



Faculté des Sciences Unité d'Océanographie Chimique

# Dynamique du méthane et de l'oxyde nitreux dans les eaux peu profondes de la péninsule Ouest Antarctique

Mémoire réalisé par Enora Carnac

En vue de l'obtention du grade de Master en Océanographie, à finalité approfondie

Promoteur : Bruno Delille Co-promoteur : Axelle Brusselman Année académique 2023-2024 « Conformément aux règles imposées à la rédaction, ce mémoire ne doit pas dépasser 50 pages, rédigées en Times 12 ou équivalent »

## **Remerciements**

Je tiens tout d'abord à remercier Bruno Delille pour le sujet proposé qui m'a permis de me plonger dans un univers que je ne connaissais que très peu : les gaz à effet de serre et le monde polaire. Je tiens également à le remercier pour son aide et sa disponibilité dès que j'avais des questions, pour toutes les réunions faites pour parler « sciences », et ses nombreux conseils pour améliorer ma méthodologie et l'écriture scientifique (et notamment « d'éviter de tourner autour du poisson »). Cependant, il me reste encore à assimiler l'utilisation de la souris et du clavier d'ordinateur à son grand désespoir.

Je tiens également à remercier Axelle Brusselman pour sa disponibilité pour répondre à mes questions, sa bonne humeur permanente, son enthousiasme, son impatience communicative pour la découverte de nouveaux résultats, et surtout son double écran d'ordinateur que j'ai pu utiliser en son absence. Après un test de quelques mois, je peux maintenant confirmer que deux grands écrans, c'est vraiment pratique pour travailler, mais je ne suis toujours pas convaincue de l'utilité du clavier et de la souris.

Je remercie aussi Alberto Borges pour m'avoir contactée en vue de la réalisation d'un mémoire au sein de son laboratoire et m'avoir permis de découvrir ce monde de l'océanographie chimique, et Jean-Pierre Descy pour m'avoir fait découvrir toutes les manipulations nécessaires pour faire de l'HPLC.

Je remercie également mes amis, et notamment mes amies du « Belgica », pour tous ces bons moments passés ensemble pendant ces deux années qui ont d'ailleurs filé à grande vitesse, ces nombreux fous rires, mais aussi pour tout ce soutien pendant les moments plus difficiles.

Je remercie tout particulièrement mes parents pour leur soutien, leur écoute, et à toujours me montrer le positif dans n'importe quelle situation et à m'apporter des verres d'eau. De plus, c'est grâce à eux que ces cinq années d'études ont été possibles. Ils m'ont permis d'atteindre mon objectif : réaliser ce master en Océanographie, mon objectif depuis de nombreuses années, depuis ces cinq années de vie sur une petite île au bout du monde, rendu possible grâce à leur goût pour le voyage et l'aventure. Je remercie également ma petite sœur pour avoir mis la table, débarrasser la table, etc... pendant ces périodes de stress et aussi pour m'avoir divertie et écoutée. Je remercie aussi mon copain pour m'avoir écoutée, soutenue et surtout m'avoir dit de faire des pauses pendant toutes ces années, même si je ne l'ai pas beaucoup écouté sur ce point. Enfin, je remercie Tommy, mon gros chien, toujours présent depuis 11 ans pour me suivre dans toutes mes aventures, même pour des journées entières d'étude.

## <u>Résumé</u>

Les concentrations atmosphériques du méthane et de l'oxyde nitreux augmentent depuis la révolution industrielle, impactant le réchauffement climatique. De nombreux paramètres influencent leur production, leur consommation et leur répartition dans la colonne d'eau. Cependant, leur dynamique dans l'océan, et notamment dans l'océan Austral, est encore peu comprise, malgré le réchauffement touchant la péninsule Ouest Antarctique.

Dans cette étude, l'objectif est de déterminer la dynamique du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O au niveau des zones de faible profondeur, à la lisière des glaciers, de la péninsule Ouest Antarctique. Pour cela, deux expéditions se sont déroulées au niveau de trois îles le long de la péninsule. Des échantillons des eaux de surface et à différentes profondeurs ont été récoltés afin de déterminer la salinité, la concentration en chlorophylle et la concentration en CH<sub>4</sub> et en N<sub>2</sub>O en différentes points plus ou moins proches de la côte. De plus, une trappe à sédiments a permis de déterminer les flux de chlorophylle, et des incubations de sédiments ont permis de montrer l'importance des flux de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O vers la colonne d'eau.

Ces résultats permettent de découvrir que le CH<sub>4</sub> atteint des sursaturations extrêmement fortes pour une zone côtière non anthropisée, avec des valeurs proches ou supérieures à 400% pour deux îles caractérisées par des glaciers se terminant sur la mer. L'analyse de certains paramètres influençant le CH<sub>4</sub> tend à démontrer que c'est majoritairement causé par ces glaciers. Cependant, les sédiments semblent également augmenter la concentration de CH<sub>4</sub> dans la colonne d'eau pour une île, mais avec un rôle limité.

En revanche, le  $N_2O$  est proche de l'équilibre ou sursaturé pour toutes les îles, mais n'atteint jamais des valeurs aussi importantes que le CH<sub>4</sub>. Les sédiments et les glaciers participeraient à ces légères sursaturations pour une seule île.

Nous constatons donc que les glaciers se terminant dans la mer influencent fortement la dynamique du CH<sub>4</sub> et de manière limitée le N<sub>2</sub>O. Cela viendrait des flux sous-glaciaires, riches en CH<sub>4</sub> et légèrement enrichis en N<sub>2</sub>O. Pour les glaciers se terminant dans la mer, ces flux sont directement transportés dans la colonne d'eau où le méthane peut se faire oxyder, permettant de diminuer sa concentration et son rejet dans l'atmosphère. En revanche, pour les glaciers se terminant sur la terre, l'équilibration avec l'atmosphère a tendance à se produire avant d'atteindre la colonne d'eau, libérant les gaz dans l'atmosphère. Ces informations pourraient montrer l'importance des glaciers se terminant sur la mer sur le contrôle du CH<sub>4</sub> atmosphérique.

## <u>Abstract</u>

Atmospheric methane and nitrous oxide concentrations have been rising since the Industrial Revolution, and this is impacting global warming. Numerous parameters influence their production, consumption, and distribution in the water column. However, their dynamics in the ocean, particularly in the Southern Ocean, are still poorly understood despite the warming affecting the West Antarctic Peninsula.

This study aims to determine the dynamics of  $CH_4$  and  $N_2O$  in shallow areas at the edge of glaciers on the West Antarctic Peninsula. Two expeditions were carried out to three islands along the Peninsula. Samples of surface water and water at different depths were collected to determine salinity, chlorophyll concentration and  $CH_4$  and  $N_2O$  concentrations at varying distances from the coast. In addition, a sediment trap was used to determine chlorophyll fluxes, and sediment incubations were used to show the importance of  $CH_4$  and  $N_2O$  fluxes in the water column.

CH<sub>4</sub> reaches extremely high supersaturation levels for a pristine coastal zone, with values close to or greater than 400% for two islands characterised by marine-terminating glaciers. Analysis of ancillary parameters tends to show that these glaciers mainly cause this. However, sediments also appear to increase the concentration of CH<sub>4</sub> in the water column on one island, but only to a limited extent.

On the other hand, N<sub>2</sub>O is close to equilibrium or supersaturated for all stations but never reaches values as high as CH<sub>4</sub>. Sediments and glaciers contribute to these slight oversaturation for one station.

Marine-terminating glaciers appear to have a strong influence on  $CH_4$  dynamics and a limited influence on N<sub>2</sub>O. This is likely due to subglacial flows, which should be CH4-rich but slightly enriched in N<sub>2</sub>O. For marine-terminating glaciers, these gases are transported directly into the water column, where the methane can be oxidised, reducing its concentration and its release into the atmosphere. On the other hand, for land-terminating glaciers, equilibration with the atmosphere appears to occur before reaching the water column, releasing the gases into the atmosphere. This information could show the importance of glaciers ending in the sea in controlling atmospheric CH4.

## <u>Table des matières</u>

1. Introdu	lection
1.1. Le	méthane1
1.1.1.	Dans l'atmosphère1
1.1.2.	Dans l'océan1
1.2. L'e	bxyde nitreux
1.2.1.	Dans l'atmosphère5
1.2.2.	Dans l'océan
1.3. L'	Antarctique9
1.3.1.	Géographie et hydrographie9
1.3.2.	Dynamique du méthane10
1.3.3.	Dynamique de l'oxyde nitreux11
1.4. La	péninsule Ouest Antarctique11
1.4.1.	Géographie et hydrographie11
1.4.2.	Pompe biologique12
1.4.3.	Dynamique du méthane13
1.4.4.	Dynamique de l'oxyde nitreux
1.5. Ca	mpagne TANGO13
1.6. Ob	<b>jectif</b>
2. Matérie	els et méthodes
2.1. Sit	es d'études14
2.1.1.	L'île de Melchior15
2.1.2.	L'île de Dodman16
2.1.3.	L'île de Blaiklock17
2.2. Co	llecte des échantillons
2.2.1.	Colonne d'eau
2.2.2.	Sédiments
2.3. An	alyse des échantillons
2.3.1.	Salinité
2.3.2.	Concentrations du méthane et de l'oxyde nitreux21
2.3.3.	Pigments
2.4. Sat	turations et flux

	2.4.1.	Colonne d'eau
	2.4.2.	Sédiments
2.	5. Ana	lyse statistique des données
3.	Résultat	<b>s</b>
3.	1. Col	onne d'eau
	3.1.1.	Surface
	3.1.2.	<b>Profil</b>
3.	2. Séd	iments
	3.2.1.	Le méthane
	3.2.2.	L'oxyde nitreux
4.	Discussi	on
<b>4.</b>	Discussion 1. Le 1	on
4. 4	Discussion 1. Le 1 4.1.1.	on
4. 4.	Discussio 1. Le 1 4.1.1. 4.1.2.	on
4. 4. 4.	Discussion 1. Len 4.1.1. 4.1.2. 2. L'ou	on
4. 4. 4.	Discussion 1. Len 4.1.1. 4.1.2. 2. L'on 4.2.1.	on
4. 4. 4.	Discussion 1. Len 4.1.1. 4.1.2. 2. L'on 4.2.1. 4.2.2.	on35méthane35Distribution spatiale35Contrôles du CH436xyde nitreux45Distribution spatiale45Contrôles du N2O46
<ol> <li>4.</li> <li>4.</li> <li>5.</li> </ol>	Discussion 1. Len 4.1.1. 4.1.2. 2. L'on 4.2.1. 4.2.2. Conclussion	on35méthane35Distribution spatiale35Contrôles du CH436xyde nitreux45Distribution spatiale45Contrôles du N2O46ion et perspectives50
<ol> <li>4.</li> <li>4.</li> <li>5.</li> <li>6.</li> </ol>	Discussion 1. Len 4.1.1. 4.1.2. 2. L'on 4.2.1. 4.2.2. Conclusion Bibliogr	on35méthane35Distribution spatiale35Contrôles du CH436xyde nitreux45Distribution spatiale45Contrôles du N2O46ion et perspectives50aphie51

## 1. Introduction

## 1.1. Le méthane

#### 1.1.1. Dans l'atmosphère

Le méthane (CH<sub>4</sub>) est l'hydrocarbone le plus abondant dans la troposphère (Reeburgh, 2007) et le second gaz à effet de serre anthropique le plus abondant dans l'atmosphère après le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (Calvin *et al.*, 2023). Son potentiel de réchauffement global est 28 fois plus important que celui du CO<sub>2</sub> sur 100 ans (Myhre *et al.*, 2013).

A partir de la révolution industrielle et jusqu'à la fin du  $20^{\text{ème}}$  siècle, la concentration de CH<sub>4</sub> atmosphérique n'a cessé d'augmenter (MacFarling Meure *et al.*, 2006; Nisbet *et al.*, 2014). Puis, elle s'est stabilisée entre 1999 et 2006, avant d'augmenter, de nouveau, jusqu'à aujourd'hui (Dlugokencky *et al.*, 2009; Nisbet *et al.*, 2014), atteignant une valeur de 1931.91 ppb (parties par milliards) en avril 2024, plus de 2.5 fois supérieure à la concentration de 1750 (Lan *et al.*, 2024). Cette augmentation d'origine anthropique serait principalement due à la combustion d'énergies fossiles, l'agriculture et la gestion des déchets (Masson-Delmotte *et al.*, 2021).

Une partie du méthane dans l'atmosphère est consommée par certaines réactions. Le puits majeur est l'oxydation du CH<sub>4</sub> par les radicaux hydroxyles dans la troposphère (Dean *et al.*, 2018; Kirschke *et al.*, 2013; Nisbet *et al.*, 2014; Saunois *et al.*, 2020), mais le CH<sub>4</sub> réagit aussi avec le chlore (Kirschke *et al.*, 2013; Saunois *et al.*, 2020), l'oxygène (Kirschke *et al.*, 2013; Saunois *et al.*, 2020), l'oxygène (Kirschke *et al.*, 2013; Saunois *et al.*, 2020). De plus, dans la stratosphère, le CH<sub>4</sub> est photo-oxydé (Bakker *et al.*, 2014). Ces puits influent sur sa durée de vie, estimée à  $9.1 \pm 0.9$  ans (Masson-Delmotte *et al.*, 2021).

## 1.1.2. Dans l'océan

Aujourd'hui, il existe encore beaucoup d'incertitudes quant à la contribution de l'océan dans le budget total du méthane atmosphérique (Jacques *et al.*, 2021), mais cette dernière serait possiblement assez faible (Saunois *et al.*, 2020).

## 1.1.2.1. Dans la colonne d'eau

Dans la colonne d'eau, la concentration en méthane est de l'ordre du nanomole mais elle a une répartition hétérogène selon les océans et la profondeur de la colonne d'eau (Weber *et al.*,

2019). La surface des océans est généralement sursaturée en CH<sub>4</sub> par rapport à l'atmosphère (Weber *et al.*, 2019). La surface des eaux ouvertes est néanmoins plus faiblement sursaturée que la surface des eaux côtières, atteignant même la sous-saturation dans certaines régions polaires (Weber *et al.*, 2019).

Weber *et al.* (2019) ont estimé les valeurs des flux air-mer de méthane à l'échelle globale en utilisant des modèles d'apprentissage automatique. En moyenne, l'océan global émettrait entre 6 et 12 Tg-CH<sub>4</sub> a<sup>-1</sup>, avec un flux maximum dans les régions côtières de faible profondeur (0.8 à 3.8 Tg-CH<sub>4</sub> a<sup>-1</sup>) (Weber *et al.*, 2019). Cependant, la glace de mer limite ces échanges dans les zones côtières polaires (Weber *et al.*, 2019).

Hormis la surface, la majeure partie de la colonne d'eau est, le plus souvent, en équilibre ou sous-saturée en méthane par rapport à l'atmosphère (Karl *et al.*, 2008; Reeburgh, 2007). Cela s'explique par la présence de dioxygène ou de sulfate qui oxyde le méthane de la colonne d'eau (éq. 1 et éq. 2), deux puits majeurs de méthane dans l'océan (Bakker *et al.*, 2014; Dean *et al.*, 2018; Karl *et al.*, 2008; Reeburgh, 2007).

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \text{ (éq. 1)}$$
$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^{-+} HS^{-+}H_2O \text{ (éq. 2)}$$

Le méthane sédimentaire (section 1.1.2.2), la formation de méthane dans les zones anaérobies de l'océan et les ruissellements côtiers (Bakker *et al.*, 2014; Reeburgh, 2007), dont les eaux de fontes sous-glaciaires (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019), sont des sources connues de méthane. La formation de CH<sub>4</sub> dans les zones anaérobies de l'océan se fait principalement par la réduction du CO<sub>2</sub> (éq. 3), lors de l'oxydation de la matière organique (Whiticar, 1999). Ensuite, le méthane peut être produit dans des sources d'eau douce qui se déversent dans l'océan (Reeburgh, 2007). Par exemple, dans les zones polaires, du CH<sub>4</sub> peut être apporté par les glaciers, et notamment par des flux d'eau sous le glacier, avec un apport qui varie au cours de l'année et de l'évolution du glacier (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019).

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 (éq. 3)

Néanmoins, toutes ces sources ne sont pas suffisantes pour expliquer la sursaturation en surface d'une grande partie de l'océan, appelé le « paradoxe océanique du méthane », et diverses hypothèses ont été émises pour tenter de l'expliquer (Bakker *et al.*, 2014; Reeburgh, 2007). Une première explication proposée est la formation du méthane dans des microenvironnements anoxiques, comme le tube digestif d'organismes zooplanctoniques ou les particules en

suspension (Karl & Tilbrook, 1994; Oremland, 1979; Schmale *et al.*, 2018). D'autres hypothèses pourraient expliquer la formation de méthane dans des environnements oxiques. Karl *et al.* (2008) ont suggéré que la décomposition aérobie du méthylphosphonate (MPn) pourrait être une source de méthane dans les environnements marins où il n'y a pas ou peu de phosphate (< 1  $\mu$ M). En 2010, Damm *et al.* (2010) proposaient la production de CH<sub>4</sub> par la dégradation du diméthylsulfoniopropionate (DMSP) par des bactéries (Damm *et al.*, 2008, 2010). Pour continuer, l'hypothèse de Lenhart *et al.* (2016) est qu'*Emiliania huxleyi* participerait à la production de méthane, et Klintzch *et al.* (2019) ajoutent la participation de *Phaecoystis globosa* et *Chrysochromulina sp.* Les précurseurs seraient le clivage des groupes méthyles liés au soufre (diméthylsulfure (DMS), DMSP, diméthylsulfoxyde (DMSO)...) (Klintzsch *et al.*, 2019; Lenhart *et al.*, 2016) ou le bicarbonate (Lenhart *et al.*, 2016). Enfin, la photoproduction de méthane permettrait la formation du CH<sub>4</sub> par la photodégradation de la matière organique dissoute colorée (Li *et al.*, 2020; Zhang & Xie, 2015).

## 1.1.2.2. Dans les sédiments

Les sédiments jouent un rôle essentiel dans le cycle marin du méthane, avec des concentrations de plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux concentrations dans la colonne d'eau (millimole) (Reeburgh, 2007). Après avoir sédimentée sur toute la colonne d'eau, la matière organique non décomposée s'accumule à la surface des sédiments, et est dégradée par différents organismes microbiens (Dean *et al.*, 2018; Reeburgh, 2007). La formation de méthane biogénique se fait lors de la dernière étape de cette dégradation soit par la réduction du CO<sub>2</sub> (méthanogenèse hydrogénotrophique) (éq. 3), soit par la fermentation de l'acétate (méthanogenèse à partir de substrats de faible poids moléculaire (acide formique, méthanol, méthylamine et sulfure de méthyle) (Bakker *et al.*, 2014). Ces réactions sont réalisées par des archées méthanogéniques dans des conditions anoxiques (Saunois *et al.*, 2020). Dans les sédiments océaniques, la réduction du CO<sub>2</sub> est majoritaire (Dean *et al.*, 2018).

$$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$$
 (éq. 4)

Une fois formé, le méthane biogénique remonte vers la colonne d'eau (Figure 1). Sa concentration diminue après la transition sulfate-méthane, où il subit l'oxydation anaérobie du méthane (éq. 2), qui participe à 90% du retrait du CH<sub>4</sub> (Dean *et al.*, 2018; Niu *et al.*, 2018; Reeburgh, 2007). Il peut également se faire oxyder dans des conditions aérobies (éq. 1) (Dean

*et al.*, 2018). Enfin, le méthane restant atteint l'interface eau-sédiment, où il est libéré dans la colonne d'eau principalement par diffusion (Reeburgh, 2007; Saunois *et al.*, 2020).



<u>Figure 1</u>: Diagramme conceptuel des principaux processus microbiens sédimentaires du cycle du CH<sub>4</sub>. Le bleu représente la colonne d'eau, le beige représente la région oxique des sédiments, l'orange clair la région anoxique avec du sulfate et l'orange foncé la région anoxique sans sulfate. Les flèches orange représentent les libérations de méthane entre chaque compartiment (inspiré de Foster & Fulweiler (2016) et Niu et al. (2018)).

Le méthane peut également être d'origine thermogénique (Figure 1) (Saunois *et al.*, 2020). Ce dernier est formé par la dégradation de la matière organique dans les conditions de pression et de température retrouvées profondément dans la croûte terrestre (Saunois *et al.*, 2020), et il est libéré au niveau des zones de suintements (Saunois *et al.*, 2020).

Le méthane biogénique et thermogénique peut être à l'origine des hydrates de méthane (Figure 1) (Reeburgh, 2007; You *et al.*, 2019). Ce sont des composés solides formés par des molécules de méthane entourées d'un réseau de molécules d'eau, sous des conditions de haute pression, de faible température et de concentration en CH<sub>4</sub> élevée (Reeburgh, 2007; Wadham *et al.*, 2012; Walsh *et al.*, 2009; You *et al.*, 2019). Ils sont libérés au niveau des suintements, des fentes (Niu *et al.*, 2018), ou des volcans de boues à l'interface sédiment-colonne d'eau par ébullition principalement (Reeburgh, 2007).

## 1.1.2.3. Paramètres physiques et biogéochimiques

La production et la consommation de méthane dans la colonne d'eau et dans les sédiments sont influencées par plusieurs paramètres dont l'oxygène, le sulfate, la température, la quantité de matière organique et la salinité. Tout d'abord, l'oxygène et le sulfate influent sur la consommation de méthane et, en leur absence, il est produit (section 1.1.2.1 et 1.1.2.2) (Dean *et al.*, 2018). Ensuite, la température a un impact sur la production microbienne de méthane (Dean *et al.*, 2018; Martens *et al.*, 1998; van Hulzen *et al.*, 1999; Yvon-Durocher *et al.*, 2014).

La production de CH<sub>4</sub> biogénique et la température sont positivement corrélées (Borges *et al.*, 2016; Boyd *et al.*, 2010; van Hulzen *et al.*, 1999). Cependant, il semble y avoir une différence en fonction du type de méthanogenèse (Stibal *et al.*, 2012). La méthanogenèse hydrogénotrophique (éq. 3) serait moins dépendante de la température que la méthanogenèse acétoclastique (éq. 4) (Stibal *et al.*, 2012). Dans des environnements froids, la méthanogenèse acétoclastique dominerait (Blake *et al.*, 2015). La température influence également le taux de minéralisation et, en augmentant, elle permet d'atteindre plus rapidement les réactions formant du CH<sub>4</sub> (van Hulzen *et al.*, 1999). Ensuite, la quantité de matière organique et la production de CH<sub>4</sub> sont aussi positivement corrélées (Borges *et al.*, 2016; Martens *et al.*, 1998). Enfin, la distribution du méthane dans la colonne d'eau est influencée par la température et la salinité, qui sont négativement corrélées avec la solubilité (Yamamoto *et al.*, 1976).

## 1.2. L'oxyde nitreux

#### 1.2.1. Dans l'atmosphère

L'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) est le troisième gaz à effet de serre anthropique le plus abondant dans l'atmosphère, après le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> (Calvin *et al.*, 2023; Myhre *et al.*, 2013). Son potentiel de réchauffement global est 273 fois plus important que celui du CO<sub>2</sub> sur 100 ans (US EPA, 2016). De plus, depuis le protocole de Montréal et l'interdiction des chlorofluorocarbones (CFC), le N<sub>2</sub>O est devenu la substance qui contribue majoritairement à la destruction de la couche d'ozone via la photolyse et la réaction avec un atome d'oxygène singulet (Frutos *et al.*, 2018; Masson-Delmotte *et al.*, 2021; Ravishankara *et al.*, 2009). Ces deux réactions constituent un puits d'oxyde nitreux pour l'atmosphère (Frutos *et al.*, 2018; Tian *et al.*, 2020), ce qui diminue sa durée de vie, estimée à 116  $\pm$  9 ans (Masson-Delmotte *et al.*, 2021).

Au début de la période industrielle, la concentration d'oxyde nitreux était d'environ 270 ppb (Flückiger *et al.*, 2002), et a atteint une valeur de 337.69 ppb en avril 2024 (Lan *et al.*, 2024). La source anthropique principale de N<sub>2</sub>O est l'agriculture (Masson-Delmotte *et al.*, 2021; Reay *et al.*, 2012), alors que les sources naturelles majoritaires sont le sol et l'océan (Masson-Delmotte *et al.*, 2021).

#### 1.2.2. Dans l'océan

Peu de données existent sur l'oxyde nitreux dans les océans (Bange *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020) et la compréhension des facteurs influençant le cycle du N<sub>2</sub>O est encore faible (Wild *et al.*, 2023). Cela limite les estimations des émissions de ce gaz par l'océan (Wild *et al.*, 2023),

mais il participerait, tout de même, de manière importante au budget du N<sub>2</sub>O troposphérique (Bakker *et al.*, 2014).

#### 1.2.2.1. Dans la colonne d'eau

Dans la colonne d'eau, la concentration de N<sub>2</sub>O dissous est exprimée en nanomole (Bange *et al.*, 2010). La majeure partie de l'océan de surface serait sursaturée en oxyde nitreux (Bange *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2020). La saturation moyenne globale en surface de N<sub>2</sub>O est estimée à 103.5% (Bange *et al.*, 2010; Nevison *et al.*, 1995). Par cette sursaturation, l'océan émettrait 4.2  $\pm$  1 TgN a<sup>-1</sup> dans l'atmosphère, mais il est difficile de quantifier les flux de N<sub>2</sub>O à cause des variations saisonnières (température, couverture de glace, apports de matières organiques...) (Yang *et al.*, 2020). Les zones de faible latitude participeraient à 64% de ces émissions (Martinez-Rey *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2020). Les régions avec les flux de matières organiques les plus élevés participeraient de manière plus importante aux flux d'oxyde nitreux de la colonne d'eau vers l'atmosphère (Martinez-Rey *et al.*, 2015), telles que les estuaires, les zones d'upwelling et les mangroves (Bakker *et al.*, 2014). Cependant, des sous-saturations seraient présentes dans l'océan ouvert de l'Arctique (Yang *et al.*, 2020).

Il existe trois sources principales d'oxyde nitreux dans la colonne d'eau : les apports côtiers (Gruber & Galloway, 2008), la production dans la colonne d'eau (Bakker et al., 2014; Bange et al., 2010; Buitenhuis et al., 2018; Freing et al., 2012; Gruber, 2008; Gruber & Galloway, 2008), et les apports des sédiments (Joye & Anderson, 2008). Tout d'abord, il y a l'apport d'azote, principalement anthropique, par les environnements côtiers, notamment les rivières (Gruber & Galloway, 2008). Une partie de cet azote est déjà sous forme d'oxyde nitreux et une estimation de l'export direct de N<sub>2</sub>O des rivières vers les océans serait de  $68.4 \pm 21.5$  Gg a<sup>-1</sup> (Yao et al., 2020). Ensuite, dans le cycle de l'azote, la nitrification et la dénitrification produisent du N<sub>2</sub>O (Yang et al., 2020), par l'activité des procaryotes (archées et bactéries) (Gruber, 2008). Dans la colonne d'eau, c'est la nitrification (éq. 5) qui permet de produire la majorité du N<sub>2</sub>O (Bakker et al., 2014; Freing et al., 2012). La première étape de la nitrification produit de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), un sous-produit de l'oxydation de l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dans des conditions oxiques (ég. 6) (Bakker et al., 2014; Bange et al., 2010; Buitenhuis et al., 2018; Freing et al., 2012; Gruber & Galloway, 2008), et, avec, probablement, un impact négatif de la lumière (Hutchins & Capone, 2022). Ensuite, la dénitrification correspond à la réduction du nitrate (NO3<sup>-</sup>) (éq. 7), avec la production N2O, comme produit intermédiaire, dans des conditions suboxiques, puis la consommation de N2O dans des conditions anoxiques (Bange et *al.*, 2010; Buitenhuis *et al.*, 2018; Freing *et al.*, 2012; Gruber, 2008). Cependant, les concentrations faibles ou nulles en oxygène nécessaires pour la dénitrification ne se retrouvent que dans  $0.1 \ge 0.2\%$  de l'océan (Bakker *et al.*, 2014). Ensuite, la nitrification et la dénitrification peuvent être couplées avec l'utilisation du nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ou du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> produit par la nitrification par les dénitrificateurs pendant la dénitrification (éq. 7) (Wrage *et al.*, 2001). Une autre réaction, produisant et consommant l'oxyde nitreux, est la dénitrification par les nitrificateurs (éq. 8) (Bakker *et al.*, 2014; Wrage *et al.*, 2001). D'autres réactions pourraient jouer un rôle dans le cycle de l'azote, comme la réduction dissimilative du nitrate en ammonium ou encore l'oxydation anaérobie de l'ammonium (Bange *et al.*, 2010; Foster & Fulweiler, 2016). Enfin, l'apport de N<sub>2</sub>O dans la colonne d'eau se fait également par les sédiments (section 1.2.2.2) (Joye & Anderson, 2008).

$$NH_{4}^{+} \rightarrow NH_{2}OH \rightarrow NO_{2}^{-} \rightarrow NO_{3}^{-} (éq. 5)$$

$$NH_{4}^{+} + 3O_{2} \rightarrow 2NO_{2}^{-} + 4H^{+} + 2H_{2}O (éq. 6)$$

$$NO_{3}^{-} \rightarrow NO_{2}^{-} \rightarrow NO \rightarrow N_{2}O \rightarrow N_{2} (éq. 7)$$

$$NH_{4}^{+} \rightarrow NH_{2}OH \rightarrow NO_{2}^{-} \rightarrow NO \rightarrow N_{2}O \rightarrow N_{2} (éq. 8)$$





<u>Figure 2</u>: Diagramme conceptuel des processus microbiens principaux dans les sédiments du cycle de l'azote. Le bleu représente la colonne d'eau, le beige représente la région oxique des sédiments et l'orange représente la région suboxique/anoxique. Les flèches oranges représentent les libérations potentielles d'oxyde nitreux par les différentes réactions (inspiré de Foster & Fulweiler (2016)).

Comme dans la colonne d'eau, la production d'oxyde nitreux dans les sédiments se fait par la nitrification (éq. 6), la dénitrification (éq. 7) (Bange *et al.*, 2010), leur couplage (Yang *et al.*, 2020) ou bien par la dénitrification faite par les nitrificateurs (éq. 8) (Figure 2) (Foster & Fulweiler, 2016). La nitrification se fait dans la partie oxique des sédiments (Bange *et al.*, 2010).

La dénitrification se fait après la respiration aérobie de la matière organique (Devol, 2015), avec la production de  $N_2O$  dans des conditions suboxiques et sa consommation dans des conditions anoxiques (Bange *et al.*, 2010).

Au niveau des estuaires et des régions côtières, les sédiments sont, généralement, des sites actifs pour la nitrification et la dénitrification et donc des sources d'oxyde nitreux pour la colonne d'eau (Zhang *et al.*, 2010). Cependant, dans une même zone, les sédiments peuvent être une source ou un puits de N<sub>2</sub>O selon la période à laquelle les mesures ont été faites (Yang *et al.*, 2022). Divers facteurs influencent ces variations spatiales et temporelles : les apports terrestres, la concentration en oxygène (Zhang *et al.*, 2010), la température, le pH... (Simone *et al.*, 2024).

## 1.2.2.3. Paramètres physiques et biogéochimiques

Certains paramètres jouent un rôle sur la concentration d'oxyde nitreux dans l'environnement tels que l'oxygène (Bange et al., 2010), la température (Foster & Fulweiler, 2016; Wrage et al., 2001), la salinité (Bange et al., 2010; Weiss & Price, 1980), le pH (Freing et al., 2012; Simone et al., 2024), et la quantité de nutriments azotés et phosphorés (Foster & Fulweiler, 2016). En fonction des conditions oxiques, suboxiques ou anoxiques, les réactions productrices ou consommatrices de N<sub>2</sub>O ne sont pas les mêmes (section 1.1.2.1 et 1.1.2.2). De plus, la quantité de matière organique et la quantité d'O2 sont corrélées, avec une consommation plus rapide de l'oxygène quand il y a un contenu plus important en matière organique (Foster & Fulweiler, 2016). Ensuite, l'augmentation de la quantité de nutriments azotés (NH4<sup>+</sup>, NO3<sup>-</sup>, NO2<sup>-</sup>) permettrait une augmentation de la production de N<sub>2</sub>O (Simone et al., 2024). Puis, la température joue un rôle essentiel sur l'activité des bactéries dans le cycle de l'azote (Foster & Fulweiler, 2016; Wild et al., 2023; Wrage et al., 2001). Simone et al. (2024) constatent une augmentation de la production d'oxyde nitreux par la nitrification en augmentant la température et la dénitrification serait aussi stimulée par la température d'après Wild et al. (2023). Après, une modification du pH dans la colonne d'eau ou dans les sédiments influence également la production d'oxyde nitreux. Une diminution du pH entraînerait une modification de l'équilibre du couple NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, de plus en plus dirigé vers l'ammonium, et aussi un impact sur la sensibilité des enzymes participant aux différentes réactions (Freing et al., 2012). Ainsi, une acidité plus grande pourrait entraîner une production plus importante de N2O (Freing et al., 2012; Wrage et al., 2001). Enfin, la température, la salinité, et la fraction de N<sub>2</sub>O atmosphérique en contact avec la colonne d'eau jouent un rôle sur la solubilité de l'oxyde nitreux dans la colonne d'eau (Bange *et al.*, 2010; Weiss & Price, 1980). Plus la température et/ou la salinité augmentent, plus la solubilité est faible (Weiss & Price, 1980).

## 1.3. L'Antarctique

#### 1.3.1. Géographie et hydrographie

L'Antarctique est un continent isolé du reste du monde, entouré par l'Océan Austral (Clarke *et al.*, 2006), représentant moins d'un tiers de l'océan global (Silvano, 2020), et caractérisé par des mouvements de masses d'eau complexes (Clarke *et al.*, 2006). Proche de la côte, il y a un courant vers le nord, alors que quand on s'en éloigne, il va vers le sud (Williams, 2015). Au niveau de la divergence de ces courants de surface, il y a la création d'un upwelling des eaux profondes circumpolaires (Silvano, 2020; Williams, 2015). En remontant la colonne d'eau, cette masse d'eau se divise en deux branches, dont une qui se dirige vers les côtes et devient plus dense (Silvano, 2020).

Une des caractéristiques de l'Antarctique est qu'il est recouvert majoritairement de glace (99.6%) (Sinclair, 2015). C'est un des plus grands réservoirs d'eau douce gelée, appelé l'inlandsis d'Antarctique (Fox-Kempe et al., 2023). Il est divisé en deux : la partie à l'est qui représente 88% et celle à l'ouest ne représentant que 22% (Sinclair, 2015). En raison du réchauffement climatique, l'inlandsis d'Antarctique a perdu 2670 Gt entre 1992 et 2020 (Fox-Kempe *et al.*, 2023). Cette fonte a principalement eu lieu sur la partie ouest (Fox-Kempe *et al.*, 2023), zone de l'Antarctique où le réchauffement climatique était probablement plus rapide (Meredith et al., 2022). Cette dernière information reste à confirmer car il y a peu de données in situ et des variabilités interannuelles et inter-décennales importantes (Meredith et al., 2022). De plus, la perte de masse de l'inlandsis se fait essentiellement sous forme de fonte basale, une source importante d'eau sous-glaciaire (Fox-Kempe et al., 2023). Par la suite, cette eau de fonte peut être libérée lors de l'ouverture du portail sous-glaciaire (Lamarche-Gagnon et al., 2019). Selon le type de glacier, s'il se termine dans la mer, elle est directement libérée dans la colonne d'eau, alors que s'il se termine sur terre, elle ruisselle d'abord sur la terre et arrive ensuite dans la colonne d'eau (Meire et al., 2017). Néanmoins, il existe encore beaucoup d'incertitudes sur l'influence de ces eaux sous-glaciaires sur les processus biogéochimiques (Wadham et al., 2012).

#### 1.3.2. Dynamique du méthane

L'Océan Austral, contrairement aux autres océans, ne présenterait pas de sursaturation en méthane à sa surface et absorberait donc le méthane atmosphérique (Karl *et al.*, 2008; Weber *et al.*, 2019). Cependant, les connaissances sur le CH<sub>4</sub> en Antarctique, que ce soit sur le continent ou dans l'océan, sont limitées (Thurber *et al.*, 2020; Ye *et al.*, 2023).

A l'heure actuelle, peu de suintements et de fentes hydrothermales sont connus en Antarctique (Witts & Little, 2022). Seulement trois suintements de méthane sont connus (Bell *et al.*, 2016; Römer *et al.*, 2014; Thurber *et al.*, 2020; Witts & Little, 2022). En termes de fentes hydrothermales, il y en a quelques-unes qui ont été découvertes autour du continent (German *et al.*, 2000; Klinkhammer *et al.*, 2001; Rogers *et al.*, 2012; Winckler *et al.*, 2010).



<u>Figure 3</u>: Zones (points colorés) de l'Antarctique avec la présence potentielle d'hydrate de méthane en Antarctique (Giustiniani & Tinivella, 2021).

Enfin, les hydrates de méthane sont présents en Antarctique, que ce soit sur le continent ou dans l'océan (Wadham *et al.*, 2012). Sous l'inlandsis d'Antarctique, il y aurait d'importants bassins sédimentaires (Wadham *et al.*, 2012), qui pourraient jouer un rôle non négligeable dans le budget global du méthane (Giustiniani & Tinivella, 2021). Il pourrait y avoir la formation de méthane biologique dans les sédiments des inlandsis ou des glaciers quand les conditions nécessaires sont réunies (Michaud *et al.*, 2017; Wadham *et al.*, 2008; Weitemeyer & Buffett, 2006). Dans la colonne d'eau, sur les marges de l'Antarctique, certaines zones pourraient accumuler des hydrates de méthane (Figure 3), notamment la marge continentale des îles Shetland du Sud (Giustiniani & Tinivella, 2021). Leur déstabilisation peut entraîner leur libération dans les eaux sous-glaciaires ou dans la colonne d'eau mais leur impact sur le budget de méthane atmosphérique est peu connu (Wadham *et al.*, 2019).

#### 1.3.3. Dynamique de l'oxyde nitreux

L'Océan Austral serait sursaturé en oxyde nitreux (Yang *et al.*, 2020), avec des concentrations légèrement supérieures à la concentration atmosphérique (Freing *et al.*, 2012). Cependant, il existe de nombreuses incertitudes, notamment causées par les variations saisonnières (vents, couverture de glace de mer, courants...) et par un sous-échantillonnage en hiver par rapport à l'été (Yang *et al.*, 2020). D'après Yang *et al.* (2020), l'Océan Austral participerait à 19% des flux océaniques de N<sub>2</sub>O vers l'atmosphère, mais cet océan est surtout échantillonné en été quand les flux de N<sub>2</sub>O de la colonne d'eau vers l'atmosphère sont les plus élevés et sous échantillonné en automne quand les flux sont les plus faibles (Yang *et al.*, 2020).

## 1.4. La péninsule Ouest Antarctique

#### 1.4.1. Géographie et hydrographie

Notre étude se concentre sur la péninsule Ouest Antarctique (Figure 4). Elle s'étend du sud de la mer de Bellingshausen jusqu'à l'extrémité sud du passage de Drake (Ducklow *et al.*, 2013). Elle est entourée de la Mer de Weddell à l'est et de la mer d'Amundsen à l'ouest (Ducklow *et al.*, 2013) et est influencée par un courant côtier complexe (Ducklow *et al.*, 2013; Moffat *et al.*, 2008), lui-même influencé par des processus à petites échelles spatiales et temporelles (Henley *et al.*, 2019).

Certains paramètres permettent de différencier le nord et le sud de la péninsule Ouest Antarctique (Cook *et al.*, 2016). Tout d'abord, les apports d'eau par les courants sont différents (Cook *et al.*, 2016). Le sud est influencé par l'arrivée d'eau chaude et salée de l'eau de fond circumpolaire, recouverte par une eau plus froide, alors que le nord est influencé par de l'eau arrivant de la mer de Weddell et par l'eau de fond circumpolaire modifiée par des interactions entre l'atmosphère, la mer et la glace (Cook *et al.*, 2016). Ensuite, le nord et le sud de la péninsule diffèrent également par la température et donc par la durée de la saison de la glace de mer (Ducklow *et al.*, 2013). Elle est plus courte au nord de la péninsule par rapport au sud (Ducklow *et al.*, 2013). Cependant, la perte de la glace serait plus importante dans le sud de la péninsule par rapport au nord (Cook *et al.*, 2016).

Les processus biogéochimiques et écologiques côtiers de cette région sont fortement influencés par les variations dans la distribution de la glace de mer et par les apports d'eau douce de la fonte de la glace de mer et des glaciers (Ducklow *et al.*, 2013). La majorité des glaciers de la péninsule Ouest Antarctique sont des glaciers se terminant sur la mer (Silva *et al.*, 2020),

apportant de l'eau de fonte sous-glaciaire dans la colonne d'eau influençant notamment l'apport de nutriments (Meire *et al.*, 2017). Ces apports sont influencés par le réchauffement climatique (Ducklow *et al.*, 2013; Moreau *et al.*, 2015).

Des années 1950 à la fin des années 1990, la péninsule Antarctique se réchauffait plus rapidement que le reste de l'Antarctique, et même que la majeure partie du monde (Clarke *et al.*, 2006; Convey & Peck, 2019). Il y a eu une augmentation de la température atmosphérique de 7°C en hiver entre 1950 et 2013 (Ducklow *et al.*, 2013). Ce réchauffement atmosphérique a induit une augmentation de la température océanique de 1°C entre 1950 et 2000 (Ducklow *et al.*, 2013). Cela entraîne notamment le retrait des glaciers le long de la péninsule, comme le Jones Ice Shelf (Fox & Vaughan, 2005) et une modification de la dynamique biologique (Clarke *et al.*, 2006; Ducklow *et al.*, 2013; Moreau *et al.*, 2015).

## 1.4.2. Pompe biologique

Sur la péninsule Ouest Antarctique, deux chaînes alimentaires co-existent (Ducklow *et al.*, 2013). La chaîne alimentaire principale est courte et dominée par les diatomées et le krill d'Antarctique, *Euphausia superba*, et la seconde est la chaîne microbienne (Ducklow *et al.*, 2013). L'importance de cette dernière pourrait augmenter suite au réchauffement climatique, alors qu'elle est moins efficace d'un point de vu énergétique (Ducklow *et al.*, 2013).

Les diatomées dominent le phytoplancton au niveau de la péninsule Ouest Antarctique (Henley *et al.*, 2019). Des pics de chlorophylle a sont observés pendant l'été austral, entre novembre et février (Ducklow *et al.*, 2013). L'intensité du pic et les organismes dominant le bloom est en partie influencée par l'apport d'eau douce de la fonte de la glace de mer et des glaciers (Clarke *et al.*, 2006; Ducklow *et al.*, 2013; van Leeuwe *et al.*, 2020). De plus, les glaciers amènent des particules, affectant la turbidité de l'eau (Meire *et al.*, 2017). Ensuite, l'influence des glaciers se terminant sur la mer et ceux se terminant sur la terre sur l'apport de nutriments est différente (Meire *et al.*, 2017). Les premiers apportent de l'eau sous-glaciaire en profondeur, qui, en remontant, emportera des eaux de fond riches en nutriments vers la surface, alors que les seconds apportent une quantité plus faible de nutriments qui arrivent directement de l'eau de fonte vers la surface de la colonne d'eau (Meire *et al.*, 2017). Cependant, des différences entre le nord et le sud de la péninsule ont été constatées (Montes-Hugo *et al.*, 2009). Initialement, le maximum de chlorophylle était plus important dans le nord par rapport au sud, mais avec le réchauffement climatique, cette situation tend à s'inverser (Montes-Hugo *et al.*, 2009).

#### 1.4.3. Dynamique du méthane

Peu d'études se sont intéressées à la dynamique du méthane au niveau de la péninsule Ouest Antarctique (Polonik *et al.*, 2021; Tilbrook & Karl, 1994). Ces études ont été réalisées au niveau du détroit de Bransfield, à la pointe de la péninsule (Polonik *et al.*, 2021; Tilbrook & Karl, 1994). Dans l'étude de Polonik *et al.* (2021), une concentration plus importante serait causée par la présence d'un suintement. Les deux suintements connus en Antarctique sont situés dans la région de la péninsule Antarctique : un au niveau de la Géorgie du Sud et un, à l'est, dans la région de Larsen, mais ce dernier est éteint (Thurber *et al.*, 2020). De plus, deux fentes hydrothermales ont été observées à la pointe de la péninsule Antarctique : Hook Ridge et Middle Sister (Klinkhammer *et al.*, 2001).

#### 1.4.4. Dynamique de l'oxyde nitreux

Les études sur l'oxyde nitreux proche de la péninsule Ouest Antarctique sont peu nombreuses. Deux études se sont intéressées à la distribution du N<sub>2</sub>O à la pointe de la péninsule (Grefe *et al.*, 2018; Zhan *et al.*, 2018) et une troisième s'éloigne légèrement des côtes en étant dans la mer de Bellingshausen (Rees *et al.*, 1997).

## 1.5. Campagne TANGO

La péninsule Ouest Antarctique a accueilli les deux expéditions TANGO, faites sur un voilier (R/V Australis) (Danis *et al.*, 2023, 2024). L'utilisation de ce type de navire permet de limiter l'impact environnemental et d'accéder à des zones compliquées en utilisant un brise-glace polaire ou éloignées des stations de recherche présentes sur le continent (Danis *et al.*, 2023, 2024). L'objectif général du projet TANGO est de récupérer de nouvelles données sur les réponses des écosystèmes marins aux changements de la dynamique de la glace impactant la péninsule Ouest Antarctique (Danis *et al.*, 2023, 2024).

## 1.6. Objectif

Malgré leur importance dans le cadre du réchauffement, la dynamique du méthane et de l'oxyde nitreux est peu étudiée au niveau de la péninsule Ouest Antarctique (Grefe *et al.*, 2018; Polonik *et al.*, 2021; Rees *et al.*, 1997; Tilbrook & Karl, 1994; Zhan *et al.*, 2018). Cependant, pendant longtemps, cette zone a été considérée comme l'une des régions les plus impactées par le réchauffement climatique (Clarke *et al.*, 2006; Convey & Peck, 2019). Ainsi, notre recherche portera sur l'étude de la dynamique du méthane et de l'oxyde nitreux dans les eaux de faibles profondeurs, en lisière de glaciers, de la péninsule Ouest Antarctique.

## 2. Matériels et méthodes

Les échantillons ont été collectés lors des expéditions TANGO (TANGO 1 et TANGO 2) (Danis *et al.*, 2023). Les campagnes TANGO 1 et TANGO 2 se sont déroulées à la fin de l'été austral, du 13 février au 19 mars 2023 (Danis *et al.*, 2023) et du 5 février au 8 mars 2024 (Danis *et al.*, 2024) respectivement.



## 2.1. Sites d'études

<u>Figure 4</u>: Localisation de certaines zones et des trois stations étudiées pendant les expéditions TANGO au niveau de la péninsule Ouest Antarctique. Le point orange correspond à l'île de Blaiklock, le point bleu correspond à l'île de Dodman et le point vert correspond à l'île de Melchior. Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

Pendant ces expéditions, différentes stations ont été choisies pour échantillonner des zones avec différentes caractéristiques environnementales et étant marquées par des impacts variables de la glace le long de la péninsule Ouest Antarctique (Danis *et al.*, 2023). Du nord vers le sud de la péninsule, les trois stations d'étude sont les îles de Melchior, de Dodman et de Blaiklock (Figure 4). A chaque station, des mesures de la bathymétrie et du contour des côtes ont été réalisées.



## 2.1.1. L'île de Melchior

<u>Figure 5</u>: Localisation des points d'échantillonnage à l'île de Melchior. Les points verts correspondent aux différentes niskins déployées pour récupérer des échantillons d'eau et les points orange correspondent aux sites où les carottes de sédiments ont été collectées. NIS 18 et NIS 34 sont au même site. La gradation de couleur dans la baie correspond à la profondeur minimale (blanc) jusqu'à la profondeur maximale (bleu). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

Du 11 février au 16 février 2024, le sud de l'île de Melchior a été échantillonné (Figure 5). Cette île, d'une surface d'environ 4 km<sup>2</sup>, est localisée proche du centre de la baie de Dallmann, dans l'archipel Palmer, au nord du détroit de Gerlache. Elle est ouverte sur le passage de Drake. La profondeur maximale répertoriée pour cette station est de 64 m. Le sud de cette île est caractérisé par une activité glaciaire importante (Danis *et al.*, 2024). Le type de glacier retrouvé dans la zone sud de l'île de Melchior est un glacier qui se termine dans la mer (Figure supp. 1). Afin de déterminer l'importance de son influence, la station a été divisée en deux zones, l'intérieur (NIS 18 à 21, NIS 26 à 34) et l'extérieur de la baie (NIS 22 à 25). Lors des échantillonnages, la surface de l'eau était recouverte de glace à la dérive (Figure supp. 1).



## 2.1.2. L'île de Dodman

<u>Figure 6</u>: Localisation des points d'échantillonnage à l'île de Dodman. Les points verts correspondent aux différentes niskins déployées pour récupérer des échantillons d'eau et les points orange correspondent aux sites où les échantillons de sédiments ont été collectés. La gradation de couleur dans la baie correspond à la profondeur minimale (blanc) jusqu'à la profondeur maximale (bleu). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

Du 18 au 25 février 2023, l'échantillonnage a eu lieu au niveau de l'île de Dodman (Figure 6), une île d'une surface d'environ 12 km<sup>2</sup>. C'est un site ouvert sur le passage de Mudge, dans le sud du canal du Grandidier (Figure 4) (Danis *et al.*, 2023). La profondeur maximale répertoriée est de 34 m. Les sédiments sont différents en fonction de la position dans la baie (Danis *et al.*, 2023). Proche de la côte, ce sont des sédiments silteux, caractéristiques des sédiments sousglaciaires (Danis *et al.*, 2023). En s'éloignant de la côte, il y a des zones de graviers et de sables (Danis *et al.*, 2023). De plus, les glaciers caractéristiques de cette zone sont des glaciers se terminant dans la mer. A la période d'échantillonnage, ils étaient marqués par des fontes de surface et sous-glaciaires, qui étaient visibles proches du glacier (Danis *et al.*, 2023). Afin de déterminer leur impact, la zone a été divisée entre l'intérieur de la baie (NIS 1, NIS 8 à 11, NIS 21, NIS 24 à 26) et l'extérieur de la baie (NIS 6 et 7, NIS 12 à 18, NIS 22 et 23).



<u>Figure 7</u>: Localisation des points d'échantillonnage à l'île de Blaiklock. Les points bleus correspondent aux différentes niskins déployées pour récupérer des échantillons d'eau et les points orange correspondent aux sites où les échantillons de sédiments ont été collectés. La gradation de couleur aux différents sites correspond à la profondeur minimale (blanc) jusqu'à la profondeur maximale (bleu). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

Du 26 février au 6 mars 2023, l'expédition s'est déroulée à l'île de Blaiklock (Figure 7) d'une surface d'environ 110 km<sup>2</sup>. Cette île est située à l'est de la baie de Marguerite (Figure 4), dans un système de fjord avec un petit chenal (Danis *et al.*, 2023) où un glacier (Jones Ice Shelf) a disparu en 2003, en entamant son retrait en 1947 (Fox & Vaughan, 2005). Ce glacier avait deux fronts : un dans le fjord de Bigourdan et un dans le fjord Bourgeois, marqué par des vitesses de retraits différentes, plus rapide du côté du fjord Bigourdan par rapport au fjord Bourgeois (Fox & Vaughan, 2005). Ce site était caractérisé par un glacier qui se terminait sur la mer et, maintenant, c'est un glacier qui se termine sur la terre (Danis *et al.*, 2023).

Le côté du Fjord Bigourdan de l'île de Blaiklock a été divisée en quatre sites pour caractériser cette zone d'étude (Figure 7). Le site 1 est un site assez ouvert où il n'y avait ni glace de mer ni glacier (Danis *et al.*, 2023). Le site 2 est dans une baie caractérisée par une activité glacière modérée à forte (Danis *et al.*, 2023). Ensuite, le site 3 est à la limite de la zone de retrait du Jones Ice Shelf (Danis *et al.*, 2023; Fox & Vaughan, 2005). C'est un endroit où il y a de la banquise côtière (Danis *et al.*, 2023, 2024). Enfin, le site 4 est localisé dans le canal du Jones Ice Shelf et est directement exposé à la glace continentale (Danis *et al.*, 2023). Pour ces quatre sites, la profondeur maximale varie entre environ 50 m (site 1 et 2) et 115 m (site 3 et 4).

### 2.2. Collecte des échantillons

### 2.2.1. Colonne d'eau

## 2.2.1.1. Prélèvements

Pour quantifier les concentrations de méthane et d'oxyde nitreux dans la colonne d'eau, des échantillons d'eau de mer ont été récupérés à différentes profondeurs et en surface par des bouteilles Niskin de 2.5 L (Danis *et al.*, 2023, 2024). Ces dernières étaient couplées avec deux types de senseurs : ODDI pour la profondeur, la salinité et la température, et HOBO pour la lumière (Danis *et al.*, 2023, 2024).

Pour l'île de Melchior, quinze prélèvements ont été réalisés (points verts, Figure 5). Une même zone a été échantillonnée à un jour d'intervalle à trois profondeurs différentes (0 m, 6 m, 1 m des sédiments) (NIS 18 et NIS 34, Figure 5). Un échantillon a été collecté dans de l'eau de fonte (NIS 29, Figure 5). Les autres prélèvements se sont faits en surface de la colonne d'eau.

Autour l'île de Dodman, vingt-et-un échantillons ont été récoltés (points verts, Figure 6), dont deux ont été échantillonnées à 3 profondeurs différentes (0 m, 6 m, 1 m des sédiments) (NIS 1 et NIS 21). Les autres prélèvements se sont faits en surface de la colonne d'eau.

Autour de l'île de Blaiklock, les quatre sites ont été échantillonnés à 3 profondeurs différentes (0 m, 6 m, 1 m des sédiments) (NIS 32, NIS 37, NIS 38 et NIS 41, Figure 7) et un échantillon additionnel en surface a aussi été pris au site 1 (NIS 35).

Une fois remontés, les flacons ont été remplis différemment en fonction de la mesure faite avec. Pour la salinité, les flacons marrons en verre de 100 mL ont été remplis avec un espace de tête (Danis *et al.*, 2023, 2024). Pour les concentrations de gaz (CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O), des flacons en verre à sérum de 60 mL ont été remplis d'eau de mer, sans bulles d'air, et 60  $\mu$ L de solution de chlorure de mercure (HgCl<sub>2</sub>) saturée ont été directement ajoutés, pour inhiber l'activité biologique (Danis *et al.*, 2023, 2024). Pour collecter un maximum d'organismes phytoplanctoniques, un volume de 0.8 L d'eau de mer a été filtré sur un filtre de fibres de verre GF/F de 25 mm pour l'analyse des pigments (Danis *et al.*, 2023, 2024). Les filtres ont été mis dans un cryotube avec de l'azote liquide (Danis *et al.*, 2023, 2024). A chaque site et à chaque profondeur, une bouteille pour la salinité et deux bouteilles pour les gaz ont été récupérées, et les échantillons pour les pigments n'ont été récupérés que lors de la réalisation des profils (Danis *et al.*, 2023, 2024). Jusqu'à leur analyse, les échantillons pour la salinité et les gaz ont été conservés à température ambiante, alors que ceux pour les pigments ont été conservés à -80°C (Danis *et al.*, 2023, 2024).

#### 2.2.1.2. Trappes à sédiments

Lors des deux expéditions, pour mesurer les flux verticaux de chlorophylle a, des trappes à sédiments ont été placées, par de plongeurs, sur des sédiments relativement plats, entre 18 et 20 m de profondeur (Danis *et al.*, 2023, 2024). Lors de l'expédition TANGO 1, deux trappes à sédiment ont été placées à l'île de Dodman (65.998430°S ; 65.787609°O) et à l'île de Blaiklock (site 1) (67.5591763°S ; 67.2203699°O) pendant environ sept jours (Danis *et al.*, 2023). A l'île de Dodman, elle était en place du 19 février 2023 (11h45) au 28 février 2023 (11h25), à une profondeur de 18 m (Danis *et al.*, 2023). A l'île de Blaiklock, elle était en place du 2 mars 2023 (9h15) au 7 mars 2023 (17h15), à une profondeur de 18.4 m (Danis *et al.*, 2023). Lors de l'expédition TANGO 2, à l'île de Melchior, une trappe à sédiment a été déployée au nord de l'île (Danis *et al.*, 2024). Elle a été mise en place le 11 février 2024 à 12h58, à 21 m de profondeur, et remontée le 16 février 2024 à 10h56 (Danis *et al.*, 2024).

Une fois la bouteille avec les particules récupérées, de l'eau de mer filtrée a été ajoutée, et le tout a été filtré avec des fibres de verre GF/F de 25 mm pour l'analyse des pigments (Danis *et al.*, 2023, 2024). Puis, les filtres ont été conservés dans un cryotube avec de l'azote liquide à une température de -80°C (Danis *et al.*, 2023, 2024).

Cette eau de mer ajoutée a été récupérée proche du bateau et a été filtrée avec une cartouche Sartorius Sartroban 0.45/0.2  $\mu$ , en utilisant une pompe péristaltique, réglée à 1 L min<sup>-1</sup> (Danis *et al.*, 2023, 2024). Cette eau filtrée a, ensuite, été conservée dans le noir à 4°C (Danis *et al.*, 2023, 2024).

## 2.2.2. Sédiments

Des plongées ont été réalisées pour collecter les sédiments. A l'île de Melchior, un site a été échantillonné (Figure 5, sediment 1). A l'île de Dodman, trois sites (site 2, 3 et 4) ont été échantillonnés (Figure 6, sediment 2, 3 et 4). A l'île de Blaiklock, deux sites, hors de la zone de retrait du glacier, ont été échantillonnés : site 1 (sediment 1) et site 2 (sediment 2) (Figure 7).

Par site d'échantillonnage, trois carottes, de 10 cm de diamètre et de 15 à 20 cm de hauteur, ont été collectées (Danis *et al.*, 2023, 2024). Ils ont également pris de l'eau de mer proche du bateau ou sur le fond, au niveau du site d'échantillonnage (Danis *et al.*, 2023, 2024). Elle a ensuite été filtrée (section 2.2.1.2).

Une fois remontées sur le bateau, les carottes de sédiments ont été mis dans un bain thermostaté, avec 8 à 9 cm d'eau filtrée au-dessus. Que ce soit avant ou pendant l'incubation, la température du bain thermostaté était maintenue à une température similaire à celle de l'eau de mer où l'échantillonnage a eu lieu ( $\pm$  0.5°C), grâce à un refroidisseur externe (LAUDA Eco Silver cooling-heating device) (Danis *et al.*, 2023, 2024).

Pour laisser les concentrations d'oxygène et de gaz s'équilibrer avec l'atmosphère, les sédiments et l'eau sus-jacente ont été laissés à l'air libre pendant quelques heures, voire toute la nuit (Danis *et al.*, 2023, 2024).

Ensuite, un couvercle étanche a été ajouté pour commencer l'incubation (Danis *et al.*, 2023, 2024). Sur le couvercle, il y avait un agitateur (Teflon) pour garder la colonne d'eau homogène, une sonde à oxygène (optode PyroScience FiresSting) pour mesurer la concentration en oxygène dissous toutes les 30 secondes, et un port de prélèvement pour récupérer les échantillons (Danis *et al.*, 2023, 2024).

Deux types d'incubations ont été réalisés : les incubations de « nuit » et les incubations de « jour » (Danis et al., 2023, 2024). Pour créer des conditions de « nuit », le bain thermostaté était recouvert d'un couvercle pour le maintenir dans le noir (Danis et al., 2024). Pour créer des conditions de « jour », une mesure de l'intensité lumineuse était faite sur site avec des enregistreurs HOBO et des lampes à la même intensité (~ 400 lumens) étaient placées dans le bain thermostaté (Danis et al., 2024). Pour la première expédition (TANGO 1), au site 2 et 3 de l'île de Dodman, une aération ou un changement d'eau sus-jacente n'était pas fait à chaque incubation. Dans ce cas, elles sont intégrées sur une journée entière. Pour la dernière incubation de l'île de Dodman et pour les deux incubations de l'île de Blaiklock, il y a eu soit une aération soit un changement de l'eau sus-jacente entre la nuit et le jour. Pour les incubations de TANGO 2, entre les deux conditions, l'eau sus-jacente était remplacée et aérée jusqu'à la mise en place des conditions lumineuses (Danis et al., 2024). Des échantillons de 60 mL d'eau sus-jacente ont été pris au début et à la fin de chaque condition, voire entre ces moments s'il y avait une aération pouvant être dû à un problème pendant l'incubation (Danis et al., 2023, 2024). Des échantillons d'eau filtrée ont également été collectés pour connaitre les concentrations de gaz présentes dans cette eau. Ils ont été mis dans des flacons en verre à sérum, en évitant la formation de bulles d'air (Danis et al., 2023, 2024). Puis, ils ont été empoisonnés par des solutions de HgCl<sub>2</sub> pour arrêter l'activité biologique (Danis et al., 2023, 2024). Enfin, ils ont été conservés à température ambiante jusqu'à leur analyse (Danis et al., 2023, 2024).

#### 2.3. Analyse des échantillons

## 2.3.1. Salinité

Les salinités dans la colonne d'eau ont été mesurées sur le salinomètre Guildline 8400B Autosal, calibré avec un matériel de référence certifié (MRC) Osil Batch 147, ayant une salinité de 34.993.

## 2.3.2. Concentrations du méthane et de l'oxyde nitreux

Pour les mesures des concentrations en gaz (CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) des incubations et dans la colonne d'eau, elles ont été mesurées par chromatographie gazeuse, par le SRI 8160C GC. Ce dernier utilise deux détecteurs : FID (Flame Ionisation Detector) et ECD (Electrons Captor Detector). Le FID est utilisé pour mesurer le CH<sub>4</sub> et l'ECD est utilisé pour mesurer le N<sub>2</sub>O. L'appareil a été calibré par différents gaz standards (standard 0, 1 et 2) ayant différentes concentrations de méthane (0.23, 0.858 et 9.51 vol-ppm) et d'oxyde nitreux (0.553, 0.188, 0.939 vol-ppm). La reproductibilité de la machine sur une dizaine d'échantillons dans des eaux arctiques est de  $\pm$ 0.4 nmol L<sup>-1</sup> pour le CH<sub>4</sub> et de  $\pm$  0.5 nmol L<sup>-1</sup> pour le N<sub>2</sub>O.

#### 2.3.3. Pigments

Les pigments ont été analysés par HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) pour la colonne d'eau et la trappe à sédiments. L'appareillage comprend une Chaine Waters Alliance 2695 équipée d'un détecteur à barrettes de diodes (PDA) et d'un détecteur en fluorescence. Ce dernier permet de détecter plus finement la chlorophylle a par rapport à l'absorbance et est utile si elle est trop faiblement concentrée dans l'échantillon. La calibration se fait grâce à un échantillon de pigment pur fourni par la firme DHI (Danemark).

## 2.4. Saturations et flux

## 2.4.1. Colonne d'eau

#### 2.4.1.1. Gaz

Les saturations de surface de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O ont été calculées en comparant la concentration  $(C_{obs})$  de chaque gaz par rapport à la concentration à l'équilibre  $(C_{eq})$ , calculée selon la méthode de Wiesenburg & Guinasso (1979) pour le CH<sub>4</sub> et de Weiss & Price (1980) pour le N<sub>2</sub>O :

$$S = \frac{C_{eq}}{C_{obs}} \times 100$$

Ces méthodes sont fonction de la température et de la salinité de l'eau de mer, ainsi que de la concentration atmosphérique du gaz et de la pression atmosphérique, dont les valeurs prises sont celles de la station Palmer de décembre 2022.

#### 2.4.1.2. Chlorophylle a

La chlorophylle a a été utilisée pour mesurer les flux verticaux de phytoplancton photosynthétique dans la colonne d'eau (Wright & Jeffrey, 2006), puisque c'est un marqueur de l'abondance phytoplanctonique (Yoshida *et al.*, 2011). Les flux de chlorophylles a ont été calculés selon la formule suivante :

$$F = \frac{C_{Chla}}{A \times (t_f - t_i)}$$

Où F  $[mg m^{-2} j^{-1}]$  est le flux de chlorophylle a,  $C_{Chla} [\mu g L^{-1}]$  est la concentration de chlorophylle a mesurée par HPLC, A  $[m^2]$  est l'aire de la trappe à sédiment, t<sub>f</sub> est le moment de la remontée de la trappe à sédiment et t<sub>i</sub> est le moment de la mise en place de la trappe à sédiment.

#### 2.4.2. Sédiments

Lors des incubations, les flux de méthane et d'oxyde nitreux des sédiments vers la colonne d'eau ont été calculés selon la formule suivante :

$$F = \frac{V \times (C_f - C_i)}{A \times (t_f - t_i)}$$

Où F [mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>] est le flux de gaz, V [L] est le volume de l'eau sus-jacente,  $C_i$  et  $C_f$  [nmol L<sup>-1</sup>] sont la concentration initiale et la concentration finale, A [m<sup>2</sup>] est l'aire de la colonne de sédiment,  $t_i$  et  $t_f$  [j] sont le premier temps et le dernier temps.

## 2.5. Analyse statistique des données

Les données de surface et de profils ont été analysées grâce au programme R (V4.3.1. : R Core Team). La corrélation entre les variables est évaluée par le test de Pearson ou par le test de Spearman en fonction de la normalité, et les différences significatives sont déterminées par un test de student, un test de Welsch, ou par un test de Wilcoxon-Mann-Whitney après vérification de la normalité et de l'homogénéité des variances. Le seuil limite des tests est placée à 5 %.

## 3. <u>Résultats</u>

## 3.1. Colonne d'eau

## 3.1.1. Surface



#### 3.1.1.1. Salinité et température

<u>Figure 8</u> : Distribution de la salinité aux trois stations étudiées : l'île de Melchior (haut gauche), l'île de Dodman (haut droite) et l'île de Blaiklock (bas). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

La salinité en surface varie en fonction des stations (Melchior, Dodman et Blaiklock) et au sein même de la station. A l'île de Melchior (Figure 8, Ile de Melchior), à l'exception de la NIS 27, dans la baie, les salinités sont comprises entre 31 et 32. En s'écartant de la baie, la salinité augmente de 32.24 (NIS 25) à 33.19 (NIS 23). A l'île de Dodman (Figure 8, Ile de Dodman), à l'intérieur de la baie, les salinités les plus faibles (< 33) se retrouvent proches de la côte (NIS 5, 22, 23, 24 et 25). Pour les autres prélèvements, les salinités sont comprises entre 33 et 33.3 (NIS 1, 8, 9, 10, 11, 21, 26), alors que quand on sort de la baie, les salinités deviennent supérieures à 33.5 (NIS 6 et NIS 12 à 18). A l'île de Blaiklock (Figure 8, Ile de Blaiklock), les salinités sont comprises entre 32.707 (NIS 37) et 33.139 (NIS 38).

Pour la température, elles varient légèrement entre les îles (Figure supp. 2). Entre les trois stations, le minimum est de -1.3°C (Ile de Melchior) et le maximum est de 1.86°C (Ile de

Dodman). En moyenne, la température est de  $0.038 \pm 0.79$ °C pour l'île de Melchior, de  $1.15 \pm 0.69$ °C pour l'île de Dodman et de  $-0.056 \pm 0.29$ °C pour l'île de Blaiklock.

## 3.1.1.2. Le méthane

Pour les trois stations, les concentrations (saturations) en méthane ont été mesurées en différents points dans la baie et hors de la baie.

Pour l'île de Melchior (Figure 9, Ile de Melchior), les concentrations (saturations) de méthane en surface varient en fonction de la position dans la baie ou à l'extérieur de la baie. Dans la baie, les concentrations (saturations) oscillent entre 10.67 nmol L<sup>-1</sup> (274.37%) (NIS 26) et 15,83  $\pm$  0,20 nmol L<sup>-1</sup> (423.72  $\pm$  9.76%) (NIS 19), pour une moyenne de 14.12  $\pm$  1.59 nmol L<sup>-1</sup> (370.20  $\pm$  48.29%). En sortant de la baie, les concentrations (saturations) diminuent. La moyenne des différents points à l'extérieur de la baie est de 9.06  $\pm$  2.06 nmol L<sup>-1</sup> (244.873  $\pm$  54.75%). Plus les mesurent s'éloignent de la baie, plus les valeurs de concentrations (saturations) diminuent. Les concentrations (saturations) sont entre 7.35  $\pm$  0.39 nmol L<sup>-1</sup> (200.55  $\pm$  8.47%) (NIS 22), le point le plus éloigné, et 11.95 nmol L<sup>-1</sup> (322.05%) (NIS 25), le point le plus proche de la baie. Ainsi, des concentrations significativement plus hautes sont présentes à l'intérieur de la baie par rapport à l'extérieur de la baie (p-valeur < 0.05) (Tableau supp. 2).

Pour l'île de Dodman (Figure 9, Ile de Dodman), les concentrations (saturations) en surface sont également significativement plus importantes à l'intérieur de la baie, avec une moyenne de  $10.39 \pm 2.27$  nmol L<sup>-1</sup> (278.73 ± 77.94%), par rapport à l'extérieur de la baie, avec une moyenne de  $4.49 \pm 1.28$  nmol L<sup>-1</sup> (125.56 ± 36.77%) (p-valeur < 0.05) (Tableau supp. 2). Cependant, il y a déjà une grande variation dans la baie. Les valeurs minimales sont de 7.03 ± 0.04 nmol L<sup>-1</sup> (194.48 ± 1.17%) (NIS 5). Cette valeur est pratiquement doublée pour la NIS 21, atteignant 13.84 ± 1.22 nmol L<sup>-1</sup> (394.39 ± 24.49%), le maximum de la baie.

Pour l'île de Blaiklock (Figure 9, Ile de Blaiklock), la situation est différente des deux premières stations. Les concentrations (saturations) sont entre  $3.83 \pm 0.12$  nmol L<sup>-1</sup> (101.38 ± 3.27%) (NIS 37) et  $4.52 \pm 0.22$  nmol L<sup>-1</sup> (121.99 ± 5.92%) (NIS 38). La moyenne est de  $4.024 \pm 0.30$  nmol L<sup>-1</sup> (108.17 ± 8.59%). De plus, les concentrations de cette île ne sont pas significativement différentes de l'extérieur de la baie de l'île de Dodman (p-valeur > 0.05) (Tableau supp.3).

De plus, des corrélations négatives existent entre la salinité et la concentration en  $CH_4$  pour les îles de Melchior (p-valeur < 0.05) et de Dodman (p-valeur < 0.05) (Tableau supp. 1). Cependant, aucune corrélation n'est visible pour l'île de Blaiklock entre la salinité et la concentration en CH<sub>4</sub> (p-valeur > 0.05) ni, pour toutes les îles, entre la température et la concentration en CH<sub>4</sub> (Tableau supp. 1).



<u>Figure 9</u>: Distribution de la concentration (à gauche) et de la saturation en méthane (à droite) aux trois stations étudiées (Melchior (haut), Dodman (milieu) et Blaiklock (bas)). Les traits de côtes en marron foncé ont été enregistrés lors de la campagne. La bathymétrie est représentée du blanc (0 m) au bleu foncé (117 m). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.



<u>Figure 10</u>: Distribution de la concentration (à gauche) et de la saturation en oxyde nitreux (à droite) aux trois stations étudiées (Melchior (haut), Dodman (milieu) et Blaiklock (bas). Les traits de côtes en marron foncé ont été enregistrés lors de la campagne. La bathymétrie est représentée du blanc (0 m) au bleu foncé (117 m). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.

Pour les trois stations, les concentrations (saturations) en oxyde nitreux ont été mesurées en différents points des trois stations.

Pour l'île de Melchior, les concentrations (saturations) de surface sont comprises entre  $16.37 \pm 0.28$  nmol L<sup>-1</sup> (103.17 ± 1.77%) (NIS 22) et 17.92 ± 0.03 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 27) (111.71 ± 0.19% (NIS 28)), pour une moyenne de 17.19 ± 0.47 nmol L<sup>-1</sup> (105.6 ± 5.00%) (Figure 10, Ile de Melchior). Cependant, aucune différence n'est visible entre l'intérieur et l'extérieur de la baie (p-valeur > 0.05) (Tableau supp. 2).

Pour l'île de Dodman, les concentrations (saturations) de surface sont comprises entre  $15.58 \pm 0.421 \text{ nmol } \text{L}^{-1} (102.29 \pm 2.77\%)$  (NIS 13) et  $16.86 \pm 1.08 \text{ nmol } \text{L}^{-1} (110.56 \pm 7.08\%)$  (NIS 18), pour une moyenne de  $16.40 \pm 0.68 \text{ nmol } \text{L}^{-1} (106.21 \pm 5.20\%)$  (Figure 10, Ile de Dodman). De nouveau, aucune différence n'est visible entre l'intérieur et l'extérieur de la baie (p-valeur > 0.05) (Tableau supp. 2).

Pour l'île de Blaiklock, les concentrations (saturations) sont comprises entre 14.71 nmol L<sup>-1</sup> (91.22%) (NIS 41) et  $16.46 \pm 0.13$  nmol L<sup>-1</sup> (102.15 ± 0.78%) (NIS 38), pour une moyenne de  $15.74 \pm 0.70$  nmol L<sup>-1</sup> (97.71 ± 4.03%) (Figure 10, Ile de Blaiklock).

D'après les tests statistiques, il n'y a que pour l'île de Melchior où une corrélation négative est visible entre la salinité et la concentration en N<sub>2</sub>O (p-valeur < 0.05) (Tableau supp. 1). Aucune corrélation ne sont présentes pour les deux autres stations entre la salinité et la concentration de N<sub>2</sub>O et pour toutes les stations entre la température et la concentration en N<sub>2</sub>O (Tableau supp. 1). De plus, les concentrations (saturations) de N<sub>2</sub>O de l'île de Melchior sont significativement plus élevées que les valeurs des îles de Dodman et Blaiklock (p-valeur > 0.05) (Tableau supp. 4).





<u>Figure 11</u>: Profils verticaux de salinité (haut), de la concentration en méthane (milieu) et de la concentration en oxyde nitreux (bas) pour l'île de Dodman (bleu), l'île de Blaiklock (orange, beige, rouge et jaune) et l'île de Melchior (vert). Pour les gaz, les erreurs sur les mesures sont les écarts-types entre deux échantillons.

Afin de visualiser les variations dans la colonne d'eau, des échantillons ont été pris à différentes profondeurs pour mesurer la salinité, les concentrations de méthane, d'oxyde nitreux et de chlorophylle a.

Pour l'île de Melchior, la salinité, le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O varient en fonction de la profondeur (Figure 11). Les salinités plus faibles sont en surface (31.06 (NIS 18) et 32.02 (NIS 34)), alors que les valeurs maximales sont à 6 m de profondeur (33.08 (NIS 18) et 33.43 (NIS 34)). Proche des sédiments, la salinité, pour le prélèvement NIS 18, diminue de nouveau jusqu'à une valeur de 31.57, alors que, pour le prélèvement NIS 34, elle continue d'augmenter jusqu'à 33.85. Le méthane, quant à lui, a une concentration en surface de  $13.37 \pm 0.14$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 18) et 15.80  $\pm$  0.29 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 34), puis il diminue jusqu'à 6 m de profondeur pour se retrouver à une concentration de 8.57  $\pm$  0.37 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 18) et 9.64 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 34). En profondeur, sa concentration augmente jusqu'à 12.09  $\pm$  0.03 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 18) et 16.76  $\pm$  0.67 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 34). Enfin, pour l'oxyde nitreux, la concentration en surface est plus ou moins semblables entre les deux prélèvements (~17.2 nmol L<sup>-1</sup>), puis leurs comportements diffèrent jusqu'à 6 m de profondeur avec une diminution dans un cas et une augmentation dans l'autre cas. Cependant, pour les deux profils verticaux, la concentration à 6 m de profondeur est plus faible que celle à proche des sédiments, où elle est égale à 17.09  $\pm$  0.04 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 18) et à 18.95  $\pm$  0.20 nmol L<sup>-1</sup> (NIS 34).

Pour l'île de Dodman, le comportement des trois variables est proche de celui à l'île de Melchior (Figure 11). La salinité en surface est plus faible qu'en profondeur, avec des valeurs de 33.29 (NIS 1) et 33.24 (NIS 21) à 0 m, et de 33.52 (NIS 1) et 33.58 (NIS 21) à 12.8 m et 27 m respectivement. Pour le CH<sub>4</sub>, la concentration est plus importante en surface par rapport à la profondeur. Les valeurs passent de  $12.08 \pm 0.12$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 1) et  $13.84 \pm 0.86$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 21) en surface, à  $5.66 \pm 0.15$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 1) et  $7.74 \pm 0.28$  nmol L<sup>-1</sup> à 6 m de profondeur, et à  $4.57 \pm 0.06$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 1) et  $7.93 \pm 0.18$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 21) proche des sédiments. Pour l'oxyde nitreux, les comportements semblent proches d'après les écart-types.

Pour l'ile de Blaiklock, cette fois-ci, la salinité et le méthane ont des valeurs plus ou moins constantes sur toute la hauteur de la colonne d'eau (Figure 11). Aux quatre sites, la salinité de la colonne d'eau est entre 32.71 (NIS 37, 0 m) et 33.33 (NIS 38, 29 m), et le CH<sub>4</sub> varie entre  $3.83 \pm 0.12$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 37, 0 m) et  $4.57 \pm 0.01$  nmol L<sup>-1</sup> (NIS 38, 6 m). Pour le N<sub>2</sub>O, les concentrations entre sites et entre les différentes profondeurs sont difficilement distinguables par le recouvrement des erreurs.


<u>Figure 12</u>: Profils verticaux de la concentration en chlorophylle a (haut) et flux de chlorophylle a dans la colonne d'eau (bas) pour l'île de Melchior (vert), de Dodman (bleu) et de Blaiklock (orange, jaune, beige, rouge).

Pour les trois stations, la concentration moyenne de chlorophylle a est de  $2.44 \pm 1.69 \ \mu g \ L^{-1}$ , mais les valeurs varient en fonction de la station étudiée, de la profondeur et entre les prélèvements dans la même station. Pour l'île de Melchior, pour les deux prélèvements, les concentrations sont plus faibles en surface (~  $0.30 \ \mu g \ L^{-1}$ ), puis elle atteint des valeurs de 2.69 et  $1.02 \ \mu g \ L^{-1}$  à 5 m de profondeur. Proche des sédiments, la valeur diminue de nouveau et devient inférieure à  $0.40 \ \mu g \ L^{-1}$ . Pour l'île de Dodman, les concentrations en chlorophylle a montrent une valeur stable (~  $1.32 \ \mu g \ L^{-1}$ ) entre la surface et 6 m et une diminution en profondeur ( $0.76 \ \mu g \ L^{-1}$ ) pour le prélèvement NIS 1 et un profil avec un maximum à miprofondeur ( $5.35 \ \mu g \ L^{-1}$ ) pour le prélèvement NIS 21. Enfin, pour l'île de Blaiklock, les valeurs entre les sites de l'île de Blaiklock sont variables en surface, avec des valeurs comprises entre 2.38 et 5.18  $\mu g \ L^{-1}$  et, en profondeur, elles sont entre 2.20 et  $3.95 \ \mu g \ L^{-1}$ .

Les flux de chlorophylle a varient entre les stations. Le maximum est à l'île de Blailock (1.65 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>). A l'île de Dodman, la valeur diminue jusqu'à 1.65 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, et atteint 0.33 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> à l'île de Melchior.

Pour les profils verticaux des îles de Melchior et de Blaiklock, une corrélation négative existe entre les concentrations en CH<sub>4</sub> et en chlorophylle a (p-valeur < 0.05) (Tableau supp. 5). Cependant, aucune corrélation n'a été établie entre les concentrations en N<sub>2</sub>O et en chlorophylle a (p-valeur > 0.05) (Tableau supp. 5).

### 3.2. Sédiments

A chaque station, des incubations ont été réalisées afin de mesurer les flux existants de méthane des sédiments vers la colonne d'eau.

#### 3.2.1. Le méthane

Pour l'île de Melchior, des flux différents ont été mesurés entre les carottes (Figure 13). Les flux sont généralement compris entre 1000 et 1500 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> pour la première et la dernière carotte, alors que la deuxième carotte atteint une valeur supérieure à 35000 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. En moyenne, les flux de CH<sub>4</sub> à Melchior sont dirigés vers la colonne d'eau, pour une valeur de jour de 13256.24  $\pm$  21307.78 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> et de nuit de 12321. 26  $\pm$  20036.28 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>.

Pour l'île de Dodman, les flux diffèrent en fonction de chaque site (Figure 13). Les valeurs de flux du site 2 sont négligeables. Au site 3, les flux moyens sont de  $819.22 \pm 436.53$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Au site 4, les flux de jour sont entre 1000 et 1500 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> pour les deux premières carottes, et il est négligeable pour la dernière carotte. Pour la carotte 1, un flux de nuit est dirigé vers la colonne d'eau mais a une valeur plus faible que le jour, de  $321.42 \pm 160$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Ainsi, pour ce site, le CH<sub>4</sub> partirait des sédiments vers la colonne d'eau, avec un flux moyen de 844.09  $\pm 820.62$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>.

Pour l'île de Blaiklock, les flux sont différents entre les deux sites étudiés (Figure 13). Pour le site 1, les flux de jour sont, en moyenne, de  $1017.18 \pm 458.52$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, alors que les flux de nuit sont plus faibles, de  $369.49 \pm 265.59$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Pour le site 2, il n'y a que la première carotte qui a des flux de jour positifs, atteignant une valeur de  $1307.88 \pm 160$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, alors que les deux autres sont entre -600 et -1000 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Cela fait que la moyenne de jour est égale à -81.41 ± 1210.88 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Pour la nuit, la valeur est dirigée vers les sédiments pour la première carotte alors qu'elle est dirigée vers la colonne d'eau pour la troisième, donnant une moyenne de 28.15 ± 240.71 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>.



<u>Figure 13</u>: Flux de méthane aux 3 stations étudiées (Melchior, Dodman et Blaiklock) en fonction des sites (site 1, site 2, site 3, site 4). Trois carottes ont été prélevées par site, représentées dans la colonne de gauche. L'écart-type pour chaque carotte est l'erreur sur la mesure du flux. La moyenne de toutes les carottes par site est dans la colonne de droite, et l'écart-type est calculé à partir des flux des différentes carottes par site. Les flux positifs sont dirigés vers la colonne d'eau et Les flux négatifs sont dirigés vers les sédiments.

# 3.2.2. L'oxyde nitreux



<u>Figure 14</u>: Flux d'oxyde nitreux aux 3 stations étudiées (Melchior, Dodman et Blaiklock) en fonction des sites (site 1, site 2, site 3, site 4). Trois carottes ont été prélevées par site, représentées dans la colonne de gauche. L'écart-type pour chaque carotte est l'erreur sur la mesure du flux. La moyenne de toutes les carottes par site est dans la colonne de droite, et l'écart-type est calculé à partir des flux des différentes carottes par site. Les flux positifs sont dirigés vers la colonne d'eau et Les flux négatifs sont dirigés vers les sédiments.

Pour l'île de Melchior, les flux d'oxyde nitreux sont des sédiments vers la colonne d'eau, que ce soit pour le jour ou pour la nuit, à l'exception du jour pour la carotte 1 où il est non significatif. En moyenne, pour cette station, les flux de N<sub>2</sub>O de jour sont de 456.91  $\pm$  349.80 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> et ceux de nuit sont de 1142.61  $\pm$  963.79 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> (Figure 14).

Pour l'île de Dodman, les flux varient en fonction des sites (Figure 14). Pour le site 2, les flux sont, tous deux, dirigés vers les sédiments, et ont une moyenne de  $-913.76 \pm 275.71$  nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Le site 3 a, quant à lui, des valeurs qui sont non significatives par rapport à l'erreur existant sur les mesures par carotte. Enfin, pour le site 4, les deux valeurs existantes pour les flux de jour sont dirigées dans des sens opposés et le flux de nuit (carotte 1) est non-significatif.

Pour l'île de Blaiklock, les flux de N<sub>2</sub>O sont dirigés de la colonne d'eau vers les sédiments, à l'exception du flux de nuit de la carotte 3 du site 2 (Figure 14). Pour le site 1, le flux de jour moyen est de -1013.74  $\pm$  545.30 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, alors qu'il est de seulement -134.28  $\pm$  181.76 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> pour la nuit. Pour le site 2, le flux de jour moyen est de -1376.77  $\pm$  496.50 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Pour la nuit, deux carottes ont des flux négatifs, plus faibles que le jour en termes de valeur absolue (-336.41  $\pm$  200 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> et -618.81  $\pm$  200 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>). La dernière carotte a un flux positif de 366.57  $\pm$  200 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>.

# 4. Discussion

# 4.1. Le méthane

L'Océan Austral est généralement considéré comme étant en équilibre ou sous saturé en méthane par rapport à l'atmosphère (Bui *et al.*, 2018; Heeschen *et al.*, 2004; Karl & Tilbrook, 1994; Ye *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2011). Il y a cependant peu d'études sur la dynamique du méthane dans l'Océan Austral, et seule une partie limitée de ces études s'intéressent à l'environnement côtier (Karl & Tilbrook, 1994; Polonik *et al.*, 2021; Ye *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2011).

## 4.1.1. Distribution spatiale

Les concentrations (saturations) de méthane en surface augmentent en approchant la côte des îles de Melchior et de Dodman (Figure 9). Ces deux îles présentent des concentrations (saturations) en surface significativement plus élevées dans la baie par rapport à l'extérieur de la baie (Tableau supp. 2). Ainsi, l'intérieur de la baie de ces deux stations serait une source de CH<sub>4</sub> pour l'atmosphère potentiellement plus importante que l'extérieur de la baie.

Pour l'île de Blaiklock, la situation est différente. Les concentrations (saturations) de CH<sub>4</sub> en surface sont proches de la concentration à l'équilibre atmosphérique. De plus, elles ne sont pas significativement différentes des valeurs à l'extérieur de la baie de l'île de Dodman. Les concentrations (saturations) observées à l'île de Blaiklock et à l'extérieur de la baie de l'île de Dodman se rapprochent des valeurs de la littérature. Dans l'ouest de la Mer de Ross, en janvier 2020, Ye *et al.* (2023) ont rapporté des valeurs moyennes de  $3.5 \pm 0.7$  nmol L<sup>-1</sup> (94 ± 17%). D'après l'étude de Yoshida et al. (2011), au sud du front polaire, à 140°E, les concentrations en surface variaient entre 2.83 et 4.59 nmol L<sup>-1</sup>, dans les zones les plus biologiquement actives, entre décembre 2001 et février 2002 (Yoshida et al., 2011). Plus proche des stations étudiées, les concentrations de méthane en surface variaient entre 2.7 et 7.1 nmol L<sup>-1</sup> dans le détroit de Bransfield et entre 2.8 et 5.9 nmol L<sup>-1</sup> dans le détroit Antarctique lors d'une campagne conduite entre janvier et mars 2020 (Polonik et al., 2021). Une autre étude a également montré des sursaturations aux abords des côtes des îles de Livingston et de Low, au nord de la péninsule Antarctique, avant des concentrations allant de 3.5 à 5 nmol L<sup>-1</sup>, entre décembre 1986 et mars 1987 (Tilbrook & Karl, 1994). De plus, les concentrations de surface dans les zones peu profondes, proche de la péninsule Antarctique, étaient supérieures à 4 nmol L<sup>-1</sup> et conduisaient à des sursaturations en surface attribuées à un plus grand mélange de la colonne d'eau, des apports par les sédiments ou des apports d'eaux continentales (Tilbrook & Karl, 1994).

## 4.1.2. Contrôles du CH<sub>4</sub>

Les valeurs de concentrations et de saturations des îles de Dodman et de Melchior sont plus élevées que les valeurs de surface de la littérature. Différents processus pourraient permettre d'expliquer ce contraste important et ces concentrations (saturations) élevées.

### 4.1.2.1. Température

Un premier paramètre jouant un rôle sur le méthane est la température. Elle influence la production (Allan *et al.*, 2014; Blake *et al.*, 2015; Borges *et al.*, 2016; Morozova & Wagner, 2007; van Hulzen *et al.*, 1999; Wadham *et al.*, 2008; Yvon-Durocher *et al.*, 2014), et la saturation du méthane dans la colonne d'eau (Wiesenburg & Guinasso, 1979; Yvon-Durocher *et al.*, 2014).

Tout d'abord, la température joue un rôle sur la production de méthane par une influence sur la dégradation de la matière organique (van Hulzen *et al.*, 1999; Wadham *et al.*, 2008) et sur les méthanogènes (Blake *et al.*, 2015; Morozova & Wagner, 2007; van Hulzen *et al.*, 1999; Wilkins *et al.*, 2013). Des concentrations en CH<sub>4</sub> plus faibles sont observées quand les températures sont plus faibles (Allan *et al.*, 2014; Blake *et al.*, 2015; Borges *et al.*, 2016; Morozova & Wagner, 2007; van Hulzen *et al.*, 1999; Yvon-Durocher *et al.*, 2014). Cependant, dans notre étude, les concentrations moyennes les plus importantes et les températures moyennes les plus faibles sont observées sur l'île de Melchior, ce qui ne corrèle pas avec la relation positive entre la température et la concentration en CH<sub>4</sub>. Cependant, dans ces études, les différences de températures sont soit des variabilités saisonnières (Borges *et al.*, 2016) soit supérieures à 5°C (Allan *et al.*, 2014; Blake *et al.*, 2015; Morozova & Wagner, 2007; van Hulzen *et al.*, 2016; Morozova & 1999) alors que la différence maximale est de 3.16°C dans notre étude.

Ensuite, nous nous sommes interrogés sur l'impact de ce forçage physique, le changement de température, sur les variations de la concentration en méthane des eaux de surface, à travers la solubilité. Un test de sensibilité simple est d'estimer l'impact en termes de concentration d'un changement de température représentatif de nos observations pour des eaux de surface qui seraient à l'équilibre avec l'atmosphère (section 2.4.1.1). Pour maintenir une saturation constante de 100% à des températures de -1.3°C (température minimale) et de 1.86°C (température maximale) et une salinité de 32.30 (salinité moyenne de toutes les stations), il n'y

a qu'une différence de concentration de 0.35 nmol L<sup>-1</sup>. Ainsi, pour une même saturation, la différence de concentration calculée est plus faible que la différence maximale de nos données (~12 nmol L<sup>-1</sup>). De plus, en faisant, cette fois-ci, le test avec des salinités et des concentrations similaires mais des températures différentes, en prenant la concentration moyenne de Melchior, la différence de saturation est de 36%, et en prenant la concentration moyenne de Dodman, la différence est de 28%. Une fois encore, pour une même concentration, la différence de saturation calculée est inférieure à ~ 320%, la différence maximale dans nos données, voire inférieure à ~225% et ~290%, les différences maximales pour les îles de Melchior et de Dodman. Ainsi, dans notre recherche, la température n'intervient pas dans les différences de saturation qui existent à l'intérieur des sites et entre les sites.

Dernièrement, les tests de corrélation entre la concentration de méthane en surface et la température en surface sont tous non significatifs (Tableau supp. 1). Ainsi, aucune relation n'est présente entre ces deux variables, pour la surface, que ce soit pour l'île de Melchior, l'île de Dodman ou l'île de Blaiklock.

La température ne joue donc pas un rôle majeur dans les différences de concentrations (saturations) de méthane de plus de 100% observées entre les stations, et à l'intérieur même des stations, entre l'intérieur et l'extérieur de la baie.

### 4.1.2.2. Biomasse phytoplanctonique

Dans la littérature, la concentration en chlorophylle a en surface apparaît parfois corrélée positivement avec la production de méthane, c'est le paradoxe océanique du méthane (Reeburgh, 2007). Il s'explique notamment par la production de méthane par le phytoplancton dans des conditions aérobies et anaérobies (Damm *et al.*, 2008; Karl *et al.*, 2008; Yoshida *et al.*, 2011). Ainsi, Yoshida *et al.* (2011) constatent une relation positive entre la concentration de chlorophylle a et de CH<sub>4</sub> en janvier et février 2002 dans l'Océan Austral et le sud de l'océan Pacifique. Damm *et al.* (2008) font le même constat en Arctique. Cependant, dans notre étude, entre les trois stations, l'île de Melchior est la station qui a la plus grande concentration de CH<sub>4</sub> et qui a les plus faibles concentrations de chlorophylle a pour les profils (Figure 12). De plus, les tests de corrélations ne montrent pas cette corrélation positive entre le méthane et la chlorophylle a. Il y a soit une corrélation négative (Melchior et Blaiklock) soit aucune corrélation (Dodman) entre le méthane et la concentration en chlorophylle a (Tableau supp. 5).

Les concentrations de chlorophylle a obtenues pour les trois stations sont généralement inférieures ou dans les valeurs basses des valeurs de certaines études (Biggs *et al.*, 2019; Garibotti *et al.*, 2003; van Leeuwe *et al.*, 2020) localisée au niveau de la péninsule Ouest Antarctique. La moyenne de nos mesures  $(2.44 \pm 1.69 \ \mu g \ L^{-1})$  est proche des valeurs observées par Biggs *et al.* (2019) entre novembre 2013 et avril 2014  $(2.7 \pm 2.2 \ \mu g \ L^{-1})$  dans la baie de Ryder. Néanmoins, il existe une forte variabilité interannuelle puisque nos mesures sont nettement inférieures aux valeurs moyennes mesurées entre novembre 2012 et avril 2013 (4.3  $\pm 4.4 \ \mu g \ L^{-1}$ ) (Biggs *et al.*, 2019) ou pendant l'été 1997 (10.82  $\pm 4.65 \ \mu g \ L^{-1}$ ) entre 64°S et 68°S (Garibotti *et al.*, 2003). De plus, les valeurs maximales sont généralement plus élevées dans la littérature par rapport à notre étude. Elles peuvent atteindre 17.86  $\mu g \ L^{-1}$  (Garibotti *et al.*, 2003), voire 30  $\mu g \ L^{-1}$  pendant les blooms (Kim *et al.*, 2018; van Leeuwe *et al.*, 2020).

Les flux de chlorophylle a suivent la même tendance que les concentrations de chlorophylle a. Le flux maximum est pour l'île de Blaiklock (1.65 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) et le flux minimum est pour l'île de Melchior (0.33 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>). Smith *et al.* (2008) ont mesuré un flux moyen (0.23 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>), proche du flux de l'île de Melchior, pour différentes stations le long de la péninsule Ouest Antarctique pendant l'été 2000-2001. Cependant, comme pour la concentration en chlorophylle a, des variabilités interannuelles sont présentes. Un flux d'un ordre de grandeur en moins (0.022 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) a été évalué lors de l'étude de Smith *et al.* (2008) pour l'été 1999-2000. Les flux de chlorophylle a d'une autre étude au nord de la péninsule Ouest Antarctique vont jusqu'à des valeurs supérieures à 30 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> à la fin du mois de janvier 1994 (Schloss *et al.*, 2012).

La présence de glace sur la colonne d'eau influence l'apport de lumière, nécessaire pour les organismes phytoplanctoniques (Biggs *et al.*, 2019; van Leeuwe *et al.*, 2020). Les flux nettement plus faibles pour l'île de Melchior pourraient donc, en partie, être causés par la présence de glace à la dérive en surface. De plus, la présence de glacier et l'apport d'eau de fonte influencent la stratification et le développement de groupes phytoplanctoniques de taille inférieure (Moline *et al.*, 2004; Piquet *et al.*, 2014). Les glaciers se terminant sur la mer des îles de Melchior et de Dodman amènent de l'eau douce en profondeur qui arrivera ensuite en surface (Meire *et al.*, 2015). Cela amène une grande quantité de particules et nutriments pouvant créer une couche d'eau turbide en surface, influençant potentiellement la composition et la répartition phytoplanctonique par l'atténuation de la lumière (Kim *et al.*, 2018; Schloss *et al.*, 2012). Cependant, les glaciers se terminant sur la terre amènent aussi des particules et des nutriments en surface influençant la production primaire (Meire *et al.*, 2015). Il est donc difficile d'estimer le rôle joué par les glaciers pour nos différentes stations.

Ainsi, les concentrations et les flux de chlorophylle a varient spatialement dans notre étude et dans la littérature. Des études approfondies seraient nécessaires pour comprendre les causes de cette augmentation de chlorophylle a des îles de Melchior vers celles de Blaiklock. Cependant, ces variations ne sont probablement pas causées par des variabilités interannuelles ou latitudinales d'après une analyse rapide des données Corpernicus de la péninsule Ouest Antarctique pour le début et la fin du mois de mars 2023 et 2024. Quoi qu'il en soit, les variations des concentrations et des flux de chlorophylle a ne permettent pas d'expliquer cette sursaturation de méthane en surface.

### 4.1.2.3. Sédiments

Les sédiments marins sont généralement la zone de formation d'une grande partie du méthane (Reeburgh, 2007). D'après les profils, les concentrations en méthane augmentent de plus de 3.5 nmol  $L^{-1}$  entre 6 m et la profondeur maximale pour l'île de Melchior, ce qui n'est pas visible pour les îles de Dodman et de Blaiklock (Figure 11). Pour Tilbrook et Karl (1994), sur un site proche de la côte, au niveau de l'île de Livingston, au nord de la péninsule Ouest Antarctique, les profils observés aux mois de janvier et de mars 1987 ressemblent aux profils de l'île de Melchior, avec une augmentation de la concentration jusqu'à des valeurs de 8.90 nmol  $L^{-1}$  en profondeur, attribué à un apport probable de CH<sub>4</sub> par les sédiments.

En Antarctique, des quantités importantes de méthane peuvent être libérées au niveau des suintements et des fentes (Polonik *et al.*, 2021; Römer *et al.*, 2014; Sommer *et al.*, 2006). Römer *et al.* (2014) et Polonik *et al.* (2021) ont observé des valeurs atteignant 47.5 et 55.6 nmol  $L^{-1}$  proche des sédiments au niveau de zones avec des suintements à la pointe de la péninsule Antarctique, des valeurs plus élevées que les valeurs en profondeur sur les trois stations étudiées. Au niveau de l'Hydrate Ridge, une fente et des hydrates de méthane sont présents et caractérisés par des concentrations de ~  $340 \pm 130$  nmol  $L^{-1}$  au niveau de la matte microbienne, caractéristique des zones avec de grandes concentrations de méthane (Sommer *et al.*, 2006), une valeur bien plus élevée que les valeurs de notre étude. De plus, lors des plongées, aucune structure particulière évoquant des fentes, des failles ou des sorties de grandes quantités de méthane par ébullition n'ont été observées par les plongeurs malgré les trente-cinq plongées réalisées sur les trois stations (Danis *et al.*, 2023, 2024) et la profondeur était probablement trop faible pour une présence d'hydrate de méthane (Braga *et al.*, 2022; Kvenvolden, 1988).

Une fois produit, le transport du méthane est dirigé des sédiments vers la colonne d'eau. Pendant ce trajet, une partie se fait oxyder (Dean *et al.*, 2018; Niu *et al.*, 2018; Reeburgh, 2007), et la partie restante atteint l'interface eau-sédiment où elle va pouvoir être libérée dans la colonne d'eau (Reeburgh, 2007; Saunois et al., 2020). Ce flux de méthane des sédiments vers la colonne d'eau est mesuré lors des incubations de sédiment. Pour la majorité des carottes des trois stations, les flux de méthane sont dirigés vers la colonne d'eau (Figure 13). C'est également le cas dans les zones de suintements (Thurber et al., 2020), ou dans des endroits sans structures particulières (Matveeva et al., 2015). Cependant, les valeurs des flux ont des ordres de grandeurs différents en fonction des zones. Par exemple, près de l'île de Ross, les valeurs vont jusqu'à  $3.1 \pm 0.9$  mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> au niveau du suintement et à 2 m de ce dernier, elles sont inférieures à  $0.02 \pm 0.02$  mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> (Thurber *et al.*, 2020), et le flux est de 1.45 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> dans le nord de la mer des Tchouktches, en Arctique, alors qu'il est de 0.00007 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> dans le sud (Matveeva et al., 2015). Des variabilités spatiales sont donc très fortes. Nous le constatons également entre nos stations, entre nos sites et entre nos carottes. La plupart des carottes ont des flux entre 0.001 et 0.0015 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Cependant, la deuxième carotte de l'île de Melchior a un flux plus élevé. Il atteint des valeurs proches de 0.04 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> de jour et de nuit (Figure 13). Ce flux plus élevé pourrait expliquer la concentration élevée en CH<sub>4</sub> proche des sédiments à Melchior observés sur les profils (Figure 11). Cependant, des informations additionnelles sur le type de sédiment récolté et leur répartition dans l'environnement sont nécessaires pour comprendre ces différences.

La péninsule Ouest Antarctique est une zone très montagneuse, caractérisée par une profondeur qui augmente très rapidement en s'éloignant de la côte et peu de zones avec des faibles profondeurs (Ducklow *et al.*, 2013). Le méthane peut s'accumuler dans la colonne d'eau mais il sera, par la suite, transporté vers des zones plus profondes, à l'extérieur de la baie. Nous avons estimé l'impact potentiel des flux des sédiments vers la colonne d'eau avec un bilan de masse rudimentaire. L'ajout de CH<sub>4</sub> dans la colonne d'eau a été calculé pour chaque station, en prenant en compte leur moyenne :

$$A = \frac{\overline{F}}{D \times 1000}$$

Où A [nmol  $L^{-1} j^{-1}$ ] est la concentration ajoutée de méthane dans la colonne d'eau par jour,  $\overline{F}$  [nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>] est le flux moyen de méthane des sédiments vers la colonne d'eau pour chaque station et D [m] est la profondeur de la colonne d'eau au niveau du site de prélèvement des carottes de sédiments.

A l'île de Melchior, les valeurs de jour et de nuit sont supérieures à  $0.5 \text{ nmol } \text{L}^{-1} \text{j}^{-1}$ , ainsi, il faut moins de deux jours pour augmenter la concentration de méthane dans la colonne d'eau de 1 nmol  $\text{L}^{-1}$ . A contrario, pour les îles de Dodman et Blaiklock, cette augmentation dans la colonne d'eau prendrait au minimum dix jours. Cependant, en estimant qu'il y a un courant côtier entre 0.1 et 1 m s<sup>-1</sup>, le temps pour parcourir la baie et arriver vers des zones plus profondes serait entre 0.55 h et 5.56 h pour les îles de Melchior et de Blaiklock, et entre 0.97 h et 9.72 h pour l'île de Dodman. Ainsi, le méthane benthique atteindra la colonne d'eau et pourra s'accumuler pendant un maximum de 10 h avant d'être transporté vers le large, vers des zones plus profondes. Ce sont des temps bien inférieurs au temps de résidence nécessaire (~2 jours et ~10 jours) pour augmenter la concentration dans la colonne d'eau de plus de 1 nmol L<sup>-1</sup>. Notre calcul est sujet à de multiples biais, mais malgré tout, il semble que la diffusion depuis les sédiments ne pourra donc pas jouer un rôle significatif sur la concentration de méthane dans la colonne d'eau, surtout pour les îles de Dodman et de Blaiklock.

Ainsi, malgré un temps de résidence nécessaire d'environ 2 jours, un impact des sédiments sur la concentration de méthane dans la colonne d'eau semble tout de même présent pour l'île de Melchior compte tenu des flux benthiques significativement plus importants (Figure 13) et de l'accroissement de méthane vers le fond (Figure 11). Cependant, pour l'échantillon NIS 18, l'augmentation de la concentration en CH<sub>4</sub> se fait en parallèle à une diminution de la salinité.





<u>Figure 15</u> : Concentration en méthane [nmol  $L^{-1}$ ] en fonction de la salinité pour l'île de Melchior (vert), l'île de Dodman (bleu) et l'île de Blaiklock (orange).

D'après le profil du point NIS 18, à l'île de Melchior, un apport de CH<sub>4</sub> et une faible salinité sont visibles en profondeur. Cette décroissance de salinité en profondeur, et donc potentiellement une anomalie de densité, pourraient correspondre à une entrée d'eau douce. Il pourrait s'agir d'eau sous-glaciaire puisque au niveau des glaciers se terminant sur la mer, l'eau est libérée par le portail sous-glaciaire en profondeur (Meire *et al.*, 2017).

De plus, d'après la figure 15 et les tests statistiques, une corrélation négative est visible entre la concentration de CH<sub>4</sub> et la salinité pour les îles de Melchior (vert) et de Dodman (bleu), alors qu'il n'y en a pas pour l'île de Blaiklock, malgré une pente positive et un R<sup>2</sup> élevé (Figure 15). Une source d'eau douce riche en méthane est donc présente pour les deux premières stations. Ces apports ne peuvent provenir que des glaciers recouvrant ces îles puisqu'aucune autre source d'eau douce n'est présente.

On peut distinguer deux types d'écoulement glaciaires d'eau de fonte : les flux supraglaciaires, que nous présumons en équilibre avec l'atmosphère, et les flux sous-glaciaires (Pain *et al.*, 2021; Verdugo *et al.*, 2022) qui sont en contact avec les sédiments sous le glacier. Au niveau des glaciers se terminant sur la mer, les rejets d'eau de fonte sous-glaciaire se font en profondeur, puis ils remontent vers la surface (Meire *et al.*, 2015; Wadham *et al.*, 2019). Ainsi, une faible salinité corrélée avec une forte concentration en méthane pourrait venir d'une libération d'eau sous-glaciaire dans la baie des îles de Melchior et de Dodman, présentant un glacier se terminant sur la mer (Tableau supp. 2).

Dans les sédiments sous-glaciaires, quand les conditions sont anoxiques et riches en matière organique, les archées méthanogènes formeraient du méthane sous les inlandsis ou sous les grands glaciers (Dieser *et al.*, 2014; Stibal *et al.*, 2012; Wadham *et al.*, 2008; Weitemeyer & Buffett, 2006), et les petits glaciers (Boyd *et al.*, 2010; Konya *et al.*, 2024). La production de méthane sous les glaciers peut également être d'origine thermogénique (Wadham *et al.*, 2019). En revanche, dans ces environnements sous-glaciaires, la présence d'organismes méthanotrophes diminuerait les concentrations de CH<sub>4</sub> (Boyd *et al.*, 2010, 2014; Dieser *et al.*, 2014). Le méthane restant serait soit directement libéré des sédiments vers les eaux sous-glaciaires (Wadham *et al.*, 2019), soit stocké sous forme d'hydrates de méthane, qui pourraient être déstabilisés pendant une période de réchauffement, et libérés dans les eaux sous-glaciaires (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019; Wadham *et al.*, 2019; Weitemeyer & Buffett, 2006). Avant de passer le portail sous-glaciaire, une partie du CH<sub>4</sub> pourrait s'échapper vers l'atmosphère par les crevasses et les moulins (Christiansen & Jørgensen, 2018). Enfin, l'eau sous-glaciaire est soit

maintenue sous le glacier quand le portail sous-glaciaire est fermé (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019) soit libérée dans les moraines (Dieser *et al.*, 2014) pour les glaciers se terminant sur terre ou dans la colonne d'eau pour les glaciers se terminant dans la mer (Meire *et al.*, 2017).

En Arctique, différentes études ont montré la présence de concentrations élevées de méthane au niveau de la glace basale de l'inlandsis du Groenland (Christner *et al.*, 2014; Miteva *et al.*, 2009; Souchez *et al.*, 1995), et dans les eaux sous-glaciaires comme le glacier de Leverett (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019), le glacier de Russell (Dieser *et al.*, 2014; Pain *et al.*, 2021) et le glacier de Castner (Konya *et al.*, 2024). Les glaciers de Leverett et de Russell font partis de l'inlandsis du Groenland (Dieser *et al.*, 2014; Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019). Dans l'étude de Lamarche-Gagnon *et al.* (2019), la concentration moyenne de CH4, dans la rivière proglaciaire, proche de la sortie du glacier, était de 271 nmol L<sup>-1</sup> sur toute la durée de l'étude (19 mai au 13 juillet 2015), avec une augmentation de la concentration jusqu'à des valeurs de plus de 600 nmol L<sup>-1</sup> pendant les périodes de fonte intense (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019). Pour le glacier de Russell, les concentrations de méthane variaient entre 2700 et 83000 nmol L<sup>-1</sup> entre le 21 mai et le 11 septembre 2012 et le 31 août 2013 (Dieser *et al.*, 2014) et de 110 ± 78 nmol L<sup>-1</sup> pour le printemps et l'automne 2017 et l'été 2018 (Pain *et al.*, 2021). Pour le glacier de Castner, la concentration moyenne de CH4 est de 120 ± 9.5 nmol L<sup>-1</sup> (Konya *et al.*, 2024).

Ainsi, pour les stations caractérisées par la présence d'un glacier se terminant dans la mer, un apport d'eau sous-glaciaire pourrait apporter du méthane dans la colonne d'eau, et donc augmenter les concentrations initialement présentes. Cependant, des différences de concentrations (saturations) entre les îles de Melchior et de Dodman sont visibles, et, les valeurs sont plus faibles que celles récoltées proches de la sortie des eaux sous-glaciaires dans la littérature. Cette variabilité peut avoir différentes causes. Tout d'abord, le taux de méthanogenèse est différent en fonction de l'origine de la matière organique (Stibal et al., 2012), de sa quantité (Tranter et al., 2005), du type de sol (Skidmore et al., 2005), et de la température (Stibal et al., 2012). Ensuite, les conditions physiques (température et pression) peuvent influencer la déstabilisation des hydrates de méthane, potentiellement présents sous les glaciers de Melchior et de Dodman (Wadham et al., 2019). L'hydrologie et le système de canalisation dans le glacier ont aussi leur importance. En fonction du système de drainage, l'eau de fonte supraglaciaire peut entrer en quantité plus ou moins importante dans le système (Tranter et al., 2005), et diluer le CH4 contenu dans l'eau sous-glaciaire ou bien apporter de l'oxygène (Pain et al., 2021). De plus, la taille du bassin drainé par le glacier pourrait avoir son importance et les glaciers que nous analysons sont sur des petites îles. Ensuite, en fonction du moment dans la saison et de la saison, les contributions des apports d'eau glaciaire seront différentes. Par exemple, l'oxydation est maximale pendant la saison de fonte au Groenland (Pain *et al.*, 2021). Enfin, l'eau sous-glaciaire arrive dans la colonne d'eau où le méthane peut être oxydé et/ou dilué directement dans la colonne d'eau, mais aussi par des apports d'eau de surface de glaciers ou de la glace à la dérive pauvre en CH<sub>4</sub> (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019; Verdugo *et al.*, 2022).

Les apports de méthane sous-glaciaires ne sont pas visibles pour tous les glaciers et, pour un même glacier, cela peut varier en fonction de l'année. Certaines études montrent la présence de glaciers se terminant sur la mer mais avec des concentrations en méthane qui ne dépassent pas 5 nmol L<sup>-1</sup> (Römer *et al.*, 2014; Verdugo *et al.*, 2022). Dans l'étude de Konya *et al.* (2024), sur des glaciers en montagne, des variations annuelles existent pour le glacier de Castner qui avait une concentration en CH<sub>4</sub> de 4.1 nmol L<sup>-1</sup> en juin 2021, alors qu'elle était de 120 nmol L<sup>-1</sup> en juin 2022, et, à la même période, les trois autres glaciers ont des concentrations dans les eaux sous-glaciaires inférieures à 6 nmol L<sup>-1</sup> (Konya *et al.*, 2024).

Pour l'île de Blaiklock qui a un glacier se terminant sur la terre, un flux d'eau douce est potentiellement présent par l'arrivée d'eau supraglaciaire et d'eau sous-glaciaire, avec des valeurs de salinité dans toute la colonne d'eau qui sont inférieures à 34. Une hypothèse est que, durant le trajet sur terre de l'eau sous-glaciaire, après être sortie de sous le glacier, elle a déjà eu le temps de s'équilibrer avec l'atmosphère et/ou d'être oxydé dans la colonne d'eau (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019), comme le montrent des concentrations dans les eaux des moraines comprises entre 5 et 18 nmol L<sup>-1</sup> alors qu'elles sont entre 2700 et 83000 nmol L<sup>-1</sup> dans les eaux sous-glaciaires (Dieser *et al.*, 2014).

De nombreuses différences sont donc constatées entre les glaciers, entre deux années différentes ou entre des saisons différentes pour un même glacier. Des recherches approfondies sur la différence entre ces glaciers, sur d'autres glaciers et sur le type de sédiments sous le glacier sont nécessaires pour déterminer l'impact de la fonte sous-glaciaire sur le budget du méthane atmosphérique. De plus, il y a encore beaucoup d'incertitudes sur le devenir du CH<sub>4</sub> une fois qu'il est libéré dans la colonne d'eau pour les glaciers se terminant dans la mer (Wadham *et al.*, 2019) ou dans les moraines pour les glaciers se terminant sur terre (Lamarche-Gagnon *et al.*, 2019).

## 4.2. L'oxyde nitreux

L'Océan Austral est généralement considéré comme étant en sursaturation en termes d'oxyde nitreux (Yang *et al.*, 2020). Cependant, de nombreuses lacunes existent encore sur la connaissance de la dynamique de ce gaz dans les océans de hautes de latitudes (Zhan *et al.*, 2016), et notamment dans l'Océan Austral par le manque de données existantes sur le N<sub>2</sub>O (Yang *et al.*, 2020), comme très peu d'études ont été faites dans cet océan pour le milieu océanique en général, et l'Océan Austral en particulier (Grefe *et al.*, 2018; Rees *et al.*, 1997; Zhan *et al.*, 2015; Zhan *et al.*, 2018; Zhan & Chen, 2009).

### 4.2.1. Distribution spatiale

Pour nos trois stations, les concentrations (saturations) d'oxyde nitreux de notre étude oscillent entre ~15 (~90%) et ~18 nmol L<sup>-1</sup> (~110%). Des concentrations de même ordre de grandeur sont retrouvées dans d'autres études proches de la péninsule Ouest Antarctique (Grefe et al., 2018; Rees et al., 1997; Zhan et al., 2015; Zhan et al., 2018; Zhan & Chen, 2009). Des concentrations proches, voire plus faible que les valeurs minimales de notre étude, ont été observées dans le nord de la Mer de Bellingshausen entre novembre et décembre 1992 (~15 nmol L<sup>-1</sup>) (Rees *et al.*, 1997), dans la baie de Pridz entre novembre 2005 à mars 2006 (14.1  $\pm$ 0.4 nmol L<sup>-1</sup>) (Zhan & Chen, 2009) et à l'ouest de la pointe de la péninsule Ouest Antarctique (14.3 à 15.7 nmol L<sup>-1</sup>) (30 décembre 2011 au 29 janvier 2012) (Zhan *et al.*, 2018). Des valeurs proches voir plus grandes que les maximums observés sont présentes dans le sud de la Mer de Bellingshausen (~ 20 nmol L<sup>-1</sup>) (Rees et al., 1997), dans la baie de Pridz en janvier 2011 (16.6 nmol L<sup>-1</sup>) (Zhan et al., 2015) et au nord de la pointe de la péninsule Ouest Antarctique (17.9 nmol L<sup>-1</sup>) (Zhan et al., 2018). Des variations spatiales sont donc visibles dans la littérature, mais elles le sont aussi dans notre étude. Les concentrations sont significativement plus élevées à l'île de Melchior par rapport aux deux autres stations (Tableau supp. 4), mais cette différence n'est pas visible pour la saturation comme les températures sont plus froides à l'île de Melchior. L'étude des paramètres contrôlant la production, la consommation et la répartition du N<sub>2</sub>O pourraient permettre d'expliquer cette différence.

#### 4.2.2. Contrôles du N<sub>2</sub>O

#### 4.2.2.1. Température

La température joue deux rôles pour l'oxyde nitreux. Elle influence le cycle de l'azote dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Foster & Fulweiler, 2016; Walter *et al.*, 2006; Wild *et al.*, 2023) et la solubilité du N<sub>2</sub>O dans la colonne d'eau (Bange *et al.*, 2010; Grefe *et al.*, 2018; Weiss & Price, 1980; Wild *et al.*, 2023; Zhan, Chen, Zhang, & Li, 2015).

La température impacte l'activité bactérienne (Barnes & Owens, 1999; Nowicki, 1994; Walter *et al.*, 2006), et influence donc, en partie, la production et la consommation d'oxyde nitreux (Wild *et al.*, 2023). L'augmentation de la température augmenterait le taux de nitrification (Boyd *et al.*, 2011). D'après Walter *et al.* (2006), les températures froides diminueraient la production d'oxyde nitreux. Cependant, suivant nos résultats, la concentration de N<sub>2</sub>O moyenne la plus haute est présente au niveau de l'île de Melchior, station avec la température moyenne la plus basse. Ainsi, il semblerait qu'il n'y ait pas d'impact de la température sur la formation de N<sub>2</sub>O par les organismes.

De plus, la température joue un rôle sur la solubilité de l'oxyde nitreux dans la colonne d'eau (Bange *et al.*, 2010; Wild *et al.*, 2023; Zhan, Chen, Zhang, & Li, 2015). Quand la température diminue, la solubilité augmente (Wild *et al.*, 2023). Ainsi, à l'île de Melchior, les saturations dans les mêmes ordres de grandeur que celles des deux autres stations sont causées par cette différence de température. Les mêmes tests que pour le CH<sub>4</sub> ont été réalisés (section 4.1.2.1). Pour maintenir une saturation constante de 100% à des températures de -1.3°C (température minimale) et de 1.86°C (température maximale) et une salinité de 32.30 (salinité moyenne de toutes les stations), il y a une différence de concentration de 2.08 nmol L<sup>-1</sup>, c'est-à-dire, une valeur supérieure aux différences des moyennes entre l'île de Melchior entre les températures de -1.3°C et 1.86°C, la différence de saturation est d'environ 13.83%. La différence de concentrations (saturations) visible entre chaque site pourrait être causée par cette différence de température, augmentant la solubilité du gaz dans l'eau à des températures plus basses.

D'après ces deux résultats, il est difficile de déterminer le rôle joué par la température dans les différences visibles entre nos différentes stations. Cependant, d'après les tests statistiques, aucune corrélation n'existe entre la température et la concentration en  $N_2O$  (Tableau supp. 1). Il semblerait donc que la température n'influence pas cette variabilité.

#### 4.2.2.2. Biomasse phytoplanctonique

La concentration de chlorophylle a pourrait jouer un rôle sur la production d'oxyde nitreux dans les sédiments. Grefe *et al.* (2018) émet l'hypothèse que lorsqu'il y a un bloom de phytoplancton, l'accumulation de biomasse pourrait permettre d'avoir une quantité plus importante de substrat disponible pour la nitrification, permettant une production de N<sub>2</sub>O plus élevée. Cependant, dans notre étude, les concentrations et les flux de chlorophylle a les plus faibles (Figure 12) se trouvent à l'île de Melchior, mais c'est à cette station qu'il y a les concentrations les plus importantes de N<sub>2</sub>O. De plus, aucune corrélation n'a été mise en évidence par les tests statistiques entre la concentration en chlorophylle a et la concentration en oxyde nitreux (Tableau supp. 5). Ainsi, il est difficile de faire un lien entre la concentration en chlorophylle a et la nitrification (Ward, 2005). Il est donc compliqué de déterminer l'influence de la concentration de chlorophylle a sur la production de N<sub>2</sub>O.

### 4.2.2.3. Sédiments

Dans les sédiments, la production d'oxyde nitreux peut se faire via la nitrification dans des conditions oxiques et la dénitrification dans des conditions suboxiques (Bange *et al.*, 2010). Cependant, dans des conditions anoxiques, il peut y avoir la consommation de N<sub>2</sub>O par la dénitrification (Bange *et al.*, 2010). En fonction de la balance de ces processus, les sédiments seront une source ou un puits de N<sub>2</sub>O (Yang *et al.*, 2022). L'île de Melchior semble être la seule station où les sédiments sont une source de N<sub>2</sub>O pour la colonne d'eau comme les concentrations augmentent significativement entre 6 m de profondeur et proche des sédiments (Figure 11). Certaines études dans les océans polaires montrent également une augmentation de la concentration en N<sub>2</sub>O proche des sédiments, jusqu'à des valeurs de 32 nmol L<sup>-1</sup> (Fenwick *et al.*, 2017; Hirota *et al.*, 2009; Rees *et al.*, 1997; Wild *et al.*, 2023).

Les incubations (Figure 14) confirment le rôle joué par les sédiments dans la production d'oxyde nitreux pour l'île de Melchior. C'est la seule station où les sédiments de la majorité des carottes libèrent du N<sub>2</sub>O dans la colonne d'eau. Dans l'étude de Wild *et al.* (2023), la majorité des flux des sédiments dans l'Océan Arctique Sibérien est aussi dirigée vers la colonne d'eau. Cependant, le flux maximum est de 388 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> (Wild *et al.*, 2023), une valeur pratiquement six fois inférieure à notre plus grande valeur. Une autre étude dans l'Océan Pacifique Subarctique ne montre que des flux positifs avec une moyenne de 806 ± 613 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> pour les profondeurs les plus faibles (< 200m) (Jameson *et al.*, 2021). Ainsi, par rapport aux deux études précédentes, les flux de jour obtenus à l'île de Melchior sont plus élevés.

Cependant, pour déterminer l'impact des flux des sédiments vers la colonne d'eau sur les concentrations atmosphériques, il pourrait être intéressant de calculer les flux air-mer et de les comparer avec les flux à l'interface sédiment colonne d'eau (Jameson *et al.*, 2021; Wild *et al.*, 2023).

Pour les îles de Dodman et de Blaiklock, les sédiments absorbent, en moyenne, le N<sub>2</sub>O de la colonne d'eau, tout comme deux stations de l'étude de Wild *et al.* (2023) ayant des flux vers les sédiments de 266 et 441 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs obtenues pour l'île de Blaiklock et au site 2 de Dodman. Des recherches additionnelles seraient également nécessaires pour déterminer l'importance de ces puits ou du transport latéral par rapport aux flux air-mer.

Dans d'autres études en dehors des zones polaires, les flux sont variables entre différents sites et même entre les carottes d'un même site. Par exemple, dans un système côtier tempéré de la baie de Waquoit (Etats-Unis), les flux annuels varient entre -300 et 1100 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>. Dans un estuaire de cette même région, les sédiments consomment, en moyenne, du N<sub>2</sub>O (-552 ± 124.8 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) mais il y a la présence de carottes qui vont être des sources, d'autres à l'équilibre et d'autres des puits pour le N<sub>2</sub>O (Foster & Fulweiler, 2016). De plus, dans d'autres études, la moyenne des flux atteint 18240 nmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> (Murray *et al.*, 2015).

Les rôles du jour et de la nuit semblent être différents. Les valeurs moyennes de nuit sont supérieures aux valeurs des flux de jours pour les îles de Melchior et de Blaiklock. Pour l'île de Dodman, il est difficile de se prononcer comme nous avons des flux intégrés sur la journée pour deux sites et une seule mesure de flux pour le dernier site. Une étude de Jensen *et al.* (1984) constate également une production plus importante de N<sub>2</sub>O de nuit par rapport au jour. Une diminution de la concentration en oxygène dans les sédiments la nuit pourrait entrainer une augmentation de la production de N<sub>2</sub>O par la dénitrification (Jensen *et al.*, 1984). Cependant, bien que les sédiments soient une source de N<sub>2</sub>O pour la colonne d'eau de nuit, des taux de dénitrification plus faibles dans le noir par rapport à la lumière ont été rapportés par Simone *et al.* (2024). Cela pourrait s'expliquer par une compétition pour la prise du NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> avec les photoautotrophes de jour n'existant pas la nuit, entrainant l'utilisation de N<sub>2</sub>O de jour, et de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de nuit (Simone *et al.*, 2024), et l'accumulation de N<sub>2</sub>O de nuit par l'inhibition de sa réduction quand il y a plus de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Betlach & Tiedje, 1981).

Ainsi, des variations spatiales et temporelles existent pour les flux d'oxyde nitreux dans nos données mais aussi pour d'autres études. Pour déterminer les causes de ces variations, des mesures additionnelles sur l'oxygène, les nutriments (Foster & Fulweiler, 2016) ou bien les isotopes (Sutka *et al.*, 2006) seraient nécessaires.

### 4.2.2.4. Eaux continentales

Dans différentes études en Arctique, les concentrations de N<sub>2</sub>O dans la colonne d'eau sont influencées par les apports continentaux (Wild *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2008). Pour nos trois stations, les glaciers apportent de l'eau douce dans la colonne d'eau. Certaines études en Antarctique démontrent des corrélations positives entre la concentration des N<sub>2</sub>O et la salinité par l'apport d'eau de fonte de la glace de mer ou de glaciers dans la baie de Pridz et dans la mer de Bellingshausen (Rees *et al.*, 1997; Zhan *et al.*, 2015; Zhan & Chen, 2009). Cependant, pour l'île de Melchior, la corrélation est négative et elles sont absentes pour les îles de Dodman et de Blaiklock (Tableau supp. 2 et Figure supp. 3).

Dans les milieux sous-glaciaires, la nitrification a déjà été mise en évidence (Ansari *et al.*, 2013; Boyd *et al.*, 2014; Christner *et al.*, 2014; Wadham *et al.*, 2019), ainsi que la dénitrification (Boyd *et al.*, 2010, 2014; Foght *et al.*, 2004; Skidmore *et al.*, 2000; Wynn *et al.*, 2006), mais avec une production de N<sub>2</sub>O qui semble relativement faible et des concentrations restant proches de l'équilibre atmosphérique (Miteva *et al.*, 2009). Cela pourrait expliquer la corrélation négative entre la salinité et la concentration de N<sub>2</sub>O retrouvée à l'île de Melchior et le fait que les concentrations dans la colonne d'eau ne dépassent pas 18 nmol L<sup>-1</sup>. Cependant, des conditions anoxiques plus importantes sous les glaciers de l'île de Dodman pourraient expliquer l'absence d'oxyde nitreux dans les eaux sous-glaciaires (Wadham *et al.*, 2008), puisqu'en l'absence d'oxygène, il est consommé par la dénitrification (Bange *et al.*, 2010). Une autre différence pourrait être la présence moins importante de nutriments azotés au niveau de l'île de Dodman, entrainant alors une production moins importante de N<sub>2</sub>O (Betlach & Tiedje, 1981). Des études plus approfondies sur les sédiments présents sous les glaciers sot nécessaires pour comprendre les différences observées entre les deux glaciers se terminant sur la mer.

Enfin, dans les deux stations présentant un glacier se terminant sur la mer, aucune différence n'a été constatée à l'intérieur ou à l'extérieur de la baie (Tableau supp. 2). Pour l'île de Dodman, cela peut s'expliquer par l'absence de production de N<sub>2</sub>O sous les glaciers. Pour l'île de Melchior, le glacier exercerait une influence sur la répartition du N<sub>2</sub>O mais les sédiments aussi, ce qui pourrait limiter la différence entre l'intérieur de la baie, impacté par les apports du glacier et l'extérieur de la baie. Ainsi, les quantités de N<sub>2</sub>O apporté par les glaciers sont moins importantes que celles du méthane.

# 5. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus montrent un apport majeur de méthane par les glaciers se terminant sur la mer et un apport limité par les sédiments sur la dynamique du CH<sub>4</sub> dans l'environnement côtier de la péninsule Ouest Antarctique. Pour les îles avec des glaciers se terminant sur la mer, des concentrations importantes de CH<sub>4</sub> sont retrouvées en surface et dans la colonne d'eau, même si ce sont des concentrations inférieures à celles retrouvées par d'autres études dans les flux sous-glaciaires. Cependant, pour les glaciers se terminant sur la terre, une grande partie du méthane a probablement dû s'échapper dans l'atmosphère avant d'atteindre la colonne d'eau.

L'impact des glaciers sur la dynamique de l'oxyde nitreux semble limité par rapport au méthane. Les flux sous-glaciaires auraient des concentrations légèrement plus élevées que la concentration atmosphérique. Cependant, d'après nos résultats, le comportement du N<sub>2</sub>O n'est pas significativement différent entre des zones influencées par les glaciers et des zones plus éloignées. De plus, les sédiments joueraient également un rôle mais avec des fortes variabilités spatiales.

Dans le contexte des changements climatique, les glaciers se terminant dans la mer deviendront des glaciers se terminant sur la terre (Meire *et al.*, 2015). Ainsi, les flux sous-glaciaires seront directement en contact avec l'atmosphère, sans subir d'oxydation dans la colonne d'eau océanique. Les gaz produits ou libérés sous les glaciers, et notamment, le méthane, devraient être majoritairement émis vers l'atmosphère à la sortie du glacier. Ainsi, l'augmentation de la température conduirait à des fontes plus importantes des glaciers, une augmentation du nombre de glaciers se terminant sur la terre, et potentiellement une plus grande libération de méthane dans l'atmosphère, et donc une rétroaction positive entre la fonte des glaciers et le climat.

Afin de déterminer l'impact réel de ces apports sous-glaciaires à l'échelle mondiale et à différentes périodes de l'année, il serait nécessaire d'échantillonner les eaux de fonte à la sortie du glacier dans différentes zones en Arctique et en Antarctique, au niveau de petits glaciers et de plus grands glaciers. Cela pourrait permettre de déterminer si l'impact observé au niveau des trois stations se révèle le même pour la majorité des glaciers ou pas. En plus de cela, récolter des échantillons sous les glaciers pour déterminer les conditions présentes pourraient permettre de comprendre ces phénomènes. De plus, des recherches additionnelles sur l'importance des flux benthiques et leur hétérogénéité spatiale pourraient permettre de mieux les quantifier et de déterminer leur importance sur le budget atmosphérique du CH4.

# 6. **Bibliographie**

Allan, J., Ronholm, J., Mykytczuk, N. C. S., Greer, C. W., Onstott, T. C., & Whyte, L. G. (2014). Methanogen community composition and rates of methane consumption in Canadian High Arctic permafrost soils. Environmental Microbiology Reports, 6(2), 136-144. https://doi.org/10.1111/1758-2229.12139

Ansari, A. H., Hodson, A. J., Heaton, T. H. E., Kaiser, J., & Marca-Bell, A. (2013). Stable isotopic evidence for nitrification and denitrification in a High Arctic glacial ecosystem. Biogeochemistry, 113(1), 341-357. https://doi.org/10.1007/s10533-012-9761-9

Bakker, D. C. E., Bange, H. W., Gruber, N., Johannessen, T., Upstill-Goddard, R. C., Borges, A. V., Delille, B., Löscher, C. R., Naqvi, S. W. A., Omar, A. M., & Santana-Casiano, J. M. (2014). Air-Sea Interactions of Natural Long-Lived Greenhouse Gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) in a Changing Climate. In Liss, P.S., & Johnson, M.T. (Éds.), Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles (p. 113-169). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1\_3

Bange, H., Freing, A., Kock, A., & Löscher, C. (2010). Marine pathways to Nitrous Oxide. Nitrous Oxide and Climate Change, 36-62. https://doi.org/10.4324/9781849775113

Bange, H. W., Arévalo-Martínez, D. L., de la Paz, M., Farías, L., Kaiser, J., Kock, A., Law, C. S., Rees, A. P., Rehder, G., Tortell, P. D., Upstill-Goddard, R. C., & Wilson, S. T. (2019). A Harmonized Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) Ocean Observation Network for the 21<sup>st</sup> Century. Frontiers in Marine Science, 6. https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00157

Barnes, J., & Owens, N. J. P. (1999). Denitrification and nitrous oxide concentrations in the Humber Estuary, UK, and adjacent coastal zones. Marine Pollution Bulletin, 37(3), 247-260. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00079-X

Bell, J. B., Aquilina, A., Woulds, C., Glover, A. G., Little, C. T. S., Reid, W. D. K., Hepburn, L. E., Newton, J., & Mills, R. A. (2016). Geochemistry, faunal composition and trophic structure in reducing sediments on the southwest South Georgia margin. Royal Society Open Science, 3(9), 160284. https://doi.org/10.1098/rsos.160284

Betlach, M. R., & Tiedje, J. M. (1981). Kinetic Explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide, and nitrous oxide during bacterial denitrification. Applied and Environmental Microbiology, 42(6), 1074-1084. 10.1128/aem.42.6. https://doi.org/1074-1084.1981

Biggs, T. E. G., Alvarez-Fernandez, S., Evans, C., Mojica, K. D. A., Rozema, P. D., Venables,
H. J., Pond, D. W., & Brussaard, C. P. D. (2019). Antarctic phytoplankton community composition and size structure : importance of ice type and temperature as regulatory factors.
Polar Biology, 42(11), 1997-2015. https://doi.org/10.1007/s00300-019-02576-3

Blake, L. I., Tveit, A., Øvreås, L., Head, I. M., & Gray, N. D. (2015). Response of methanogens in Arctic sediments to temperature and methanogenic substrate availability. PLOS ONE, 10(6), e0129733. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129733

Borges, A., Champenois, W., Gypens, N., Delille, B., & Harlay, J. (2016). Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas. Scientific Reports, 6(1), 27908. https://doi.org/10.1038/srep27908

Boyd, E. S., Hamilton, T. L., Havig, J. R., Skidmore, M. L., & Shock, E. L. (2014). Chemolithotrophic primary production in a subglacial ecosystem. Applied and Environmental Microbiology, 80(19), 6146-6153. https://doi.org/10.1128/AEM.01956-14

Boyd, E. S., Lange, R. K., Mitchell, A. C., Havig, J. R., Hamilton, T. L., Lafrenière, M. J., Shock, E. L., Peters, J. W., & Skidmore, M. (2011). Diversity, abundance, and potential activity of nitrifying and nitrate-reducing microbial assemblages in a subglacial ecosystem. Applied and Environmental Microbiology, 77(14), 4778-4787. https://doi.org/10.1128/AEM.00376-11

Boyd, E. S., Skidmore, M., Mitchell, A. C., Bakermans, C., & Peters, J. W. (2010). Methanogenesis in subglacial sediments. Environmental Microbiology Reports, 2(5), 685-692. https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2010.00162.x

Braga, R., Vecchia, F. D., & Iglesias, R. S. (2022). Modelling the dynamic response of shallow methane hydrates to simultaneous sea level and bottom water temperatures variations since the last glacial maximum on the Amazon Deep-Sea Fan, Brazil. Marine and Petroleum Geology, 137, 105494. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105494

Bui, O. T. N., Kameyama, S., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Sasano, D., Uchida, H., & Tsunogai, U. (2018). Estimates of methane emissions from the Southern Ocean from quasicontinuous underway measurements of the partial pressure of methane in surface seawater during the 2012/13 austral summer. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 70(1). https://doi.org/10.1080/16000889.2018.1478594 Buitenhuis, E. T., Suntharalingam, P., & Le Quéré, C. (2018). Constraints on global oceanic emissions of N<sub>2</sub>O from observations and models. Biogeosciences, 15(7), 2161-2175. https://doi.org/10.5194/bg-15-2161-2018

Lee, H., Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P. W., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., Barrett, K., Blanco, G., Cheung, W. W. L., Connors, S., Denton, F., Diongue-Niang, A., Dodman, D., Garschagen, M., Geden, O., Hayward, B., Jones, C., ... Péan, C. (2023). IPCC, 2023 : Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647

Christiansen, J. R., & Jørgensen, C. J. (2018). First observation of direct methane emission to the atmosphere from the subglacial domain of the Greenland Ice Sheet. Scientific Reports, 8(1), 16623. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35054-7

Christner, B. C., Priscu, J. C., Achberger, A. M., Barbante, C., Carter, S. P., Christianson, K., Michaud, A. B., Mikucki, J. A., Mitchell, A. C., Skidmore, M. L., & Vick-Majors, T. J. (2014). A microbial ecosystem beneath the West Antarctic ice sheet. Nature, 512(7514), 310-313. https://doi.org/10.1038/nature13667

Clarke, A., Murphy, E. J., Meredith, M. P., King, J. C., Peck, L. S., Barnes, D. K. A., & Smith, R. C. (2006). Climate change and the marine ecosystem of the western Antarctic Peninsula. Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences, 362(1477), 149-166. https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1958

Convey, P., & Peck, L. S. (2019). Antarctic environmental change and biological responses. Science Advances, 5(11), eaaz0888. https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz0888

Cook, A. J., Holland, P. R., Meredith, M. P., Murray, T., Luckman, A., & Vaughan, D. G. (2016). Ocean forcing of glacier retreat in the western Antarctic Peninsula. Science, 353(6296), 283-286. https://doi.org/10.1126/science.aae0017

Damm, E., Helmke, E., Thoms, S., Schauer, U., Nöthig, E., Bakker, K., & Kiene, R. P. (2010). Methane production in aerobic oligotrophic surface water in the central Arctic Ocean. Biogeosciences, 7(3), 1099-1108. https://doi.org/10.5194/bg-7-1099-2010 Damm, E., Kiene, R. P., Schwarz, J., Falck, E., & Dieckmann, G. (2008). Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. Marine Chemistry, 109, 45-59. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.12.003

Danis, B., Amenabar, M., Bombosch, A., Brusselman, A., Buydens, M., Delille, B., Dogniez, M., Katz, L., Moreau, C., Pasotti, F., Robert, H., & Wallis, B. (2023). Report of the TANGO 1 expedition to the West Antarctic Peninsula. 106 p. https://belgica120.be/wp-content/uploads/2023/06/TANGO\_1-Cruise-report\_light-1.pdf

Danis, B., Bayat, M., Brusselman, A., Coerper, A., Delille, B., Dogniez, M., Katz, L., Moreau, C., Reade, A., Robert, H., Wallis, B., De Borger, E., Terrana, L., & Voisin, A. (2024). Report of the TANGO 2 expedition to the West Antarctic Peninsula. 106 p. https://belgica120.be/wp-content/uploads/2024/06/TANGO 2-Cruise-report light.pdf

Dean, J. F., Middelburg, J. J., Röckmann, T., Aerts, R., Blauw, L. G., Egger, M., Jetten, M. S.
M., de Jong, A. E. E., Meisel, O. H., Rasigraf, O., Slomp, C. P., in't Zandt, M. H., & Dolman,
A. J. (2018). Methane feedbacks to the global climate system in a warmer world. Reviews of
Geophysics, 56(1), 207-250. https://doi.org/10.1002/2017RG000559

Devol, A. H. (2015). Denitrification, anammox, and N<sub>2</sub> production in marine sediments. Annual Review of Marine Science, 7, 403-423. https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010213-135040

Dieser, M., Broemsen, E. L. J. E., Cameron, K. A., King, G. M., Achberger, A., Choquette, K., Hagedorn, B., Sletten, R., Junge, K., & Christner, B. C. (2014). Molecular and biogeochemical evidence for methane cycling beneath the western margin of the Greenland Ice Sheet. The ISME Journal, 8(11), 2305-2316. https://doi.org/10.1038/ismej.2014.59

Dlugokencky, E. J., Bruhwiler, L., White, J. W. C., Emmons, L. K., Novelli, P. C., Montzka, S. A., Masarie, K. A., Lang, P. M., Crotwell, A. M., Miller, J. B., & Gatti, L. V. (2009). Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH<sub>4</sub> burden. Geophysical Research Letters, 36(18). https://doi.org/10.1029/2009GL039780

Ducklow, H., Fraser, W. R., Meredith, M. P., Stammerjohn, S. E., Doney, S. C., Martinson, D.
G., Sailley, S. F., Schofield, O. M., Steinberg, D. K., Venables, H. J., & Amsler, C. D. (2013).
West Antarctic Peninsula: an ice-dependent coastal marine ecosystem in transition.
Oceanography, 26(3), 190-203. https://doi.org/10.5670/oceanog.2013.62

Fenwick, L., Capelle, D., Damm, E., Zimmermann, S., Williams, W. J., Vagle, S., & Tortell, P. D. (2017). Methane and nitrous oxide distributions across the North American Arctic Ocean during summer, 2015. Journal of Geophysical Research: Oceans, 122(1), 390-412. https://doi.org/10.1002/2016JC012493

Flückiger, J., Monnin, E., Stauffer, B., Schwander, J., Stocker, T. F., Chappellaz, J., Raynaud, D., & Barnola, J.-M. (2002). High-resolution Holocene N<sub>2</sub>O ice core record and its relationship with CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. Global Biogeochemical Cycles, 16(1), 10-1-10-18. https://doi.org/10.1029/2001GB001417

Foght, J., Aislabie, J., Turner, S., Brown, C. E., Ryburn, J., Saul, D. J., & Lawson, W. (2004). Culturable bacteria in subglacial sediments and ice from two Southern Hemisphere glaciers. Microbial Ecology, 47(4), 329-340. https://doi.org/10.1007/s00248-003-1036-5

Foster, S. Q., & Fulweiler, R. W. (2016). Sediment nitrous oxide fluxes are dominated by uptake in a temperate estuary. Frontiers in Marine Science, 3. https://doi.org/10.3389/fmars.2016.00040

Fox, A. J., & Vaughan, D. G. (2005). The retreat of Jones Ice Shelf, Antarctic Peninsula. Journal of Glaciology, 51(175), 555-560. https://doi.org/10.3189/172756505781829043

Fox-Kempe, B., Hewitt, H. T., Xiao, C., Aðalgeirsdóttir, G., Drijfhout, S. S., Edwards, T. L., Golledge, N. R., Hemer, M., Kopp, R. E., Krinner, G., Mix, A., Notz, D., Nowicki, S., Nurhati, I. S., Ruiz, L., Sallée, J.-B., Slangen, A. B. A., & Yu, Y. (2023). Ocean, cryosphere and sea level change. In Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (Éd.), Climate Change 2021 – The Physical Science Basis : Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (p. 1211-1362). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781009157896.011

Freing, A., Wallace, D. W. R., & Bange, H. W. (2012). Global oceanic production of nitrous oxide. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 367(1593), 1245-1255. https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0360

Frutos, O. D., Quijano, G., Aizpuru, A., & Muñoz, R. (2018). A state-of-the-art review on nitrous oxide control from waste treatment and industrial sources. *B*iotechnology Advances, 36(4), 1025-1037. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.03.004

Garibotti, I., Vernet, M., Ferrario, M., Smith, R., Ross, R., & Quetin, L. (2003). Phytoplankton spatial distribution patterns along the western Antarctic Peninsula (Southern Ocean). Marine Ecology Progress Series, 261, 21-39. https://doi.org/10.3354/meps261021

German, C. R., Livermore, R. A., Baker, E. T., Bruguier, N. I., Connelly, D. P., Cunningham, A. P., Morris, P., Rouse, I. P., Statham, P. J., & Tyler, P. A. (2000). Hydrothermal plumes above the East Scotia Ridge : an isolated high-latitude back-arc spreading centre. Earth and Planetary Science Letters, 184(1), 241-250. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00319-8

Giustiniani, M., & Tinivella, U. (2021). Gas Hydrates in Antarctica. In Glaciers and the Polar Environment. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.94306

Grefe, I., Fielding, S., Heywood, K. J., & Kaiser, J. (2018). Nitrous oxide variability at subkilometre resolution in the Atlantic sector of the Southern Ocean. PeerJ, 6, e5100. https://doi.org/10.7717/peerj.5100

Gruber, N. Chapter 1 - The Marine Nitrogen Cycle: Overview and Challenges (2008). In Capone D.G., Bronk D.A., Mulholland M.R., & Carpenter E.J. (Éds.), Nitrogen in the Marine Environment (Second Edition) (p. 1-50). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372522-6.00001-3

Gruber, N., & Galloway, J. N. (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. Nature, 451(7176), 293-296. https://doi.org/10.1038/nature06592

Heeschen, K. U., Keir, R. S., Rehder, G., Klatt, O., & Suess, E. (2004). Methane dynamics in the Weddell Sea determined via stable isotope ratios and CFC-11. Global Biogeochemical Cycles, 18(2). https://doi.org/10.1029/2003GB002151

Henley, S. F., Schofield, O. M., Hendry, K. R., Schloss, I. R., Steinberg, D. K., Moffat, C.,
Peck, L. S., Costa, D. P., Bakker, D. C. E., Hughes, C., Rozema, P. D., Ducklow, H. W., Abele,
D., Stefels, J., Van Leeuwe, M. A., Brussaard, C. P. D., Buma, A. G. J., Kohut, J., Sahade, R.,
Friedlaeande, A.S., Stammerjohn, S.E., Venables, H.J., Meredith, M. P. (2019). Variability and
change in the west Antarctic Peninsula marine system : research priorities and opportunities.
Progress in Oceanography, 173, 208-237. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2019.03.003

Hirota, A., Ijiri, A., Komatsu, D. D., Ohkubo, S. B., Nakagawa, F., & Tsunogai, U. (2009). Enrichment of nitrous oxide in the water columns in the area of the Bering and Chukchi Seas. Marine Chemistry, 116(1-4), 47-53. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.09.001 Hutchins, D. A., & Capone, D. G. (2022). The marine nitrogen cycle : new developments and global change. Nature Reviews Microbiology, 20(7), 401-414. https://doi.org/10.1038/s41579-022-00687-z

Jacques, C., Sapart, C. J., Fripiat, F., Carnat, G., Zhou, J., Delille, B., Röckmann, T., van der Veen, C., Niemann, H., Haskell, T., & Tison, J.-L. (2021). Sources and sinks of methane in sea ice : insights from stable isotopes. Elementa: Science of the Anthropocene, 9(1), 00167. https://doi.org/10.1525/elementa.2020.00167

Jameson, B. D., Berg, P., Grundle, D. S., Stevens, C. J., & Juniper, S. K. (2021). Continental margin sediments underlying the NE Pacific oxygen minimum zone are a source of nitrous oxide to the water column. Limnology and Oceanography Letters, 6(2), 68-76. https://doi.org/10.1002/lol2.10174

Jensen, H. B., Jørgensen, K. S., & Sørensen, J. (1984). Diurnal variation of nitrogen cycling in coastal, marine sediments. Marine Biology, 83(2), 177-183. https://doi.org/10.1007/BF00394726

Joye, S. B., & Anderson, I. C. (2008). Chapter 19 - Nitrogen cycling in coastal sediments. In Capone, D.G, Bronk, D.A., Mulholland, M. R., & Carpenter, E. J. (Éds.), Nitrogen in the Marine Environment (Second Edition) (p. 867-915). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372522-6.00019-0

Karl, D. M., Beversdorf, L., Björkman, K. M., Church, M. J., Martinez, A., & Delong, E. F. (2008). Aerobic production of methane in the sea. Nature Geoscience, 1(7), 473-478. https://doi.org/10.1038/ngeo234

Karl, D. M., & Tilbrook, B. D. (1994). Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. Nature, 368(6473), 732-734. https://doi.org/10.1038/368732a0

Kim, H., Ducklow, H. W., Abele, D., Ruiz Barlett, E. M., Buma, A. G. J., Meredith, M. P., Rozema, P. D., Schofield, O. M., Venables, H. J., & Schloss, I. R. (2018). Inter-decadal variability of phytoplankton biomass along the coastal West Antarctic Peninsula. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 376(2122), 20170174. https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0174

Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D. R., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E. L., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P.J., Krummel, P.B., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R.L., Le Quéré, C., Naik, V., O'Doherty., S., Palmer., P.I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R.G., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell, D.T., Simpson, I.J., Spahni, R., Steel, L.P., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., van der Werf, G.R., Voulgarakis, A., van Weele, M., Williams, & Zeng, G. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. Nature Geoscience, 6(10), 813-823. https://doi.org/10.1038/ngeo1955

Klinkhammer, G. P., Chin, C. S., Keller, R. A., Dählmann, A., Sahling, H., Sarthou, G., Petersen, S., Smith, F., & Wilson, C. (2001). Discovery of new hydrothermal vent sites in Bransfield Strait, Antarctica. Earth and Planetary Science Letters, *193*(3-4), 395-407. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00536-2

Klintzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Wieland, A., Lenhart, K., & Keppler, F. (2019). Methane production by three widespread marine phytoplankton species : release rates, precursor compounds, and potential relevance for the environment. Biogeosciences, 16(20), 4129-4144. https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019

Konya, K., Sueyoshi, T., Iwahana, G., Morishita, T., Uetake, J., & Wakita, M. (2024). CH<sub>4</sub> emissions from runoff water of Alaskan mountain glaciers. Scientific Reports, 14, 10558. https://doi.org/10.1038/s41598-024-56608-y

Kvenvolden, K. A. (1988). Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere ? Chemical Geology, 71(1-3), 41-51. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90104-0

Lamarche-Gagnon, G., Wadham, J. L., Sherwood Lollar, B., Arndt, S., Fietzek, P., Beaton, A. D., Tedstone, A. J., Telling, J., Bagshaw, E. A., Hawkings, J. R., Kohler, T. J., Zarsky, J. D., Mowlem, M. C., Anesio, A. M., & Stibal, M. (2019). Greenland melt drives continuous export of methane from the ice-sheet bed. Nature, 565(7737), 73-77. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0800-0

Lan, X., Thoning, K. W., & Dlugokencky, E. J. (2024, août). Trends in globally-averaged CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and SF6 determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. https://doi.org/10.15138/P8XG-AA10

Lenhart, K., Klintzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Bunge, M., Schnell, S., & Keppler, F. (2016). Evidence for methane production by the marine algae *Emiliania huxleyi*. Biogeosciences, 13(10), 3163-3174. https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016

Li, Y., Fichot, C. G., Geng, L., Scarratt, M. G., & Xie, H. (2020). The contribution of methane photoproduction to the oceanic methane paradox. Geophysical Research Letters, 47(14), e2020GL088362. https://doi.org/10.1029/2020GL088362

MacFarling Meure, C., Etheridge, D., Trudinger, C., Steele, P., Langenfelds, R., van Ommen, T., Smith, A., & Elkins, J. (2006). Law Dome CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O ice core records extended to 2000 years BP. Geophysical Research Letters, 33(14). https://doi.org/10.1029/2006GL026152

Martens, C. S., Albert, D. B., & Alperin, M. J. (1998). Biogeochemical processes controlling methane in gassy coastal sediments - Part 1. A model coupling organic matter flux to gas production, oxidation and transport. Continental Shelf Research, 18(14), 1741-1770. https://doi.org/10.1016/S0278-4343(98)00056-9

Martinez-Rey, J., Bopp, L., Gehlen, M., Tagliabue, A., & Gruber, N. (2015). Projections of oceanic N<sub>2</sub>O emissions in the 21<sup>st</sup> century using the IPSL Earth system model. Biogeosciences, 12(13), 4133-4148. https://doi.org/10.5194/bg-12-4133-2015

Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, Ö., Yu, R., & Zhou, B. (Éds.). (2021). Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781009157896

Matveeva, T., Savvichev, A. S., Semenova, A., Logvina, E., Kolesnik, A. N., & Bosin, A. A. (2015). Source, origin, and spatial distribution of shallow sediment methane in the Chukchi Sea. Oceanography, 28(3), 202-217. https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.66

Meire, L., Mortensen, J., Meire, P., Juul-Pedersen, T., Sejr, M. K., Rysgaard, S., Nygaard, R., Huybrechts, P., & Meysman, F. J. R. (2017). Marine-terminating glaciers sustain high productivity in Greenland fjords. Global Change Biology, 23(12), 5344-5357. https://doi.org/10.1111/gcb.13801

Meire, L., Søgaard, D. H., Mortensen, J., Meysman, F. J. R., Soetaert, K., Arendt, K. E., Juul-Pedersen, T., Blicher, M. E., & Rysgaard, S. (2015). Glacial meltwater and primary production are drivers of strong CO<sub>2</sub> uptake in fjord and coastal waters adjacent to the Greenland Ice Sheet. Biogeosciences, 12(8), 2347-2363. https://doi.org/10.5194/bg-12-2347-2015

Meredith, M., Sommerkorn, M., Cassotta, S., Derksen, C., Ekaykin, A., Hollowed, A., Kofinas, G., Mackintosh, A., Melbourne-Thomas, J., Muelbert, M. M. C., Ottersen, G., Pritchard, H., & Schuur, E. A. G. (2022). Polar Regions. In Intergovernmental Panel On Climate Change (Éd.), IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate (1<sup>re</sup> éd.). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/9781009157964

Michaud, A., Dore, J., Achberger, A., Christner, B., Mitchell, A., Skidmore, M., Vick-Majors, T., & Priscu, J. (2017). Microbial oxidation as a methane sink beneath the West Antarctic Ice Sheet. Nature Geoscience, 10, 582-586. https://doi.org/10.1038/ngeo2992

Miteva, V., Teacher, C., Sowers, T., & Brenchley, J. (2009). Comparison of the microbial diversity at different depths of the GISP2 Greenland ice core in relationship to deposition climates. Environmental Microbiology, 11(3), 640-656. https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2008.01835.x

Moffat, C., Beardsley, R. C., Owens, B., & van Lipzig, N. (2008). A first description of the Antarctic Peninsula Coastal Current. Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography, 55(3-4), 277-293. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.10.003

Moline, M. A., Claustre, H., Frazer, T. K., Schofield, O., & Vernet, M. (2004). Alteration of the food web along the Antarctic Peninsula in response to a regional warming trend. Global Change Biology, 10(12), 1973-1980. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00825.x

Montes-Hugo, M., Doney, S. C., Ducklow, H. W., Fraser, W., Martinson, D., Stammerjohn, S. E., & Schofield, O. (2009). Recent changes in phytoplankton communities associated with rapid regional climate change along the western Antarctic Peninsula. Science, 323(5920), 1470-1473. https://doi.org/10.1126/science.1164533

Moreau, S., Mostajir, B., Bélanger, S., Schloss, I. R., Vancoppenolle, M., Demers, S., & Ferreyra, G. A. (2015). Climate change enhances primary production in the western Antarctic Peninsula. Global Change Biology, 21(6), 2191-2205. https://doi.org/10.1111/gcb.12878

Morozova, D., & Wagner, D. (2007). Stress response of methanogenic archaea from Siberian permafrost compared with methanogens from nonpermafrost habitats. FEMS Microbiology Ecology, 61(1), 16-25. https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00316.x

Murray, R. H., Erler, D. V., & Eyre, B. D. (2015). Nitrous oxide fluxes in estuarine environments: response to global change. Global Change Biology, 21(9), 3219-3245. https://doi.org/10.1111/gcb.12923 Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Robock, A., Stephens, G., Zhang, H., Nakajima, T., & Takemura, T. (2013). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Nevison, C. D., Weiss, R. F., & Erickson III, D. J. (1995). Global oceanic emissions of nitrous oxide. Journal of Geophysical Research : Oceans, 100(C8), 15809-15820. https://doi.org/10.1029/95JC00684

Nisbet, E. G., Dlugokencky, E. J., & Bousquet, P. (2014). Atmospheric science. Methane on the rise-again. Science, 343(6170), 493-495. https://doi.org/10.1126/science.1247828

Niu, M., Liang, W., & Wang, F. (2018). Methane biotransformation in the ocean and its effects on climate change: a review. Science China Earth Sciences, 61(12), 1697-1713. https://doi.org/10.1007/s11430-017-9299

Nowicki, B. L. (1994). The effect of temperature, oxygen, salinity, and nutrient enrichment on estuarine denitrification rates measured with a modified nitrogen gas flux technique. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 38(2), 137-156. https://doi.org/10.1006/ecss.1994.1009

Oremland, R. S. (1979). Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines a mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters. Limnology and Oceanography, 24(6), 1136-1141. https://doi.org/10.4319/lo.1979.24.6.1136

Pain, A. J., Martin, J. B., Martin, E. E., Rennermalm, Å. K., & Rahman, S. (2021). Heterogeneous CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> content of glacial meltwater from the Greenland Ice Sheet and implications for subglacial carbon processes. The Cryosphere, 15(3), 1627-1644. https://doi.org/10.5194/tc-15-1627-2021

Piquet, A. M.-T., van de Poll, W. H., Visser, R. J. W., Wiencke, C., Bolhuis, H., & Buma, A.
G. J. (2014). Springtime phytoplankton dynamics in Arctic Krossfjorden and Kongsfjorden (Spitsbergen) as a function of glacier proximity. Biogeosciences, 11(8), 2263-2279. https://doi.org/10.5194/bg-11-2263-2014

Polonik, N. S., Ponomareva, A. L., Eskova, A. I., Shakirov, R. B., Obzhirov, A. I., & Morozov,E. G. (2021). Distribution and sources of methane in the water layers of the antarctic straits :

Bransfield Strait and Antarctic Sound. Oceanology, 61(6), 892-898. https://doi.org/10.1134/S0001437021060308

Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., & Portmann, R. W. (2009). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. Science, 326(5949), 123-125. https://doi.org/10.1126/science.1176985

Reay, D. S., Davidson, E. A., Smith, K. A., Smith, P., Melillo, J. M., Dentener, F., & Crutzen,
P. J. (2012). Global agriculture and nitrous oxide emissions. Nature Climate Change, 2(6),
410-416. https://doi.org/10.1038/nclimate1458

Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic Methane Biogeochemistry. Chemical Reviews, 107(2), 486-513. https://doi.org/10.1021/cr050362v

Rees, A. P., Owens, N. J. P., & Upstill-Goddard, R. C. (1997). Nitrous oxide in the Bellingshausen Sea and Drake Passage. Journal of Geophysical Research : Oceans, 102(C2), 3383-3391. https://doi.org/10.1029/96JC03350

Rogers, A. D., Tyler, P. A., Connelly, D. P., Copley, J. T., James, R., Larter, R. D., Linse, K.,
Mills, R. A., Garabato, A. N., Pancost, R. D., Pearce, D. A., Polunin, N. V. C., German, C. R.,
Shank, T., Boersch-Supan, P. H., Alker, B. J., Aquilina, A., Bennett, S. A., Clarke, A., Dinley,
R.J.J., Graham, A.G.C., Green, D.R.H., Hawkes, J.A., Hepburn, L., Hilario, A., Huvenne,
V.A.I., Marsh, L., Ramirez-Llodra, E., Reid, W.D.K., Roterman, C.N., Sweeting, C.J., Thatje,
S., Zwirglmaier, K. (2012). The Discovery of new deep-sea hydrothermal vent communities in
the Southern Ocean and implications for biogeography. PLOS Biology, 10(1), e1001234.

Römer, M., Torres, M., Kasten, S., Kuhn, G., Graham, A. G. C., Mau, S., Little, C. T. S., Linse,
K., Pape, T., Geprägs, P., Fischer, D., Wintersteller, P., Marcon, Y., Rethemeyer, J., &
Bohrmann, G. (2014). First evidence of widespread active methane seepage in the Southern
Ocean, off the sub-Antarctic island of South Georgia. Earth and Planetary Science Letters, 403,
166-177. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.06.036

Saunois, M., Stavert, A. R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J. G., Jackson, R. B., Raymond, P. A., Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Patra, P. K., Ciais, P., Arora, V. K., Bastviken, D., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Bruhwiler, L., Carlson, K. M., Carrol, M., ... Zhuang, Q. (2020). The Global Methane Budget 2000–2017. Earth System Science Data, 12(3), 1561-1623. https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020

Schloss, I. R., Abele, D., Moreau, S., Demers, S., Bers, A. V., González, O., & Ferreyra, G. A. (2012). Response of phytoplankton dynamics to 19-year (1991–2009) climate trends in Potter Cove (Antarctica). Journal of Marine Systems, 92(1), 53-66. https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.006

Schmale, O., Wäge, J., Mohrholz, V., Wasmund, N., Gräwe, U., Rehder, G., Labrenz, M., & Loick-Wilde, N. (2018). The contribution of zooplankton to methane supersaturation in the oxygenated upper waters of the central Baltic Sea. Limnology and Oceanography, 63(1), 412-430. https://doi.org/10.1002/lno.10640

Silva, A. B., Arigony-Neto, J., Braun, M. H., Espinoza, J. M. A., Costi, J., & Jaña, R. (2020). Spatial and temporal analysis of changes in the glaciers of the Antarctic Peninsula. Global and Planetary Change, 184, 103079. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103079

Silvano, A. (2020). Changes in the Southern Ocean. Nature Geoscience, 13(1), 4-5. https://doi.org/10.1038/s41561-019-0516-2

Simone, M. N., Erler, D. V., Schulz, K. G., Oakes, J. M., & Eyre, B. D. (2024). Ocean acidification offsets the effect of warming on sediment denitrification and associated nitrous oxide production. Communications Earth & Environment, 5(1), 1-9. https://doi.org/10.1038/s43247-024-01347-1

Sinclair, K. E. (2015). An -Bound In Exploring the Last Continent: An Introduction to Antarctica (p. 67-89). Springer International Publishing.

Skidmore, M., Anderson, S. P., Sharp, M., Foght, J., & Lanoil, B. D. (2005). Comparison of of a for in Applied and Environmental Microbiology, 71(11), 6986-6997. https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.6986-6997.2005

Skidmore, M. L., Foght, J. M., & Sharp, M. J. (2000). Microbial life beneath a high glacier.AppliedandEnvironmentalMicrobiology,66(8),3214-3220.https://doi.org/10.1128/AEM.66.8.3214-3220.2000

Smith, C. R., Mincks, S., & DeMaster, D. J. (2008). The FOODBANCS project: and sinking fluxes of organic carbon, chlorophyll-a and phytodetritus on the western Antarctic Peninsula continental shelf. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 55(22-23), 2404-2414. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.06.001

Sommer, S., Pfannkuche, O., Linke, P., Luff, R., Greinert, J., Drews, M., Gubsch, S., Pieper, M., Poser, M., & Viergutz, T. (2006). Efficiency of the benthic filter : control of the emission of dissolved methane from sediments containing shallow gas hydrates at Hydrate Ridge. Global Biogeochemical Cycles, 20(2). https://doi.org/10.1029/2004GB002389

Souchez, R., Lemmens, M., & Chappellaz, J. (1995). Flow-induced mixing in the GRIP basal ice deduced from the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> records. Geophysical Research Letters, 22(1), 41-44. https://doi.org/10.1029/94GL02863

Stibal, M., Wadham, J. L., Lis, G. P., Telling, J., Pancost, R. D., Dubnick, A., Sharp, M. J., Lawson, E. C., Butler, C. E. H., Hasan, F., Tranter, M., & Anesio, A. M. (2012). Methanogenic potential of Arctic and Antarctic subglacial environments with contrasting organic carbon sources. Global Change Biology, 18(11), 3332-3345. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02763.x

Sutka, R. L., Ostrom, N. E., Ostrom, P. H., Breznak, J. A., Gandhi, H., Pitt, A. J., & Li, F. (2006). Distinguishing from and on the of Applied and Environmental Microbiology, 72(1), 638-644. https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.638-644.2006

Thurber, A. R., Seabrook, S., & Welsh, R. M. (2020). Riddles in the cold : Antarctic endemism and microbial succession impact methane cycling in the Southern Ocean. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 287(1931), 20201134. https://doi.org/10.1098/rspb.2020.1134

Tian, H., Xu, R., Canadell, J. G., Thompson, R. L., Winiwarter, W., Suntharalingam, P., Davidson, E. A., Ciais, P., Jackson, R. B., Janssens-Maenhout, G., Prather, M. J., Regnier, P., Pan, N., Pan, S., Peters, G. P., Shi, H., Tubiello, F. N., Zaehle, S., Zhou, F., Arneth, A., Battaglia, G., Berthet, S., Bopp, L., Bouwman, A.F., Buitenhuis, E.T., Chang, J., Chipperfield, M.P., Dangal, S.R.S., Dlugokencky, E., Elkins, J.W., Eyre, B.D., Fu, B., Hall, B., Ito, A., Joos, F., Krummel, P.B., Landolfi, A., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Patra, P.K., Prinn, R.G., Raymond, P.A., Ruiz, D.J., van der Werf, G.R., Vuichard, N., Wang, J., Weiss, R.F., Wells, K.C., Wilson, C., Yang, J., & Yao, Y. (2020). A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. Nature, 586(7828), 248-256. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2780-0

Tilbrook, B. D., & Karl, D. M. (1994). Dissolved methane distributions, sources, and sinks in the western Bransfield Strait, Antarctica. Journal of Geophysical Research: Oceans, 99(C8), 16383-16393. https://doi.org/10.1029/94JC01043

Tranter, M., Skidmore, M., & Wadham, J. (2005). Hydrological controls on microbial communities in subglacial environments. Hydrological Processes, 19(4), 995-998. https://doi.org/10.1002/hyp.5854

US EPA, O. (2016, janvier 12). Understanding Global Warming Potentials [Overviews and Factsheets]. https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials

van Hulzen, J. B., Segers, R., van Bodegom, P. M., & Leffelaar, P. A. (1999). Temperature effects on soil methane production : an explanation for observed variability. Soil Biology and Biochemistry, 31(14), 1919-1929. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00109-1

van Leeuwe, M. A., Webb, A. L., Venables, H. J., Visser, R. J. W., Meredith, M. P., Elzenga, J. T. M., & Stefels, J. (2020). Annual patterns in phytoplankton phenology in Antarctic coastal waters explained by environmental drivers. Limnology and Oceanography, 65(7), 1651-1668. https://doi.org/10.1002/lno.11477

Verdugo, J., Damm, E., Schaffer, J., Bauch, D., Meyer, H., & Kaiser, J. (2022). Impacts of glacier and sea ice melt on methane pathways on the Northeast Greenland shelf. Continental Shelf Research, 243, 104752. https://doi.org/10.1016/j.csr.2022.104752

Wadham, J. L., Arndt, S., Tulaczyk, S., Stibal, M., Tranter, M., Telling, J., Lis, G. P., Lawson,
E., Ridgwell, A., Dubnick, A., Sharp, M. J., Anesio, A. M., & Butler, C. E. H. (2012). Potential
methane reservoirs beneath Antarctica. Nature, 488(7413), 633-637.
https://doi.org/10.1038/nature11374

Wadham, J. L., Hawkings, J. R., Tarasov, L., Gregoire, L. J., Spencer, R. G. M., Gutjahr, M., Ridgwell, A., & Kohfeld, K. E. (2019). Ice sheets matter for the global carbon cycle. Nature Communications, 10, 3567. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11394-4

Wadham, J. L., Tranter, M., Tulaczyk, S., & Sharp, M. (2008). Subglacial methanogenesis : a potential climatic amplifier ? Global Biogeochemical Cycles, 22(2). https://doi.org/10.1029/2007GB002951

65
Walsh, M. R., Koh, C. A., Sloan, E. D., Sum, A. K., & Wu, D. T. (2009). Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. Science, 326(5956), https://doi.org/1095-1098. 10.1126/science.1174010

Walter, S., Bange, H. W., Breitenbach, U., & Wallace, D. W. R. (2006). Nitrous oxide in the North Atlantic Ocean. Biogeosciences, 3(4), 607-619. 10.5194/bg-3-607-2006

Ward, B. B. (2005). Temporal variability in nitrification rates and related biogeochemical factors in Monterey Bay, California, USA. Marine Ecology Progress Series, 292, 97-109. https://doi.org/10.3354/meps292097

Weber, T., Wiseman, N. A., & Kock, A. (2019). Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters. Nature Communications, 10(1), 4584. https://doi.org/10.1038/s41467-019-12541-7

Weiss, R. F., & Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. Marine Chemistry, 8(4), 347-359. https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9

Weitemeyer, K. A., & Buffett, B. A. (2006). Accumulation and release of methane from clathrates below the Laurentide and Cordilleran ice sheets. Global and Planetary Change, 53(3), 176-187. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.03.014

Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology, 161(1), 291-314. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3

Wiesenburg, D. A., & Guinasso, N. L. Jr. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. Journal of Chemical & Engineering Data, 24(4), 356-360. https://doi.org/10.1021/je60083a006

Wild, B., Ray, N. E., Lett, C., Davies, A. J., Kirillova, E., Holmstrand, H., Klevantceva, E., Osadchiev, A., Gangnus, I., Yakushev, E., Kosmach, D., Dudarev, O., Gustafsson, Ö., Semiletov, I., & Brüchert, V. (2023). Nitrous oxide dynamics in the Siberian Arctic Ocean and vulnerability to climate change. Journal of Geophysical Research : Biogeosciences, 128(5). https://doi.org/10.1029/2022JG007326

Wilkins, D., Yau, S., Williams, T. J., Allen, M. A., Brown, M. V., DeMaere, M. Z., Lauro, F.
M., & Cavicchioli, R. (2013). Key microbial drivers in Antarctic aquatic environments. FEMS
Microbiology Reviews, 37(3), 303-335. https://doi.org/10.1111/1574-6976.12007

Williams, M. J. M. (2015). The Southern Ocean. In D. Liggett, B. Storey, Y. Cook, & V. Meduna (Éds.), Exploring the Last Continent : An Introduction to Antarctica (p. 115-127). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18947-5 7

Winckler, G., Newton, R., Schlosser, P., & Crone, T. J. (2010). Mantle helium reveals Southern Ocean hydrothermal venting. Geophysical Research Letters, 37(5). https://doi.org/10.1029/2009GL042093

Witts, J. D., & Little, C. T. S. (2022). Fossil methane seep deposits and communities from the mesozoic of Antarctica. In A. Kaim, J. K. Cochran, & N. H. Landman (Éds.), Ancient Hydrocarbon Seeps (p. 555-569). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-05623-9\_19

Wrage, N., Velthof, G. L., van Beusichem, M. L., & Oenema, O. (2001). Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. Soil Biology and Biochemistry, 33(12), 1723-1732. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00096-7

Wright, S. W., & Jeffrey, S. W. (2006). Pigment Markers for phytoplankton production. In Volkman, J.K. (Éd.), Marine Organic Matter : Biomarkers, Isotopes and DNA (p. 71-104). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698\_2\_003

Wynn, P., Hodson, A., & Heaton, T. (2006). Chemical and isotopic switching within the subglacial environment of a High Arctic Glacier. Biogeochemistry, 78, 173-193. https://doi.org/10.1007/s10533-005-3832-0

Yang, J.-Y. T., Hsu, T.-C., Tan, E., Lee, K., Krom, M. D., Kang, S., Dai, M., Hsiao, S. S.-Y., Yan, X., Zou, W., Tian, L., & Kao, S.-J. (2022). Sedimentary processes dominate nitrous oxide production and emission in the hypoxic zone off the Changjiang River estuary. Science of The Total Environment, 827, 154042. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154042

Yang, S., Chang, B. X., Warner, M. J., Weber, T. S., Bourbonnais, A. M., Santoro, A. E., Kock, A., Sonnerup, R. E., Bullister, J. L., Wilson, S. T., & Bianchi, D. (2020). Global reconstruction reduces the uncertainty of oceanic nitrous oxide emissions and reveals a vigorous seasonal cycle. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 117(22), 11954-11960. https://doi.org/10.1073/pnas.1921914117

Yao, Y., Tian, H., Shi, H., Pan, S., Xu, R., Pan, N., & Canadell, J. G. (2020). Increased global nitrous oxide emissions from streams and rivers in the Anthropocene. Nature Climate Change, 10(2), 138-142. https://doi.org/10.1038/s41558-019-0665-8

Ye, W., Arévalo-Martínez, D. L., Li, Y., Wen, J., He, H., Zhang, J., Liu, J., Wu, M., & Zhan, L. (2023). Significant methane undersaturation during austral summer in the Ross Sea (Southern Ocean). Limnology and Oceanography Letters, 8(2), 305-312. https://doi.org/10.1002/lol2.10315

Yoshida, O., Inoue, H. Y., Watanabe, S., Suzuki, K., & Noriki, S. (2011). Dissolved methane distribution in the South Pacific and the Southern Ocean in austral summer. Journal of Geophysical Research: Oceans, 116(C7). https://doi.org/10.1029/2009JC006089

You, K., Flemings, P. b., Malinverno, A., Collett, T. s., & Darnell, K. (2019). Mechanisms of methane hydrate formation in geological systems. Reviews of Geophysics, 57(4), 1146-1196. https://doi.org/10.1029/2018RG000638

Yvon-Durocher, G., Allen, A. P., Bastviken, D., Conrad, R., Gudasz, C., St-Pierre, A., Thanh-Duc, N., & del Giorgio, P. A. (2014). Methane fluxes show consistent temperature dependence across microbial to ecosystem scales. Nature, 507(7493), 488-491. https://doi.org/10.1038/nature13164

Zhan, L., & Chen, L. (2009). Distributions of N<sub>2</sub>O and its air-sea fluxes in seawater along cruise tracks between 30°S–67°S and in Prydz Bay, Antarctica. Journal of Geophysical Research: Oceans, 114(C3). https://doi.org/10.1029/2007JC004406

Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., & Li, Y. (2015). A vertical gradient of nitrous oxide below the subsurface of the Canada Basin and its formation mechanisms. Journal of Geophysical Research (Oceans), 120(3), 2401-2411. https://doi.org/10.1002/2014JC010337

Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., Li, Y., Wu, M., & Liu, J. (2018). Contribution of upwelling to air-sea N<sub>2</sub>O flux at the tip of the Antarctica Peninsula. Limnology and Oceanography, 63(6), 2737-2750. https://doi.org/10.1002/lno.11004

Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., Yan, J., Li, Y., & Wu, M. (2016). A permanent N<sub>2</sub>O sink in the Nordic Seas and its strength and possible variability over the past four decades. Journal of Geophysical Research (Oceans), 121(8), 5608-5621. https://doi.org/10.1002/2016JC011925

Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., Yan, J., Li, Y., Wu, M., Xu, S., Lin, Q., Pan, J., & Zhao, J. (2015). Austral summer N<sub>2</sub>O sink and source characteristics and their impact factors in Prydz Bay, Antarctica. Journal of Geophysical Research: Oceans, 120(8), 5836-5849. https://doi.org/10.1002/2015JC010944 Zhang, G., Zhang, J., Ren, J., Li, J., & Liu, S. (2008). Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer. Marine Chemistry, 110(1-2), 42-55. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.005

Zhang, G.-L., Zhang, J., Liu, S.-M., Ren, J.-L., & Zhao, Y.-C. (2010). Nitrous oxide in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area : riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeosciences*, 7(11), 3505-3516. https://doi.org/10.5194/bg-7-3505-2010

Zhang, Y., & Xie, H. (2015). Photomineralization and photomethanification of dissolved organic matter in Saguenay River surface water. Biogeosciences, 12(22), 6823-6836. https://doi.org/10.5194/bg-12-6823-2015

Zhuang, G.-C., Elling, F. J., Nigro, L. M., Samarkin, V., Joye, S. B., Teske, A., & Hinrichs, K.-U. (2016). Multiple evidence for methylotrophic methanogenesis as the dominant methanogenic pathway in hypersaline sediments from the Orca Basin, Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta, 187, 1-20. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.005

## 7. Annexes



<u>Figure supp. 1</u> : Glacier se terminant sur la mer de l'île de Melchior avec la glace à la dérive devant le front du glacier (Photo A. Brusselman).



<u>Figure supp. 2</u> : Distribution de la température aux trois stations étudiées : l'île de Melchior (haut gauche), l'île de Dodman (haut droite) et l'île de Blaiklock (bas). Fond de carte venant du package QAntarctica de QGIS.



*Figure supp. 3* : Concentration en oxyde nitreux [nM] en fonction de la salinité pour l'île de Melchior (vert), l'île de Dodman (bleu) et l'île de Blaiklock (orange).

<u>Tableau supp. 1</u> : Résultats des tests de corrélation (test de Pearson ou de Spearman) entre les concentrations en gaz ( $CH_4$  et  $N_2O$ ) et la salinité (haut), et entre la concentration en gaz et la température (bas) pour les valeurs en surface de toutes les stations et de chaque station individuellement (seuil = 5%). Les cases oranges montrent une corrélation négative et les cases grises montrent l'absence de corrélation.

	Toutes les stations	Melchior	Dodman	Blaiklock
CH <sub>4</sub>	p-valeur = 0.004395 rho = -0.3488868	p-valeur = 0.007844 cor = -0.6565597	p-valeur = 0.007689 rho = -0.5911292	p-valeur = 0.08333 rho = 0.9
N <sub>2</sub> 0	p-valeur = 0.000666 rho = -0.5040324	p-valeur = 0.02426 cor = -0.5772171	p-valeur = 0.2763 cor = -0.2631811	p-valeur = 0.7872 cor = -0.1679264

	Toutes les stations	Melchior	Dodman	Blaiklock
CH4	p-valeur = 0.3053	p-valeur = 0.504	p-valeur = 0.9053	p-valeur = 0.3217
	rho = -0.1620177	rho = 0.1872249	rho = -0.02928323	rho = 0.5642881
N <sub>2</sub> 0	p-valeur = 0.2718	p-valeur = 0.3755	p-valeur = 0.8596	p-valeur = 0.5227
	rho = -0.1734967	rho = 0.2466328	rho = -0.04350024	cor = -0.3845505

<u>Tableau supp. 2</u>: Résultats des tests déterminant si les distributions de deux groupes de données sont proches ou pas (test de Student ou de Wilcoxon-Mann-Whitney) entre l'intérieur et l'extérieur de la baie pour l'ensemble des valeurs de surface du méthane et de l'oxyde nitreux des îles de Melchior et de Dodman (seuil = 5%). Les cases sont vertes quand il y a une différence significative et oranges dans le cas contraire.

	Melchior	Dodman
CH <sub>4</sub>	p-valeur = $0.009106$ t = $4.4528$	p-valeur =1.237e-05 w = 118
N <sub>2</sub> O	p-valeur = $0.05874$ t = $2.3344$	p-valeur = $0.05006$ t = $2.108$

<u>Tableau supp.3</u>: Résultats des tests déterminant si les distributions de deux groupes de données sont proches ou pas (test de Student ou de Wilcoxon-Mann-Whitney) entre l'intérieur ou l'extérieur de la baie des îles de Melchior et de Dodman (haut) et entre l'intérieur ou l'extérieur de la baie de l'île de Melchior et l'intérieur ou l'extérieur de la baie de l'île de Dodman pour l'ensemble des valeurs de surface du méthane et de l'oxyde nitreux (seuil = 5%). Les cases sont vertes quand il y a une différence significative et oranges dans le cas contraire.

	<b>Melchior</b> / <b>Blaiklock</b>		Dodman/	Blaiklock
	Intérieur	Extérieur	Intérieur	Extérieur
CH <sub>4</sub>	p-valeur = 0.0004579 w = 55	p-valeur =0.01587 w = 20	p-valeur = 0.02311 w = 91	p-valeur =0.2786 w = 41
N <sub>2</sub> O	p-valeur = 0.0004579 w = 55	p-valeur = 0.03175 w = 19	p-valeur = 0.03194 w = 43	p-valeur = $0.2915$ w = $40.5$

	Melchior/ Dodman			
	Intérieur	Extérieur	Intérieur (M)/Extérieur (D)	Intérieur (D)/Extérieur (M)
CH <sub>4</sub>	p-valeur = 0.0005261 t = -4.3227	p-valeur = 0.004396 w = 2	p-valeur =1.479e-06 w = 0	p-valeur =0.3287 t = 1.0611
N <sub>2</sub> 0	p-valeur = 0.02766 t = -2.445	p-valeur = 0.03093 t = -2.639	p-valeur = 9.721e-06 t = -5.8314	p-valeur = 0.7768 t = -0.2911

<u>Tableau supp. 4</u>: Résultats des tests déterminant si les distributions de deux groupes de données sont proches ou pas (test de Student ou de Wilcoxon-Mann-Whitney) entre les différentes stations pour l'ensemble des valeurs de surface du méthane et de l'oxyde nitreux (seuil = 5%). Les cases sont vertes quand il y a une différence significative et oranges dans le cas contraire.

	<b>Dodman/ Melchior</b>	Dodman/ Blaiklock	<b>Blaiklock/ Melchior</b>
CH <sub>4</sub>	p-valeur = 3.203e-05 w = 39	p-valeur = 0.02311 $w = 91$	p-valeur = $0.000129$ w = 75
N <sub>2</sub> 0	p-valeur = $0.0001691$ t = $-4.2111$	p-valeur = $0.08042$ w = $83.5$	p-valeur = $0.000258$ w = 74

<u>Tableau supp. 5</u> : Résultats des tests de corrélation (test de Pearson ou de Spearman) entre les concentrations en gaz ( $CH_4$  et  $N_2O$ ) et la concentration en chlorophylle a pour les valeurs de profils. Les cases oranges montrent une corrélation négative et les cases grises montrent l'absence de corrélation.

	Toutes les données	Melchior	Dodman	Blaiklock
CH <sub>4</sub>	p-valeur = 0.01981 rho = -0.4457005	p-valeur = 0.002778 rho = -1	p-valeur = 0.7759 cor = 0.1505379	p-valeur = 0.01151 cor = -0.6984657
N <sub>2</sub> 0	p-valeur = 0.05376 cor = -0.3752574	p-valeur = 0.175 rho = -0.6571429	p-valeur = 0.2235 cor = 0.5840919	p-valeur = 0.2235 cor = 0.5840919