Pinardi, N., and Lascaratos, A.: The Ocean Response to Low-Frequency Interannual Atmospheric Variability in the Mediterranean Sea. Part I: Sensitivity Experiments and Energy Analysis, *J. Clim.*, 13(4), 705–731, 2000.

Kovalev, A. W., Kideys, A. E., Pavlova, E. V., Shmeleva, A. A., Skryabin, V. A., Ostrovskaya, N. A., and Uysal, Z.: Composition and abundance of zooplankton of the Eastern Mediterranean Sea, in: *The Eastern Mediterranean as a Laboratory Basin for the Assessment of Contrasting Ecosystem*, edited by: Malanotte-Rizzoli, P. and Eremeev, V. N., Kluwer, ISBN 0-7923-5585-7, 81–95, 1999.

Lassiter, R. R., and Kearns, D. K.: Phytoplankton population changes and nutrient fluctuations in a simple aquatic ecosystem model, in: *Modeling the Eutrophication Process*, edited by: Middlebrookes, E. J., Falkenborg, D. H. and Maloney, T. E., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 131–138, 1974.

Lefevre, D., Minas, H. J., Minas, M., Robinson, C., Williams, P. J. le B., and Woodward, E. M. S.: Review of gross community production, primary production, net community production and dark community respiration in the Gulf of Lions, *Deep-Sea Res. II*, 44(3–4), 801–832, 1997.

Leonard, C. L., and McClain, C. R., Assessment of interannual variation (1979–1986) in pigment concentrations in the tropical Pacific using the CZCS, *Int. J. Remote Sens.*, 17(4), 721–732, 1996.

Lévy, M., Visbeck, M., and Naik, N.: Sensitivity of primary production to different eddy parameterizations: A case study of the spring bloom development in the northwestern Mediterranean Sea, *J. Mar. Res.*, 57(3), 427–448, 1999.

Lima, I. D., and Doney, S. C.: A three-dimensional, multinutrient, and size-structured ecosystem model for the North Atlantic, *Global Biogeochem. Cycles*, 18(3), GB3019, doi:10.1029/2003GB002146, 2004.

Llewellyn, C. A., and Gibb, S. W.: Intra-class variability in the carbon, pigment and biomineral content of prymnesiophytes and diatoms, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 193, 33–44, 2000.

Loÿe-Pilot, M.-D., Martin, J.-M., and Morelli, J.: Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean, *Biogeochemistry*, 9(2), 117–134, 1990.

Manca, B., Burca, M., Giorgetti, A., Coatanoan, C., Garcia, M.-J., and Iona, A.: Physical and biochemical averaged vertical profiles in the Mediterranean regions: an important tool to trace the

climatology of water masses and to validate incoming data from operational oceanography, *J. Mar. Syst.*, 48(1–4), 83–116, 2004.

Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N.: Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity, *Limnol. Oceanogr.*, 48(4), 1557–1568, 2003.

Martin, J.-M., and Barth, H. (Eds.): <<EROS 2000>> (European River Ocean System) Fifth Workshop on the North–West Mediterranean Sea Hamburg (Germany), 28–30 March 1994, ECSC-EC- EAEC, Water Pollution Research Report Series Volume 32, ISBN 2-87263-141-0, 1995.

McLaren, I. A.: Some relationships between temperature and egg size, body size, development rate, and fecundity, of the copepod *Pseudocalanus*, *Limnol. Oceanogr.*, 10(4), 528–538, 1965.

MEDAR Group: MEDATLAS 2002, edited by: Maillard, C., European Commission Marine Science and Technology Programme – MAST, MAS3-CT98-0174 & ERBIC20-CT98-0103, IFREMER, Brest, FR, CDROM(1–4), 2002.

Monahan, A. H., and Denman, K. L.: Impacts of atmospheric variability on a coupled upper-ocean/ecosystem model of the subarctic Northeast Pacific, *Global Biogeochem. Cycles*, 18(2), GB2010, doi:10.1029/2003GB002100, 2004.

Moutin, T., and Raimbault, P.: Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early summer 1996 (MINOS cruise), *J. Mar. Syst.*, 33–34, 273–288, 2002.

Nival, P., Nival, S., and Thiriou, A.: Influence des conditions hivernales sur les productions phyto- et zooplanctoniques en Méditerranée Nord-Occidentale. V. Biomasse et production zooplanctonique – relations phyto-zooplancton, *Mar. Biol.*, 31(3), 249–270, 1975.

Pacanowski, R. C., Dixon, K., and Rosati, A.: The G.F.D.L. Modular Ocean Model Users Guide, GFDL Ocean Group Technical Report #2 (version 1.1), Geophysical Fluid Dynamics Laboratory, Princeton University, Princeton, NJ, 1993.

Pacciaroni, M., and Crispi, G.: Balancing the Modular Ocean Model for Mediterranean Ecosystem, in: Science and Supercomputing at CINECA – 2003 Report, edited by: Voli, M. and Coluccia, P., CINECA, ISBN 88-86037-13-9, 304–311, 2003.

Parekh, P., Dutkiewicz, S., Follows, M. J., and Ito, T.: Atmosphere carbon dioxide in a less dusty world, *Geophys. Res. Lett.*, 33(3), L03610, doi:10.1029/2005GL025098, 2006.

Petihakis, G., Triantafyllou, G., Allen, J. I., Hoteit, I., and Dounas, C.: Modelling the spatial and temporal variability of the Cretan Sea ecosystem, *J. Mar. Syst.*, 36(3–4), 173–196, 2002.

Rabitti, S., Civitarese, G., and Ribera, M.: Data Report Cruise POEM-BC – October 1991 – Ionian Basin and Sicily Channel: II. Chemical and Biological Data, Technical Report No. 13/94, CNR/IBM, IT, 1994.

Redfield, A. C., Ketchum, B. H., and Richards, F. A.: The influence of organisms on the composition of sea-water, in: *The Sea Volume 2*, edited by: Hill, M. N., Interscience Publishers - Wiley, ISBN 0-470-39618-0, 26–77, 1963.

Ribera d'Alcalà, M., Civitarese, G., Conversano, F., and Lavezza, R.: Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, 108(C9), 8106, doi:10.1029/2002JC001650, 2003.

Rixen, M., Beckers, J.-M., Brankart, J.-M., and Brasseur, P.: A numerically efficient data analysis method with error map generation, *Ocean Model.*, 2(1–2), 45–60, 2001.

Roussenov, V., Stanev, E., Artale, V., and Pinardi, N.: A seasonal model of the Mediterranean Sea general circulation, *J. Geophys. Res.*, 100(C7), 13,515–13,538, 1995.

Sakshaug, E., Andresen, K., and Kiefer, D. A.: A steady state description of growth and light absorption in the marine planktonic diatom *Skeletonema costatum*, *Limnol. Oceanogr.*, 34(1), 198–205, 1989.

Semtner, A. J. Jr., and Mintz, Y.: Numerical Simulation of the Gulf Stream and Mid-Ocean Eddies, *J. Phys. Oceanogr.*, 7(2), 208–230, 1977.

Siokou-Frangou, I., Bianchi, M., Christaki, U., Christou, E. D., Giannakourou, A., Gotsis, O., Ignatiades, L., Pagou, K., Pitta, P., Psarra, S., Souvermezoglou, E., Van Wambeke, F., and Zervakis, V.: Carbon flow in the planktonic food web along a gradient of oligotrophy in the Aegean Sea (Mediterranean Sea), *J. Mar. Syst.*, 33–34, 335–353, 2002.

Steele, J. H.: Environmental control of photosynthesis in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, 7(2), 137–150, 1962.

Sturm, B., Barale, V., Larkin, D., Andersen, J. H., and Turner, M.: *OCEANcode*: the complete set of algorithms and models for the level\_2 processing of European CZCS historical data, *Int. J. Remote Sens.*, 20(7), 1219–1248, 1999.

Thomsen, H.: Nitrate and phosphate contents of Mediterranean water, Danish Oceanographical Expeditions 1908-1910 to the Mediterranean and adjacent seas, 3(6), 1–14, 1931.

Turley, C. M., Bianchi, M., Christaki, U., Conan, P., Harris, J. R. W., Psarra, S., Ruddy, G., Stutt, E. D., Tselepidis, A., and Van Wambeke, F.: Relationship between primary producers and bacteria in an oligotrophic sea – the Mediterranean and biogeochemical implications, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 193, 11–18, 2000.



Tusseau-Vuillemin, M.-H., Mortier, L., and Herbaut, C.: Modeling nitrate fluxes in an open coastal environment (Gulf of Lions): Transport versus biogeochemical processes, *J. Geophys. Res.*, 103(C4), 7693–7708, 1998.

United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization: The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980, in: Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards, Sidney, B.C., Canada, 1-5 September 1980; sponsored by Unesco, ICES, SCOR, IAPSO, Unesco Technical Papers in Marine Science No. 36, Paris, FR, 13–21, 1981.

Van Wambeke, F., Heussner, S., Diaz, F., Raimbault, P., and Conan, P.: Small-scale variability in the coupling/uncoupling of bacteria, phytoplankton and organic carbon fluxes along the continental margin of the Gulf of Lions, Northwestern Mediterranean Sea, *J. Mar. Syst.*, 33–34, 411–429, 2002.

Vidussi, F., Claustre, H., Manca, B. B., Luchetta, A., and Marty, J.-C.: Phytoplankton pigment distribution in relation to upper thermocline circulation in the Eastern Mediterranean Sea during winter, *J. Geophys. Res.*, 106(C9), 19,939–19,956, 2001.

Wen, Y. H., and Peters, R. H.: Empirical models of phosphorus and nitrogen excretion rates by zooplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 39(7), 1669–1679, 1994.

Wroblewski, J. S.: A model of phytoplankton plume formation during variable Oregon upwelling, *J. Mar. Res.*, 35(2), 357–394, 1977.

Zakardjian, B., and Prieur, L.: A numerical study of primary production related to vertical turbulent diffusion with special reference to vertical motions of the phytoplankton cells in nutrient and light fields, *J. Mar. Syst.*, 5(3–5), 267–295, 1994.

Zavatarelli, M., Baretta, J. W., Baretta-Bekker, J. G., and Pinardi, N.: The dynamics of the Adriatic Sea ecosystem. An idealized model study, *Deep-Sea Res. I*, 47(5), 937–970, 2000.

### 6.3 Riferimenti capitolo 3

Arhonditsis, G. B., and Brett, M. T.: Evaluation of the current state of mechanistic aquatic biogeochemical modeling, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 271, 13–26, 2004.

Balopoulos, E. Th., Chronis, G. Th., Lipiatou, E., and Oliouline, I. (Eds.): Scientific Reports of the Conference Sessions, in: *Oceanography of the eastern Mediterranean and Black Sea, Research in enclosed seas series – 8*, European Communities, ISBN 92-828-9019-8, 1–15, 2000.

Barale, V., Larkin, D., Fusco, L., Melinotte, J. M., and Pittella, G.: OCEAN Project: the European archive of CZCS historical data, *Int. J. Remote Sens.*, 20(7), 1201–1218, 1999.

Chang, N.-B., Imen, S., and Vannah, B.: Remote Sensing for Monitoring Surface Water Quality Status and Ecosystem State in Relation to the Nutrient Cycle: A 40-Year Perspective, *Criti. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45(2), 101–166, 2015.

Chang, N.-B., Xuan, Z., and Wimberly, B.: Remote Sensing Spatiotemporal Assessment of Nitrogen Concentrations in Tampa Bay, Florida due to a Drought, *Terr. Atmos. Ocean. Sci.*, 23(5), 467–479, 2012.

Chen, C. W., and Orlob, G. T.: Ecological Simulation for Aquatic Ecology, in: *Systems Analysis and Simulation in Ecology Volume III*, edited by: Patten, B. C., Academic Press, ISBN 0-12-547203-X, 476–588, 1975.

Cloern, J. E.: Simulation model of *Cryptomonas ovata* population dynamics in southern Kootenay Lake, British Columbia, *Ecol. Model.*, 4(2–3), 133–149, 1978.

Dayan, S.: Terrestrial and Marine Geobiophysical Spatial Analysis and Modeling of Phytoplankton and Nutrients in Haifa Bay, Israel (M. Sc. Thesis), Marshall University, Theses, Dissertations and Capstones(68), Marshall Digital Scholar, 2010.

Degré, D., Leguerrier, D., Armynot du Chatelet, E., Rzeznik, J., Auguet, J.-C., Dupuy, C., Marquis, E., Fichet, D., Struski, C., Joyeux, E., Sauriau, P.-G., and Niquil, N.: Comparative analysis of the food webs of two intertidal mudflats during two seasons using inverse modelling: Aiguillon Cove and Brouage Mudflat, France, *Est. Coast. Shelf Sci.*, 69(1–2), 107–124, 2006.

Dolan, J. R., and Marrasé, C.: Planktonic ciliate distribution relative to a deep chlorophyll maximum: Catalan Sea, N.W. Mediterranean, June 1993, *Deep-Sea Res. I*, 42(11–12), 1965–1987, 1995.

Du, C., Wang, Q., Li, Y., Lyu, H., Li, Z., Zheng, Z., Wen, S., Liu, G., and Guo, Y.: Estimation of total phosphorus concentration using a water classification method in inland water, *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, 71, 29–42, 2018.

Falkowski, P. G., Dubinsky, Z., and Wyman, K.: Growth-irradiance relationships in phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 30(2), 311–321, 1985.

Frost, B. W., and Franzen, N. C.: Grazing and iron limitation in the control of phytoplankton stock and nutrient concentration: a chemostat analogue of the Pacific equatorial upwelling zone, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 83, 291–303, 1992.

García-Comas, C., Stemmann, L., Ibanez, F., Berline, L., Mazzocchi, M. G., Gasparini, S., Picheral, M., and Gorsky, G.: Zooplankton long-term changes in the NW Mediterranean Sea: Decadal periodicity forced by winter hydrographic conditions related to large-scale atmospheric changes?, *J. Mar. Syst.*, 87(3–4), 216–226, 2011.

Gotsis-Skretas, O., Pagou, K., Moraitou-Apostolopoulou, M., and Ignatiades, L.: Seasonal horizontal and vertical variability in primary production and standing stocks of phytoplankton and zooplankton in the Cretan Sea and the Straits of the Cretan Arc (March 1994–January 1995), *Progr. Oceanogr.*, 44(4), 625–649, 1999.

Haines, K., and Wu, P.: A modelling study of the thermohaline circulation of the Mediterranean Sea: water formation and dispersal, *Oceanol. Acta*, 18(4), 401–417, 1995.

Hsu, S. B., Hubbell, S. P., and Waltman, P.: A Contribution to the Theory of Competing Predators, *Ecol. Monogr.*, 48(3), 337–349, 1978.

Krom, M. D., Emeis, K.-C., and Van Cappellen, P.: Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?, *Progr. Oceanogr.*, 85(3–4), 236–244, 2010.

Krom, M. D., Woodward, E. M. S., Herut, B., Kress, N., Carbo, P., Mantoura, R. F. C., Spyres, G., Thingstad, T. F., Wassmann, P., Wexels-Riser, C., Kitidis, V., Law, C., and Zodiatis, G.: Nutrient cycling in the south east Levantine basin of the eastern Mediterranean: Results from a phosphorus starved system, *Deep-Sea Res. II*, 52(22–23), 2879–2896, 2005.

Lipiatou, E. (Ed.): Interdisciplinary research in the Mediterranean Sea – A synthesis of scientific results from the Mediterranean targeted project (MTP) phase I – 1993-96, European Communities, Research in enclosed seas series – 1, ISBN 92-828-1554-4, 1997.

Marty, J.-C., Chiavérini, J., Pizay, M.-D., and Avril, B.: Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991–1999), *Deep-Sea Res. II*, 49(11), 1965–1985, 2002.

Molinero, J. C., Ibanez, F., Nival, P., Buecher, E., and Souissi, S.: North Atlantic climate and northwestern Mediterranean plankton variability, *Limnol. Oceanogr.*, 50(4), 1213–1220, 2005.

Ounissi, M., Amira, A. B., and Dulac, F.: Riverine and wet atmospheric inputs of materials to a North Africa coastal site (Annaba Bay, Algeria), *Progr. Oceanogr.*, 165, 19–34, 2018.

Reale, M., Salon, S., Somot, S., Solidoro, C., Giorgi, F., Crise, A., Cossarini, G., Lazzari, P., and Sevault, F.: Influence of large-scale atmospheric circulation patterns on nutrient dynamics in the Mediterranean Sea in the extended winter season (October–March) 1961–1999, *Clim. Res.*, 82, 117–136, 2020.

Robarts, R. D., Zohary, T., Waiser, M. J., and Yacobi, Y. Z.: Bacterial abundance, biomass, and production in relation to phytoplankton biomass in the Levantine Basin of the southeastern Mediterranean Sea, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 137, 273–281, 1996.

Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovacevic, V., and Luchetta, A.: Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters, *Science*, 271, 333–335, 1996.

Solidoro, C., Crise, A., Crispi, G., and Pastres, R.: An a priori approach to assimilation of ecological data in marine ecosystem models, *J. Mar. Syst.*, 40-41, 79–97, 2003.

United Nations Environment Programme: Annex II Implementing MAP ecosystem approach roadmap: Mediterranean Ecological and Operational Objectives, Indicators and Timetable for implementing the ecosystem approach roadmap, in: UNEP(DEPI)/MED IG.20/8 14 February 2012, Mediterranean Action Plan, Athens, GR, 39–63, 2012.

Van Cappellen, P., Powley, H. R., Emeis, K.-C., and Krom, M. D.: A biogeochemical model for phosphorus and nitrogen cycling in the Eastern Mediterranean Sea Part 1. Model development, initialization and sensitivity, *J. Mar. Syst.*, 139, 460–471, 2014.

Waltman, P., Hubbell, S. P., and Hsu, S.-B.: Theoretical and Experimental Investigations of Microbial Competition in Continuous Culture, in: *Modeling and Differential Equations in Biology*, edited by: Burton, T. A., ISBN 0-8247-7133-8, 107–152, 1980.

Zohary, T., Herut, B., Krom, M. D., Mantoura, R. F. C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Stambler, N., Tanaka, T., Thingstad, T. F., and Woodward, E. M. S.: P-limited bacteria but N and P co-limited phytoplankton in the Eastern Mediterranean—a microcosm experiment, *Deep-Sea Res. II*, 52(22–23), 3011–3023, 2005.



# INDICE

PREFAZIONE	9
CAPITOLO 1. Ricerche sugli impatti marini dell'anidride carbonica: livello e accuratezza	13
CAPITOLO 2. Ricerche su impatti aerologici in mare: bilancio e cicli	41
CAPITOLO 3. Aggiornamenti e approfondimenti	
3.1 Aggiornamenti	93
3.2 Approfondimenti	98
3.3 Sviluppi metodologici	107
3.4 Sommario del capitolo	117
CAPITOLO 4. Chimica del carbonio disciolto	123
CAPITOLO 5. Panoramica del modello	127
CAPITOLO 6. Lavori di riferimento	
6.1 Riferimenti capitolo 1	137
6.2 Riferimenti capitolo 2	145
6.3 Riferimenti capitolo 3	154

**BLU-REPORT**

Crispi                      Pacciaroni

160 pp.                  September 2022