



HAL
open science

Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine

Samuel Morin

► **To cite this version:**

Samuel Morin. Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0249 . tel-00326229v2

HAL Id: tel-00326229

<https://theses.hal.science/tel-00326229v2>

Submitted on 8 Apr 2010

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

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



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183

Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière - Domaine Universitaire
BP 96 - 38402 - Saint Martin d'Hères Cedex (France)

Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine

Samuel MORIN

Thèse de doctorat de l'Université Paris Est
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

École Doctorale : ICMS
Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

Date de Soutenance :
26 Septembre 2008

Composition du jury :

<i>M. Bernard Aumont</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. Kathy Law</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Thomas Röckmann</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Eric Wolff</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Joël Savarino</i>	<i>Directeur de Thèse</i>
<i>M. Michel Legrand</i>	<i>Co-Directeur de Thèse</i>



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST

RÉSUMÉ

Les oxydes d'azote atmosphériques ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) sont des composés clefs en chimie de l'environnement, jouant un rôle central pour la capacité oxydante de l'atmosphère et le cycle de l'azote. La composition isotopique du nitrate atmosphérique (NO_3^- particulaire et HNO_3 gazeux), constituant leur puits ultime, renseigne sur leur bilan chimique. Le rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ donne une indication de leurs sources, alors que l'anomalie isotopique en oxygène ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) révèle la nature de leurs mécanismes d'oxydation.

Des études couplées de $\delta^{15}\text{N}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ d'échantillons de nitrate atmosphérique collectés dans l'Arctique, en Antarctique et dans l'atmosphère marine au dessus de l'Océan Atlantique, où le bilan des NO_x est souvent mal connu ont été effectuées. À ces fins, le défi que constitue la mesure simultanée des trois rapports isotopiques du nitrate ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) dans le même échantillon représentant moins d'une micromole a été relevé. La solution adoptée tire avantage des propriétés d'une bactérie dénitrifiante, utilisée pour convertir le nitrate en N_2O , dont la composition isotopique totale a été mesurée en utilisant un système automatisé de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse de rapport isotopique.

Les principaux résultats obtenus *via* les isotopes de l'oxygène permettent l'identification claire de transitions saisonnières entre voies d'oxydation des NO_x , y compris le rôle majeur des composés halogénés réactifs au printemps polaire en régions côtières. Les isotopes de l'azote ont quant à eux permis d'apporter de nouvelles contraintes sur le cycle de l'azote dans les régions polaires, grâce au fractionnement significatif induit par les phénomènes de remobilisation post-dépôt affectant le nitrate dans le manteau neigeux, et l'émission de NO_x qui en découle.

Mots clés: Isotopes stables, nitrate atmosphérique, ozone, anomalie isotopique, oxygène, azote

ABSTRACT

Atmospheric nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) are central to the chemistry of the environment, as they play a pivotal role in the cycling of reactive nitrogen and the oxidative capacity of the atmosphere. The stable isotopes of atmospheric nitrate (in the form of particulate NO_3^- or gaseous HNO_3), their main ultimate sinks, provide insights in chemical budget of NO_x : its nitrogen isotopes are almost conservative tracers of their sources, whereas NO_x sinks are revealed by its triple oxygen isotopic composition.

The long-awaited challenge of measuring all three stable isotope ratios of nitrate ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in a single sample at sub-micromolar levels has been resolved. The newly developed method makes use of denitrifying bacteria to quantitatively convert nitrate to a stable species (N_2O), whose isotope ratios are measured using an automated gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry analytical system. Dual measurements of $\delta^{15}\text{N}$ and the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) of atmospheric nitrate samples collected in the Arctic, the Antarctic and in the marine boundary layer of the Atlantic Ocean, have been used to derive the chemical budget of NO_x and atmospheric nitrate in these remote regions.

Main results from oxygen isotope measurements pertain to the identification of seasonal and latitudinal shifts in NO_x oxidative pathways in these environments (including the role of halogen oxides chemistry in polar regions during springtime), as a function of particle sizes. Nitrogen isotopes are found to provide strong constraints on the budget of reactive nitrogen in polar regions, due to the strong fractionation associated with snowpack photochemical loss of nitrate and its conversion to NO_x .

Keywords: Stable isotopes, atmospheric nitrate, ozone, isotope anomaly, oxygen, nitrogen.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
INTRODUCTION	xvi
CHAPITRE 1 : QUELQUES ÉLÉMENTS DE CHIMIE ATMOSPHÉRIQUE ISOTOPIQUE	1
1.1 Chimie de fond de la basse atmosphère	1
1.1.1 Évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère à travers les cycles climatiques	3
1.1.2 Ozone et capacité oxydante de l'atmosphère	4
1.1.3 Cycle photochimique des oxydes d'azote et de l'ozone	5
1.1.4 Sources et réservoirs de NO _x	6
1.1.5 Aérosols et conversion gaz-particule	8
1.2 Caractéristiques du nitrate atmosphérique	11
1.2.1 Distribution du nitrate en fonction de la taille des aérosols	11
1.2.2 Mécanisme diurne de formation du nitrate	13
1.2.3 Mécanismes nocturnes de formation du nitrate	13
1.2.4 Autres mécanismes de production du nitrate atmosphérique	14
1.3 Rudiments de géochimie isotopique	15
1.3.1 Définitions et notations	15
1.3.2 Le fractionnement isotopique dépendant de la masse	19
1.3.3 Formation d'ozone et fractionnement indépendant de la masse	23
1.3.4 Composition isotopique des espèces oxygénées dans l'atmosphère	32
1.4 Composition isotopique de l'ozone et transfert d'anomalie isotopique aux oxydes d'azote	34
1.4.1 Composition isotopique de l'ozone troposphérique	34
1.4.2 Composition isotopique de l'ozone à l'échelle intramoléculaire	37
1.4.3 Propagation de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ dans le cycle de Leighton	40

1.5	Évaluation de la signature isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) des mécanismes de formation du nitrate	49
1.5.1	OH + NO ₂	51
1.5.2	NO ₃ + RH	53
1.5.3	Hydrolyse de HNO ₄	55
1.5.4	Hydrolyse de N ₂ O ₅	55
1.5.5	Hydrolyse de BrONO ₂	56
1.6	Modélisation de $\Delta^{17}\text{O}$ dans le nitrate atmosphérique	56

CHAPITRE 2 : INTERACTIONS ENTRE OXYDES D'AZOTES ET COMPOSÉS HALOGÉNÉS : LA CAS DE L'ATMOSPHÈRE ARCTIQUE AU PRINTEMPS 59

2.1	<i>Arctic Haze</i> (brume Arctique)	60
2.2	Épisodes de destruction de l'ozone troposphérique	61
2.3	Mesures de terrain des interactions ODEs/ $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$	65
2.3.1	Alert 2004	66
2.3.2	Barrow 2005	68
2.3.3	Ny Ålesund 2006	70
2.3.4	Alert 2005 et 2006	73
2.4	Interprétation	74
2.4.1	BrO et formation locale de nitrate atmosphérique	75
2.4.2	Implication de BrO dans la formation de NO ₂	76
2.4.3	Apport de la modélisation	77
2.5	Avancées sur la compréhension des ODEs	84

CHAPITRE 3 : VARIATIONS SAISONNIÈRES ET GÉOGRAPHIQUES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN OXYGÈNE DU NITRATE ATMOSPHÉRIQUE 87

3.1	État des lieux : mesures et modélisation en atmosphère marine polluée	87
3.2	Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert : identification de mécanismes "purs"	89
3.2.1	Présentation du cycle annuel	90
3.2.2	Évolution temporelle de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$	95
3.2.3	Présentation sous forme de diagramme à trois isotopes	96
3.3	Cycles annuels en Antarctique	102
3.3.1	Dumont D'Urville	102
3.3.2	Dôme C	106
3.3.3	Interprétation	108
3.4	Étude des variations latitudinales de la composition isotopique du nitrate dans l'aérosol marin au printemps	114
3.4.1	Présentation des campagnes de mesures	115
3.4.2	Profil méridional Le Cap - Bremerhaven	115
3.4.3	Profil isotopique latitudinal	119

3.5	Dépendance de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en fonction de la taille des particules	125
-----	--	-----

CHAPITRE 4 : VARIATIONS SAISONNIÈRES ET GÉOGRAPHIQUES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN AZOTE DU NITRATE ATMOSPHERIQUE 130

4.1	État des lieux : variations géographiques et saisonnières de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$	130
4.1.1	Composition isotopique du nitrate atmosphérique	131
4.1.2	Composition isotopique du nitrate de l'eau de pluie	133
4.1.3	Composition isotopique des NO_x produits par les éclairs	136
4.1.4	Composition isotopique des NO_x biogéniques	136
4.1.5	Composition isotopique des NO_x d'origine anthropique	136
4.1.6	Composition isotopique des NO_x issus des feux de biomasse	138
4.1.7	Fractionnements isotopiques affectant $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_x)$ et la conversion en nitrate atmosphérique	138
4.2	Nouvelles mesures dans la couche limite marine sur l'Océan Atlantique	140
4.3	Le cas des régions polaires	145
4.3.1	Sources de nitrate atmosphérique en Antarctique	146
4.3.2	$\delta^{15}\text{N}$ des sources de nitrate atmosphérique en Antarctique	147
4.3.3	Impact isotopique des processus post-dépôt	149
4.4	Contraintes isotopiques sur la discrimination entre photochimie et évaporation	151
4.5	Mesures de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère polaire	155
4.5.1	Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dumont D'Urville en 2001	155
4.5.2	$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans la neige de surface sur le transect Dome C - Dumont D'Urville	157
4.5.3	Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C en 2007	160
4.5.4	Apport des mesures sur la Mer de Weddell	169
4.5.5	Impact sur la chimie atmosphérique Antarctique	172
4.5.6	Quid de l'Arctique ?	173

CONCLUSION 182

BIBLIOGRAPHIE 191

CHAPITRE 5 : MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSES CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DU NITRATE 217

5.1	Prélèvement du nitrate atmosphérique utilisé pour cette étude	217
5.2	Analyse chimique des échantillons	220
5.2.1	Extraction du contenu soluble des filtres	220
5.2.2	Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique	220
5.2.3	Analyse en nitrate par colorimétrie en ligne	221
5.3	Méthodologie générale de l'analyse isotopique du nitrate	222

5.3.1	Éléments de spectrométrie de masse	222
5.3.2	Standards isotopiques et calibrations	228
5.3.3	La notion de "traitement identique"	229
5.3.4	Influence du mode d'injection de l'échantillon	230
5.3.5	Le cas de la mesure de l'anomalie isotopique de l'oxygène	231
5.4	Méthode inorganique d'analyse isotopique du nitrate	232
5.4.1	Purification des échantillons	233
5.4.2	Conversion de l'acide nitrique en nitrate d'argent	234
5.4.3	Décomposition thermique de AgNO_3 et production d'oxygène	234
5.4.4	Calibration	235
5.5	Développement d'une méthode de dénitrification bactérienne et analyse en ligne du protoxyde d'azote	238
5.5.1	Préparation des bactéries	242
5.5.2	Préparation et inoculation des échantillons	243
5.5.3	Analyse isotopique	244
5.5.4	Détection des pics et obtention des données brutes	246
5.5.5	Calibration des résultats isotopiques	247
5.5.6	Estimation de l'erreur de mesure	251
5.6	Comparaison des deux méthodes d'analyse	252
5.7	Détails spécifiques au système développé au LGGE	254
5.7.1	Entretien des pièges	254
5.7.2	Vérification des niveaux de gaz	255
5.7.3	Reconditionnement du four en or	255
5.7.4	Préparation de la séquence d'analyse	256
5.7.5	Dépouillement des résultats	258

CHAPITRE 6 : RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS AU COURS DE CETTE THÈSE 261

6.1	Projets scientifiques	261
6.2	Publications scientifiques	262
6.3	Congrès et conférences	264
6.4	Écoles d'été	266
6.5	Vulgarisation	267
6.6	Enseignement - encadrement	267

CHAPITRE 7 : TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES DONNÉES ACQUISES LORS DE CETTE THÈSE 268

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Constantes cinétiques utiles pour le calcul de α	49
1.2	Valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)_i$ associée à chaque chemin réactionnel conduisant à la formation de nitrate atmosphérique	57
2.1	Rapports de mélanges initiaux utilisés pour la modélisation chimique et isotopique des ODEs	80
3.1	Résumé des mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert sur une année complète. . .	92
3.2	Valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ prédites par le modèle, en été et en hiver.	94
4.1	Bilan de masse de nitrate dans les trois compartiments clefs permettant d'interpréter les échanges air/neige à Dôme C	168
5.1	Composition absolue du standard utilisé pour l'oxygène (SMOW) et l'azote (AIR) (Coplen et al., 2002).	225
5.2	Standards isotopiques de nitrate utilisés au LGGE	229
5.3	Déroulement temporel de l'analyse d'un échantillon de N_2O produit par dénitrification bactérienne	247
5.4	Valeurs des coefficients de calibration (valeurs de α et β) pour les séries d'analyses correspondant aux travaux menés lors de cette thèse	251
5.5	Valeurs des incertitudes cumulées pesant sur les jeux de données analysées dans le cadre de cette thèse en utilisant la technique de dénitrification bactérienne	252
5.6	Références et sources des consommables	260
7.1	Alert - printemps 2004	269
7.2	Ny Ålesund - printemps 2006	270
7.3	Alert - 2005-2006 (1/3)	271
7.4	Alert - 2005-2006 (2/3)	272
7.5	Alert - 2005-2006 (3/3)	273
7.6	Traverse DDU - Dôme C	274
7.7	Dumont D'Urville - 2001	275
7.8	Dôme C - 2007	276
7.9	Mer de Weddell - 2006. Données globales et météorologiques	277
7.10	Mer de Weddell - 2006. Données en fonction des tailles de particules . .	278
7.11	Océan Atlantique - 2007. Données globales et météorologiques	279
7.12	Océan Atlantique - 2007. Données en fonction des tailles de particules .	280

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma de synthèse de l'influence de la capacité oxydante de l'atmosphère sur le réacteur chimique atmosphérique.	1
1.2	Composition chimique de l'aérosol dans la couche limite marine en fonction de la taille	9
1.3	Temps de résidence des aérosols marins en fonction de leur taille	10
1.4	Distribution en taille de la surface d'aérosol marin accessible aux gaz .	12
1.5	Structure nucléaire des isotopes de l'oxygène	16
1.6	Structure nucléaire des isotopes de l'azote	17
1.7	Fractionnement isotopique à l'équilibre en systèmes ouverts et fermés .	24
1.8	Composition isotopique en oxygène des principaux réservoirs terrestres	26
1.9	Mise en évidence expérimentale d'un fractionnement indépendant de la masse lors de la réaction de formation de l'ozone	27
1.10	Effet de la définition de $\Delta^{17}\text{O}$ et du choix de λ sur l'anomalie isotopique	32
1.11	Composition isotopique en oxygène des espèces atmosphériques	33
1.12	Diagramme à trois isotopes représentant les mesures de la composition isotopique de l'ozone troposphérique	35
1.13	Mesures de l'anomalie isotopique de l'ozone troposphérique	37
1.14	Structure chimique de la molécule d'ozone	38
1.15	Relation expérimentale entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{terminal})$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{global})$. .	41
1.16	Schéma et photographie du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$	45
1.17	$\Delta^{17}\text{O}$ de l'ozone produit expérimentalement, en fonction de conditions de pression et de température	46
1.18	Relation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$	47
1.19	Évolution du facteur x en fonction de la température	52
1.20	Évolution temporelle du facteur x à Alert (contrôlant $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$)	54
2.1	Cycle annuel des concentrations en nitrate et sulfate à Alert	59
2.2	Évolution de la teneur en ozone à Alert au printemps 2000	61
2.3	Évolution comparée de la teneur en ozone et en bromure particulaire . .	63
2.4	Carte de présence de BrO dans l'hémisphère nord en Avril 2000	64
2.5	Localisation des sites d'étude dans l'Arctique	65
2.6	Ozone de surface et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert au printemps 2004	66
2.7	Diagramme de corrélation entre teneur en ozone et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert au printemps 2004	68
2.8	Teneur en ozone dans l'atmosphère à Barrow, Alaska, au printemps 2005	69
2.9	Corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et la teneur en ozone à Alert et Barrow .	70
2.10	Teneur en ozone à Ny Ålesund au printemps 2006	71

2.11	Évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, de la teneur en ozone et en nitrate atmosphérique à Ny Ålesund au printemps 2006	72
2.12	Diagramme de corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et teneur en ozone à Alert, aux printemps 2004, 2005 et 2006	73
2.13	Schéma récapitulatif de la chimie atmosphérique de la couche limite Arctique au printemps	78
2.14	Modélisation des ODEs : évolution des teneurs en ozone et composés bromés	79
2.15	Modélisation des ODEs : évolution des teneurs en O_3 , NO_x et composés bromés	81
2.16	Modélisation des ODEs : Voies de production du nitrate atmosphérique	82
2.17	Modélisation des ODEs : Évolution du facteur α	83
2.18	Modélisation des ODEs : Évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$	84
2.19	Détail d'un cristal et vue panoramique d'un champ de <i>frost flowers</i> sur la banquise Arctique.	85
3.1	Cycle saisonnier de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en Californie	88
3.2	Cycle saisonnier de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert	90
3.3	Évolution couplée de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert et de la teneur en BrO	91
3.4	Flux maximum UV à la surface dans l'Hémisphère Nord	93
3.5	Synthèse sur le cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}$ à Alert	95
3.6	Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert	96
3.7	Diagramme à trois isotopes du cycle annuel à Alert.	97
3.8	Représentation schématique de la différence de sélectivité isotopique entre $\text{NO} + \text{O}_3$ et $\text{Br} + \text{O}_3$	100
3.9	Représentation du cycle annuel de la composition isotopique du nitrate dans un diagramme à trois isotopes idéalisé	101
3.10	Emplacement des sites de mesure en Antarctique	103
3.11	Cycle annuel de la teneur en nitrate atmosphérique à DDU	104
3.12	Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU	105
3.13	Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU	106
3.14	Cycle annuel de la teneur en nitrate atmosphérique à Dôme C	107
3.15	Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C	109
3.16	Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C	110
3.17	Régime moyen des vents à DDU	111
3.18	Synthèse des observations sur $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère Antarctique	112
3.19	Diagramme à trois isotopes du cycle annuel Dôme C et DDU	113
3.20	Itinéraire du <i>Polarstern</i> lors des campagnes océanographiques	116
3.21	Caractéristiques météorologiques et chimiques du transect latitudinal sur l'Océan Atlantique	117
3.22	Rétrotrajectoires associées à l'échantillonnage sur l'Océan Atlantique	118
3.23	Profils latitudinaux de teneurs en ozone sur l'Océan Atlantique	120

3.24	Variations latitudinales de concentrations en nitrate au dessus de l'Océan Atlantique au printemps	121
3.25	Variations latitudinales de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique au printemps	122
3.26	Variations latitudinales de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique au printemps	123
3.27	Diagramme à trois isotopes des données obtenues sur l'Océan Atlantique	124
3.28	Exemple de la différence de composition isotopique entre le nitrate du mode fin et grossier dans l'atmosphère marine	126
3.29	Ségrégation en taille de particules du nitrate atmosphérique collecté dans la couche limite atmosphérique au dessus de l'Océan Atlantique en Avril 2007	127
3.30	Profil latitudinal de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique, en fonction de la taille des aérosols	129
4.1	Cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate de l'eau de pluie en différents sites côtiers et continentaux	132
4.2	Évolution spatio-temporelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate de l'eau de pluie dans le Nord-Est des États Unis	133
4.3	Évolution temporelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate de l'eau de pluie aux Bermudes	135
4.4	Transect latitudinal de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique . .	140
4.5	Détail de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ au voisinage de Las Palmas, Avril 2007	143
4.6	Impact chimique et isotopique des processus post-dépôt	150
4.7	Composition isotopique du nitrate dans un puits de 6 m à Dôme C . . .	152
4.8	Évolution annuelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ en Antarctique côtier	155
4.9	$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de la neige de surface entre DDU et Dôme C	158
4.10	$\delta^{15}\text{N}$ et concentration de nitrate dans la neige de surface en fonction de la distance à la côte Antarctique	159
4.11	Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C	160
4.12	$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans la neige et l'atmosphère, en fonction du taux de perte de nitrate dans la neige	162
4.13	Schéma représentant le dépôt et le cyclage du nitrate à l'interface air/neige sur le plateau Antarctique	164
4.14	Origine et $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate des masses d'air échantillonnées sur la Mer de Weddell	169
4.15	Corrélation entre temps passé au dessus d'une surface enneigée et $\delta^{15}\text{N}$, au dessus de la Mer de Weddell	171
4.16	Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Alert	174
4.17	Corrélation entre $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ et la température, de Juillet à Mars, à Alert	176
4.18	Interactions entre flux solaire UV et surfaces enneigées dans le bassin Arctique	179

5.1	Schéma et photographie du collecteur haut-volume construit dans le cadre de cette thèse.	217
5.2	Schéma de l'impacteur utilisé au cours de cette thèse, et exemple de filtre cannelé prélevé au milieu de l'Océan Atlantique.	220
5.3	Principe de base d'un spectromètre de masse de rapport isotopique . . .	223
5.4	Schéma de principe de l'analyse en ligne (<i>Single Inlet</i>), via un <i>Open split</i>	227
5.5	Calibration de $\delta^{18}\text{O}$ par la méthode de décomposition thermique du nitrate d'argent	236
5.6	Calibration des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ par la technique de décomposition thermique du nitrate d'argent : élimination d'un effet de contamination pour des quantités d'oxygène inférieures à 5 μmol	237
5.7	Dégazage des solutions bactériennes avant injection des échantillons de nitrate.	243
5.8	Schéma de fonctionnement du dispositif analytique de mesure en ligne de la composition isotopique du N_2O produit par les bactéries	245
5.9	Chromatogramme typique obtenu lors de l'analyse d'un échantillon de N_2O	248
5.10	Calibration de $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ mesurés par la méthode de dénitrification bactérienne.	248
5.11	Comparaison des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ mesurées sur des échantillons collectés à Alert, en utilisant la méthode inorganique (2004) et bactérienne (2005 et 2006).	254
5.12	Emplacement des bouteilles de gaz utilisées pour l'analyse isotopique au LGGE	256
5.13	Photo et schéma du passeur automatique d'échantillons	257

LISTE DES SIGLES

Sigle	Signification	Page
HO _x	Radicaux hydroxyls (OH + HO ₂)	5
NO _x	Oxydes d'azote (NO + NO ₂)	5
NO _y	Espèces réservoirs de NO _x	6
PAN	Péroxyacétylnitrate	6
CIMS	<i>Chemical Ionization Mass Spectrometry</i>	106
COA	Capacité oxydante de l'atmosphère	1
COV	Composé organique volatil	4
DDU	Dumont D'Urville	102
DMS	Diméthylsulfure	13
DOAS	<i>Differential Optical Absorption Spectrometry</i>	13
EPICA	<i>European Project for Ice Coring in Antarctica</i>	106
EPS	Équilibre photostationnaire	5
IPEV	Institut Polaire - Paul Émile Victor	65
ITCZ	voir ZCIT	
NAO	<i>North Atlantic Oscillation</i>	70
ODE	<i>Ozone Depletion Event</i>	61
SMOW	<i>Standard Mean Ocean Water</i>	15
SOLAS	<i>Surface Ocean/Lower Atmosphere Studies</i>	145
SPE	<i>Solar Proton Events</i>	146
USGS	<i>United States Geological Survey</i>	229
WWOS	<i>Winter Weddell Outflow Study</i>	115
ZCIT	Zone de convergence intertropicale	115

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier Kathy Law et Thomas Röckmann, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce manuscrit, ainsi que Bernard Aumont et Eric Wolff pour leur participation au jury. Malgré l'absence de certains d'entre eux lors de la soutenance orale, la pertinence des questions soulevées lors de leur lecture de ce travail démontre l'attention qu'ils y ont apportée, et dont je leur suis reconnaissant.

Rien de ce travail n'aurait été possible sans les encouragements constants, l'habileté expérimentale et l'imagination fertile de Joël Savarino, avec qui travailler au cours de ces quatre années fut un réel plaisir, et que je remercie grandement pour la confiance qu'il m'a accordée dès mes premiers pas dans le laboratoire. J'espère en avoir été digne.

Des remerciements spéciaux vont également à Markus Frey, avec qui une grande partie de ce travail a été réalisé, ainsi qu'à Joseph Erbland, Amandine Grudzieu, Pierre Donnadieu pour le plaisir procuré par les nombreux échanges scientifiques à propos des nouvelles connaissances chimiques et isotopiques acquises lors de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe de chimie atmosphérique du LGGE pour m'avoir, à un moment ou un autre de ces quatre années, permis d'avancer dans ma découverte de la chimie atmosphérique polaire. En particulier, je remercie Florent Dominé d'avoir débuté mon initiation aux subtilités de la physique du manteau neigeux Arctique lors des campagnes à Ny Ålesund, et Didier Voisin pour avoir accepté de faire équipe avec moi lors de nos questionnements parfois inextricables à propos de la congélation de l'eau de mer. Je dois aussi à Michel Legrand d'avoir accepté d'endosser la responsabilité de la direction officielle de cette thèse et de s'être intéressé aux résultats, parfois surprenants, qu'elle nous a réservés. Merci à Martine De Angelis, Suzanne Preunkert, Bruno Jourdain et Jean-Luc Jaffrezo pour m'avoir permis de réaliser les mesures de concentrations d'ions majeurs à l'aide de leurs appareils de chromatographie. Slimane Bekki, par son enthousiasme débridé et sa ferme intention d'incorporer l'outil isotopique dans la modélisation de la chimie atmosphérique (ce qui a été fait grâce au travail acharné de Nicolas Yan), nous a permis d'initier une démarche de quantification aussi nécessaire que révélatrice des limites des calculs simplistes réalisés jusque là.

Pour son soutien discret et la qualité exceptionnelle des échantillons qu'il nous a fait transmettre depuis le Grand Nord Canadien, Jan Bottenheim a joué un rôle majeur dans le succès de cette thèse, et c'est avec plaisir que je le remercie de cet apport. Je le remercie aussi de la confiance qu'il m'a accordée lors de mes balbutiements en recherche polaire et de la grande chance qu'il m'a offerte de participer à une campagne de mesure inoubliable à Alert, Nunavut, Canada, en Avril 2004.

Les rencontres épisodiques avec Mark Thiemens, Greg Michalski, Danny Sigman,

Carol Kendall, Meredith Hastings, Christof Janssen, S. K. Bhattacharya (géochimie isotopique), Paul Shepson, Doug Davis et Jack Dibb (chimie atmosphérique polaire), ont été autant d'encouragements à donner la meilleure interprétation possible des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Même si je ne l'ai (encore) jamais rencontré, je remercie Jan Kaiser pour la rigueur exceptionnelle avec laquelle il a toujours répondu à mes questions, tant analytiques que théoriques ou terminologiques.

Pour la facilité avec laquelle il a mis à notre disposition des éléments importants de son laboratoire, je remercie Jean Martins, sans qui la mise au point de la méthode de dénitrification bactérienne aurait été compromise. L'arrivée opportune d'Erwann Vince dans son laboratoire au milieu de ma troisième année de thèse a permis de systématiser et d'optimiser la méthode employée, permettant ainsi de réaliser un grand nombre de mesures. Merci Erwann pour les multiples préparations de milieux nutritifs !

Mes remerciements vont aussi à l'équipe dirigeante du LGGE et à ses services administratifs et techniques aussi efficaces qu'indispensables pour mener à bien les projets parfois saugrenus qui germent dans nos imaginations. Pour sa disponibilité infaillible et son ingéniosité coutumière, je remercie chaleureusement Jean-Philippe Balestrieri.

Pour m'avoir guidé dans les méandres administratifs des trois universités auxquelles j'ai été successivement affilié lors de cette thèse, je remercie le personnel des écoles doctorales TUE (UJF Grenoble) et ICMS (ENPC, puis Univ. Paris Est). Je remercie en particulier Alice Tran pour sa gentillesse et la vitesse à laquelle les quelques difficultés administratives rencontrées se sont réglées dès lors qu'elle m'indiquait la démarche à adopter.

Pour la qualité des bons moments passés ensemble je remercie l'ensemble des doctorants du LGGE, avec une mention spéciale pour Anna Lourantou qui a enduré avec patience les pics d'enthousiasme et les discussions parfois animées qui se sont déroulés dans le bureau Δ. Le projet porté par l'association LaiTUE a également été un motif de satisfaction répété ; longue vie à cette organisation conviviale d'échanges variés entre doctorants ! Merci à la bande élargie des Grenats de Paris pour les nombreuses digressions géopoétiques qui émaillent nos retrouvailles régulières.

Pour leur disponibilité lors de toutes les occasions où leur présence discrète à mes côtés a été déterminante, je remercie Cécile et Baptiste. Bon vent pour vos projets de vie ! Enfin, mes remerciements les plus profonds vont à mes parents, qui ont su développer en moi une curiosité insatiable et un goût marqué pour le travail bien fait, ainsi qu'à Élodie pour tout ce qui, à l'exception de la mesure de l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique, remplit de bonheur exigeant mes journées et nos projets.

INTRODUCTION

L'atmosphère terrestre occupe une place centrale pour le fonctionnement du système climatique, et la répartition des nutriments entre les écosystèmes développés à la surface. Sa **capacité oxydante** entraîne la transformation chimique des composés émis à la surface de la Terre, qui peuvent à leur tour être transportés à longue distance *via* les courants atmosphériques. La masse de composés clés pour la vie terrestre, ainsi que leur temps de résidence, sont dans l'atmosphère les plus faibles de tous les réservoirs biogéochimiques terrestres (océan, sols, biosphère, cryosphère). Pourtant l'atmosphère est un milieu indispensable permettant leur formation, leur mélange, leur transformation chimique et leur répartition plus ou moins homogène à la surface de la Terre.

Cycle de l'azote réactif et impacts environnementaux

En particulier, l'atmosphère est un milieu clef pour la **fixation de l'azote**, qui consiste en sa transformation de diazote atmosphérique (N_2), inerte chimiquement et inutilisable par l'immense majorité des organismes vivants, en espèces azotées réactives qui constituent le nutriment primaire essentiel pour bon nombre d'écosystèmes (Galloway et al., 2004). Les oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$) sont un maillon primordial de ce processus de transformation indispensable à la vie terrestre. Formés par l'oxydation du diazote par le dioxygène de l'air à haute température (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000), ces composés sont actifs chimiquement dans l'atmosphère (Crutzen, 1970), avant d'être dégradés et transformés en nitrate (Calvert et al., 1985). Dans l'atmosphère, les NO_x sont des acteurs majeurs de la capacité oxydante de l'atmosphère, contribuant à la formation photochimique de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère, et participant à des cycles autorégulés de production de radicaux atmosphériques, dont une des actions est de dégrader les composés organiques émis par la surface (Crutzen, 1996). Sans l'action des radicaux atmosphériques (tels par exemple le radical hydroxyl (OH)), ces espèces s'accumuleraient à cause des émissions biogéniques, des feux de biomasse et des activités humaines, et l'atmosphère deviendrait rapidement toxique. Le nitrate, produit par oxy-

dation des NO_x dans l'atmosphère, est un nutriment clef pour les écosystèmes marins, continentaux, lacustres et fluviaux (Galloway et al., 2004, 2008, Kendall et al., 2007, Duce et al., 2008).

Depuis plusieurs décennies, des **problèmes environnementaux majeurs**, liés aux activités humaines, ont été découverts et sont associés à la chimie atmosphérique des composés azotés réactifs. Par exemple, les épisodes de **pollution atmosphérique à l'ozone** à proximité des centres urbains sont dûs à un *cocktail* photochimique impliquant les oxydes d'azote NO_x (émis notamment par les transports routiers et tout procédé industriel impliquant des réactions de combustion) et les composés organiques volatils (issus de sources industrielles ou biogéniques). Ces épisodes de pollution ont des conséquences majeures car l'ozone est un polluant toxique pour les êtres humains (Lippmann, 1993) et néfaste pour les rendements agricoles et la végétation en général (Fuhrer et al., 1997). En outre ces épisodes induisent la formation de particules atmosphériques (aérosol) (Meng et al., 1997) ayant un impact sanitaire (Pope et al., 2002) et climatique (Lelieveld et al., 2002, Ramanathan et al., 2007). Bien que ce phénomène soit moins médiatisé actuellement, les épisodes de **pluies acides** ont pour origine la conversion atmosphérique d'oxydes d'azote et de soufre en acides atmosphériques (acides nitriques et sulfuriques, Calvert et al., 1985). Les conséquences environnementales de ces phénomènes sont l'acidification des écosystèmes forestiers (Likens et al., 1996), des lacs (Baker et al., 1991) et des écosystèmes marins côtiers, entraînant de profondes modifications de leur fonctionnement écologique. L'ajout excessif de nitrate dans les écosystèmes lacustres et côtiers a également pour conséquence des phénomènes d'**eutrophisation** (McIsaac et al., 2001), d'**anoxie** (i.e., baisse du taux d'oxygénation de l'eau de mer, Naqvi et al., 2000) et de **chute de la biodiversité** par implantation d'espèces invasives adaptées à des teneurs plus élevées en nitrate. Les deux principales causes de ces ajouts sont l'excès d'usage d'engrais agricoles et le dépôt atmosphérique, par les pluies (lessivage du nitrate atmosphérique) et le dépôt sec. Loin des régions anthropisées, touchées par les rejets de nitrate d'origine agricole, seul le dépôt atmosphérique peut conduire à une augmentation massive des apports de nitrate dans les écosystèmes (Duce et al., 2008), dont les conséquences sont importantes en terme de biodiversité et d'interactions

avec le système climatique (Galloway et al., 2008).

Il existe donc un besoin croissant de comprendre les processus de formation (sources) et transformation (puits) des oxydes d'azote atmosphériques, dont la connaissance souffre à l'heure actuelle de nombreuses incertitudes, notamment dans les régions situées loin des régions sources. Les méthodes classiques se fondent sur des simulations informatiques, contraintes à l'aide de mesures de concentration (Calvert et al., 1985). De telles approches sont incapables d'accéder à l'identification directe des mécanismes d'oxydation à l'œuvre dans l'atmosphère. Les **analyses isotopiques** permettent au contraire une mise en évidence plus directe de la nature des processus influençant le bilan atmosphérique d'espèces atmosphériques (Brenninkmeijer et al., 2003). En particulier, l'analyse de la composition isotopique en oxygène renseigne sur les voies d'**oxydations de NO_x en nitrate**. L'implication de l'ozone est révélée par la transmission de son **anomalie isotopique** ($\Delta^{17}\text{O}$), dûe à un fractionnement isotopique indépendant de la masse lors de sa réaction de formation (Thiemens et Heidenreich III, 1983, Thiemens, 2006). Étant conservés lors des réactions de conversion des NO_x en nitrate (Kendall et al., 2007), la composition isotopique de l'azote indique la nature des **sources de NO_x** (modulée par les fractionnements se produisant lors du transport des NO_x). Par conséquent il semble possible que l'analyse isotopique totale du nitrate atmosphérique (mesures des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) permette d'identifier et de quantifier les sources et les puits de NO_x atmosphériques.

Régions d'étude

Parmi les régions les plus touchées par le changement climatique actuel (IPCC, 2007), l'**Arctique** constitue un site d'étude privilégié des mécanismes de transformation des NO_x : cette région est directement touchée par le transport à grande distance de composés émis aux latitudes moyennes (Stohl, 2006, Law et Stohl, 2007) dans l'Hémisphère Nord. En raison des conditions extrêmes de température et d'insolation qui y prévalent, les écosystèmes Arctiques sont particulièrement sensibles à des variations de flux de nutriments azotés (Arens et al., 2008). Au printemps et en hiver, l'atmosphère Arctique

est sujette à des épisodes continus de pollution par des particules acides (*l'Arctic haze*, Shaw, 1995, Quinn et al., 2007), dûs au transport de ces espèces vers l'Arctique. En été, à l'heure actuelle les niveaux de pollution sont plus faibles qu'en hiver, mais cette situation pourrait évoluer sous l'effet de la mise en place de voies de circulation maritimes *via* les fameux Passage du Nord-Ouest et du Nord-Est, rendus potentiellement praticables en été par la fonte estivale de la banquise (Cressey, 2007). Les émissions de NO_x par les bateaux impliqués dans ce trafic pourraient avoir des conséquences catastrophiques pour le bilan chimique des NO_x dans ces régions en été (Granier et al., 2006). L'atmosphère Arctique est également le siège d'une chimie particulière lors du printemps, découverte suite à l'observation d'épisodes de destruction de l'ozone troposphérique qui s'y produisent chaque année au printemps (Bottenheim et al., 1986, Tarasick et Bottenheim, 2002). Ces épisodes sont liés à l'activité extraordinaire de composés halogénés, émis à partir de l'eau de mer par des mécanismes encore assez mystérieux (Simpson et al., 2007b).

L'**atmosphère Antarctique** constitue également un site d'étude particulièrement intéressant du cyclage des oxydes d'azote et du nitrate atmosphérique, en raison du rôle qu'y jouent des sources négligeables ailleurs sur Terre. L'Antarctique est relativement isolé des autres continents grâce aux courants marins et atmosphériques circumpolaires, et donc peu soumis au dépôt d'espèces émises dans l'Hémisphère Nord. Bien que cet aspect soit encore débattu, il est très probable que la dénitrification de la stratosphère, consécutive au rôle joué par les nuages stratosphériques polaires contenant des hydrates de nitrate (Crutzen et Arnold, 1986, Solomon et al., 1986) pour la destruction de l'ozone stratosphérique polaire (le fameux "trou d'ozone", découvert par Farman et al., 1985), soit la source essentielle de nitrate dans la troposphère Antarctique (Legrand et Kirchner, 1990). La découverte de phénomènes post-dépôt (Neubauer et Heumann, 1988) dans le manteau neigeux, conduisant à une perte du nitrate (Wagon et al., 1999, Röthlisberger et al., 2000b), a été associée à celle d'émissions de NO_x, conduisant à une intense activité photochimique oxydante dans la basse atmosphère Antarctique (Davis et al., 2001), bien que de nombreuses zones d'ombre caractérisent actuellement la connaissance de cette chimie exotique dans l'atmosphère polaire (Grannas et al., 2007). Les études en

Antarctique ont également un intérêt majeur pour les études paléoclimatiques, car la composition chimique des calottes glaciaires est riche d'information concernant le climat et la composition chimique de l'atmosphère passée, permettant de remonter le temps sur près d'un million d'années (Wolff, 1995, Petit et al., 1999, Louergue et al., 2008). Il a été proposé que l'anomalie isotopique du nitrate soit un indicateur de la capacité oxydante de l'atmosphère passée (Michalski et al., 2003), requérant par conséquent des études approfondies pour comprendre la nature du signal chimique associé à la composition isotopique du nitrate.

La **couche limite atmosphérique marine**, i.e. les basses couches de l'atmosphère au dessus de l'océan, est un lieu clef de transit du nitrate vers la couche de surface de l'océan. Le nitrate étant un nutriment clef des écosystèmes marins, son flux de dépôt constitue une donnée cruciale pour la productivité marine primaire, souvent limitant dans d'importantes fractions de la surface de l'Océan mondial (Duce et al., 2008). Les sources et transformations des NO_x dans l'atmosphère marine sont donc d'une importance centrale pour quantifier ce flux de nitrate vers l'Océan ouvert, ainsi que la capacité oxydante de l'atmosphère marine, ayant un impact climatique important (Lelieveld et al., 2004). Notre étude de la couche limite marine a été effectuée essentiellement sous l'angle du profil latitudinal de la composition isotopique du nitrate atmosphérique des hautes latitudes Sud aux hautes latitudes Nord. Ceci permet également de connecter la situation observée dans les régions polaires à la chimie de l'atmosphère à l'échelle mondiale.

Objectifs et plan de la thèse

Cette thèse vise à présenter de nouvelles données isotopiques sur le nitrate atmosphérique, dans les trois contextes atmosphériques présentés ci-dessus, et à explorer l'étendue des connaissances nouvelles qu'elles permettent d'acquérir.

Le premier chapitre (page 1) présente une **introduction générale à la chimie atmosphérique et à la géochimie isotopique** appliquée à ce milieu, notamment concernant les isotopes de l'oxygène, l'anomalie isotopique de l'ozone atmosphérique et sa transmission à d'autres composés tels que les oxydes d'azote et le nitrate. Ce chapitre

présente également le formalisme adopté pour interpréter (et modéliser) l'évolution de l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique en fonction des saisons et des conditions atmosphériques.

Le deuxième chapitre (page 59) se concentre sur le cas particulier de la **troposphère Arctique au printemps**, et aux interactions entre NO_x et composés halogénés réactifs lors des épisodes de destruction d'ozone des basses couches de l'atmosphère, révélées par les études d'anomalie isotopique de l'oxygène du nitrate atmosphérique collecté pendant ces épisodes.

Le troisième chapitre (page 87) présente la **variabilité saisonnière et latitudinale de la composition isotopique en oxygène du nitrate atmosphérique**, dans les trois contextes présentés plus haut (Arctique, Antarctique et couche limite marine au dessus de l'Océan Atlantique).

Le quatrième chapitre (page 130) constitue le miroir du chapitre précédent, en terme d'**isotopes de l'azote**, en portant une attention particulière à la signature isotopique des processus post-dépôt affectant le nitrate dans le manteau neigeux polaire et leur impact atmosphérique régional.

La séparation des mesures portant sur les isotopes de l'oxygène et de l'azote et leur interprétation en des chapitres distincts (chapitres 2 et 3 pour l'oxygène et chapitre 4 pour l'azote) consacrés à l'oxygène est un choix délibéré de notre part. Au regard de la relative nouveauté que constituent ces approches isotopiques pour la chimie de l'atmosphère, il traduit une volonté de pédagogie et de clarté, qui serait plus difficile à atteindre en effectuant systématiquement l'interprétation simultanée des trois rapports isotopiques. En revanche, la conclusion s'attache à synthétiser ces interprétations et démontre la puissance des analyses couplées, fondées sur l'évolution des compositions isotopiques de plusieurs éléments.

En annexe (page 217), un chapitre important traite de la technique analytique unique développée au cours de cette thèse, permettant l'**analyse simultanée des trois rapports isotopiques du nitrate** dans des échantillons de 100 nmol.

CHAPITRE 1

QUELQUES ÉLÉMENTS DE CHIMIE ATMOSPHERIQUE ISOTOPIQUE

Ce chapitre vise à présenter les éléments de chimie atmosphérique, ainsi que les principes fondateurs de géochimie isotopique, conjointement utilisés pour l'interprétation des données recueillies lors de cette thèse. À la fin de ce chapitre est également présenté le formalisme utilisé pour l'étude des valeurs et des variations de l'anomalie isotopique de l'oxygène du nitrate atmosphérique, et les éléments servant de base à la discussion des mesures effectuées dans le cadre de cette thèse.

1.1 Chimie de fond de la basse atmosphère

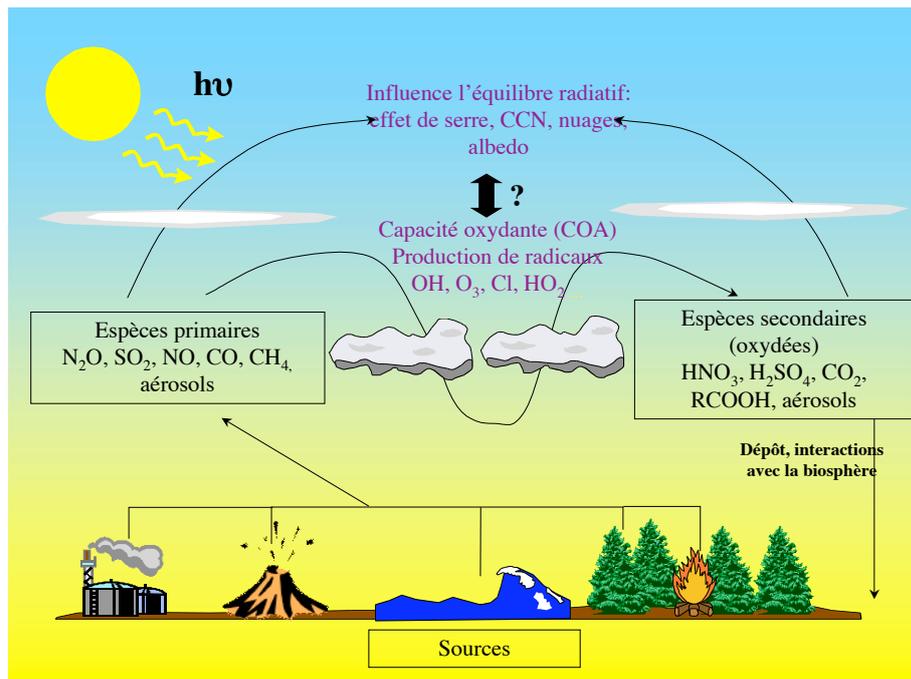


Figure 1.1 – Schéma de synthèse de l'influence de la capacité oxydante de l'atmosphère sur le réacteur chimique atmosphérique et sur le climat terrestre, *via* les transformations subies par les composés primaires injectés au niveau de la surface.

La composition chimique de l'atmosphère est d'une importance cruciale pour l'habitabilité de la surface de la planète Terre. Les multiples formes de vie qui s'y sont développées sont adaptées aux espèces chimiques présentes dans cette mince pellicule gazeuse, notamment une teneur élevée en oxygène moléculaire (O_2), représentant environ 20 % de la composition chimique de l'atmosphère. Les interactions entre oxygène moléculaire et radiation lumineuse solaire ont pour conséquence la formation d'ozone (O_3) dans la haute atmosphère, dont la présence isole la surface de la Terre de certaines radiations ultra-violettes nocives au développement biologique. Les gaz à effet de serre (en particulier la vapeur d'eau atmosphérique, le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone (O_3) des basses couches de l'atmosphère) exercent une influence considérable sur le climat terrestre : en leur absence, la température moyenne de la surface serait de l'ordre de $-18\text{ }^\circ\text{C}$, soit environ $33\text{ }^\circ\text{C}$ inférieure aux observations. L'atmosphère contient aussi des particules en suspension (aussi appelées aérosols), influençant également le climat en fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques : par exemple, les aérosols d'acide sulfurique interagissent avec la radiation solaire, et en réfléchissent une partie, refroidissant ainsi l'atmosphère. Enfin, l'atmosphère contient de faibles quantités d'espèces dites "réactives", dont les temps de vie sont extrêmement brefs (quelques secondes à quelques minutes), mais qui néanmoins jouent un rôle fondamental dans la transformation des composés émis à la surface de l'atmosphère, naturellement ou du fait des activités humaines. Ces espèces réactives n'ont intrinsèquement quasiment aucune influence directe sur le climat. Néanmoins, elles jouent un rôle important *via* les transformations qu'elles induisent : par exemple, les radicaux OH, extrêmement réactifs car possédant un électron non apparié sur leur couche externe de valence, sont partiellement responsables de la transformation des composés soufrés ou azotés émis à la surface de la Terre (tels que NO_2 ou SO_2), en composés acides (HNO_3 ou H_2SO_4) susceptibles d'être intégrés aux particules atmosphériques. Sous l'effet de ces radicaux, une espèce primaire ayant une caractéristique de gaz à effet de serre peut être transformée en aérosol, dont l'impact climatique est opposé. La figure 1.1 représente le rôle des espèces réactives (radicaux hydroxyls (OH), ozone troposphérique (O_3), radicaux halogènes (Cl, Br) comme agents de transformation des espèces primaires injectées

dans l'atmosphère. L'impact de ces espèces réactives est généralement regroupé sous le terme de 'capacité oxydante de l'atmosphère' (COA) (voir figure 1.1 et Prinn, 2003 pour une revue).

1.1.1 Évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère à travers les cycles climatiques

Le climat de la Terre (représenté en première approximation par les conditions moyennes de sa température de surface) a subi des variations importantes au cours des ères géologiques, et en particulier depuis la mise en place d'alternances entre périodes glaciaires et inter-glaciaires il y a quelques centaines de millions d'années (Lisiecki et Raymo, 2005). La reconstitution des variations de température de l'atmosphère et de l'océan, ou l'estimation du volume de glace présent à la surface de la Terre, peut s'effectuer à l'aide de mesures isotopiques (notamment le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans le carbonate des roches sédimentaires, ou dans les molécules d'eau des glaces polaires - voir page 20). Ces variations cycliques de température ont été reliées au premier ordre à des variations de paramètres orbitaux (i.e. la position relative de la Terre et du Soleil) et des variations des teneurs en gaz à effet de serre (Petit et al., 1999). Néanmoins à l'heure actuelle l'impact des variations de la capacité oxydante de l'atmosphère sur le climat (ainsi que les éventuelles rétroactions associées) n'est pas correctement représenté par les outils de modélisation climatique, qui ne s'accordent ni sur le signe ni sur l'amplitude des variations de COA à travers les cycles glaciaires/inter-glaciaires (Martinerie et al., 1995). Ceci est dû au manque de contraintes observationnelles sur les variations de la COA : en effet, jusqu'à présent aucune mesure physique ou chimique dans les carottes de glace polaire n'a été associée de façon directe à des variations de la COA. Les gaz réactifs qui la gouvernent ne sont en effet pas conservés dans les bulles d'air qui se forment lors de la densification de la neige et la transformation du névé en glace. Les espèces ioniques présentes dans la phase atmosphérique particulière (sulfate, nitrate, sodium, chlorure, ions minéraux) sont déposés sur les calottes polaires lors des précipitations neigeuses. Dans certains cas les variations de concentration de ces espèces ont un message de portée climatique : par exemple les teneurs en sulfate sont révélatrices des éruptions volcaniques (Baroni et al.,

2007). D'autres espèces sont susceptibles de refléter les variations de la COA dans le passé. C'est notamment le cas du nitrate et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), formés lors de réactions d'oxydation dans l'atmosphère. Néanmoins, les processus post-dépôt (en particulier volatilisation (Wagon et al., 1999), photolyse (Grannas et al., 2007) et diffusion dans la neige et la glace (Thibert et Domine, 1998)) brouillent le signal atmosphérique initial associé à leurs variations de concentration. Si, comme certaines études tendent à le montrer, la composition isotopique du nitrate reflète la COA, et si celle-ci est conservée dans la glace polaire, des approches isotopiques se présentent alors comme de nouveaux moyens d'apporter des contraintes sur les variations de la COA dans le passé, et ainsi, mieux comprendre le fonctionnement du réacteur chimique que constitue l'atmosphère.

1.1.2 Ozone et capacité oxydante de l'atmosphère

L'essentiel des radicaux participant à la capacité oxydante de l'atmosphère sont liés à la chimie de l'ozone. Par exemple, la production des radicaux hydroxyls (OH), que Crutzen (1996) assimile aux détergents de l'atmosphère en raison de leur rôle dans la dégradation des composés organiques volatils (COVs) injectés dans l'atmosphère, est liée à la photolyse de l'ozone sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet :



où $\text{O}({}^1\text{D})$ (produit dans environ 10% des cas, Sheppard et Walker, 1983) et $\text{O}({}^3\text{P})$ correspondent à deux états électroniques de l'atome d'oxygène. Seul le premier est capable de réagir avec la vapeur d'eau atmosphérique pour produire des radicaux OH :



Les radicaux hydroxyls (OH) ont une réactivité importante vis-à-vis de tout composé organique volatil, que l'on peut représenter par RH, où R représente une chaîne carbonée

(par exemple CH₃ ou C₂H₅) :



RO₂ représente ici un radical peroxy, et englobe le cas particulier du radical hydroperoxy (HO₂) dont le mode de formation est principalement consécutif à la réaction de OH avec CO :



Dans tous les cas, la formation de radicaux peroxy s'effectue par réaction entre un radical carboné et l'oxygène moléculaire de l'air.

1.1.3 Cycle photochimique des oxydes d'azote et de l'ozone

La chimie troposphérique de l'ozone s'effectue selon un cycle photochimique décrit initialement par Leighton (1961) et raffiné par Crutzen (1970) et de multiples travaux depuis lors (voir Finlayson-Pitts et Pitts, 2000), impliquant essentiellement l'ozone, les oxydes d'azote (NO_x = NO + NO₂) et les radicaux peroxy :



où M représente un partenaire de stabilisation des produits de la réaction (R1.9), i.e. une molécule constitutive de l'air (essentiellement N₂ ou O₂).

Sans tenir compte de la présence des radicaux peroxy, la teneur en ozone à l'équilibre photostationnaire (EPS, voir Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 pour les détails) est don-

née par l'équation suivante :

$$[O_{3EPS}] = \frac{J_{NO_2}}{k_{NO+O_3}} \times \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (1.1)$$

où J_{NO_2} représente la constante de photolyse de NO_2 et k_{NO+O_3} est la constante cinétique de la réaction (R1.10). Le mécanisme ci-dessus rend compte du fait que la formation d'ozone troposphérique ne peut se faire qu'en présence de NO_2 , dont la photolyse fournit les atomes d'oxygène utilisables pour la formation de l'ozone. NO a tendance à détruire l'ozone, *via* la réaction (R1.10). Par conséquent, la présence de radicaux RO_2 tend à 'détourner' une fraction des molécules de NO de leur réaction avec l'ozone, pour fournir NO_2 , dont la photolyse peut à son tour produire de l'ozone. Cette série de quatre réactions, apparemment simpliste, décrit dans les grandes lignes le principe de la pollution atmosphérique due à l'ozone : celle-ci ne peut se développer qu'en présence d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils, dont l'oxydation produit des radicaux peroxy (Haagen-Smit, 1952). Cette chimie est généralement confinée aux zones polluées (même modérément) par les oxydes d'azote et les VOCs, car les NO_x ont un temps de vie atmosphérique extrêmement court (de l'ordre de un jour). En revanche l'ozone troposphérique a généralement un temps de vie plus long (de l'ordre du mois). Dans la couche limite marine et polaire, l'ozone provient donc essentiellement du transport à grande distance depuis les zones d'activité photochimique intense, combinant sources importantes de NO_x , de VOCs et flux actinique important. La troposphère polaire est également parfois affectée par le transport de masses d'air riches en ozone depuis la basse stratosphère.

1.1.4 Sources et réservoirs de NO_x

Les oxydes d'azote, dont le rôle central pour la chimie de l'ozone a été montré ci-dessus, sont essentiellement produits *via* trois processus : fixation de l'azote atmosphérique, oxydation de l'azote organique lors des réactions de combustion, et lors des réactions de nitrification et de dénitrification (Schumann et Huntrieser, 2007, van der A et al., 2008).

Fixation atmosphérique La fixation de l'azote moléculaire atmosphérique s'effectue au cours d'une séquence de réactions que l'on peut résumer par l'équation ci-dessous :



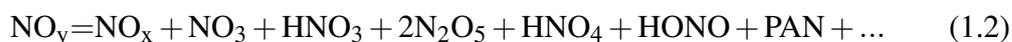
Cette réaction se produit à haute température (à partir de 1500 K, Young, 2002), et est par conséquent associée à la plupart des réactions de combustion (moteurs d'automobile, processus industriels de production d'énergie etc.). Les NO_x produits de la sorte sont appelés NO_x thermiques (*thermal NO_x*). Dans la nature, la fixation de l'azote moléculaire se produit également lors des éclairs (Schumann et Huntrieser, 2007).

Oxydation de l'azote du combustible Lors des réactions de combustion, des NO_x peuvent également être produits par oxydation de l'azote présent dans le combustible. Ce processus est d'autant plus significatif que la teneur en azote du combustible est importante et que la température de combustion est basse. Dans la nature, ces émissions (dénommées NO_x de combustible, ou *fuel NO_x*) sont essentiellement liées aux feux de biomasse, dont la température de combustion est plus basse que le seuil de formation des NO_x thermiques (Dennison et al., 2006). Les émissions anthropiques de NO_x de combustibles sont surtout associées à la combustion de charbon (Snape et al., 2002).

Sources biogéniques Enfin, les sols sont d'autres contributeurs naturels au bilan atmosphérique des NO_x , car NO est un intermédiaire réactionnel des réactions de nitrification de l'ammonium et de dénitrification de nitrate, qui peut être émis vers l'atmosphère (Davidson et Kinglerlee, 1997, Delon et al., 2008).

Des incertitudes importantes affectent la détermination des proportions entre NO_x produits par ces différents processus naturels et anthropiques. À l'échelle mondiale, les émissions totales de NO_x sont de l'ordre de 50 TgNa^{-1} , auxquelles les feux de biomasse, les émissions liées à l'utilisation de combustibles fossiles, les émissions par les sols et les éclairs contribuent approximativement à hauteur de 20%, 57%, 11% et 10%, respectivement (le reste des émissions étant assuré par l'oxydation de N_2O et l'aviation (Schumann et Huntrieser, 2007).

Le bilan d’ozone troposphérique dépend crucialement du taux de production locale de NO_x , ainsi que de leur transport. Le temps de vie moyen des NO_x dans la basse atmosphère est de l’ordre de quelques heures à quelques jours. Le transport de NO_x s’effectue sous forme d’espèces dites "réservoirs". Ces espèces, regroupées sous le terme NO_y , constituent toutes les espèces pouvant produire des NO_x , par décomposition thermique ou *via* une réaction chimique. L’équation (1.2) donne une liste (non exhaustive) des espèces regroupées sous cette appellation :



Le PAN (peroxyacétylnitrate), produit par la réaction (R1.13), est une espèce réservoir clef.



Produit par réaction entre un radical peroxyyl particulier et le NO_2 , le PAN est thermiquement stable dans les conditions de température de la troposphère moyenne. Lorsqu’une masse d’air chargée de PAN, produit à proximité d’une source de NO_x , est soumise à une subsidence, la température de la masse d’air augmente et provoque la décomposition thermique du PAN, ce qui constitue une source nette de NO_x loin des régions productrices de NO_x (Bottenheim et al., 1986, 1993, Singh et al., 1995).

1.1.5 Aérosols et conversion gaz-particule

Les aérosols (particules en suspension) présents dans l’atmosphère couvrent un spectre de taille (de quelques nm à quelques μm) et de composition chimique très large. Ils ont principalement deux origines possibles : les aérosols primaires sont émis *tels quels* au niveau de la surface, par divers processus, tels que l’érosion des sols (on parle dans ce cas d’aérosols primaires terrigènes), l’injection d’embruns marins, l’émissions de débris végétaux, de suies issues des processus de combustion etc. En général (à l’exception des suies) ces aérosols ont un diamètre aérodynamique assez élevé ($> 1 \mu\text{m}$), les classant parmi le mode dit ‘grossier’ (*coarse*). Les particules secondaires sont formées dans l’at-

mosphère, par nucléation homogène ou hétérogène à partir d'espèces gazeuses. La nucléation homogène rend essentiellement compte de la formation de gouttelettes d'acide sulfurique dans des masses d'air saturées en H_2SO_4 (issu de l'oxydation de SO_2) et H_2O (avec le concours éventuel de NH_3), et produit des aérosols de petite taille, classés dans le mode 'fin' (*fine*, diamètre aérodynamique inférieur à 100 nm). La nucléation hétérogène se produit à la surface de particules déjà existantes. La figure 1.2 présente un résumé de la composition chimique de l'aérosol dans la couche limite marine en fonction de la taille des particules considérées.

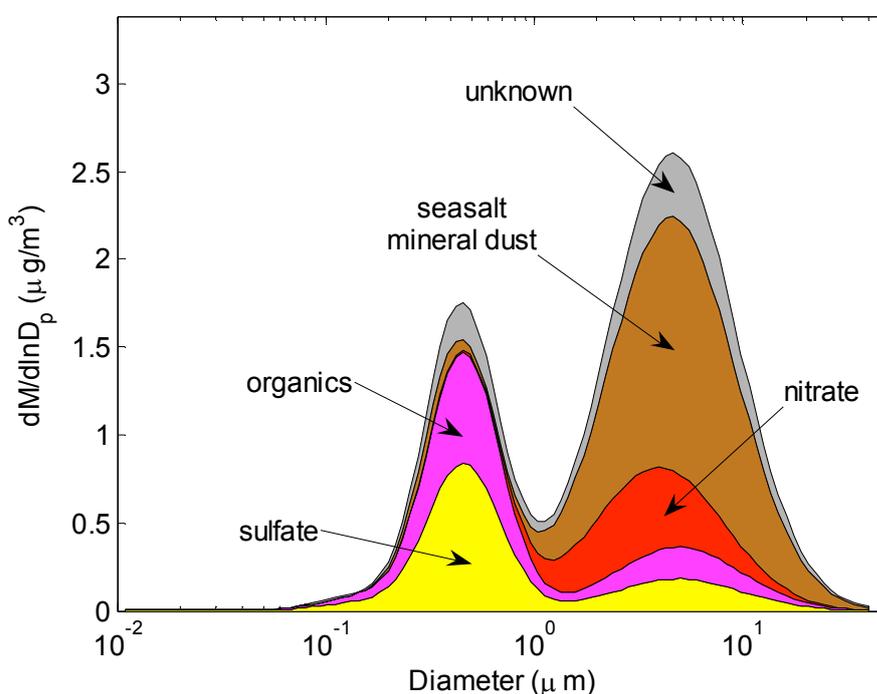


Figure 1.2 – Composition chimique de la couche limite marine en fonction de la taille (d'après Seinfeld et Pandis, 1998).

Une fois produits, les aérosols participent au bilan radiatif de l'atmosphère terrestre (la nature de leur interaction avec les radiations solaires varie en fonction de leur taille et de leur composition chimique, qui influence leur indice de réfraction), peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation pour la formation de nuages, et interagissent avec la composition chimique de l'atmosphère. Leur puits ultime est le lessivage par les pluies

et le dépôt sec (interactions avec le sol), dont l'importance relative dépend de l'affinité des particules pour les phases aqueuses (hygroscopicité) et leur taille. Les particules les plus massives ont un temps de vie atmosphérique plus court, car elles sont plus sensibles à la sédimentation atmosphérique et au lessivage. Les particules les plus petites peuvent en quelque sorte 'passer entre les gouttes', et leur temps de vie est plus long (voir figure 1.3).

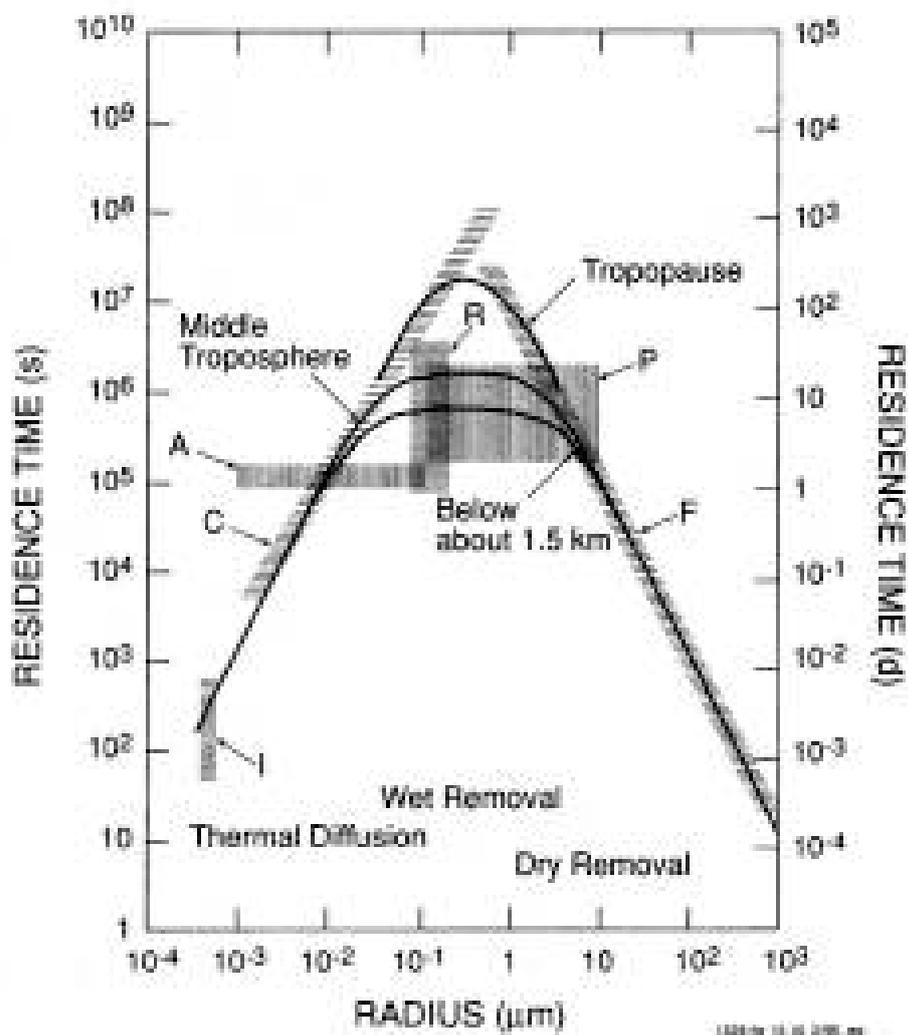


Figure 1.3 – Temps de résidence des aérosols marins en fonction de leur taille (d'après Kreidenweis et al., 1999).

1.2 Caractéristiques du nitrate atmosphérique

Dans cette thèse, pour des raisons opérationnelles (voir chapitre 5.1), le nitrate particulaire et l'acide nitrique gazeux sont regroupés sous la dénomination de nitrate atmosphérique. Cette approche est également justifiée par la forte solubilité de l'acide nitrique gazeux.

Bien que les premières études sur le mode de formation du nitrate atmosphérique suggéraient qu'il provenait de l'oxydation de l'ammoniac (Hoering, 1957), il est maintenant établi qu'il est produit *via* plusieurs mécanismes, tous impliquant l'oxydation du dioxyde d'azote (NO₂) par d'autres oxydants à des degrés divers (OH, O₃, NO₃ ...) (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Bien qu'il puisse exister sous plusieurs formes chimiques en fonction de la composition chimique des aérosols, dans les particules le nitrate est très souvent associé à l'ammonium (NH₄⁺).

1.2.1 Distribution du nitrate en fonction de la taille des aérosols

Dans la couche limite marine, ainsi qu'au dessus des continents en général, le nitrate particulaire est principalement présent dans le mode grossier (Hara et al., 1999, Virkkula et al., 2006, voir également figure 1.2). Le nitrate atmosphérique peut se former en phase gaz (sous l'effet de la réaction OH + NO₂ → HNO₃) ou au cours de réactions hétérogènes (i.e., faisant intervenir une surface de réaction). Comme le montre la figure 1.2, les distributions en taille du nitrate et du sulfate sont très différentes, ce qui est dû à deux raisons. L'acide nitrique gazeux est beaucoup plus volatil que l'acide sulfurique. Il est donc préférentiellement évaporé des petites particules formées par nucléation de vapeurs d'acide sulfurique, et se retrouve associé de façon relativement homogène à toute surface, suivant donc au premier ordre la distribution en surface des aérosols présents. En outre, l'acide sulfurique est plus acide que l'acide nitrique. Il en résulte un déplacement du nitrate, expulsé par l'acide sulfurique des gouttelettes très acides, vers les particules du mode grossier qui constituent l'essentiel de la surface disponible de l'aérosol marin (voir figure 1.4). L'équation de ce déplacement s'écrit :



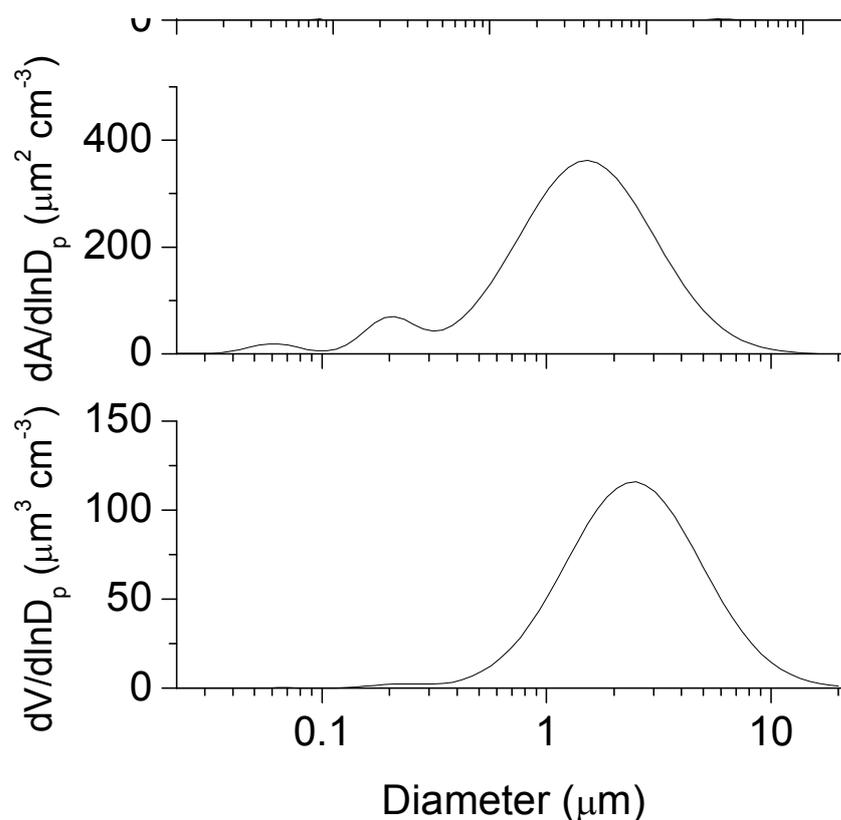


Figure 1.4 – Distribution en taille de la surface d’aérosol marin accessible aux gaz. Il apparaît clairement que l’essentiel de la surface disponible se situe dans le mode grossier (principalement composé d’embruns de sel de mer) (d’après Seinfeld et Pandis, 1998).

Cette réaction de déplacement agit également sur le chlorure présent dans les aérosols d’acide sulfurique, selon l’équation suivante :



En fonction du flux actinique (flux de radiation solaire utilisable pour la photolyse des espèces atmosphériques), plusieurs mécanismes de production du nitrate peuvent être actifs. Dans ce qui suit, la séparation est faite en fonction d’un critère simple (jour/nuit). Il est considéré par simplicité que pendant la nuit les radicaux OH sont inopérants, et que pendant la journée les radicaux NO₃ sont trop susceptibles d’être photolysés pour être actifs. Cette discrimination simpliste entre mécanismes diurnes et nocturnes doit être

modulée en fonction des conditions atmosphériques : en particulier, lorsque le soleil est proche de l'horizon, des conditions de type nocturne (i.e., impliquant le radical nitrate) peuvent prévaloir bien que le jour ne soit pas fini. En outre, des études récentes montrent que le radical nitrate peut exister et jouer un rôle important pendant la journée (par exemple, Osthoff et al., 2006).

1.2.2 Mécanisme diurne de formation du nitrate

Le principal mécanisme diurne de formation du nitrate est la réaction entre le radical OH et NO₂ :



L'acide nitrique produit peut ensuite être incorporé aux particules, principalement sur le mode grossier car il concentre l'essentiel de la surface accessible aux gaz (voir figure 1.4).

1.2.3 Mécanismes nocturnes de formation du nitrate

Les mécanismes nocturnes de formation du nitrate font appel à la contribution du radical nitrate, formé par l'équation suivante :



Ce radical a été découvert dans la troposphère nocturne par spectroscopie différentielle (DOAS, Platt et al., 1980, Platt et Janssen, 1995). Depuis sa découverte il a été montré que ce radical joue un rôle prépondérant pour l'oxydation des composés organiques volatils pendant la nuit, dans des proportions quasiment similaires à l'oxydation par le radical OH pendant la journée.

À la suite de sa formation par la réaction (R1.17), ce radical participe à deux mécanismes distincts de production de nitrate :

Abstraction d'un atome d'hydrogène d'un composé organique. Le radical nitrate est extrêmement réactif, et a la capacité d'abstraire un atome d'hydrogène d'un composé organique volatil ou d'un composé soufré réduit tel que le diméthylsulfure (DMS), représenté comme dans l'équation (R1.4) par la notation RH (Penkett et al., 2007) :



Formation et hydrolyse de pentoxyde d'azote. Le radical nitrate peut réagir avec NO_2 pour former le pentoxyde d'azote (N_2O_5) selon la réaction suivante :



Cette réaction est en fait un équilibre thermodynamique et photochimique : la stabilité de N_2O_5 dépend fortement de la température. Quand les conditions sont favorables, des teneurs atteignant quelques pmol mol^{-1} peuvent être atteintes. Dans ces conditions, l'hydrolyse de N_2O_5 sur des aérosols humides conduit à la formation de nitrate atmosphérique :



Cette réaction a été incorporée par Dentener et Crutzen (1993) dans un modèle mondial de chimie atmosphérique, dont les résultats ont montré l'impact important de cette réaction sur la chimie réactive atmosphérique.

1.2.4 Autres mécanismes de production du nitrate atmosphérique

Acide pernitrique HNO_4 Ce composé est formé par réaction de HO_2 avec NO_2 :



HNO_4 est thermiquement assez instable à 298 K : à cette température il se décompose suite à sa formation en environ 10 s (DeMore et al., 1997, Dentener et al., 2002). Néanmoins à -20°C la stabilité de cette espèce augmente pour atteindre quelques heures, bien qu'une incertitude importante affecte la vitesse de la réaction de décomposition thermique de HNO_4 . L'impact chimique de cette espèce joue surtout en phase condensée.

En particulier, une fois dissous dans des aérosols (gouverné par la loi de Henry), HNO_4 peut réagir avec les anions dissous, par exemple un ion halogénure ou HSO_3^- , *via* la réaction :



Plusieurs études de modélisation ont montré que cette réaction pouvait jouer un rôle significatif pour la formation de nitrate atmosphérique, dans les nuages (Warneck, 1999), ainsi qu'en régions polaires (Evans et al., 2003). Par ailleurs, cette espèce a été détectée par spectrométrie de masse à ionisation chimique dans l'atmosphère de l'Antarctique central à Pôle Sud (Slusher et al., 2002), laissant entrevoir une implication possible de cette espèce dans le bilan du nitrate atmosphérique dans ces régions. À l'échelle mondiale, Dentener et al. (2002) ont montré que l'impact de ce composé était limité.

Implication des composés halogénés Depuis plus de vingt ans et la découverte des épisodes de destruction de l'ozone troposphérique par Bottenheim et al. (1986) et de leur lien avec la chimie des composés bromés dans l'atmosphère polaire (Barrie et al., 1988), les régions polaires côtières sont un objet d'étude privilégié, en particulier au printemps. Dans cette thèse, ces aspects sont décrits en détail dans le chapitre 2. Les composés halogénés, tels que les radicaux BrO, dont l'importance est centrale pour l'interprétation de ces épisodes de destruction d'ozone (Platt et Hönniger, 2003), interagissent avec le cycle de Leighton (1961) en oxydant NO (voir page 76), et jouent également un rôle particulier dans la formation de nitrate atmosphérique, *via* l'hydrolyse de BrONO_2 formé par réaction de BrO avec NO_2 (voir page 75).

1.3 Rudiments de géochimie isotopique

1.3.1 Définitions et notations

Le concept d'isotope a été introduit au début du XX^{ième} siècle. Le mot a été inventé et composé des deux racines grecques $\iota\sigma\omicron$ (*iso*, signifiant 'même') et $\tau\omicron\pi\omicron\sigma$ (*topos*, signifiant 'endroit'), signifiant que deux isotopes sont situés dans la même case du tableau

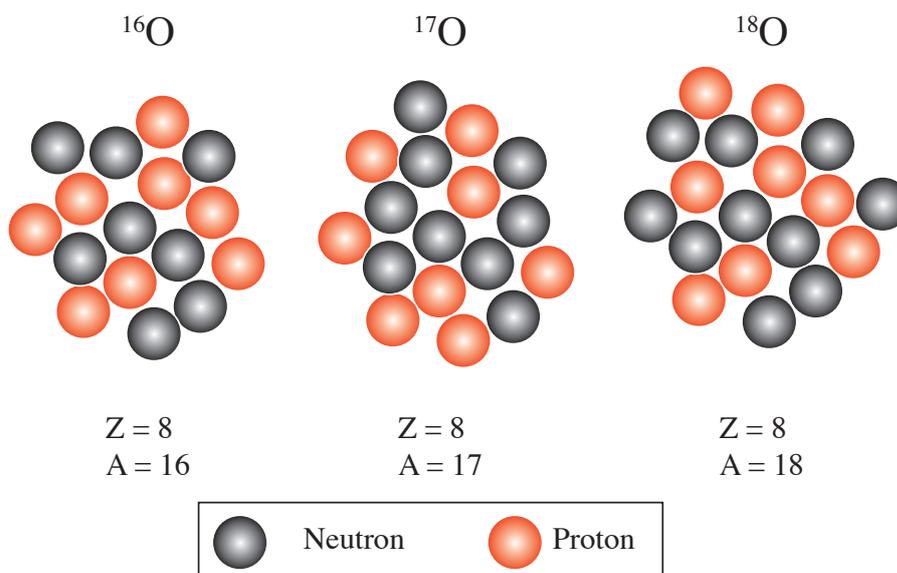


Figure 1.5 – Structure nucléaire des isotopes de l’oxygène.

périodique des éléments de Mendeleiev. Deux isotopes du même élément ont les mêmes propriétés physiques et chimiques, et ne diffèrent que par leur nombre de neutrons dans le noyau : en effet, le nombre de protons détermine la nature d’un élément (par électroneutralité il définit également le nombre d’électrons). En revanche le noyau d’un même élément peut être composé d’un assemblage différent de neutrons, pour le même nombre de protons. Dans la nature, la plupart des éléments possède des isotopes. La situation la plus courante correspond à d’un isotope largement prépondérant, associé à un ou plusieurs isotopes rares (en général plus lourd). Dans ce travail ne sont considérés que des isotopes stables, i.e. n’étant pas sujet à des processus de décomposition radioactive.

Les figures 1.5 et 1.6 schématisent la structure nucléaire des isotopes de l’oxygène et de l’azote, respectivement.

La notion d’isotopologie correspond à l’extension moléculaire de l’existence des isotopes d’un même élément. Ainsi deux isotopologues sont deux espèces chimiques de même formule brute, différant par au moins une substitution isotopique. Par exemple, $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ sont des isotopologues de $^{16}\text{O}_2$. La notion d’isotopométrie se réfère à la position des isotopes au sein d’un isotopologue donné. Dans l’atmosphère cette notion

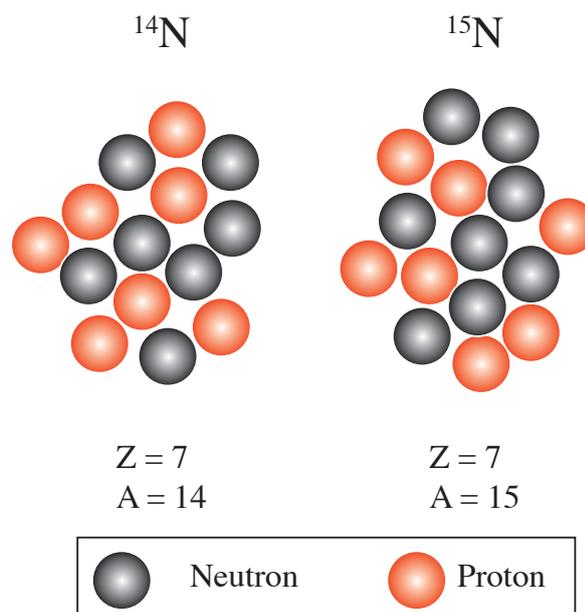


Figure 1.6 – Structure nucléaire des isotopes de l'azote.

est surtout importante pour les molécules potentiellement isotopiquement asymétriques, i.e. le N_2O et l'ozone. Par exemple, $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}-^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ sont deux isotopomères de $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ sont deux isotopomères de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$. En revanche, $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}-^{14}\text{N}-^{18}\text{O}$ ne sont pas des isotopomères, car ils ne correspondent pas au même isotopologue (Müller, 1994).

Pour des raisons techniques, historiques et scientifiques (voir page 222), les variations d'abondances d'isotopes stables au sein d'un même composé chimique ne sont exprimées que de façon relative. En effet, multiplier les calculs de rapport élimine une grande partie des erreurs systématiques (bruits électroniques, dérives instrumentales ...) portant sur les mesures absolues. Ainsi, on ne s'intéresse qu'aux variations de rapports isotopiques. Par habitude et commodité, ce rapport est calculé en divisant la teneur élémentaire d'un isotope rare par celle de l'isotope le plus abondant. Dans le cas de l'oxygène cela conduit à définir deux rapports isotopiques : $R_{17} = n(^{17}\text{O})/n(^{16}\text{O})$ et $R_{18} = n(^{18}\text{O})/n(^{16}\text{O})$. Ensuite, les rapports isotopiques d'un échantillon donné sont comparés à ceux mesurés dans un matériau de référence, utilisé comme échelle de rapports

d'abondances relatives. Les rapports d'abondances relatives, ou enrichissements isotopiques (δ), sont calculés par la formule suivante :

$$\delta = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (1.3)$$

Le standard est utilisé pour fixer l'échelle relative sur lesquels pourront être comparés les enrichissements mesurés. Dans le cas de l'oxygène ce matériau de référence est appelé SMOW (Standard Mean Ocean Water). Pour l'azote, le diazote de l'air est utilisé comme référence. Voir page 222 pour plus de détails sur les matériaux de référence.

Il découle de la définition de l'échelle d'enrichissement isotopique la formule de changement de référence :

$$\delta_{\text{ref2}}(X) = \delta_{\text{ref1}}(X) + \delta_{\text{ref2}}(\text{ref1}) + \delta_{\text{ref1}}(X) \times \delta_{\text{ref2}}(\text{ref1}) \quad (1.4)$$

où X représente un échantillon, et ref1 et ref2 deux matériaux de référence en fonction desquels on peut vouloir exprimer l'enrichissement isotopique de l'échantillon X .

Une propriété intéressante du rapport isotopique s'applique au cas des mélanges de réservoirs. Ainsi, dans le cas où la proportion relative d'isotope rare est extrêmement faible devant celle de l'isotope le plus abondant (ce qui est le cas pour l'oxygène et l'azote), le rapport isotopique du mélange de plusieurs réservoirs est égal à la moyenne des rapports isotopiques des réservoirs, pondérée par leurs fractions atomiques respectives :

$$\delta_{\text{mélange}} = \sum_{j=1}^n x_j \delta_j \quad (1.5)$$

où n est le nombre de réservoirs constituant le mélange et x leur fraction atomique.

La géochimie des isotopes stables s'intéresse à l'évolution des rapports isotopiques au cours de processus physico-chimiques de portée environnementale. De ce point de vue, la composition isotopique d'un échantillon peut être assimilée à la position du réservoir dont il est issu sur une trajectoire, dans l'espace des rapports isotopiques des éléments qui le composent. Tout processus physique ou chimique agissant sur les quantités de matière présentes dans ce réservoir exerce une influence sur sa trajectoire isoto-

pique. C'est notamment le cas lorsque le réservoir étudié est alimenté par une réaction chimique (par exemple, l'ozone formé à partir d'oxygène moléculaire et atomique dans une enceinte fermée), où qu'un changement de phase se produit à l'interface entre deux réservoirs (par exemple l'équilibre liquide/vapeur de l'eau). La quantification de cette influence est appelée *fractionnement isotopique*, et traduit l'"affinité" relative d'un processus pour tel ou tel isotope du même élément. En théorie un fractionnement isotopique peut être associé à tout couple d'isotopes et à tout processus physico-chimique. Dans le cas de ce travail on ne s'intéresse qu'aux fractionnements isotopiques portant sur les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

1.3.2 Le fractionnement isotopique dépendant de la masse

La différence essentielle entre deux isotopes du même élément est leur masse. Par conséquent, si un processus affecte de façon différentielle tel ou tel isotope du même élément, il n'est pas étonnant que cette différenciation s'opère en fonction de la différence de masse entre les isotopes concernés. Ainsi, l'immense majorité des fractionnements isotopiques se produisant dans la nature sont dits *dépendants de la masse*.

Une réaction chimique s'accompagne généralement de la formation, ou de la rupture, d'une liaison entre deux atomes. L'énergie nécessaire pour casser une liaison atomique dépend de la force de cette liaison. En première approximation, une liaison chimique peut s'apparenter à un oscillateur harmonique, modélisé par un ressort de constante de raideur k liant deux masses m_1 et m_2 . La fréquence propre de vibration de ce système est :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.6)$$

où μ est la masse réduite du système constitué des deux masses m_1 et m_2 :

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.7)$$

Au premier ordre, la constante de raideur (i.e. la force de la liaison) dépend des propriétés électroniques des atomes liés et ne fait donc pas intervenir ses propriétés nucléaires,

en restant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Si l'un des atomes participant à la liaison chimique est remplacé par un isotope différent, la fréquence de vibration s'en trouve modifiée, car la force demeure constante au premier ordre alors que la masse réduite du système est modifiée. Le rapport des fréquences propres de deux liaisons chimiques équivalentes à une substitution isotopique près est donc décrit par la formule suivante :

$$\frac{\nu}{\nu^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} \quad (1.8)$$

où μ et μ^* sont les masses réduites du système normal, et où l'un des atomes a été substitué par un isotope différent, respectivement. Cet exemple simple montre l'impact d'une substitution isotopique sur la fréquence de vibration d'une liaison atomique. Intuitivement, à niveau énergétique constant lors d'une réaction chimique, une liaison dont un des atomes a été substitué par un isotope plus lourd aura tendance à être préférentiellement préservée de la rupture. La quantification de cette préférence correspond au facteur de fractionnement α . Une approche plus rigoureuse a été proposée par Urey (1947), faisant intervenir les concepts issus de la mécanique quantique pour prédire théoriquement les facteurs de fractionnement et leur dépendance en fonction de la température. Cette théorie prédit que le fractionnement isotopique α est proportionnel au rapport des fonctions de partition énergétique (Q), dont le calcul fait intervenir les différents types d'énergie du système (translationnel, vibrationnel, rotationnel et électronique) (Urey, 1947). En première approximation pour des molécules 'simples', α peut être approximé par le rapport des énergies vibrationnelles du mode fondamental, qui correspond au rapport ν/ν^* exposé plus haut, et permet d'estimer rapidement l'intensité maximale d'un fractionnement isotopique (i.e. sans effet de thermalisation).

Exemple de fractionnement isotopique Un exemple typique de fractionnement isotopique à l'équilibre est le cas des isotopologues de l'eau à l'interface liquide/gaz. Au niveau de cette interface se produit l'échange isotopique suivant :



Le facteur de fractionnement de l'équilibre considéré s'écrit :

$$\alpha_{\text{liq/vap}} = \frac{\text{H}_2^{18}\text{O}_{\text{liq.}}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{liq.}}}{\text{H}_2^{18}\text{O}_{\text{gaz.}}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{gaz.}}} \quad (1.9)$$

ce qui est équivalent à :

$$\alpha_{\text{liq/vap}} = R_{18,\text{liq.}}/R_{18,\text{gaz.}} \quad (1.10)$$

$\alpha_{\text{liq/vap}}$ étant supérieur à 1 dans ce cas, le rapport isotopique R_{18} dans la phase liquide est supérieur à celui dans la phase gazeuse, i.e. les molécules d'eau dont l'atome d'oxygène est substitué par ^{18}O ont une affinité pour la phase condensée supérieure aux molécules d'eau 'normales', constituées des isotopes stables majoritaires.

Dans la plupart des systèmes naturels, le facteur de fractionnement est souvent très proche de 1 (sauf dans le cas des équilibres faisant intervenir les isotopes de l'hydrogène), ce qui justifie l'introduction d'une autre quantité, appelée constante de fractionnement, souvent notée ε , telle que :

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (1.11)$$

Les valeurs de ε sont souvent exprimées en ‰. L'équation (1.10) peut se réécrire :

$$\ln(1 + \varepsilon) = \ln(1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{liq.}}) - \ln(1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{gaz.}}) \quad (1.12)$$

Moyennant l'approximation que les valeurs de ε et de $\delta^{18}\text{O}$ sont très petites vis-à-vis de 1, cette équation peut s'approximer sous la forme suivante :

$$\varepsilon = \delta^{18}\text{O}_{\text{liq.}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{gaz.}} \quad (1.13)$$

Ceci revient à écrire que la constante de fractionnement est égale à la différence des enrichissements isotopiques des molécules présentes dans les deux phases considérées. Évidemment cette relation n'est valable qu'à l'équilibre isotopique entre ces phases, et ce pour de faibles différences d'enrichissements isotopiques. Dans ce manuscrit, nous

avons choisi de ne pas rentrer dans les détails de la théorie du fractionnement isotopique, initiée par Urey (1947). Néanmoins le concept de fractionnement isotopique à l'équilibre est d'une importance fondamentale en géochimie isotopique, dont une application particulièrement célèbre de ce principe est l'établissement des thermomètres isotopiques. En effet, puisqu'ils sont reliés à des différences de propriétés thermodynamiques à l'interface entre deux phases, les coefficients de fractionnements dépendent de la température, et cette propriété a par exemple été utilisée pour reconstruire les variations de la température de l'océan à partir des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ des coquilles des fossiles de microorganismes marins (Lisiecki et Raymo, 2005).

Du point de vue formel, deux types de systèmes sont sujets à des phénomènes de fractionnement à l'équilibre : les systèmes fermés et les systèmes ouverts.

Fractionnement à l'équilibre en système fermé. Au cours de l'évolution d'un système fermé, la matière qu'il contient est conservée, donc le δ_{systeme} est constant. En utilisant l'équation (1.5) dans le cas d'un système composé d'une phase liquide et d'une phase vapeur, on peut montrer que (Criss, 1999) :

$$\delta_{\text{vapeur}} = \delta_{\text{systeme}} + f\varepsilon \quad (1.14)$$

où f représente la fraction du réservoir sous forme condensée. En effet, si le système est intégralement sous forme vapeur, alors par conservation de la masse on a bien : $\delta_{\text{vapeur}} = \delta_{\text{systeme}}$. Au contraire si le système est quasi intégralement sous forme condensée, le δ_{vapeur} approchera la valeur de $\delta_{\text{liquide}} + \varepsilon$.

Fractionnement à l'équilibre en système ouvert. C'est le cas le plus fréquent en sciences de la Terre, qui s'applique pour tout réservoir dont une phase est éliminée du système progressivement au cours de son évolution. Si f représente désormais la fraction de matière restante dans le système à tout instant, l'équation de distillation s'écrit sous sa forme différentielle (Criss, 1999) :

$$d\ln R = \varepsilon d\ln f \quad (1.15)$$

Dans le cas où ε est constant, cette équation s'intègre sous la forme bien connue établie par Rayleigh (1902) :

$$R/R_0 = f^\varepsilon \quad (1.16)$$

où encore :

$$\delta = (1 + \delta_0) \times f^\varepsilon - 1 \quad (1.17)$$

où δ_0 représente le rapport isotopique initial dans le système total.

La figure 1.7 synthétise les cas des systèmes ouverts et fermés dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur appliqué au $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau. Une application directe de cette courbe célèbre est la composition isotopique des hydrométéores atmosphériques (pluie, neige), dont la formation s'effectue par condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. Lors du transport des masses d'air et de leur progressif assèchement par précipitation, la composition isotopique de la vapeur d'eau évolue, de même que celle des précipitations. L'existence de gradients continentaux et latitudinaux de $\delta^{18}\text{O}$ dans l'eau de pluie a été montrée par Dansgaard (1964). Le cas extrême de la composition isotopique de l'eau de la neige polaire (dont le $\delta^{18}\text{O}$ peut atteindre -55‰) est dû au long transport des masses d'air dont l'humidité précipite sous forme de neige, et aux températures atmosphériques très basses qui assèchent d'autant plus les masses d'air advectées au dessus du continent. Par ailleurs, une relation entre $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ et la température a été mise en évidence et utilisée pour caractériser l'évolution de la température de formation de la neige polaire au cours des cycles glaciaires, en utilisant la composition isotopique de la glace obtenue par carottage (par exemple, Petit et al., 1999).

1.3.3 Formation d'ozone et fractionnement indépendant de la masse

Dans les systèmes à trois isotopes (tel l'oxygène), il est parfois intéressant de comparer le comportement différentiel des deux isotopes mineurs. Les variations de composition isotopique d'échantillons prélevés en différents endroits, ou à différents moments, à partir du même réservoir global, sont dues à des fractionnements isotopiques et à des processus de mélange. A priori, la théorie d'Urey (1947) des fractionnements isotopiques prédit que pour un même processus les facteurs de fractionnement doivent être liés par

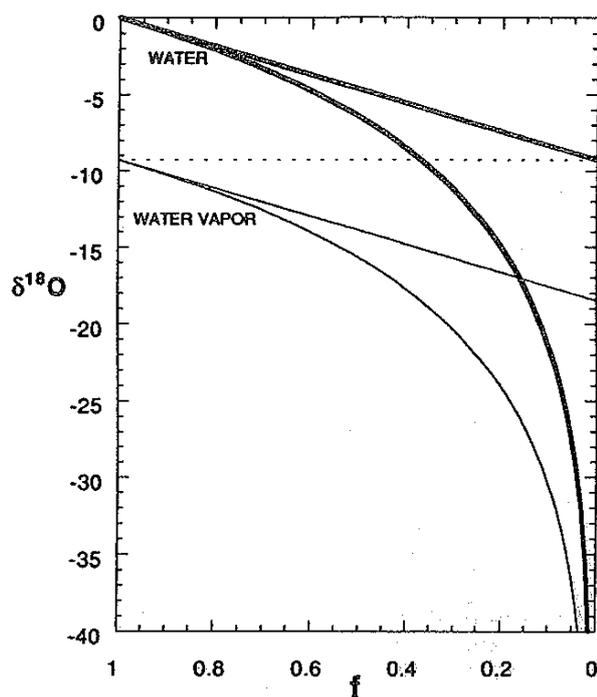


Figure 1.7 – Fractionnement isotopique à l'équilibre en systèmes ouverts et fermés, appliqué au cas des isotopes de l'oxygène de l'eau. Dans les deux cas, f se réfère à la quantité de vapeur dans le système : en système ouvert néanmoins, la phase liquide est perdue dès sa formation, donc f correspond bien à la fraction de la masse restante dans le système considéré (Criss, 1999).

la relation suivante :

$$\alpha_{17} = \alpha_{18}^{\beta} \quad (1.18)$$

Le facteur β (appelé 'exposant de fractionnement') est calculé en fonction de la masse des espèces en jeu (Thiemens, 1999). Il découle de la relation (1.18) que, pour plusieurs échantillons correspondant à l'évolution d'un réservoir du fait du même processus, les rapports isotopiques de ces échantillons doivent vérifier la relation suivante :

$$R_{17} = R_{18}^{\beta} \quad (1.19)$$

Ceci équivaut, sur l'échelle SMOW (dont on rappelle que $\delta^{17}\text{O}=\delta^{18}\text{O}=0$ par définition) à la formule suivante :

$$\ln(1 + \delta^{17}\text{O}) = \beta \ln(1 + \delta^{18}\text{O}) \quad (1.20)$$

Puisqu'en général $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont très petits par rapport 1, cette dernière équation est souvent approximée sous la forme suivante :

$$\delta^{17}\text{O} = \beta \delta^{18}\text{O} \quad (1.21)$$

En fonction du processus considéré, le facteur β peut prendre des valeurs comprises entre 0.50 et 0.53, traduisant le fait que la différence de masse entre ^{17}O et ^{16}O est la moitié de la différence de masse entre ^{18}O et ^{16}O . Cette relation de dépendance a été vérifiée expérimentalement pour des systèmes complexes en phase condensée (par exemple, Matsuhisa et al., 1978).

À la surface de la Terre, les principaux réservoirs d'oxygène sont les roches constituant le manteau (dont l'oxygène est l'élément le plus abondant) et la croûte, l'oxygène atmosphérique et l'eau sous diverses formes (atmosphérique, océanique, calottes polaires). Dans un diagramme à trois isotopes, où sont tracées les valeurs de $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$, les réservoirs terrestres s'alignent sur une droite de pente environ égale à 0.5 (voir Figure 1.8, Thiemens, 1999). Les premières observations de ce phénomène confirmèrent la validité de la théorie d'Urey (1947), et semblaient indiquer que tous les fractionnements isotopiques à la surface de la Terre étaient dépendants de la masse. Par la suite, les mesures de rapports et de fractionnements isotopiques concernant l'oxygène furent conduites quasi-exclusivement sur ^{18}O en raison de sa plus grande abondance vis-à-vis de ^{17}O , le rendant plus facile à mesurer. Quelques mesures de $\delta^{17}\text{O}$ dans des météorites furent néanmoins entreprises (Clayton et al., 1973) et montrèrent que dans certains cas la relation de proportionnalité entre $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$, avec une pente de 0.5 environ, n'était pas vérifiée (voir par exemple Thiemens (2006) pour une revue des aspects extra-terrestres des mesures de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$).

Ce n'est qu'en 1982 que Heidenreich III et Thiemens (1982) découvrirent qu'un fractionnement non-dépendant de la masse pouvait se produire au cours d'une réaction

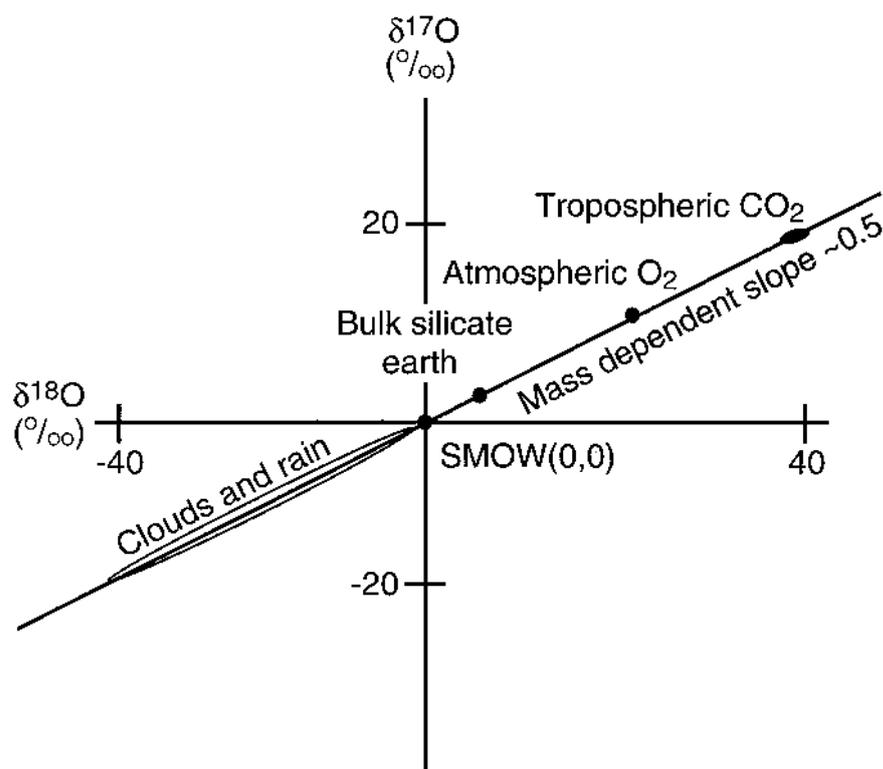


Figure 1.8 – Composition isotopique en oxygène des principaux réservoirs terrestres, montrant dans un diagramme de $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ un alignement des réservoirs sur une droite de pente 0.5 (Thiemens, 1999).

chimique dans l'atmosphère terrestre. En effet, à la suite de la découverte par Mauersberger (1981) que la composition isotopique de l'ozone stratosphérique était singulièrement différente de celle de l'oxygène moléculaire, ils eurent l'idée de mesurer la composition isotopique de l'ozone produit par décharges électriques dans un ballon rempli d'oxygène moléculaire pur. Les résultats surprenants qu'ils obtinrent alors sont présentés sur la figure 1.9. En effet, à partir d'un réservoir d'oxygène pur de composition arbitrairement fixée à (0,0) dans un diagramme présentant $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$, les compositions isotopiques des échantillons d'ozone produits par conversion partielle (à divers taux d'avancement) de l'oxygène sont extrêmement enrichis et s'alignent sur une droite de pente 1 (sous l'effet de la conservation de la masse, l'oxygène restant se trouve ap-

pauvre et figure sur la même droite). L'interprétation complète de ce phénomène est à ce jour non résolue, malgré le grand nombre de travaux de laboratoire et de développements théoriques (voir Brenninkmeijer et al. (2003), Thiemens (2006) et Marcus (2008) pour une revue de l'état actuel des connaissances sur ce sujet).

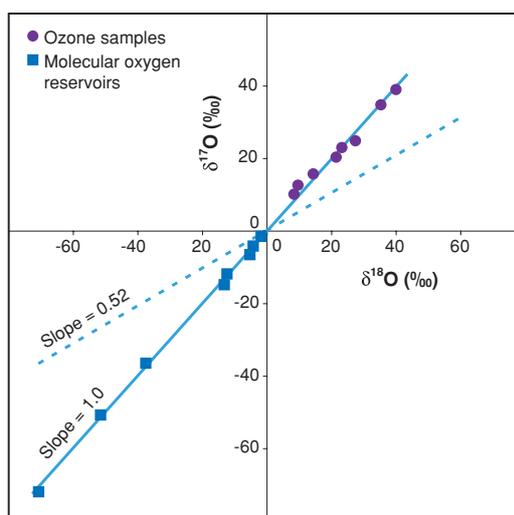


Figure 1.9 – Mise en évidence expérimentale d'un fractionnement indépendant de la masse lors de la réaction de formation de l'ozone : les compositions isotopiques de différents échantillons d'ozone produit lors de décharges électriques effectuées dans un ballon d'oxygène s'alignent sur une droite de pente 1 dans un diagramme à trois isotopes (Heidenreich III et Thiemens, 1982, Thiemens et Heidenreich III, 1983).

La découverte d'un fractionnement isotopique indépendant de la masse lors de la réaction de formation de l'ozone a ouvert un nouvel univers d'investigations isotopiques (Thiemens et Heidenreich III, 1983). En effet, la mise en évidence expérimentale de ce phénomène, faisant suite à la découverte d'enrichissements isotopiques élevés dans l'ozone atmosphérique (Mauersberger, 1981), a précédé celle que l'ozone atmosphérique ne s'aligne pas sur la courbe de fractionnement terrestre illustrée sur la figure 1.8 (Mauersberger, 1987, Schueler et al., 1990, Krankowsky et al., 1995, Johnston et Thiemens, 1997).

Avant de s'intéresser plus avant à la composition isotopique de l'ozone atmosphérique, la notion d'anomalie isotopique doit être introduite et clarifiée au regard des pra-

tiques en cours en géochimie atmosphérique. L'existence d'un fractionnement isotopique indépendant de la masse opérant sur la composition isotopique de l'ozone a été découvert expérimentalement avant que son impact sur la composition isotopique de l'ozone atmosphérique 'naturel' soit démontré. Au regard du corpus de mesures isotopiques de l'oxygène dans les réservoirs terrestres, la composition isotopique de l'ozone doit donc être qualifiée d'anormale. Pour quantifier cette déviation à la normalité a été introduit le concept d'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$). Plusieurs définitions de cette variable ont été proposées dans la littérature. La définition la plus courante repose sur un simple calcul de distance verticale dans un diagramme à trois isotopes (linéaire) :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \delta^{18}\text{O} \quad (1.22)$$

D'après cette définition, l'anomalie isotopique correspond à la distance qui sépare un point dans le diagramme à trois isotopes de sa valeur si elle se trouvait sur la droite de fractionnement terrestre, pour une même valeur de $\delta^{18}\text{O}$ et un exposant de fractionnement λ . En fonction de la notion géochimique associée à la définition de $\Delta^{17}\text{O}$ (plusieurs notions pouvant correspondre à une formulation mathématique similaire, voir ci-dessous), le facteur λ peut s'identifier au coefficient β moyen des processus à l'œuvre dans le système considéré. Les premières études portant sur l'anomalie isotopique de composés d'origine atmosphérique, tels que le nitrate (Michalski et al., 2003) ou le sulfate (Bao et al., 2000, Savarino et al., 2000, Lee et al., 2001), ont utilisé un facteur λ d'une valeur de 0.52, représentant la valeur moyenne des exposants de fractionnements associés aux principaux fractionnements affectant les réservoirs terrestres majeurs. À ce jour, l'immense majorité des mesures d'anomalie isotopique du nitrate et du sulfate a été reportée en utilisant cette définition et un facteur λ de 0.52.

Récemment, une série d'étude a remis en question cette expression mathématique de l'anomalie isotopique de l'oxygène. En effet, de nouvelles mesures extrêmement précises de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans plusieurs espèces atmosphériques exigent de clarifier certaines définitions.

Diagrammes à trois isotopes : le diagramme à trois isotopes classique représente $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ (e.g. (Thiemens, 1999)). Or en vertu de l'équation (1.20) il apparaît clairement que seul dans un diagramme où l'abscisse et l'ordonnée sont $\ln(1+\delta^{18}\text{O})$ et $\ln(1+\delta^{17}\text{O})$, respectivement, on peut déduire l'exposant de fractionnement de la pente d'une régression linéaire sur les points correspondant au même réservoir (Miller, 2002). Cette modification des axes permet aux processus de fractionnement de se traduire par de vraies droites dans un tel diagramme (Miller, 2002), ainsi que de calculer des valeurs de β géochimiquement correctes (Young et al., 2002). Dans ce manuscrit, les données isotopiques discutées sous forme de diagramme à trois isotopes tirent parti de ces considérations, i.e. les axes correspondent aux logarithmes des rapports isotopiques.

Définition mathématique de $\Delta^{17}\text{O}$: contrairement au nitrate et à l'ozone, dont les anomalies isotopiques sont généralement élevées (voir plus bas), de récentes études ont montré des déviations extrêmement faibles à la droite de fractionnement terrestre pour certaines espèces atmosphériques. C'est notamment le cas de l'oxygène de l'air (Barkan et Luz, 2003), du N_2O troposphérique (Cliff et Thiemens, 1996, Kaiser et al., 2004), de l'eau des glaces polaires (Landais et al., 2008). De si faibles anomalies isotopiques (moins d'1 ‰ selon la définition classique) requièrent de réévaluer la pertinence de la définition classiquement adoptée, tant concernant le facteur λ que la définition mathématique à partir des valeurs de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. À ce jour plusieurs définitions de $\Delta^{17}\text{O}$ sont en vigueur. S'ajoutent à la définition 'linéaire', avec $\lambda = 0.52$, plusieurs définitions non linéaires incluant plusieurs valeurs de λ . Kaiser et al. (2004) ont repris et comparé la plupart de ces définitions, et affichent une nette préférence pour les deux définitions suivantes (strictement équivalentes) :

$$\begin{aligned} \ln(1 + \Delta^{17}\text{O}) &= \ln(1 + \delta^{17}\text{O}) - \lambda \ln(1 + \delta^{18}\text{O}) \\ \Delta^{17}\text{O} &= \frac{1 + \delta^{17}\text{O}}{(1 + \delta^{18}\text{O})^\lambda} - 1 \end{aligned} \quad (1.23)$$

en prenant une valeur de λ de 0.5279 (exactement) pour le nitrate atmosphérique (Kaiser et al., 2007). Le même groupe d'auteurs préconise une valeur de 0.516 pour le N_2O

troposphérique (Kaiser et al., 2004). Toutes ces valeurs sont très proches de la valeur de β obtenue par Miller (2002) pour les silicates terrestres et les eaux météoritiques terrestres, de l'ordre de 0.52. Néanmoins, différents processus tels que la respiration ou certains processus photochimiques ont des exposants de fractionnement différents (Kaiser et al., 2004, Luz et al., 1999, Angert et al., 2003).

Nous ne discutons pas ici des autres définitions trouvées dans la littérature, qui correspondent à tous les degrés d'approximation successifs permettant de passer de l'équation (1.23) à l'équation (1.22), aux coefficients λ près (Kaiser et al., 2004). L'avantage indiscutable de la définition linéaire est sa simplicité d'utilisation, et le fait qu'elle soit la seule à posséder les caractéristiques d'additivité propres aux enrichissements isotopiques (équation (1.5), facilitant grandement les calculs basés sur des bilans de masse. L'avantage de la définition non linéaire est qu'elle respecte les règles de passage d'un standard isotopique à l'autre (similaire à l'équation (1.4) et se trouve de fait indépendante de la référence adoptée (à condition que celle-ci figure sur la droite de fractionnement terrestre). Pour tenter de résoudre la confusion qui règne actuellement dans les publications traitant de l'anomalie isotopique de l'oxygène, nous nous hasardons ici à synthétiser les approches de Kaiser et al. (2004) et Assonov et Brenninkmeijer (2005). Ces derniers estiment qu'une différence de concept existe entre la définition classique et la définition non linéaire. La définition linéaire classique s'apparente à un calcul d'excès, similaire sur le principe à l'excès de deutérium introduit en hydrologie isotopique pour caractériser la déviation aux processus de fractionnement à l'équilibre (Dansgaard, 1964). À ce titre, il est à noter que des études récentes attribuent à $\Delta^{17}\text{O}$, défini *via* la relation linéaire, la notion de ^{17}O -excès (Landais et al., 2008), pour des études conduites sur l'eau des calottes glaciaires. Selon Assonov et Brenninkmeijer (2005), la définition non linéaire pour laquelle il est courant de choisir avec précision la valeur de λ , se réfère à des études de processus, i.e. à l'évolution d'un réservoir sous l'effet conjoint de plusieurs processus induisant des exposants de fractionnement différents (β), conduisant à de très faibles variations de $\Delta^{17}\text{O}$. De la sorte, autant de définitions de $\Delta^{17}\text{O}$ peuvent être données que de processus et d'espèces étudiés, rendant les comparaisons entre les études s'intéressant à différents processus difficiles. Par exemple Kaiser et al. (2004) et

Kaiser et al. (2007) préconisent des valeurs de λ différentes pour caractériser l'anomalie isotopique du N_2O et du nitrate atmosphérique.

Impact du choix de la définition de $\Delta^{17}O$ pour l'ozone et le nitrate atmosphérique

Dans le cas de l'ozone et du nitrate atmosphériques, caractérisés par des enrichissements isotopiques ($\delta^{18}O$), anomalies isotopiques et variations de ces quantités importantes, le choix de la définition importe finalement assez peu. Cette dernière observation est confirmée par la figure 1.10 : pour différentes valeurs de $\delta^{18}O$ (variant entre -30 et 100 ‰, ce qui constitue une plage de variation extrêmement large), a été calculée la valeur correspondante de $\delta^{17}O$ telle que $\Delta^{17}O = 20$ ‰, en utilisant la définition linéaire et $\lambda = 0.52$. La définition non linéaire de $\Delta^{17}O$ a été appliquée aux couples de données générés, pour des valeurs de λ de 0.5279 (Kaiser et al., 2007). Le résultat montre que, dans cette plage de variations de $\delta^{18}O$, l'écart maximum observé entre deux définitions est de l'ordre de 1 ‰ maximum. Cette valeur représente l'écart maximum pouvant exister entre deux jeux de données, dû au seul choix de la définition mathématique de l'anomalie isotopique. Compte tenu des variations saisonnières élevées de $\Delta^{17}O$ dans le nitrate (voir plus bas), le choix de la définition mathématique de $\Delta^{17}O$ a donc très peu d'importance. Dans la suite de ce document a été adoptée la définition linéaire, notamment en raison des facilités qu'elle offre en matière de calcul de bilan de masse.

Terminologie Un dernier point de clarification est d'ordre terminologique : un grand nombre d'études se réfère aux valeurs de $\Delta^{17}O(X)$ (définies ici comme l'anomalie isotopique de l'oxygène dans l'espèce X) en tant que 'fractionnement indépendant de la masse de l'espèce X' (Michalski et al., 2003), ou encore 'composition indépendante de la masse de l'espèce X' (Thiemens, 2006, Baroni et al., 2007). Comme l'a montré Kaiser et al. (2004) ces deux appellations sont sémantiquement incorrectes, car seul un fractionnement (i.e. associé à un processus qui lui confère une valeur de β donnée) peut être dépendant (ou pas) de la masse. Une mesure de $\Delta^{17}O$ n'informe pas sur la nature du (ou des) fractionnement(s) qui ont produit cette valeur. L'écart de ce point de la droite de fractionnement terrestre n'en demeure pas moins une anomalie isotopique. Enfin, il

faut rappeler que des valeurs non-nulles de $\Delta^{17}\text{O}$ peuvent être induites par l'accumulation de processus d'exposants de fractionnement différents les uns des autres, conduisant progressivement le réservoir considéré hors de la droite de fractionnement terrestre sans qu'aucun fractionnement indépendant de la masse n'intervienne. C'est notamment le cas pour la composition isotopique de l'eau dans les calottes polaires (Landais et al., 2008), celle de l'oxygène de l'air soumis à d'importantes contributions de processus biologiques comme la respiration (Angert et al., 2003), ou une fraction importante de l'anomalie isotopique du N_2O atmosphérique (Kaiser et al., 2004).

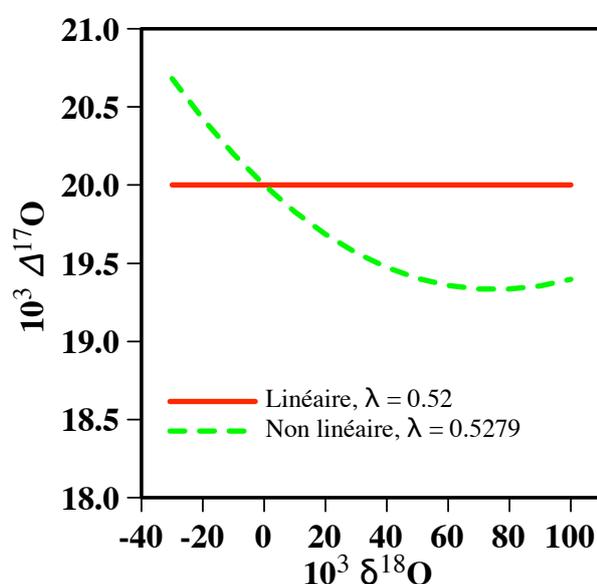


Figure 1.10 – Effet de la définition de $\Delta^{17}\text{O}$ et du choix de λ sur l'anomalie isotopique.

1.3.4 Composition isotopique des espèces oxygénées dans l'atmosphère

Comme le paragraphe précédent a commencé à l'aborder, la découverte d'une anomalie isotopique importante dans l'ozone atmosphérique a précédé celle que la plupart des espèces oxygénées atmosphériques se situent en pratique en dehors de la droite de fractionnement terrestre. Ces observations ont été compilées par Thiemens (2006) sous la forme d'un diagramme à trois isotopes (figure 1.11).

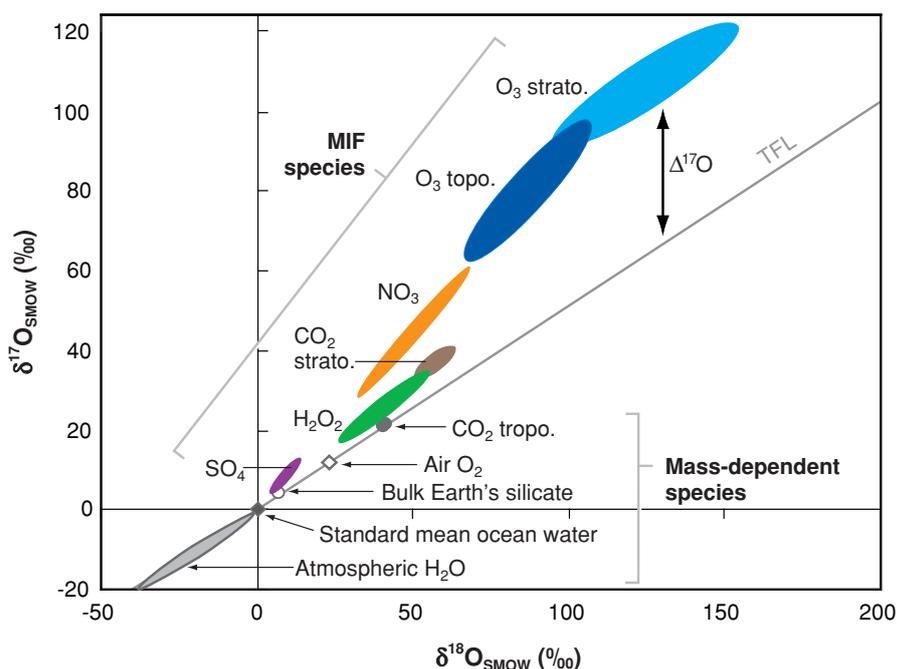


Figure 1.11 – Composition isotopique en oxygène des espèces atmosphériques. La plupart des espèces possède une anomalie isotopique significative (ozone, sulfate, nitrate) ou faible (oxygène, CO₂) (Thiemens, 2006)

À l'exception notable de certaines réactions faisant intervenir les radicaux hydroxyls (OH) et peroxylys (HO₂) (cas de la réaction OH + CO (Röckmann et al., 1998) et de la réaction H + O₂ (Savarino et Thiemens, 1999)), les fractionnement isotopiques associés à la plupart des réactions se produisant dans l'atmosphère sont dépendants de la masse. Par conséquent, l'existence d'anomalies isotopiques prononcées dans un grand nombre d'espèces produites dans la basse atmosphère (sulfate SO₄²⁻ (par exemple Bao et al., 2000, Savarino et al., 2000, Lee et al., 2001), nitrate NO₃⁻ (par exemple Michalski et al., 2003, Alexander et al., 2004, Morin et al., 2007b, Savarino et al., 2007, Patris et al., 2007), perchlorate ClO₄⁻ (Bao et Gu, 2004)) est généralement vue comme un reflet de l'influence de l'ozone sur leurs processus de formation.

En effet, une particularité clef de l'anomalie isotopique est d'être conservée au cours de tout processus dépendant de la masse : dans un diagramme à trois isotopes, un résér-

voir initialement anormal soumis à un fractionnement dépendant de la masse évoluera sur une droite parallèle à la droite de fractionnement terrestre. Par conséquent, l'anomalie isotopique de l'ozone devient une caractéristique intrinsèque de cette molécule, qui se retrouve transmise aux autres espèces atmosphériques au cours des réactions chimiques. Connaissant la valeur de l'anomalie isotopique de l'ozone, il est possible de distinguer la part que joue cette molécule dans les mécanismes de formation d'espèces chimiques atmosphériques, en mesurant leur anomalie isotopique. Une grande partie de ce travail de thèse s'est attachée à caractériser ce transfert d'anomalie dans le cas des oxydes d'azote et du nitrate, dans diverses conditions atmosphériques.

1.4 Composition isotopique de l'ozone et transfert d'anomalie isotopique aux oxydes d'azote

Comme nous venons de l'évoquer, toute interprétation quantitative de la composition isotopique en oxygène d'un composé atmosphérique en terme d'oxydation par l'ozone nécessite de bien connaître la composition isotopique de l'ozone. Dans les pages qui suivent, nous donnons l'état actuel des connaissances à ce sujet.

1.4.1 Composition isotopique de l'ozone troposphérique

En raison de son extrême fragilité chimique et de son très petit rapport de mélange dans l'atmosphère (50 parties par milliard en volume ppbv) en comparaison avec l'énorme réservoir que constitue l'oxygène moléculaire atmosphérique (près de 20% des molécules atmosphériques), mesurer précisément la composition isotopique de l'ozone troposphérique est une tâche particulièrement délicate. À ce jour, seules deux études font état de mesures de l'anomalie isotopique de l'ozone troposphérique (Krankowsky et al., 1995, Johnston et Thiemens, 1997). Dans les deux cas, l'ozone est cryo-piégé dans une gamme de pressions et de températures permettant sa séparation avec l'oxygène de l'air (températures et pressions de l'ordre de 55 K et 4.5 Torr, respectivement (Hanson et Mauersberger, 1986)). En raison de la faible teneur en ozone atmosphérique les temps de pompage pour cette méthode sont assez longs (plusieurs heures). En outre, le Xe,

dont les caractéristiques physiques sont assez proches de l’ozone dans cette gamme de pression et de température, peut interférer avec les mesures isotopiques effectuées sur l’ozone (Brenninkmeijer et al., 2003). À l’heure actuelle il n’est pas établi avec quel degré de précision les mesures reportées par Krankowsky et al. (1995) et Johnston et Thiemens (1997) doivent être considérées.

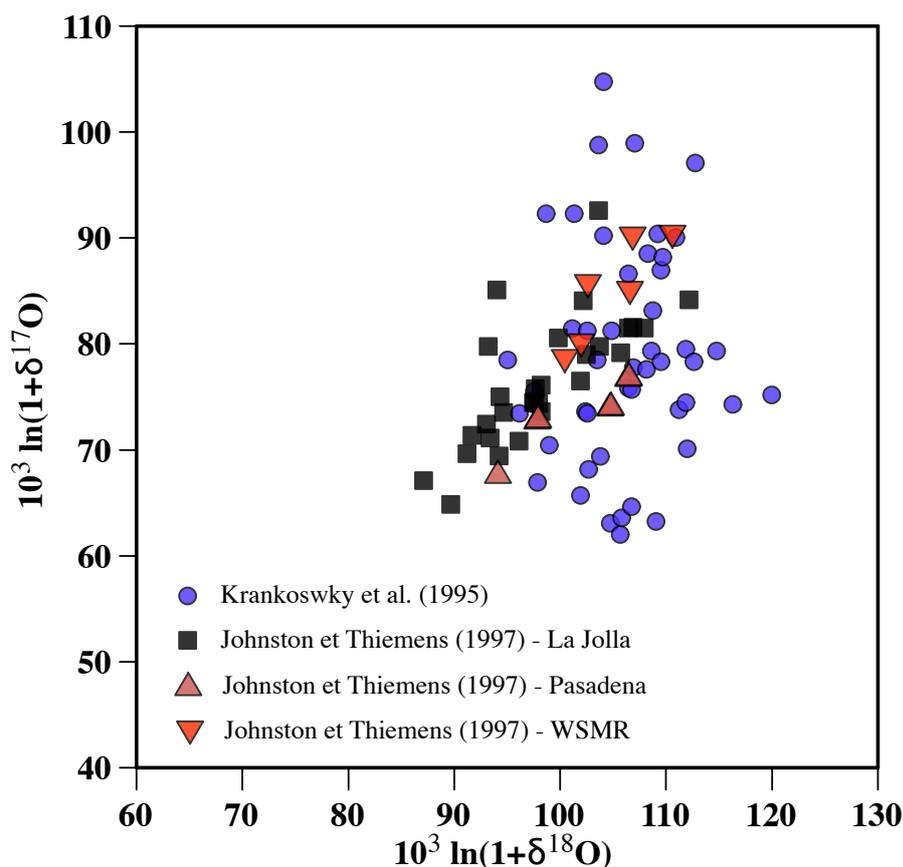


Figure 1.12 – Diagramme à trois isotopes représentant les mesures de la composition isotopique de l’ozone troposphérique (Krankowsky et al., 1995, Johnston et Thiemens, 1997).

La figure 1.12 synthétise l’ensemble des mesures effectuées par Johnston et Thiemens (1997) et Krankowsky et al. (1995), dans différentes conditions atmosphériques : les mesures de Krankowsky et al. (1995) ont été effectuées en Allemagne pendant l’été 1994. Celles de Johnston et Thiemens (1997) l’ont été aux États-Unis à La Jolla, Ca-

lifornie (à côté de San Diego), à Pasadena, Californie (à côté de Los Angeles), et à la base de White Sand Missile Range (WSMR), Nouveau Mexique. Ce dernier site présente la particularité d'être situé à une altitude plus élevée, où la pression atmosphérique est plus faible. Comme le montre la figure 1.12, l'ozone troposphérique est caractérisé par un enrichissement isotopique élevé ($\delta^{18}\text{O} > 90 \text{ ‰}$), et une déviation significative à la droite de fractionnement terrestre. Néanmoins, bien que les données de Krankowsky et al. (1995) et Johnston et Thiemens (1997) couvrent les mêmes plages de valeurs, les deux jeux de données montrent une variabilité importante. Un calcul de l'anomalie isotopique pour les quatre sites décrits fournit les valeurs suivantes : $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ varie de 6 à 54 ‰ pour Krankowsky et al. (1995) (en moyenne $(25 \pm 12) \text{ ‰}$, 1σ). À La Jolla, Pasadena, et WSMR, les mesures de Johnston et Thiemens (1997) correspondent à des anomalies isotopiques de $(26 \pm 5) \text{ ‰}$, $(21 \pm 2) \text{ ‰}$, et $(32 \pm 4) \text{ ‰}$, respectivement. La figure 1.13 récapitule les caractéristiques de ces quatre jeux de données, et montre très clairement la grande dispersion des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$. Laissant de côté les données obtenues à Pasadena et à WSMR, où le faible nombre de mesures rend statistiquement difficile toute comparaison, la moyenne des mesures effectuées par Johnston et Thiemens (1997) à La Jolla et par Krankowsky et al. (1995) en Allemagne est de l'ordre de 25 ‰. Par manque d'information complémentaire, c'est cette valeur qui a été utilisée dans ce travail pour estimer l'influence de l'ozone dans les cycles atmosphériques des oxydes d'azote. Afin de compléter cette analyse il est utile de mentionner que l'anomalie isotopique de l'ozone produit en laboratoire par décharges électriques dépend des conditions de pression et de température (Morton et al., 1990). Si cette dépendance est vérifiée dans l'atmosphère, qui constitue un milieu plus complexe qu'un ballon d'oxygène connecté à une ligne à vide, en raison des nombreuses interactions chimiques et photochimiques de l'ozone avec d'autres composés, il faut s'attendre à une dépendance de l'anomalie isotopique de l'ozone de l'ordre de $(0.08 \pm 0.02) \text{ ‰ K}^{-1}$ (Morton et al., 1990, Tuzson, 2005). Néanmoins, compte-tenu de l'extrême méconnaissance de la variabilité naturelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ dans l'atmosphère, pour la suite de ce travail une valeur constante de 25 ‰ a été choisie pour $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$. Cette hypothèse forte constitue un point de faiblesse évident des approches fondées sur les mesures d'anomalie isotopique

dans les espèces atmosphériques liées à l’ozone. Dans le paragraphe 1.4.2 il est proposé un moyen de mesurer la composition isotopique de l’ozone de manière plus simple et peut-être plus fiable que les méthodes mises en œuvre par Krankowsky et al. (1995) et Johnston et Thiemens (1997).

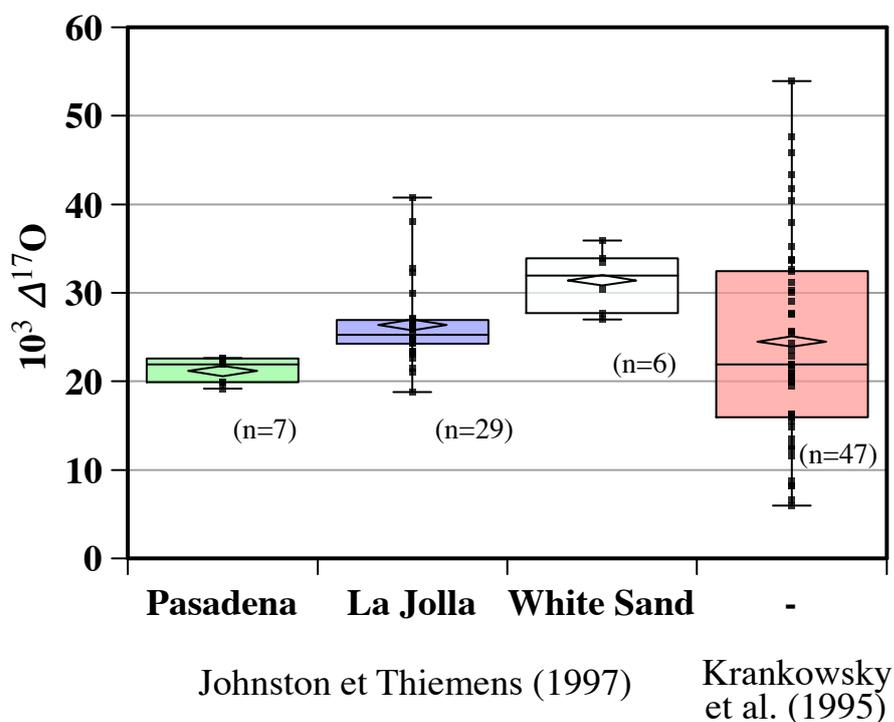


Figure 1.13 – Mesures de l’anomalie isotopique de l’ozone troposphérique. Chaque mesure est représentée par un point noir. Le losange représente la moyenne de chaque jeu de donnée. Chaque rectangle s’étend jusqu’au percentile représentant 25% et 75%.

1.4.2 Composition isotopique de l’ozone à l’échelle intramoléculaire

En cherchant à expliquer les raisons de la composition isotopique anormale de l’ozone, il a été découvert que la distribution intramoléculaire de ses isotopes rares n’était pas stochastique. L’ozone peut être vu comme une molécule triangulaire, dont une des bases n’est pas fermée, ainsi que le montre la figure 1.14. Deux types d’atomes d’oxygène doivent donc être considérés : les atomes terminaux et l’atome central. Dans ce docu-

ment, nous n'entrons pas dans le détail des descriptions quantitatives des déviations aux distributions stochastiques (voir Brenninkmeijer et al. (2003), Janssen (2005) et Bhattacharya et al. (2008) pour un aperçu complet de ces aspects). Comme il sera vu plus bas, la caractérisation de la distribution isotopique intramoléculaire de l'ozone est d'une importance cruciale pour rendre compte du transfert d'anomalie isotopique aux autres molécules atmosphériques. En effet, en plus de ne pas être équivalentes du point de vue isotopique, les deux positions où peuvent se trouver les atomes d'oxygène dans la molécule d'ozone ne sont pas équivalentes non plus du point de vue de leur réactivité.

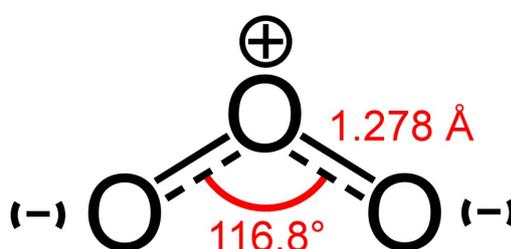


Figure 1.14 – Représentation schématique de la structure de la molécule d'ozone.

Par exemple, au cours d'une réaction d'oxydation de type $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$, l'espèce X peut se lier à un atome central ou terminal de l'ozone (voir figure 1.14). Intuitivement, l'abstraction d'un atome terminal d'ozone semble favorisée, car pour ceci il ne faut briser qu'une liaison O–O, alors que l'atome central est lié à deux atomes d'oxygène. Le paragraphe 1.4.3.2 présente le cas fondamental de la caractérisation isotopique de la réaction $NO + O_3$.

Mesurer la composition isotopique intra-moléculaire de l'ozone est une tâche impossible en spectrométrie de masse conventionnelle, car cette technique ne permet d'accéder qu'aux rapports d'abondances entre isotopologues et ne distingue pas les isotopomères. La distribution intramoléculaire de l'ozone (dans le cas de l'isotope ^{18}O) a été déterminée par Janssen (2005) sur la base de mesures spectroscopiques dans l'infra-rouge. En établissant les caractéristiques spectroscopiques d'isotopomères purs (par exemple $^{16}O-^{16}O-^{18}O$) il est possible de mesurer la distribution isotopique intramoléculaire de

l'ozone, en fonction de l'enrichissement isotopique global de l'ozone ($\delta^{18}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.})$) :

$$10^3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_3, \text{term.}) = -17.04 + 1.33 \times (10^3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.})) - 3.93 \cdot 10^{-4} \times (10^3 \delta^{18}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.}))^2 \quad (1.24)$$

où $\delta^{18}\text{O}(\text{O}_3, \text{terminal})$ représente l'enrichissement isotopique du réservoir formé par les atomes terminaux de la molécule d'ozone. À l'heure actuelle les bases de données des propriétés spectroscopiques des isotopomères de l'ozone dans le cas de l'isotope ^{17}O n'ont pas un degré de précision suffisant pour effectuer des mesures précises de la distribution intramoléculaire de ^{17}O au sein de l'ozone (Janssen, 2005, Tuzson, 2005). En combinant habilement les données obtenues par les méthodes spectroscopiques avec un dispositif expérimental de spectrométrie de masse classique (permettant des mesures plus précises de $\delta^{17}\text{O}$ que par spectroscopie), Bhattacharya et al. (2008) ont obtenu une mesure de la distribution intramoléculaire de ^{17}O . Pour se faire, ils ont utilisé la propriété qu'a l'ozone de réagir par ses atomes terminaux avec une feuille d'argent, permettant de séparer les deux types d'atomes constituant la molécule d'ozone (terminaux et centraux) :



L'oxygène moléculaire produit, ainsi que celui obtenu par décomposition thermique de l'oxyde d'argent ($2\text{AgO} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{O}_2$), ont été analysés séparément. En utilisant la relation (1.24) pour éliminer les effets de fractionnements isotopiques associés à la réaction (R1.24), Bhattacharya et al. (2008) ont dérivé la formule suivante pour la distribution intramoléculaire de ^{17}O dans l'ozone :

$$10^3 \delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{term.}) = 3.12 + 1.22 \times (10^3 \delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.})) - 3.19 \cdot 10^{-4} \times (10^3 \delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.}))^2 \quad (1.25)$$

Une compilation des données de Bhattacharya et al. (2008) permet d'obtenir une relation compacte entre l'anomalie isotopique portée par les atomes terminaux et l'anomalie isotopique globale de l'ozone :

$$10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{term.}) = 12.64 + 1.04 \times (10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{glob.})) \quad (1.26)$$

Les points permettant d'obtenir cette relation sont présentés sur la figure 1.15. Appliquer cette relation à l'anomalie isotopique de l'ozone troposphérique (environ 25 ‰, voir paragraphe 1.4.1) fournit une valeur pour $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{terminal})$ de l'ordre de 39 ‰. Si l'ozone transfère son anomalie par ses atomes terminaux, c'est cette valeur qui sera propagée aux espèces atmosphériques considérées.

Par ailleurs, la réaction de l'ozone avec une surface argentée se présente comme une nouvelle opportunité de mesurer $\Delta^{17}\text{O}$ dans l'ozone troposphérique. En théorie simple à réaliser (la feuille d'argent est mise au contact d'une quantité d'air donnée, dont on mesure la teneur en ozone avant et après le contact avec l'argent - éventuellement sous forme de mousse pour augmenter la surface spécifique de l'argent), la mise en place de cette méthode requiert de tester avec soin les éventuelles interférences dues à d'autres composés atmosphériques tels que les oxydes d'azote et de soufre, qui sont susceptibles de réagir également avec l'argent, mais que l'on peut en théorie supprimer à l'aide de piège à azote liquide.

1.4.3 Propagation de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ dans le cycle de Leighton

1.4.3.1 Évaluation de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2)$

Connaître et prédire la valeur de l'anomalie isotopique est d'une importance cruciale pour l'interprétation des variations de l'anomalie isotopique du nitrate, puisque NO_2 est le principal précurseur du nitrate atmosphérique.

Dans les lignes qui suivent, nous calculons la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2)$ à l'équilibre photostationnaire. Pour ce faire les équations cinétiques dérivées du cycle photochimique des oxydes d'azote et de l'ozone sont utilisées, incluant la perturbation par les radicaux peroxy et les oxydes de brome. Dans la suite du calcul, nous négligeons les espèces contenant plus d'un isotope rare de l'oxygène (^{17}O ou ^{18}O) en raison de leurs abondances extrêmement faibles. Du fait du temps de vie extrêmement court de NO et NO_2 vis-à-vis des réactions d'interconversions photochimiques (quelques minutes), les réactions de perte de NO_x peuvent être négligées dans le calcul à l'équilibre photostationnaire.

Dans ce qui suit, Q représente ^{17}O ou ^{18}O , et O représente ^{16}O . On néglige tout frac-

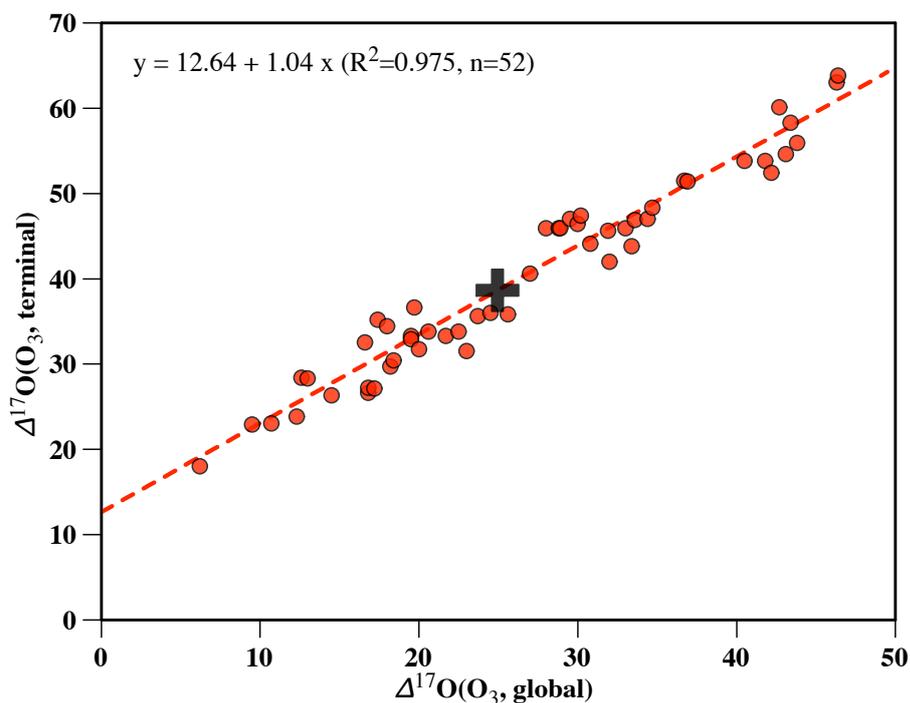


Figure 1.15 – Relation expérimentale entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{terminal})$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{global})$. Les mesures ont été effectuées en combinant une mesure spectroscopique de la distribution intramoléculaire de ^{18}O dans l’ozone (Janssen, 2005) avec des expériences basées sur la réaction entre l’ozone et une feuille d’argent, suivi d’une mesure par spectrométrie de masse (Bhattacharya et al., 2008). La croix noire correspond à l’anomalie isotopique de l’ozone troposphérique.

tionnement dépendant de la masse dans ce qui suit : en effet, les prendre en compte ne changerait rien au calcul d’anomalie isotopique qui sera effectué ultérieurement, puisque cette variable n’est pas modifiée sous l’effet de fractionnements dépendants de la masse. Ceci revient à considérer que les constantes cinétiques (k) et les fréquences de photolyse (J) sont les mêmes pour tous les isotopologues d’une espèce donnée. On note : $[\text{RO}_2]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{RO}_2}[\text{RO}_2]$, $[\text{ROQ}]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{RO}_2}[\text{ROQ}]$, $[\text{BrO}]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{BrO}}[\text{BrO}]$, $[\text{BrQ}]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{BrO}}[\text{BrQ}]$, $[\text{O}_3]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{O}_3]$ et $[\text{O}_2\text{Q}]^\dagger = k_{\text{NO}+\text{O}_3}[\text{O}_2\text{Q}]$, où dans tous les cas $[\text{X}]$ représente la somme des concentrations atmosphériques des isotopologues d’une espèce donnée X . Par ailleurs, pour tenir compte du fait que les atomes d’oxygène de l’ozone ne sont chimiquement pas équivalents vis-à-vis de la réaction avec NO , O_3 est remplacé dans ce qui suit par O_3^* ,

qui représente une molécule d'ozone 'effective', possédant la composition isotopique de l'atome d'oxygène transmis à NO_2 .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{NO}] = & \frac{1}{2}J[\text{NOQ}] + J[\text{NOO}] - [\text{NO}] \times ([\text{O}_3^*]^\dagger \\ & + [\text{BrO}]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger + [\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger \\ & + [\text{BrQ}]^\dagger + [\text{ROQ}]^\dagger) \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{NOO}] = & -J[\text{NOO}] + [\text{NO}] \times ([\text{O}_3^*]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger \\ & + [\text{BrO}]^\dagger + \frac{2}{3}[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger + \frac{1}{2}[\text{ROQ}]^\dagger) \end{aligned} \quad (1.28)$$

À l'état d'équilibre photo-stationnaire, l'addition des équations (1.27) et (1.28) donne :

$$[\text{NO}] = \frac{1}{2} \frac{J[\text{NOQ}]}{\frac{1}{3}[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger + \frac{1}{2}[\text{ROQ}]^\dagger + [\text{BrQ}]^\dagger}$$

En substituant $[\text{NO}]$ dans l'équation (1.28) on obtient, après réarrangement

$$\frac{1}{2} \frac{[\text{NOQ}]}{[\text{NOO}]} = \frac{\frac{1}{3}[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger + \frac{1}{2}[\text{ROQ}]^\dagger + [\text{BrQ}]^\dagger}{[\text{O}_3^*]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger + [\text{BrO}]^\dagger + \frac{2}{3}[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger + \frac{1}{2}[\text{ROQ}]^\dagger}$$

Dans l'équation ci-dessus, $\frac{[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger}{[\text{O}_3^*]^\dagger} \ll 1$, $\frac{[\text{ROQ}]^\dagger}{[\text{RO}_2]^\dagger} \ll 1$, et $[\text{O}_3]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger + [\text{BrO}]^\dagger = 1/\tau_{\text{NO}}$, où τ_{NO} est le temps de vie chimique de NO . L'équation ci-dessus peut donc être approximée et simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} \frac{[\text{NOQ}]}{[\text{NOO}]} = \tau_{\text{NO}} \times \left(\frac{1}{3}[\text{O}_2\text{Q}^*]^\dagger + \frac{1}{2}[\text{ROQ}]^\dagger + [\text{BrQ}]^\dagger \right) \quad (1.29)$$

La conversion des fractions moléculaires entre rapport atomique est effectuée en utilisant les équations suivantes :

$$\left(\frac{[Q]}{[O]}\right)_{O_3} = \frac{[O_2Q]}{3 \times [O_3]} \quad (1.30)$$

$$\left(\frac{[Q]}{[O]}\right)_{NO_2} = \frac{[NOQ]}{2 \times [NOO]} \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{[Q]}{[O]}\right)_{BrO} = \frac{[BrQ]}{[BrO]} \quad (1.32)$$

$$\left(\frac{[Q]}{[O]}\right)_{RO_2} = \frac{[ROQ]}{2 \times [RO_2]} \quad (1.33)$$

En substituant (1.30), (1.31), (1.32) et (1.33) dans l'équation (1.29), en tenant compte du fait qu'en terme de concentrations atmosphériques $[O_3] = [O_3^*]$, et après application de la définition de $\Delta^{17}O$, on obtient :

$$\Delta^{17}O(NO_2) = \tau_{NO} \times \left([O_3]^\dagger \Delta^{17}O(O_3^*) + [BrO]^\dagger \Delta^{17}O(BrO) + [RO_2]^\dagger \Delta^{17}O(RO_2) \right)$$

Il en résulte que l'anomalie isotopique de NO_2 correspond à la moyenne des anomalies isotopiques de ses précurseurs, pondérée par le taux de production de NO_2 associé à chacun d'eux.

L'anomalie isotopique portée par les radicaux peroxy (RO_2) est nulle : en effet, tous les mécanismes de formation de HO_2 et RO_2 montrent que les atomes d'oxygène terminaux sont issus de l'oxygène moléculaire de l'air (O_2) (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Or au regard des anomalies isotopiques portées par l'ozone et les oxydes d'azote, l'anomalie isotopique de l'oxygène de l'air est négligeable (Barkan et Luz, 2003). Nous négligeons aussi l'impact du fractionnement isotopique indépendant de la masse associé à la réaction $H + O_2 \rightarrow HO_2$, découvert par Savarino et Thiemens (1999), car il conduit à des valeurs de $\Delta^{17}O(HO_2)$ négligeables au regard de l'anomalie isotopique de l'ozone et de celle mesurée dans le nitrate.

Par conséquent l'anomalie isotopique de NO_2 s'écrit :

$$\Delta^{17}O(NO_2) = \tau_{NO} \times \left([O_3]^\dagger \Delta^{17}O(O_3^*) + [BrO]^\dagger \Delta^{17}O(BrO) \right) \quad (1.34)$$

1.4.3.2 Importance de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

La réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ est centrale pour l'étude de la transmission de l'anomalie isotopique de l'ozone aux oxydes d'azote, puis au nitrate atmosphérique. Néanmoins, jusqu'à une époque récente la valeur du taux de transfert d'anomalie isotopique associé à cette réaction était inconnue. En outre, le maigre état des connaissances à propos de la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ rendait la situation particulièrement confuse et ne permettait d'interpréter les résultats qu'au prix d'hypothèses fortes reposant sur peu d'arguments scientifiques.

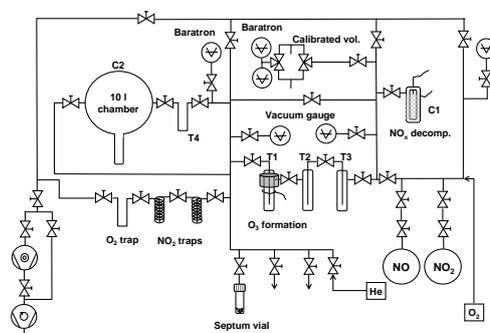
L'étude pionnière de mesure et de simulation de la composition isotopique du nitrate atmosphérique (Michalski et al., 2003) faisait usage des hypothèses suivantes : la valeur de l'anomalie isotopique de l'ozone était fixée à 35 ‰, en accord avec les prédictions du modèle de Lyons (2001) mais en contradiction avec les mesures de Krankowsky et al. (1995) et Johnston et Thiemens (1997). Par ailleurs le mécanisme de transfert de l'anomalie isotopique de l'ozone au NO_2 était calculé en faisant l'hypothèse conjointe d'une distribution intramoléculaire stochastique au sein de l'ozone et une probabilité de réaction équivalente pour les trois atomes d'oxygène de l'ozone vis-à-vis de NO . Par conséquent, l'anomalie isotopique du NO_2 était calculée comme suit :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) = \alpha \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3) \quad (1.35)$$

avec $\alpha = [\text{O}_3]^\dagger / ([\text{O}_3]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger)$. Cette relation est équivalente à l'équation (1.34), à la différence près que la réaction avec BrO n'est pas prise en compte et que la composition isotopique effective de l'ozone est équivalente à celle de l'ozone global (en accord, faute de mieux, avec certains résultats expérimentaux faisant appel à la technique de faisceaux moléculaires croisés à très haute température (van den Ende et al., 1982, van den Ende et Stolte, 1984)). En dépit de ses déficiences et de son incompatibilité avec les mesures atmosphériques, cette approche de la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ et son transfert lors de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ a été reprise dans la quasi-totalité des études dédiées à l'interprétation des valeurs et des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (Michalski et al., 2004a, b, 2005, Patris et al., 2007, Ewing et al., 2007, Alexander et al., 2004). Dans les publications liées aux pre-

mières étapes de ce travail de thèse, nous avons tenu compte de l'incertitude pesant sur la quantification du transfert d'anomalie isotopique de l'ozone au NO_2 , et de celle portant sur la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$. Ceci nous a conduit à envisager un facteur de multiplication variable affectant $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ (variant de 0.8 à 1.2), et plusieurs valeurs possibles de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ (25, 30 et 35 ‰ Morin et al., 2007a, b, Savarino et al., 2007). Une approche relativement similaire a été utilisée par McCabe et al. (2007), sans mener à une meilleure quantification des processus en jeu.

1.4.3.3 Détermination expérimentale de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$



(a) Schéma du dispositif expérimental



(b) Photographie du dispositif expérimental

Figure 1.16 – Schéma et photographie du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$

Au cours de cette thèse, en collaboration très étroite avec le professeur S. K. Bhattacharya (du Physical Research Laboratory, Ahmedabad, Inde), nous avons déterminé les caractéristiques du transfert d'anomalie isotopique de l'ozone aux oxydes d'azote. Pour ce faire, NO et O_3 ont été injectés en quantités équimolaires dans un ballon abrité de toute radiation solaire, afin d'éviter toute réaction photochimique dans la chambre réactionnelle. La figure 1.16 représente le dispositif expérimental employé. L'ozone était produit en utilisant un procédé équivalent à celui utilisé pour découvrir l'existence d'un fractionnement indépendant de la masse dans la réaction chimique de sa réaction de formation (Heidenreich III et Thiemens, 1982), i.e. par conversion partielle d'un ballon d'oxygène

moléculaire par décharges électriques. En modulant le temps de décharge (i.e., le taux d'avancement de la réaction de formation de l'ozone), la température et la pression de la chambre, il est possible d'obtenir des valeurs différentes de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ initial (voir figure 1.17), en accord avec les expériences de Morton et al. (1990). Après avoir vérifié que le système ne comportait ni fuite ni n'induisait d'artefacts susceptibles de biaiser les mesures (contrôles décrits par Savarino et al. (2008)), il est possible d'obtenir la valeur de l'anomalie isotopique de l'atome d'oxygène transmis au NO_2 , i.e. $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$.

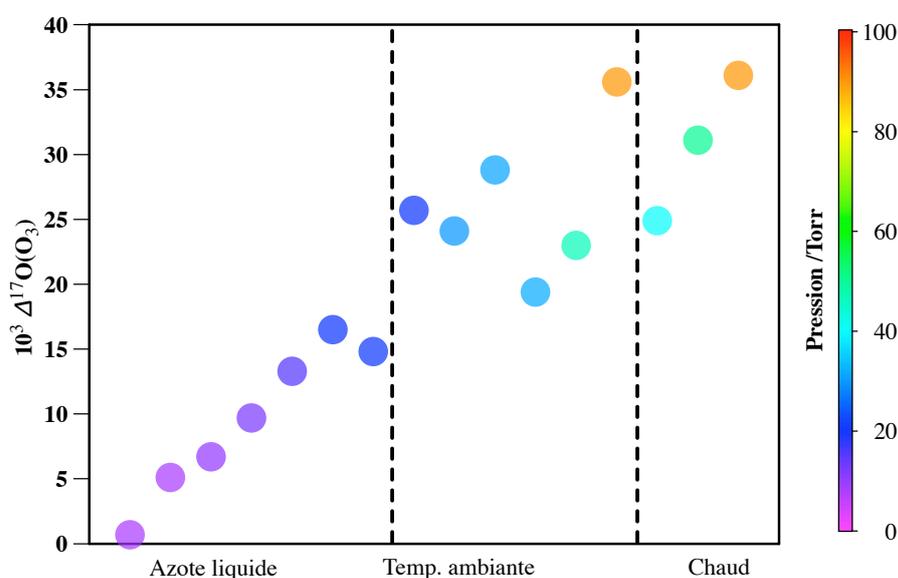


Figure 1.17 – $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ produit expérimentalement, en fonction de conditions de pression et de température, au cours de l'expérience de détermination de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ (Savarino et al., 2008).

Phénoménologiquement, il a été trouvé que la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ est reliée à $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ par la relation suivante (Savarino et al., 2008) :

$$10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) = 1.18 \pm 0.07 \times (10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)) + 6.6 \pm 1.5 \quad (1.36)$$

Les points de mesure ayant permis de dériver cette équation sont présentés sur la figure 1.18. Il est également possible de calculer la valeur la plus probable de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ dans la troposphère, en injectant la valeur de 25 ‰ dans l'équation (1.36). La valeur

obtenue est de l'ordre de 36 ‰, soit environ 3 ‰ de moins que la valeur troposphérique de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{term.})$. Ceci indique clairement que l'ozone réagit avec NO essentiellement par ses atomes terminaux. En prenant le rapport des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3, \text{term.})$ obtenues pour $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3) = 25$ ‰, cette contribution peut être estimée à 93 %. Sur la base d'un calcul statistique intégrant tous les points de mesures expérimentaux, Savarino et al. (2008) ont obtenu une valeur proche, de l'ordre de 92 %.

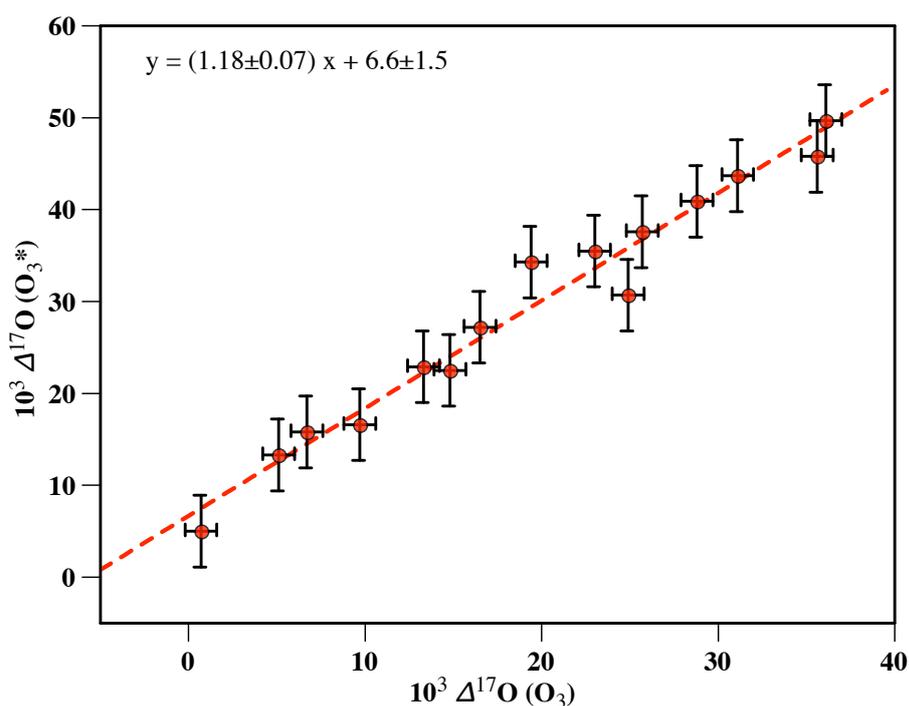


Figure 1.18 – Relation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ (Savarino et al., 2008).

1.4.3.4 Applications à d'autres réactions atmosphériques impliquant l'ozone

Le taux de réactivité de l'ozone par ses atomes terminaux (environ 92 %), déterminé expérimentalement dans le cas de la réaction de NO avec O_3 , peut être rapproché d'autres estimations dans le cadre d'autres réactions chimiques. Par exemple, Sheppard et Walker (1983) ont montré que dans le cas de la photodissociation de l'ozone ($\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$), l'atome terminal est éjecté dans 90 % des cas environ. La réactivité de

l'ozone vis-à-vis de l'argent a été estimé du même ordre par Bhattacharya et al. (2008). Il semble donc que dans le cas d'un grand nombre de réactions, l'ozone réagisse à 90 % environ *via* ses atomes terminaux. Pour la suite de cette étude, nous considérons donc que l'anomalie transmise lors de réactions chimiques correspond à cette configuration, ce qui revient à adopter une valeur constante de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ pour toutes les réactions chimiques, et non seulement pour la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$. Cette hypothèse est moins forte que l'approche empirique de Michalski et al. (2003), néanmoins elle mériterait d'être testée en détail. Ceci peut se faire expérimentalement en effectuant des études similaires à celle que nous avons réalisée pour d'autres réactions importantes pour l'atmosphère (par exemple, $\text{O}_3 + \text{BrO}$, $\text{O}_3 + \text{NO}_2$ etc.). Une autre approche consiste à utiliser les caractéristiques de dynamique moléculaire de ces réactions, et à considérer que lorsque le degré de similitude de la réaction étudiée avec la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ est suffisant, on peut appliquer un taux de transfert équivalent. Dans les cas rencontrés dans notre étude, nous avons considéré que les réactions $\text{O}_3 + \text{Br}$ et $\text{O}_3 + \text{NO}_2$, toutes deux bimoléculaires, faisant intervenir l'ozone et une espèce radicalaire, et procédant par choc frontal (Toohey et al., 1988, Peïro-García et Nebot-Gil, 2003), étaient analogues à la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$, qui présente les mêmes caractéristiques (Peïro-García et Nebot-Gil, 2002).

Cette considération permet de simplifier davantage la relation (1.34), que l'on peut désormais écrire sous la forme suivante :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) = \alpha \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \quad (1.37)$$

avec

$$\alpha = \frac{[\text{O}_3]^\ddagger + [\text{BrO}]^\ddagger}{[\text{O}_3]^\ddagger + [\text{BrO}]^\ddagger + [\text{RO}_2]^\ddagger} \quad (1.38)$$

et $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ obtenue à partir de l'équation (1.36). Cette relation est formellement équivalente à celle développée initialement par Michalski et al. (2003), à ceci-près qu'elle inclut la contribution de BrO (fondamental en régions polaires, voir chapitre 2) et tient compte de la réactivité chimique et de la distribution isotopique intramoléculaire de l'ozone.

En pratique, sauf situation chimique particulière (nuit permanente ne permettant plus

Tableau 1.1 – Constantes cinétiques utiles pour le calcul de α , tirées d'une compilation de données cinétiques (Atkinson et al., 2006), pour trois valeurs typiques de température de l'air (en K). Les constantes cinétiques sont exprimées en $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	k(T)	k(240)	k(270)	k(300)
NO + O ₃	$1.4 \cdot 10^{-12} e^{-1310/T}$	$5.96 \cdot 10^{-15}$	$1.09 \cdot 10^{-14}$	$1.78 \cdot 10^{-14}$
NO + BrO	$8.7 \cdot 10^{-12} e^{260/T}$	$2.57 \cdot 10^{-11}$	$2.28 \cdot 10^{-11}$	$2.07 \cdot 10^{-11}$
NO + HO ₂	$3.6 \cdot 10^{-12} e^{270/T}$	$1.11 \cdot 10^{-11}$	$9.79 \cdot 10^{-12}$	$8.85 \cdot 10^{-12}$
NO + CH ₃ O ₂	$2.95 \cdot 10^{-12} e^{285/T}$	$9.67 \cdot 10^{-12}$	$8.48 \cdot 10^{-12}$	$7.63 \cdot 10^{-12}$

de considérer les oxydes d'azote à l'état d'équilibre photo-stationnaire, ou chute catastrophique des teneurs en ozone), le facteur α est supérieur à 0.9, i.e. les radicaux peroxy ne perturbent que marginalement le cycle de Leighton (Röckmann et al., 2001, Michalski et al., 2003, Patris et al., 2007). La modélisation chimique permet d'accéder aux variations de la valeur d' α en fonction des conditions de l'atmosphère étudiée (voir paragraphe 1.6)

1.5 Évaluation de la signature isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) des mécanismes de formation du nitrate

Connaître et prédire la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2)$ est un premier pas pour l'étude des variations de $\Delta^{17}\text{O}$ dans le nitrate atmosphérique, car NO_2 est l'espèce à partir de laquelle le nitrate atmosphérique est formé, *via* plusieurs mécanismes de conversion. À chacun de ces chemins réactionnels 'i' est associé un taux de production P_i . La production instantanée de nitrate P est donc égale à $\sum_i P_i$. Notant L le taux de perte de nitrate (par dépôt sec, lessivage, photolyse ou tout autre processus conduisant à une perte nette de nitrate), l'évolution des teneurs en nitrate atmosphérique $[\text{NO}_3^-]$ est régie par l'équation de continuité suivante :

$$\frac{d}{dt}[\text{NO}_3^-] = \sum_i P_i - L = P - L \quad (1.39)$$

Si à chaque mécanisme de production de nitrate est maintenant associé une anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i$, l'évolution temporelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est donnée par l'équation

de continuité modifiée :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} ([\text{NO}_3^-] \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)) &= \sum_i (P_i \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i) - L \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-) \\ &= P \times \sum_i (f_i \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i) - L \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-) \end{aligned} \quad (1.40)$$

où f_i représente l'influence relative de chaque processus de production de nitrate atmosphérique ($f_i = P_i/P$). Par ailleurs, les termes de perte n'influent pas sur les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ puisque tout processus de perte de nitrate est supposé dépendant de la masse : ni la photolyse du nitrate, ni les processus d'incorporation dans une phase liquide ne peuvent sensément prétendre au statut convoité de processus induisant un fractionnement indépendant de la masse.

Il découle de la relation (1.40) que l'anomalie isotopique du nitrate est gouvernée essentiellement par l'influence relative des chemins réactionnels, pondérée par l'anomalie isotopique induite par chacun d'entre eux. Ces valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i$ sont caractéristiques de chaque processus de formation du nitrate, et peuvent être estimées dans tous les cas en effectuant des bilans de masse pour chaque réaction associée à ce processus (i.e. en identifiant l'origine chimique des atomes d'oxygène incorporés *in fine* dans le nitrate atmosphérique).

Dans tous les cas, les processus de formation du nitrate atmosphérique peuvent être schématisés sous la forme :



où "add. O" et "add. H" représentent les atomes (dits "additionnels"), initialement non présents dans le NO_2 , et incorporés au nitrate. Dans le cas où le nitrate produit est directement présent sous forme dissoute le terme addH n'est pas toujours significatif. En effectuant un simple calcul de bilan de masse, Michalski et al. (2003) et Morin et al. (2007b) ont montré que le calcul de l'anomalie isotopique du nitrate produit par chaque processus de formation pouvait être résumé par l'équation suivante :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i = 2/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + 1/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{add. O})_i \quad (1.41)$$

La question revient de savoir quelle est la composition isotopique, i.e. l'origine chimique, de l'atome d'oxygène incorporé au cours de chaque processus de production du nitrate atmosphérique. Les pages suivantes proposent des équations simples permettant de relier $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i$ à $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$, et ce pour tous les mécanismes de formation du nitrate atmosphérique influant significativement sur sa concentration.

1.5.1 OH + NO₂

Du point de vue du bilan isotopique, cette réaction est la plus simple à prendre en compte. Un simple bilan de masse montre en effet que :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{OH}+\text{NO}_2} = 2/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + 1/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{OH}) \quad (1.42)$$

Bien que la composition isotopique de OH n'ait jamais été directement mesurée en raison de son extrêmement faible abondance et sa réactivité chimique très élevée (d'où un temps de vie chimique très court), il est néanmoins possible de l'estimer à partir de l'étude de ses sources et de ses puits. Les puits chimiques de OH sont ses réactions avec le méthane (CH₄) et le monoxyde de carbone (CO) de l'air. Il faut ajouter à ce puits chimique un puits d'anomalie isotopique, n'exerçant aucune influence sur le bilan chimique de OH. En effet, OH échange ses atomes d'oxygène avec la vapeur d'eau atmosphérique, dont l'anomalie isotopique est nulle (Thiemens, 2006). Par conséquent, vu l'immensité que constitue le réservoir d'oxygène sous forme d'eau atmosphérique vis-à-vis de OH, cet échange isotopique conduit à la perte de l'anomalie isotopique de OH (Dubey et al., 1997, Michalski et al., 2003). À l'équilibre photostationnaire, $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$ est donné par (Morin et al., 2007b) :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{OH}) = x \times \Delta^{17}\text{O}(\text{prod. OH}) \quad (1.43)$$

où

$$x = \frac{k_{\text{OH}+\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{OH}+\text{CH}_4}[\text{CH}_4]}{k_{\text{OH}+\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{OH}+\text{CH}_4}[\text{CH}_4] + k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{O}}^\dagger[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.44)$$

et $\Delta^{17}\text{O}(\text{prod. OH})$ représente l'anomalie isotopique de OH lors de sa production (voir ci-dessous), et $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{O}}^\ddagger$ représente la constante cinétique associée à l'échange isotopique avec la vapeur d'eau atmosphérique (Dubey et al., 1997). La teneur atmosphérique en vapeur d'eau peut être calculée en fonction de l'humidité relative et de la température (Bolton, 1980) (i.e. $P_{\text{water}} = \text{RH} \times 6.112e^{\frac{17.67 \times (T-273)}{T-29.5}}$, avec P_{water} en hPa et T en K). Les valeurs de x peuvent donc être calculées en fonction de la température ambiante, de l'humidité relative, et des teneurs en CO_2 et CH_4 . La figure 1.19 représente l'évolution de ce facteur en fonction de la température, dans des conditions standard d'humidité et de teneur en CO et CH_4 . Elle montre que dès que la température est inférieure à -20°C la non-prise en compte de cet effet peut conduire à une sous-estimation sérieuse de l'anomalie isotopique des radicaux OH.

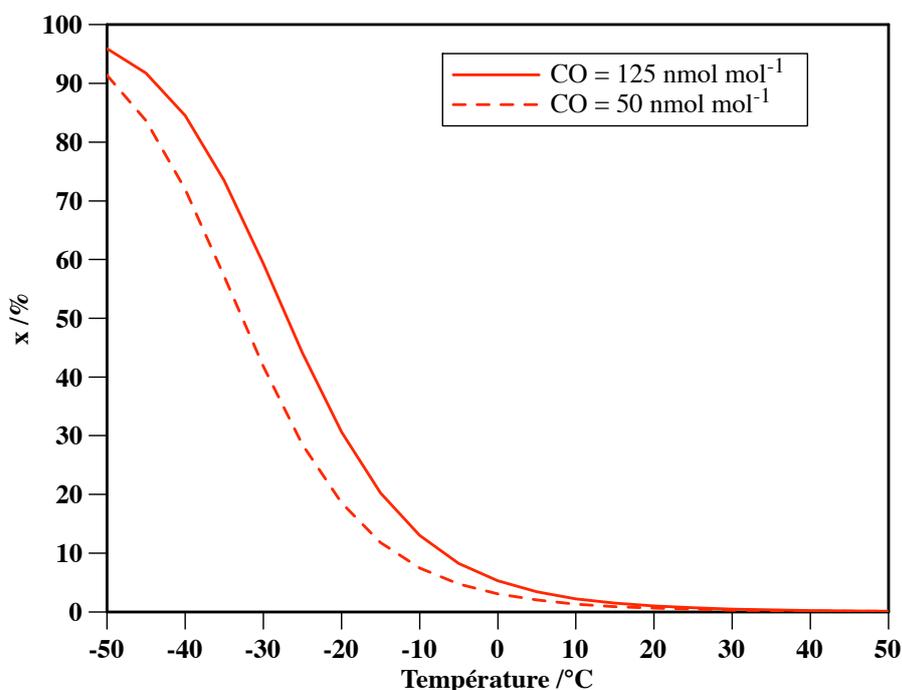


Figure 1.19 – Évolution du facteur x en fonction de la température. L'humidité relative est fixée à 70%, la teneur en méthane est de $1.85 \text{ mmol mol}^{-1}$. Les résultats sont donnés pour deux teneurs en CO.

Aux latitudes moyennes, le facteur x est systématiquement nul, d'où $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH}) = 0$ (Michalski et al., 2003). Dans ces conditions, $\Delta^{17}\text{O}(\text{add. O})_{\text{OH}+\text{NO}_2} = 0 \text{ ‰}$. Néanmoins,

en régions polaires en raison des basses températures qui y prévalent et du faible contenu en vapeur d'eau qui en découle, l'efficacité de l'échange isotopique est considérablement réduite. Par exemple, la figure 1.20 présente les variations annuelles du facteur x à Alert. Elle montre que de Juin à Octobre, ce facteur est effectivement nul. Le reste de l'année, il peut prendre des valeurs atteignant 60 %. En plein hiver polaire, la teneur en OH est négligeable, donc connaître sa composition isotopique est relativement inutile. Néanmoins lors de la transition de printemps il est nécessaire de prédire la valeur de son anomalie isotopique. Cette tâche est complexe, car les sources de OH dans l'atmosphère polaire (i.e, là où le facteur x dévie de 0) sont mal connues. En effet, à la réaction classique entre la vapeur d'eau et $O(^1D)$ (voir page 4) s'ajoutent des sources locales. En particulier, les émissions de HONO (Zhou et al., 2001) et de formaldéhyde (HCHO, Sumner et Shepson, 1999) sont pressenties comme des sources importantes de OH dans l'atmosphère polaire. L'anomalie isotopique de ces espèces issues du manteau neigeux est inconnue. Si OH était produit uniquement par la réaction (R1.3, voir 4), l'anomalie produite serait de l'ordre de :

$$\Delta^{17}O(\text{prod. OH}) = \frac{1}{2} \times \Delta^{17}O(O_3^*) \quad (1.45)$$

soit, avec $\Delta^{17}O(O_3^*) = 36 \text{ ‰}$, une valeur maximale de l'ordre de 18 ‰. Toutes les autres sources de OH doivent produire une anomalie isotopique inférieure au cas extrême de l'ozone. Par conséquent, il en découle que l'anomalie isotopique de OH peut au maximum être égale à 9 ‰ au printemps polaire, en combinant la valeur la plus élevée possible de $\Delta^{17}O(\text{prod. OH})$ avec la valeur maximale de x . À l'heure actuelle, au regard de l'incertitude portant sur la valeur de $\Delta^{17}O(\text{prod. OH})$, seule cette borne supérieure, dépendant de la saison, peut être prise en compte.

1.5.2 $\text{NO}_3 + \text{RH}$

Dans l'atmosphère, le radical NO_3 est principalement produit par la réaction de NO_2 avec l'ozone. Sous l'hypothèse que cette réaction a les mêmes caractéristiques de transferts d'anomalie isotopique que la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$, $\Delta^{17}O(\text{NO}_3)$ est décrite par l'équa-

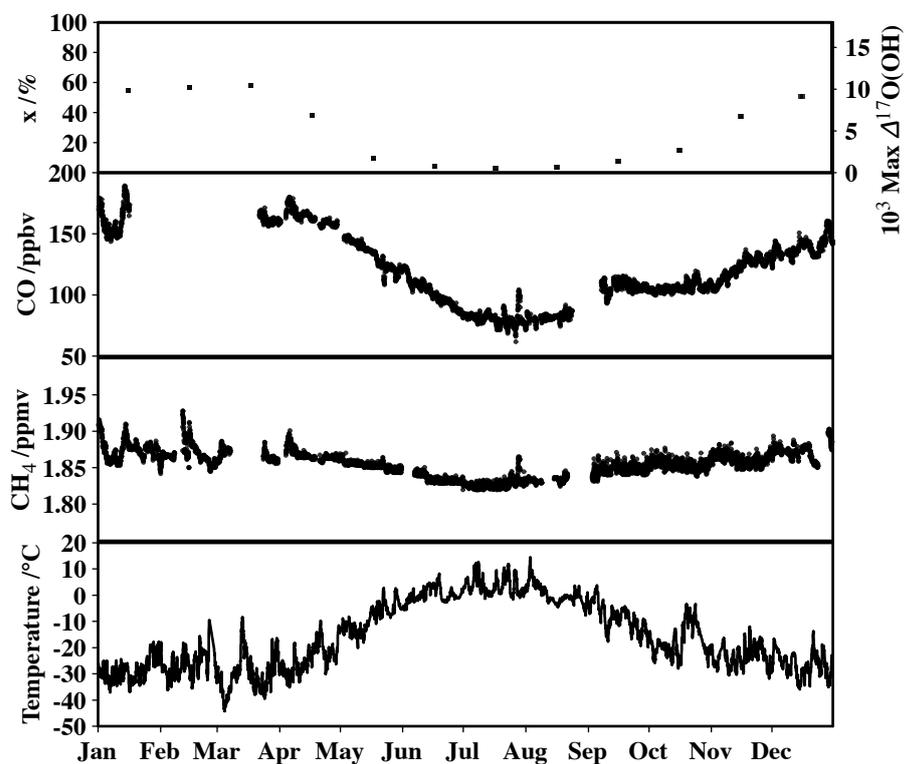


Figure 1.20 – Évolution temporelle du facteur x (influant sur la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$, à Alert. La valeur maximale de $\Delta^{17}\text{O}(\text{prod. OH})$ correspond à un mode de production uniquement par la photolyse de l'ozone suivi de la réaction de $\text{O}(^1\text{D})$ avec la vapeur d'eau atmosphérique.

tion suivante :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3) = 2/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + 1/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$$

Lorsque ce radical réagit avec une chaîne carbonée (principalement d'alcane ou d'alcènes atmosphériques ainsi que du formaldéhyde HCHO ou du diméthyl-sulphure (DMS)) pour en abstraire un atome d'hydrogène (et donc produire du nitrate atmosphérique), ceci n'a aucune influence sur son anomalie isotopique. Par conséquent, l'anomalie isotopique du nitrate produit correspond à celle de NO_3 . Il en découle naturellement que :

$$\begin{aligned}
\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{NO}_3+\text{RH}} &= 2/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + 1/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \\
\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{NO}_3+\text{RH}} &= \frac{2\alpha + 1}{3} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)
\end{aligned}
\tag{1.46}$$

1.5.3 Hydrolyse de HNO_4

Dans l'atmosphère, HNO_4 est produit par la réaction de HO_2 et NO_2 (Slusher et al., 2002, Dentener et al., 2002). Dans le cadre de cette étude nous considérons que $\Delta^{17}\text{O}(\text{HO}_2) = 0\text{‰}$ (Savarino et Thiemens, 1999, Morin et al., 2007b). Sous l'hypothèse que les quatre atomes d'oxygène de HNO_4 sont équivalents, et ont une probabilité égale de se retrouver dans le nitrate produit lors de l'hydrolyse de HNO_4 , il en résulte que :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{HNO}_4} = \frac{3\alpha}{8} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)
\tag{1.47}$$

1.5.4 Hydrolyse de N_2O_5

N_2O_5 étant formé lors de la réaction de NO_2 avec NO_3 , son anomalie isotopique est décrite par :

$$\begin{aligned}
\Delta^{17}\text{O}(\text{N}_2\text{O}_5) &= \frac{2 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + 3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)}{5} \\
&= \frac{4 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) + \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)}{5} \\
&= \frac{4\alpha + 1}{5} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)
\end{aligned}$$

L'hydrolyse de N_2O_5 , d'après l'équation suivante ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$), correspond à l'intégration de cinq atomes d'oxygène issus de N_2O_5 , et d'un atome issu de l'eau (dont l'anomalie isotopique est nulle), dans les deux ions nitrate produits. Il en résulte que :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{5}{6} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{N}_2\text{O}_5)$$

soit

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{4\alpha + 1}{6} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \quad (1.48)$$

1.5.5 Hydrolyse de BrONO₂

En appliquant à la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ les mêmes caractéristiques de transfert isotopique qu'à la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$, il découle : $\Delta^{17}\text{O}(\text{BrO}) = \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$. BrONO₂ étant formé par réaction de NO₂ et BrO :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{BrONO}_2) = \frac{2\alpha + 1}{3} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \quad (1.49)$$

Lors de l'hydrolyse de BrONO₂, des études expérimentales (Gane et al., 2001) et théoriques (McNamara et Hillier, 2001) ont montré que les atomes d'oxygène incorporés au nitrate correspondent à ceux initialement présents dans BrONO₂. Par conséquent,

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_{\text{BrONO}_2} = \frac{2\alpha + 1}{3} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \quad (1.50)$$

1.6 Modélisation de $\Delta^{17}\text{O}$ dans le nitrate atmosphérique

Modéliser les valeurs (et l'évolution) de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ a deux intérêts : dans un premier temps, connaissant les proportions relatives des divers mécanismes réactionnels conduisant à la formation du nitrate atmosphérique dans un cadre d'étude donné, cela permet de tester la validité de l'approche considérée, et en particulier les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)_i$. Dans un deuxième temps, après validation de l'approche dans un cas où la chimie du nitrate est connue, le modèle peut être utilisé pour inverser l'équation (1.40, page 50) et trouver les valeurs des coefficients f_i de cette équation, i.e. les contributions relatives des différents mécanismes de formation du nitrate atmosphérique.

Cette approche relativement simple ne nécessite pas de modifier de façon conséquente un modèle de chimie atmosphérique : il est possible d'extraire du modèle, quelle que soit son architecture et sa résolution (0D, 1D, 3D etc.), en temps réel, le facteur α (calculé à l'aide de l'équation (1.37), page 48) et les taux de production de nitrate, et de

Tableau 1.2 – Valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)_i$ associée à chaque chemin réactionnel conduisant à la formation de nitrate atmosphérique. Les deux dernières colonnes correspondent aux valeurs obtenues pour $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3) = 25 \text{‰}$ et deux valeurs de α significatives de l'été et de l'hiver, respectivement.

Processus	$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)_i$		$10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)_i$	
			$\alpha = 0.9$	$\alpha = 1$
OH + NO ₂	$2\alpha/3$	$\times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)^1$	21.6	24
NO ₃ + RH	$(2\alpha + 1)/3$	$\times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$	33.6	36
Hydrolyse de N ₂ O ₅	$(4\alpha + 1)/6$	$\times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$	27.6	30
Hydrolyse de HNO ₄	$(3\alpha)/8$	$\times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$	16.2	18
Hydrolyse de BrONO ₂	$(2\alpha + 1)/3$	$\times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$	33.6	36

¹ valable pour $x=0$, i.e. en été dans l'Arctique ou toute l'année aux latitudes moyennes

calculer à l'aide de l'équation 1.40 et des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3)_i$ résumées dans le tableau 1.2 l'évolution de l'anomalie isotopique du nitrate dans le système atmosphérique considéré. De ce point de vue, la modélisation de l'anomalie isotopique est beaucoup plus facile à manipuler que celle de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$: pour modéliser ce dernier, il faut disposer de tous les facteurs de fractionnement associés à toutes les réactions chimiques du modèle, et cela revient à dupliquer dans le modèle toutes les espèces contenant de l'oxygène pour y ajouter leur(s) isotologue(s). Une telle modélisation est extrêmement coûteuse en temps de calcul, sans compter que la plupart des fractionnements est seulement estimée car n'a pas fait l'objet de mesures directes. Néanmoins de telles approches ont été menées à terme avec des fortunes diverses. Le modèle de Lyons (2001) prédit par exemple que l'anomalie isotopique des atomes terminaux de l'ozone est de l'ordre de 80 ‰, ce qui est clairement bien au delà de ce qui peut être attendu, au regard des mesures atmosphériques (Krankowsky et al., 1995, Johnston et Thiemens, 1997) et des résultats de Bhattacharya et al. (2008) et Savarino et al. (2008). Des études plus récentes, telles que Zahn et al. (2006) ou Liang et al. (2006), aboutissent à des résultats plus vraisemblables.

Au cours de cette thèse, l'accent a été porté sur la mise au point d'une technique analytique performante permettant de mesurer $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans un grand nombre de contextes atmosphériques. Les études menées à Alert (Morin et al., 2007b), à Barrow (Morin et al., 2007a) et à Dumont D'Urville (Savarino et al., 2007) ont été interpré-

tées en effectuant les calculs présentés ci-dessus manuellement, pour des teneurs et des conditions atmosphériques typiques des milieux étudiés. Par la suite, le développement de l'insertion de l'approche sus-décrite dans un modèle de chimie atmosphérique s'est effectué en collaboration avec S. Bekki, puis N. Yan, du Service d'Aéronomie (IPSL, CNRS - UPMC Paris). En lien avec eux, notre travail s'est attaché à développer une approche cohérente et réaliste de l'étude de l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ par la modélisation atmosphérique. Cette approche, focalisée dans un premier temps sur la chimie atmosphérique des événements de destruction de l'ozone troposphérique au printemps Arctique (voir chapitre 2), a été menée en utilisant un modèle 0D de chimie atmosphérique en phase gazeuse (CittyCAT). Ce modèle permet de résoudre les équations de conservations décrivant la chimie atmosphérique en phase gazeuse, incluant les espèces radicalaires (OH , RO_2) et un schéma d'oxydation des composés organiques volatils. Incluant un certain nombre d'espèces et de réactions chimiques, il calcule l'évolution de ces espèces au sein d'une "boîte" étanche dont on précise la position (éventuellement sous forme de trajectoire spatio-temporelle). Seules les réactions hétérogènes pertinentes en terme de formation de nitrate ont été ajoutées, en utilisant une paramétrisation de la surface accessible aux gaz pour les réactions se produisant sur des aérosols. Le modèle est initialisé en utilisant des teneurs en espèces chimiques typiques de l'environnement atmosphérique étudié. Les constantes de photolyse et les constantes cinétiques sont calculées en fonction de la position de la boîte, de la date, de l'altitude, et de la température. Les détails techniques sur la résolution des équations cinétiques et les paramétrisations utilisées sont donnés par Wild et al. (1996), Evans et al. (2000) et Real et al. (2007). Ce modèle a été utilisé pour des études de transport de polluants photochimiques (notamment l'ozone), et est donc bien adapté à notre problématique. À chaque pas de temps d'intégration le modèle permet de calculer la valeur de α et les taux de production correspondant à chacun des canaux de production du nitrate atmosphérique, d'où une estimation de l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en utilisant l'équation (1.40, page 50).

CHAPITRE 2

INTERACTIONS ENTRE OXYDES D'AZOTES ET COMPOSÉS HALOGÉNÉS : LA CAS DE L'ATMOSPHÈRE ARCTIQUE AU PRINTEMPS

Le premier objectif de ce travail était de documenter les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ lors d'épisodes de destruction d'ozone dans la basse atmosphère Arctique, car ce contexte est le témoin de variations journalières importantes de la capacité oxydante de l'atmosphère. Dans ce chapitre, nous donnons en premier lieu quelques éléments historiques à propos de ces événements ainsi que l'état des connaissances à propos de leur initiation et de leur existence. Ensuite nous présentons les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, basés sur l'analyse d'échantillons collectés dans l'Arctique au printemps. La discussion des valeurs de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est faite du point de vue du cycle annuel en terme de diagramme à trois isotopes, dans le chapitre 3.

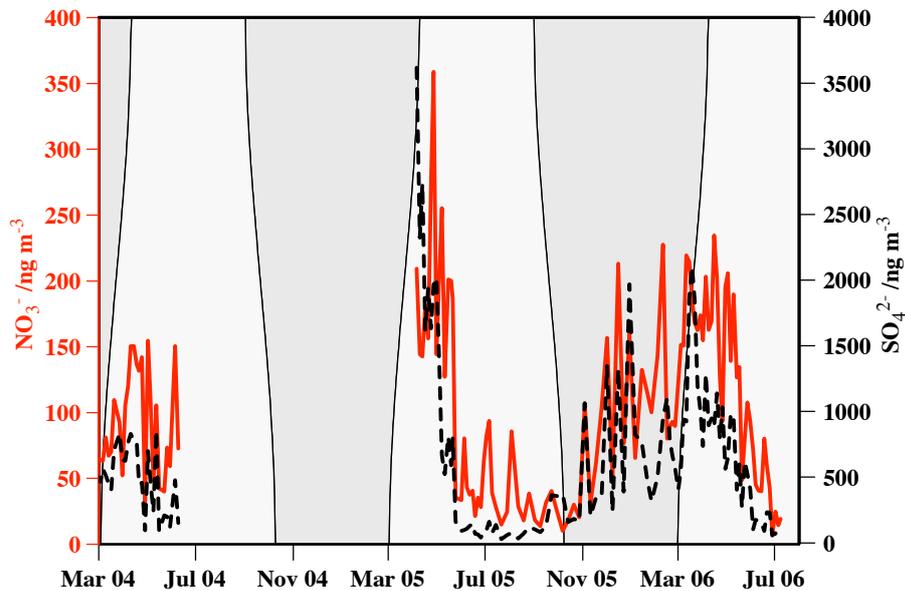


Figure 2.1 – Cycle annuel des concentrations en nitrate et sulfate à Alert, mesuré sur les échantillons analysés dans le cadre de ce travail. Le sulfate est l'espèce emblématique de l'*Arctic haze*, qui touche la basse atmosphère Arctique de Novembre à Juin.

2.1 *Arctic Haze* (brume Arctique)

Dans les années 1940 et 1950, des rapports de vol établis par les pilotes d'avions en opération dans l'Arctique Canadien et en Alaska firent état pour la première fois de bandes de brume d'origine inconnue (Greenaway, 1950), qui furent nommées sous le terme d'*Arctic haze* (brume Arctique) par Mitchell (1956). La persistance de ces brumes, présentes surtout au printemps et aux hautes-latitudes Nord, conduisit plusieurs groupes de scientifiques à s'y intéresser. Les premières mesures furent effectuées par des moyens relativement sommaires (par exemple c'est à l'aide d'un photomètre solaire tenu à la main à bord d'un avion que furent caractérisés les premiers profils verticaux des teneurs en particules (Shaw, 1995)). À l'aide de mesures chimiques, il fut découvert que ces brumes étaient formées d'aérosols, essentiellement composés de sulfate, et transportés à grande distance, principalement depuis l'Europe de l'Est (voir, par exemple, Shaw, 1995, et les références antérieures incluses). Ces premières mesures ont permis de réaliser à quel point l'environnement Arctique est exposé au transport à grande distance de pollution depuis les régions industrialisées situées à des latitudes moyennes. Depuis, de nombreuses études ont permis d'améliorer la compréhension du transport de polluants vers l'Arctique (Barrie, 1986, Stohl, 2006). Le nitrate contribue à l'*Arctic haze*, bien qu'il occupe une place relativement modeste vis-à-vis du sulfate (Quinn et al., 2007). Néanmoins les cycles annuels des concentrations en nitrate et en sulfate évoluent de façon conjointe, comme le montre la figure 2.1, correspondant aux concentrations en nitrate et en sulfate mesurées sur les échantillons collectés à Alert, Nunavut, dans le cadre de notre étude. La période de l'*Arctic haze* s'étend de Novembre à Juin, pendant laquelle les teneurs en sulfate peuvent atteindre plus de $3 \mu\text{g m}^{-3}$ et les teneurs en nitrate plus de 300 ng m^{-3} . En été les teneurs en nitrate sont plus modestes (de l'ordre de 20 à 50 ng m^{-3}). Néanmoins, bien que les tendances saisonnières soient les mêmes pour le nitrate et le sulfate, leurs évolutions temporelles ne sont pas corrélées au sein de la période de l'*Arctic haze*, ce qui a été interprété par Sirois et Barrie (1999) comme une conséquence de la chimie complexe des oxydes d'azote pendant le printemps Arctique. Récemment, le transport de particules vers l'Arctique a fait l'objet d'un regain

d'intérêt en raison du lien entre le changement climatique mondial et les niveaux de pollution dans l'atmosphère Arctique, par exemple sous forme de particules de carbone suie (Stohl, 2006, Law et Stohl, 2007), dont le dépôt sur la neige a des implications majeures sur le bilan radiatif de cette région (McConnell et al., 2007, Quinn et al., 2007).

2.2 Épisodes de destruction de l'ozone troposphérique

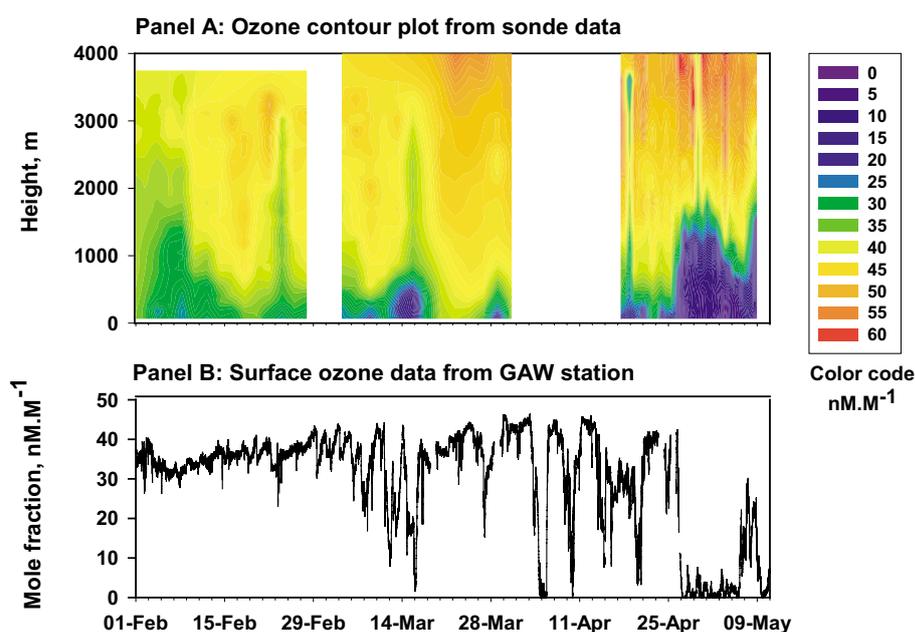
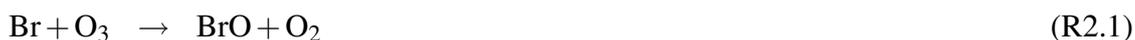


Figure 2.2 – Évolution du profil vertical et de la teneur en ozone à la surface à Alert au printemps 2000 (Bottenheim et al., 2002).

Au cours de campagnes de mesures destinées à caractériser la composition chimique de l'*Arctic haze*, en particulier en terme d'oxydes d'azote et de PAN, une équipe de chercheurs canadiens eut la surprise de mesurer des teneurs en ozone extrêmement basses pendant le printemps polaire à Alert. En effet, il est généralement admis que l'ozone dans ces régions résulte essentiellement de transport à longue distance, et que les teneurs en ozone devraient suivre des fluctuations saisonnières de faible amplitude. Après avoir vérifié que ces mesures n'étaient pas dûes à un mauvais fonctionnement des appareils, Bottenheim et al. (1986) présentèrent ces données sans pouvoir avancer d'explication

rigoureuse. Simultanément, Oltmans et Komhyr (1986) reportèrent le même type d'observations effectuées à Barrow, Alaska. À titre d'illustration de ces épisodes, la figure 2.2 présente un aperçu de l'évolution du profil vertical d'ozone à Alert lors du printemps 2000 (Bottenheim et al., 2002). Ces épisodes sont fréquemment appelés dans la littérature anglo-saxonne *Ozone depletion events (ODEs)*. Par la suite, dans ce manuscrit, nous utilisons l'acronyme de cette terminologie pour faire référence à ces épisodes de destruction d'ozone.

La première pièce du puzzle fut apportée par l'étude de Barrie et al. (1988), présentant une excellente corrélation entre les teneurs en ozone à celles du bromure particulaire collecté à Alert (figure 2.3). Sans pouvoir expliquer la présence de teneurs élevées en brome, cette étude montrait que la destruction d'ozone était un phénomène local, relativement similaire au processus de destruction d'ozone dans la stratosphère, découvert quelques années auparavant (par exemple, voir Solomon, 1990). En effet seul un cycle catalytique peut expliquer la destruction de l'ozone, dont les rapports de mélange sont typiquement compris en 10 et 100 nmol mol⁻¹, par une espèce dont la teneur est plus de trois ordres de grandeur inférieure. Ainsi, la destruction de l'ozone s'effectue via la réaction suivante :



Le radical BrO peut se recombiner avec lui-même pour produit O₂ et Br₂. Ce dernier est facilement photolysable et refournit Br, capable d'initier un nouveau cycle de destruction de l'ozone. Le radical BrO, produit lors de ce cycle, possède des propriétés spectroscopiques uniques permettant sa détection à l'état de traces dans l'atmosphère. Ainsi, par spectroscopie optique par absorption différentielle (DOAS) il est possible de mesurer sa concentration atmosphérique. Par ce moyen Hausmann et Platt (1994) purent mettre en évidence sa présence (à hauteur de quelques pmol mol⁻¹) dans l'atmosphère Arctique lors des ODEs, bien plus que ce qui peut être mesuré aux latitudes moyennes. Les propriétés spectroscopiques de BrO le rendent également détectable par satellite, ce

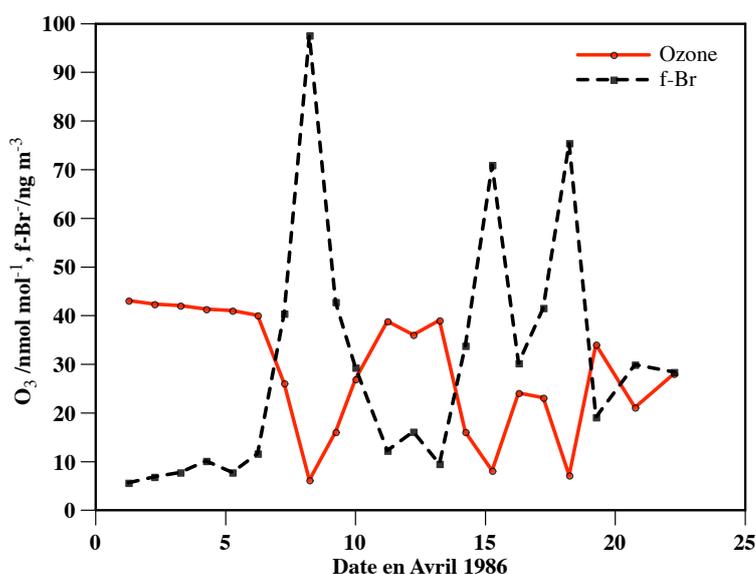


Figure 2.3 – Évolution comparée de la teneur en ozone et en bromure particulaire à Alert au printemps 1986 (Barrie et al., 1988).

qui a permis d'établir des cartes de présence de BrO (sous forme de colonnes atmosphériques intégrées) à partir des mesures des appareils GOME et SCHIAMACHY (Lu et al., 2001, Richter et al., 2002). La figure 2.4 présente une carte de colonne troposphérique de BrO pour le mois d'Avril 2000 dans l'hémisphère nord. Finalement, les mesures multi-axiales de Hönninger et Platt (2002) montrèrent que l'essentiel du BrO était situé dans la couche limite marine pendant les ODEs.

Par ailleurs, des mesures conjointes de mercure élémentaire gazeux ont révélé que cette espèce était également détruite lors des ODEs (Schroeder et al., 1998). Dans ce manuscrit nous ne rentrons pas dans les rouages de la chimie du mercure dans l'atmosphère Arctique, qui a récemment fait l'objet d'un article de synthèse (Steffen et al., 2008) et dont plusieurs thèses traitent de façon détaillée (Dommergue, 2003, Gauchard, 2005). La découverte des ODEs et de leur analogue mercuriel ont progressivement déplacé l'intérêt des scientifiques, initialement porté sur la compréhension de l'*Arctic haze*, vers les problématiques liées aux réactions chimiques à l'interface air/neige (Dominé et Shepson, 2002) et aux processus de destruction de l'ozone troposphérique en lien avec la

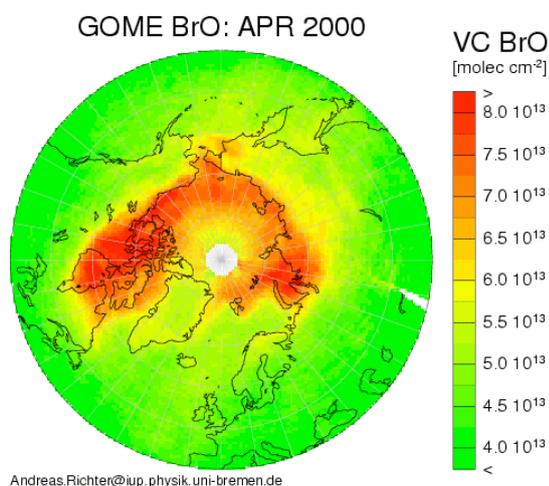


Figure 2.4 – Carte de présence de BrO dans l’hémisphère nord en Avril 2000. Les teneurs sont reportées en molec cm^{-2} et représentent donc la quantité totale de BrO dans une colonne atmosphérique (Richter et al., 2002).

chimie des halogènes, qui a depuis connu un essor considérable aux moyennes latitudes (par exemple, von Glasow et al., 2004).

Les mesures *in-situ* d’espèces réactives, à l’une desquelles j’ai eu la chance de participer avant de débiter ce travail de thèse (Morin et al., 2005), ainsi que les études de modélisation associées (Fan et Jacob, 1992, Vogt et al., 1996, Tang et McConnell, 1996, Sander et al., 1997, Michalowski et al., 2000, Lehrer et al., 2004, Piot et von Glasow, 2008) ont permis de faire progresser la compréhension du déroulement de ces épisodes. Elles ont notamment établi que le mécanisme catalytique en phase gazeuse était insuffisant pour expliquer l’importance des taux de destruction d’ozone, et que la prise en compte de réactions hétérogènes, i.e. impliquant des surfaces, était nécessaire pour rendre compte des observations de façon cohérente.

Après sa formation via la réaction (R2.1), BrO peut réagir avec un radical HO_2



L’acide hypobromeux (HOBr - analogue bromé de l’eau de javel) est soluble dans l’eau. Après incorporation sur toute surface salée et suffisamment acide, il peut réagir

avec du bromure dissous (provenant du sel de mer) selon l'équation suivante :



Br_2 étant extrêmement peu soluble dans l'eau, il est éjecté vers la phase gazeuse, où il est rapidement photolysé. Par conséquent, la combinaison des réactions (R2.2) et (R2.3) conduit à l'activation d'un radical Br supplémentaire lors de chaque cycle de destruction de l'ozone. Il en résulte une augmentation exponentielle de la teneur en radicaux Br, et BrO , dans l'atmosphère, qui a été nommée 'explosion de brome' (*bromine explosion*) (Platt et Janssen, 1995, Platt et Hönniger, 2003, Wennberg, 1999). Néanmoins l'identification de la surface possédant les qualités requises pour catalyser l'activation du brome (réaction (R2.3)) n'est à ce jour pas établie. Dans le paragraphe 2.5, quelques pistes de réflexion développées pendant cette thèse sont détaillées.

2.3 Mesures de terrain des interactions ODEs/ $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$

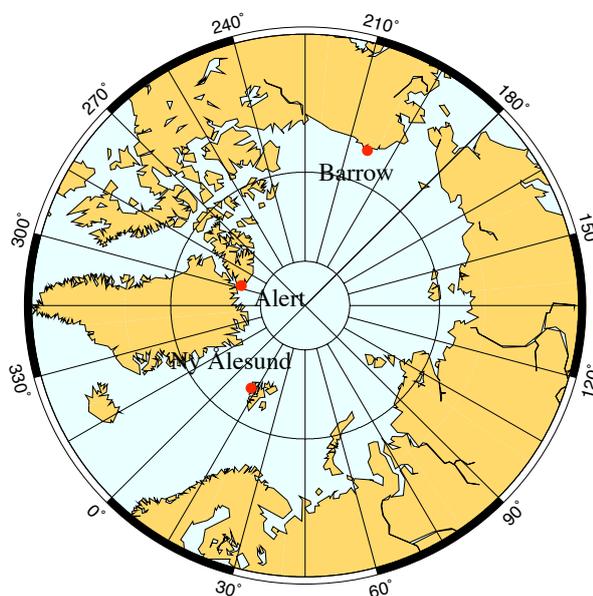


Figure 2.5 – Localisation des sites d'étude dans l'Arctique (Alert, Nunavut ; Barrow, Alaska ; Ny Ålesund, Svalbard).

Afin d'étudier l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au cours des ODEs, nous avons mené une série de campagnes de terrain dans l'Arctique au printemps. Des études préliminaires ont donc été menées sur une série de filtres collectés à Alert en 2004, et obtenus grâce au soutien de J. Bottenheim, du *Meteorological Service of Canada*. Par la suite, nous avons participé à une campagne internationale de mesures, réalisée à Barrow, en Alaska, au printemps 2005. Enfin, nous avons organisé une campagne de mesures au printemps 2006 à Ny Ålesund, Svalbard. Il est à noter que ces deux dernières campagnes ont été possibles grâce au soutien de l'Institut Polaire Paul-Émile Victor (IPEV). La figure 2.5 représente la localisation géographique des sites d'étude dans l'Arctique.

Ce chapitre présente les caractéristiques des sites de prélèvement et les résultats obtenus pour la période de printemps, i.e. le lever de soleil polaire.

2.3.1 Alert 2004

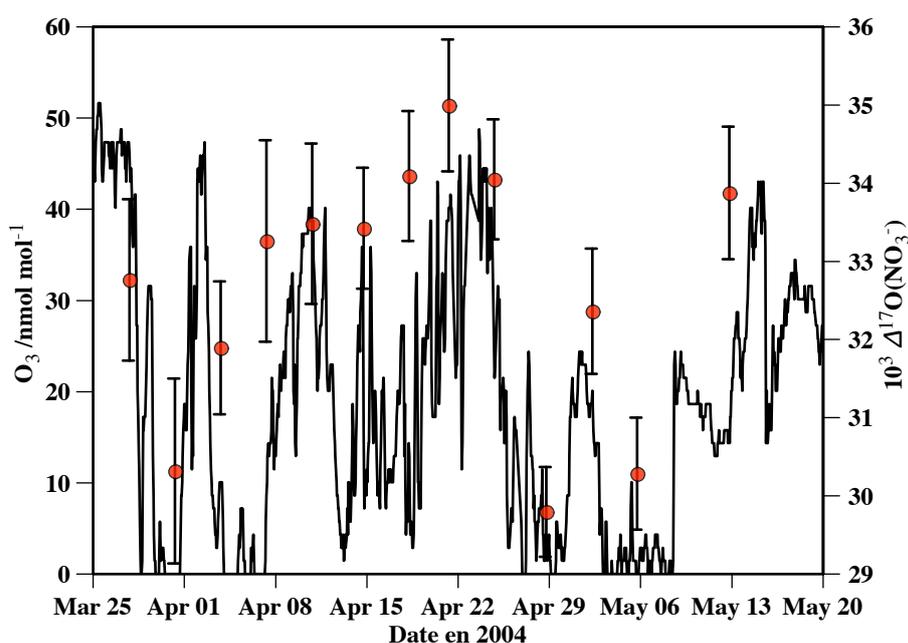


Figure 2.6 – Évolution conjointe de l'ozone de surface (ligne continue noire) et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (points rouges) à Alert au printemps 2004 (Morin et al., 2007b).

Alert, Nunavut (82.5°N , 63°W) est l'installation humaine permanente la plus sep-

tentrionale à la surface de la Terre. Depuis le début des années 1980, les scientifiques du *Meteorological Service of Canada* y étudient la composition chimique de l'atmosphère, en lien avec le phénomène de brume Arctique (*Arctic haze*). C'est à Alert qu'ont été découverts les ODEs et qu'ont été étudiées en détails les interactions entre manteau neigeux et atmosphère se produisant lors du lever de soleil polaire (campagnes *Polar Sunrise*). À Alert les aérosols sont collectés sur des filtres Whatman 41, conformément au protocole utilisé depuis le début des années 1980 (Sirois et Barrie, 1999). Par conséquent le nitrate récupéré sur ces filtres correspond à la somme du nitrate particulaire et de l'acide nitrique gazeux (voir page 217). Les concentrations atmosphériques en espèces présentes sur les filtres sont déduites des mesures de concentration chimique en divisant la quantité de matière présente sur les filtres par le volume d'air pompé à travers chacun d'entre eux (calibré annuellement par le personnel du *Meteorological Service of Canada*). En complément des mesures isotopiques et chimiques effectuées sur les filtres, le *Meteorological Service of Canada* nous fournit les teneurs en ozone au niveau de la surface (mesuré par absorption UV standard) et les données météorologiques.

La première campagne de collecte d'échantillons à Alert s'est déroulée de Mars à Juin 2004, avec un pas de temps semi-hebdomadaire. Le nitrate récupéré sur les filtres a été analysé en utilisant la technique inorganique de combustion de nitrate d'argent suivi de l'analyse isotopique de l'oxygène produit (voir page 232). Nous nous focalisons ici sur la période s'étendant d'Avril à Mai, au cours de laquelle se sont produits les ODEs en 2004. La figure 2.6 montre l'évolution temporelle de l'ozone au niveau de la surface à Alert ainsi que celle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. La comparaison avec les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ mesuré en d'autres sites (voir Michalski et al. (2003) et chapitre 3) révèle que les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont très élevées (de 29 à 35 ‰) mais surtout extrêmement variables, avec des variations entre deux échantillons consécutifs de plus de 4 ‰. En outre, les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ semblent suivre celles de l'ozone au cours des ODEs.

Pour mieux quantifier cette corrélation visuelle, nous avons calculé la moyenne de la teneur en ozone pour chaque intervalle d'échantillonnage d'aérosols. La figure 2.7 montre le diagramme de corrélation obtenu. Une régression linéaire simple de ces données fournit l'équation suivante : $10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-) = (0.15 \pm 0.03) \times \text{O}_3/(\text{nmol mol}^{-1})$

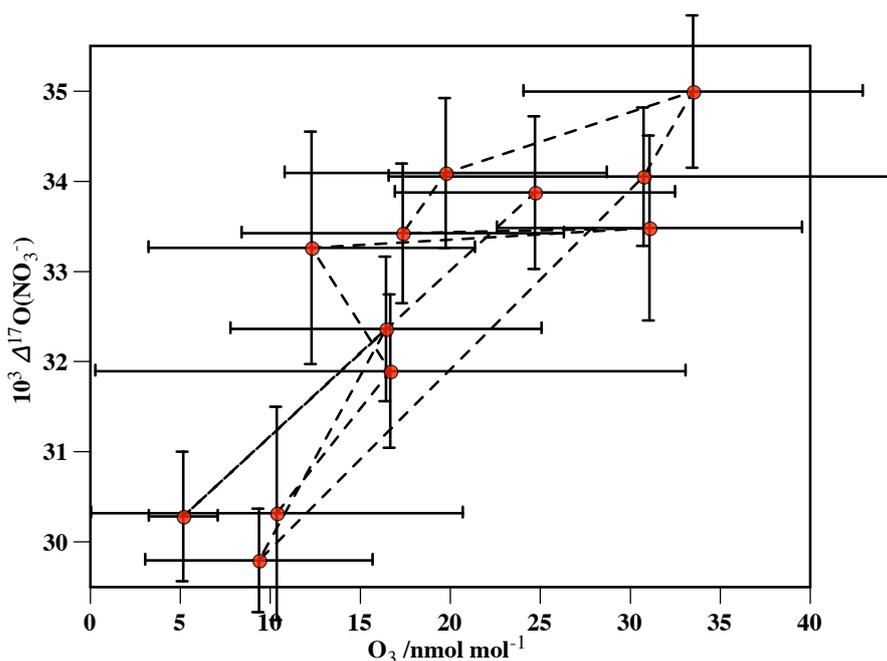


Figure 2.7 – Diagramme de corrélation entre la teneur en ozone à la surface et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert au printemps 2004. La droite de régression obtenue à partir de ces données est : $10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-) = (0.15 \pm 0.03) \times \text{O}_3/(\text{nmol mol}^{-1}) + (29.7 \pm 0.7)$, avec $R^2=0.70$ ($n=12$). Les échantillons consécutifs sont joints par la ligne tiretée (Morin et al., 2007b).

+ (29.7 ± 0.7) , avec $R^2=0.70$ ($n=12$), et semble indiquer que lors des ODEs l'anomalie isotopique du nitrate enregistre bel et bien la signature des teneurs en ozone.

2.3.2 Barrow 2005

Une deuxième série d'échantillons a été prélevée à Barrow, Alaska, au printemps 2005 (de mi-Mars à mi-Avril), dans le cadre d'une campagne internationale (LEADX 2005). Les échantillons de nitrate étaient prélevés sur des filtres en fibre de verre, à une résolution temporelle journalière. Des conditions météorologiques favorables (beau temps froid) et un grand nombre de cassures dans la glace dans le voisinage direct de Barrow ont conduit à des conditions chimiques favorables aux ODEs. La figure 2.8 présente l'évolution de la teneur en ozone au niveau de la surface à Barrow pendant cette

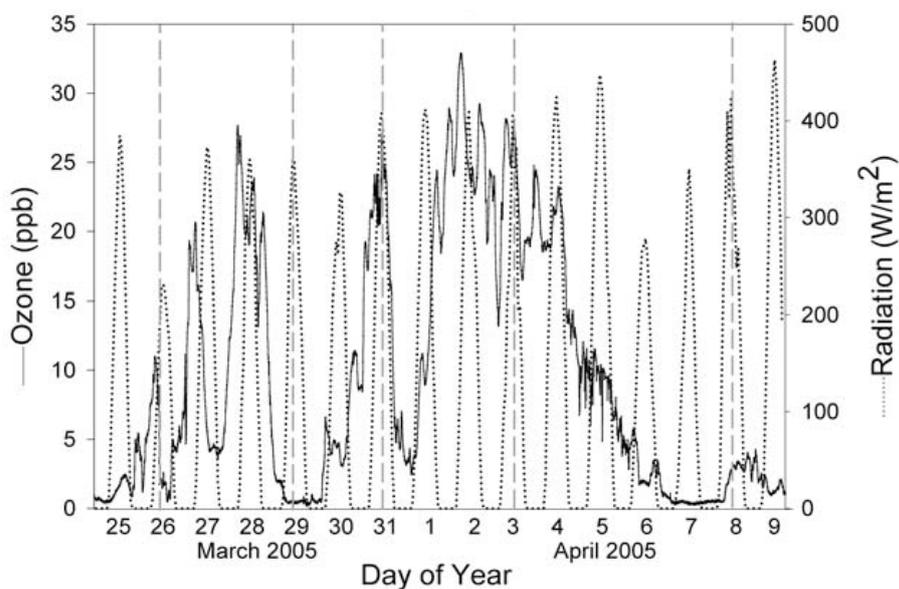


Figure 2.8 – Teneur en ozone dans l’atmosphère à Barrow, Alaska, au printemps 2005. Les cycles journaliers de flux lumineux (radiation) sont également présentés. D’après Tackett et al. (2007).

campagne de mesure. Contrairement à Alert, les teneurs en ozone à Barrow n’ont jamais dépassé 30 nmol mol^{-1} , indiquant un régime de destruction d’ozone permanent. Par ailleurs, les ODEs étaient extrêmement fréquents et prononcés. Les mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ ont été effectuées à l’aide de la méthode inorganique (voir page 232). La figure 2.9 présente la courbe de corrélation de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en fonction de la teneur en ozone moyenne au cours de chaque période d’échantillonnage. Sur cette figure sont également reportées les valeurs obtenues à Alert (i.e., les données de la figure 2.7), ainsi que les couples O_3/BrO mesurés à Alert au printemps 2002 par Hönninger et Platt (2002) par spectroscopie optique (MAX-DOAS, Hönninger et al., 2004). Les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ mesurées à Barrow, s’étalant entre 26 et 36 ‰, sont dans la gamme de ce qui a été mesuré à Alert. Néanmoins la corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et la teneur en ozone n’y est pas aussi évidente, d’autant plus qu’à la valeur minimale de la teneur en ozone (3 nmol mol^{-1}) correspond la valeur maximale de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, en contradiction apparente avec les observations réalisées le reste du temps.

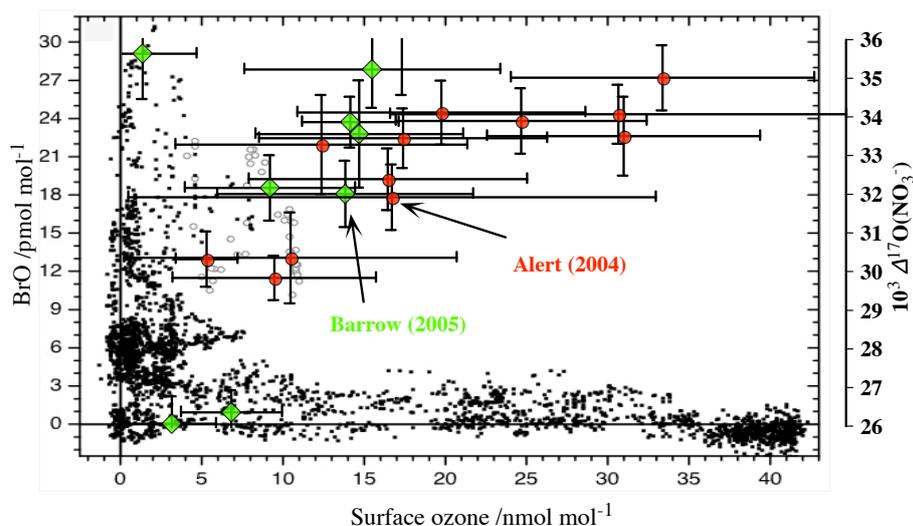


Figure 2.9 – Corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et la teneur en ozone à Alert et Barrow. L'anticorrélation entre la teneur en BrO et l'ozone est également présentée, basée sur les mesures de Hönninger et Platt (2002). Les points noirs correspondent à un régime 'permanent', alors que les points blancs font référence à des périodes transitoires (entrée ou sortie d'ODE).

2.3.3 Ny Ålesund 2006

Une troisième campagne de mesures s'est tenue à Ny Ålesund, au printemps 2006. Les échantillons de nitrate atmosphérique y étaient prélevés à un pas de temps journalier pendant les deux périodes d'étude intensive (du 14/02/06 au 27/02/06 et du 11/04/06 au 27/04/06), tous les trois jours entre temps, sur des filtres en fibre de verre. La situation géographique de Ny Ålesund, à l'Est du Svalbard, en fait un site d'étude soumis à des influences atmosphériques plus complexes que les sites de Barrow et d'Alert. Du fait de l'impact du *Gulf Stream* sur les conditions de température et d'humidité du Svalbard, la glace de mer s'y forme de façon intermittente, rendant impossible la prévision à moyen terme des ODEs : à Alert comme à Barrow, depuis leur découverte, des ODEs sont observés chaque année (Tarasick et Bottenheim, 2002). À Ny Ålesund des ODEs sont régulièrement observés (Solberg et al., 1996) mais certaines années n'en montrent aucun, en fonction des conditions de formation de la glace de mer, de la température atmosphérique et de l'origine des masses d'air atteignant le site de mesure (Ny Ålesund ou

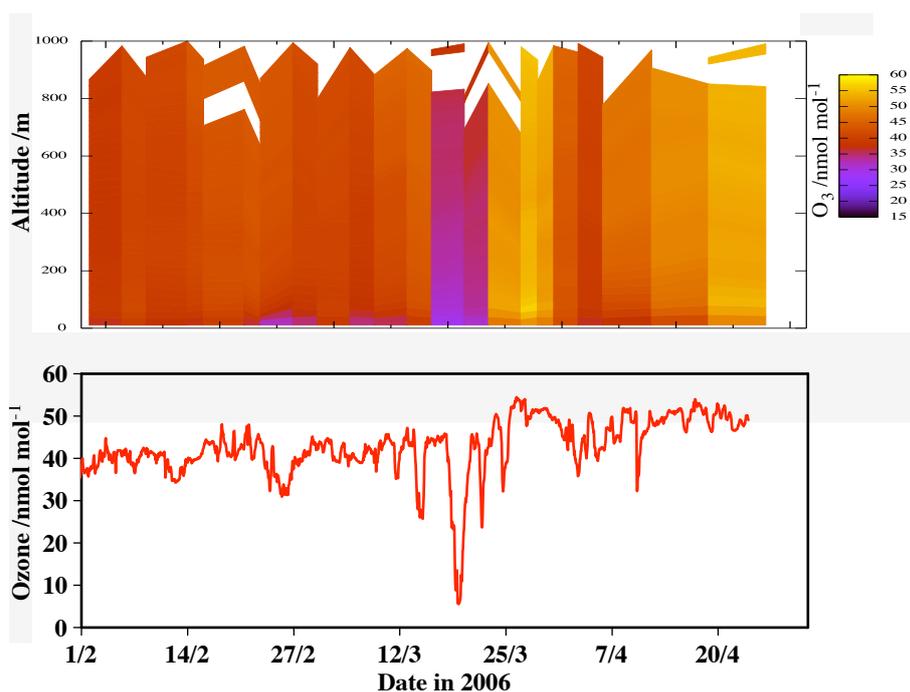


Figure 2.10 – Teneur en ozone à Ny Ålesund au printemps 2006 : en bas, évolution des rapports de mélange à la surface, en haut évolution du profil vertical d’ozone sur les 1000 premiers mètres de l’atmosphère au dessus de Ny Ålesund, par sondage atmosphérique.

sur la colline Zeppelin, située 150 m au dessus du niveau de la mer). Ainsi, au printemps 2006 aucun ODE prononcé ne s’est produit à Ny Ålesund, comme le montre la figure 2.10. Cette situation n’est pas anormale pour ce site, comme le montre l’analyse réalisée par Gauchard et al. (2005). En 2003 plusieurs ODEs ont été observés (Gauchard et al., 2005). En revanche en 2004 aucun ODE n’a pu être détecté, en lien avec l’absence de glace de mer et des températures au mois d’Avril 7°C supérieures aux moyennes saisonnières. En 2005, plusieurs ODEs ont pu être détectés (Ferrari et al., 2008), ainsi qu’en 2007 (Hennebelle, commun. pers., 2008). Par un concours de circonstance qui ne doit peut-être pas qu’au hasard (voir par exemple l’étude de l’influence de l’oscillation nord-Atlantique (NAO) sur le transport de polluant vers l’Arctique (Burkhart et al., 2006)), il semble que les années favorables au développement d’ODE ne se produisent que tous les deux ans. Il n’en demeure pas moins que nos études se sont déroulées au printemps 2006, en l’absence d’ODEs.

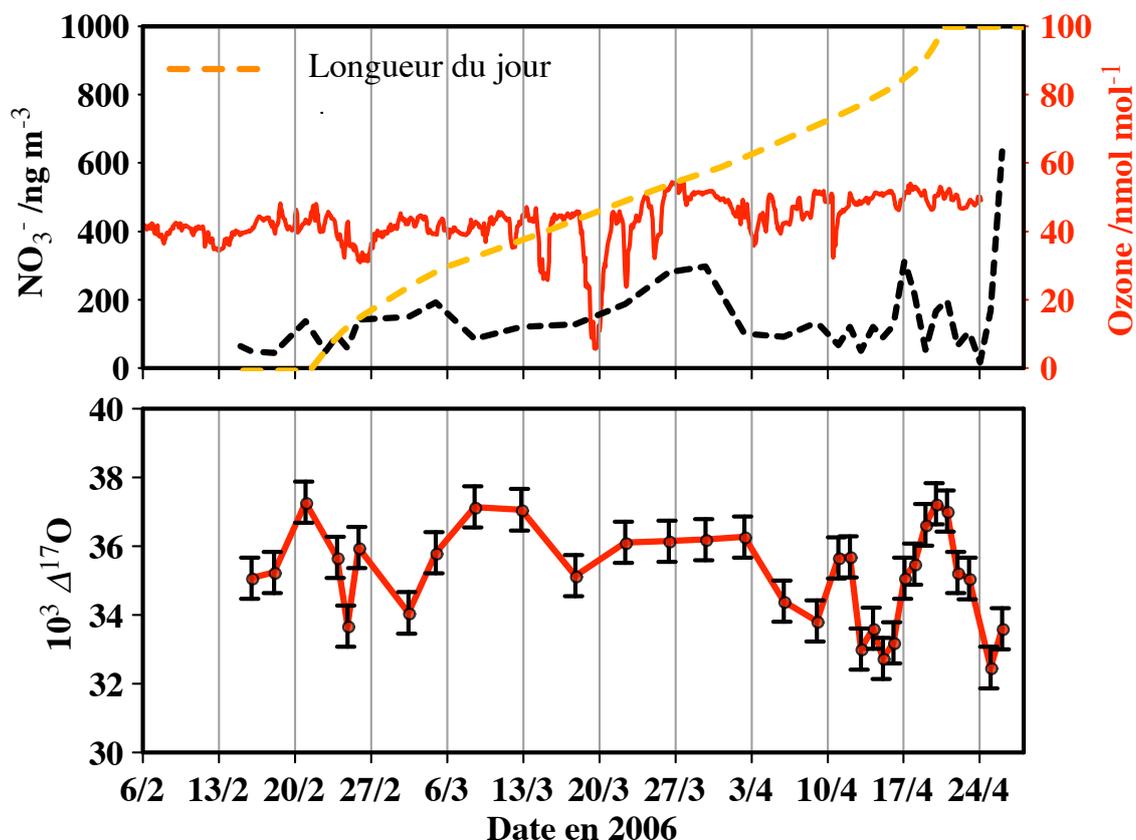


Figure 2.11 – Évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, de la teneur en ozone et en nitrate atmosphérique à Ny Ålesund au printemps 2006

La figure 2.11 représente les résultats obtenus sur cette campagne, en terme de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, teneur en ozone et en nitrate atmosphérique. Les mesures isotopiques ont été effectuées à l'aide de la méthode de dénitrification bactérienne suivie d'une analyse en ligne (voir page 238). Comme le montre cette figure, les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au cours des trois mois de mesure sont relativement faibles, autour d'une valeur moyenne proche de 35 ‰, qui correspond à la limite haute des mesures réalisées précédemment à Alert et à Barrow. Par ailleurs, $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ ne montre aucune diminution caractéristique comparable à ce qui est observé pendant les ODEs à Alert et Barrow.

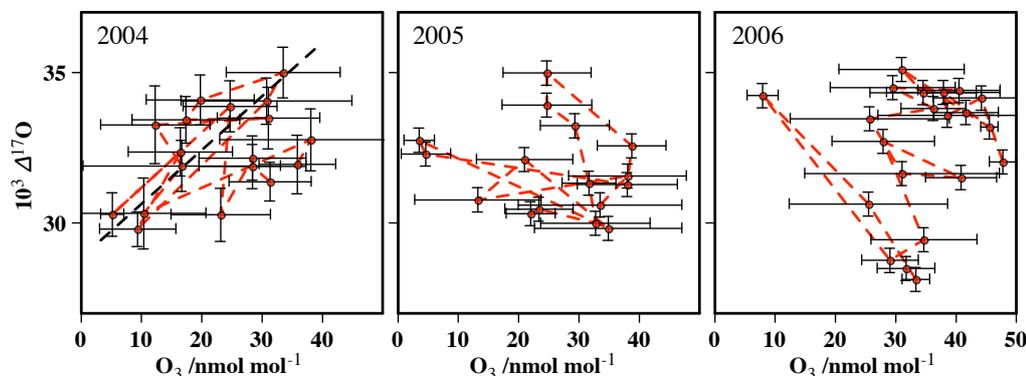


Figure 2.12 – Diagramme de corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et teneur en ozone à Alert, aux printemps 2004, 2005 et 2006. Les barres d'erreurs horizontales représentent l'écart-type des mesures d'ozone réalisées au cours de chaque intervalle d'échantillonnage du nitrate atmosphérique.

2.3.4 Alert 2005 et 2006

Nous présentons ici les résultats correspondant à la saison de printemps des échantillons collectés à Alert en 2005 et 2006 (voir chapitre 3 pour l'intégralité de ce jeu de données). Les données de teneur en ozone nous ont été fournies très tardivement par nos collègues canadiens. En outre, ces analyses ont été réalisées (en utilisant la technique de dénitrification bactérienne) après la publication des articles utilisant les données de 2004 et 2005 à Alert et Barrow, respectivement (Morin et al., 2007a, b). La figure 2.12 montre la corrélation entre ozone et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pour ces trois printemps consécutifs. Il est clair que la corrélation vue à Alert sur un sous-échantillon de mesures consécutives réalisées pendant deux mois (Morin et al., 2007b) n'est pas visible lors des années suivantes. Néanmoins, le profil "en U" observé à Barrow en 2005 est légèrement visible sur les données du printemps 2005 et 2006 à Alert. Affiner l'interprétation de ces différences impliquerait une analyse détaillée des conditions météorologiques (incluant les trajectoires des masses d'air échantillonnées) et chimiques (notamment la teneur en BrO dans les masses d'air) qui sont actuellement hors de notre portée - bien que la compa-

raison des conditions atmosphériques de trois années successives constitue un premier pas vers une étude 'climatologique' du lien entre ODEs et $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. En outre cette comparaison ne peut se faire qu'avec l'appui d'outils de modélisation actuellement en cours de développement.

2.4 Interprétation

Cette partie vise à réaliser la synthèse des observations contrastées effectuées à Alert, Barrow et Ny Ålesund lors de trois campagnes d'observations conjointes de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et de la teneur en ozone dans l'atmosphère. Les tendances mesurées à ces trois sites sont résumées ci-dessous :

- Les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère Arctique sont en général dans la fourchette haute des mesures atmosphériques réalisées aux latitudes moyennes. Par exemple, Michalski et al. (2003) faisaient état de valeurs comprises entre 20 et 31 ‰ au cours de l'année, situées aux alentours de 23 à 25 ‰ au printemps. Nos valeurs mesurées au printemps Arctique sont systématiquement supérieures à ces valeurs, étant en moyenne de l'ordre de 35 ‰, hors ODE.
- Quand des ODEs se produisent au site de mesure (i.e. Alert et Barrow), une corrélation peut voir le jour entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et la teneur en ozone (Morin et al., 2007b).
- Lorsque des ODEs ne se produisent pas, les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont relativement stables.
- Au cours d'un ODE particulièrement prononcé (rapport de mélange d'ozone inférieur à 3 nmol mol^{-1} au cours de la période de collecte d'un échantillon), la corrélation observée à Alert est renversée, montrant une valeur élevée de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (35 ‰) en l'absence d'ozone.

L'interprétation de ces observations a été amorcée dans deux publications (Morin et al., 2007a, b), traitant de la présentation et de l'interprétation des données recueillies à Alert et Barrow, respectivement. En résumé, nous avons relié les valeurs élevées de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à la participation significative de l'hydrolyse de BrONO_2 dans les méca-

nismes de formation du nitrate. Les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pendant les ODEs sont liées à des variations de α . Les pages qui suivent décrivent plus précisément l'argumentation sous-tendant ces conclusions.

2.4.1 BrO et formation locale de nitrate atmosphérique

La mise en évidence à Alert et Barrow que la composition isotopique du nitrate est corrélée aux teneurs en ozone, détruit sous l'influence de procédés opérant à l'échelle locale à régionale, constitue une contrainte forte sur la localisation des processus responsables de la formation de nitrate atmosphérique. En effet, si au printemps le nitrate était transporté tel quel depuis les basses latitudes, il n'enregistrerait pas la signature d'un processus local. Le nitrate est un ion extrêmement soluble dans l'eau, d'où un temps de vie relativement court pour l'acide nitrique atmosphérique vis-à-vis de son absorption sur des aérosols ou des gouttelettes ; en outre, en raison de la compétition entre sulfate et nitrate liée à leurs différences d'acidité, le nitrate a tendance à être lié aux particules dont la taille est qualifiée de grossière (i.e., de diamètre aérodynamique supérieur à $1\ \mu\text{m}$), et dont le temps de vie atmosphérique est le plus court (de l'ordre de quelques jours). En comparaison, le sulfate atmosphérique, présent essentiellement dans les particules sub-microniques, est moins sensible au dépôt sec et humide. La présence de niveaux élevés de nitrate dans l'atmosphère Arctique requiert donc une forte production locale. La source privilégiée d'oxydes d'azote, précurseurs de la formation de nitrate, est essentiellement la décomposition thermique du PAN (Bottenheim et al., 1986, 1993) - voir chapitre 4 pour une discussion approfondie des sources d'oxydes d'azote dans l'Arctique. Il découle de cette analyse que le nitrate atmosphérique présent dans le bassin Arctique est issu d'un mécanisme de production locale.

BrONO_2 (équivalent à BrNO_3) a été perçu dès les premières études de modélisation des ODEs comme une espèce réservoir de composés halogénés réactifs ainsi que d'oxydes d'azote (Fan et Jacob, 1992), dont l'hydrolyse constitue une réaction de recyclage de ces deux familles chimiques (Hanson et al., 1996) :



Cette réaction a le double intérêt de produire du nitrate atmosphérique, et que le HOBr produit permet d'activer un ion bromure dissous via la réaction (R2.3), dans un contexte acidifié par la production du nitrate. À l'heure actuelle tous les mécanismes réactionnels visant à reproduire l'existence d'ODE, et leurs interactions avec les oxydes d'azote, intègrent cette réaction (Evans et al., 2003, Piot et von Glasow, 2008). Par ailleurs, Sander et al. (1999) ont montré que cette réaction pouvait également avoir une influence importante sur la chimie atmosphérique marine aux moyennes latitudes.

L'anomalie isotopique produite par la réaction (R2.4) est élevée (voir tableau 1.2, page 57), entre 34 et 36 ‰ pour des valeurs de α variant entre 0.9 et 1, ce qui correspond parfaitement aux observations des valeurs moyennes de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pendant le printemps Arctique. Sur la base de cette observation, par comparaison avec la contribution plausible des autres chemins réactionnels (calculée manuellement), nous avons proposé que l'hydrolyse de BrONO_2 constitue la voie réactionnelle principale de formation du nitrate atmosphérique dans le bassin Arctique au printemps (Morin et al., 2007a) : en effet, en condition de jour permanent l'hydrolyse de N_2O_5 ne se présente pas comme un candidat crédible. La réaction $\text{OH} + \text{NO}_2$ devrait conduire à de bien plus basses valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, quelle que soit la valeur de x .

Cette conclusion, fondée sur la comparaison de l'anomalie isotopique du nitrate, mesurée et calculée en appliquant les principes de base en géochimie isotopique, confirme l'importance de la réaction (R2.4), prédite par les modèles, mais dont aucune observation directe ne permettait jusqu'à présent d'attester (la mesure directe de BrONO_2 constituant en effet un défi technique particulièrement relevé).

2.4.2 Implication de BrO dans la formation de NO_2

Dans nos publications précédentes consacrées à l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pendant les ODEs (Morin et al., 2007b, a), nous avons proposé que les variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ liées à celles de la teneur en ozone étaient le fait de changements dans les rapports des taux d'oxydation de NO par ses trois oxydants principaux, i.e. O_3 , RO_2 et BrO, reflétés par le facteur α . En effet, moyennant l'hypothèse que le nitrate est essentiellement

produit par hydrolyse de BrONO_2 , son anomalie isotopique est décrite par l'équation :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-) = \frac{2\alpha + 1}{3} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$$

avec (voir page 48) :

$$\alpha = \frac{[\text{O}_3]^\dagger + [\text{BrO}]^\dagger}{[\text{O}_3]^\dagger + [\text{BrO}]^\dagger + [\text{RO}_2]^\dagger} \quad (2.1)$$

Des mesures aéroportées effectuées dans la couche limite Arctique (programme TOPSE, (Atlas et al., 2003)) montrent que pendant les ODEs, le taux de diminution des teneurs en RO_2 est inférieur à celui de l'ozone, i.e. les ODEs influent moins sur RO_2 que O_3 (voir Evans et al. (2003) et Morin et al. (2007b)). Par conséquent, pour des ODEs modérés (i.e. des teneurs en BrO de l'ordre de quelques pmol mol^{-1}), α est au premier ordre proportionnel à la teneur en ozone, ce qui explique la corrélation linéaire entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et la teneur en ozone, obtenue à Alert pendant les ODEs. En revanche, si les ODEs sont plus prononcés, i.e. la teneur en ozone passe sous la limite de 5 nmol mol^{-1} , cela signifie que le régime chimique des masses d'air échantillonnées est fortement influencé par l'explosion du brome, accompagné de valeurs plus élevées de BrO . Or, en raison de sa forte réactivité avec NO (constante cinétique de trois ordres de grandeur supérieure à celle de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$), $1 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ BrO}$ équivaut, en terme d'oxydation de NO , à $1 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ O}_3$. Par conséquent lors de phénomènes d'explosion du brome, pouvant conduire à des rapports de mélange supérieurs à 30 pmol mol^{-1} (Hönninger et Platt, 2002, Morin et al., 2005), BrO prend le pas sur l'ozone en terme de transmission de l'anomalie isotopique (puisque $\Delta^{17}\text{O}(\text{BrO}) = \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$).

2.4.3 Apport de la modélisation

La figure 2.13 présente l'état des connaissances des schémas chimiques actifs au printemps Arctique, influençant la composition isotopique du nitrate atmosphérique. Sur cette figure sont présentées les principales réactions significatives pour les ODEs (y compris la réaction d'explosion du brome) et la production locale de nitrate. Pour chaque atome d'oxygène présent dans les espèces actives de ces cycles, un code de cou-

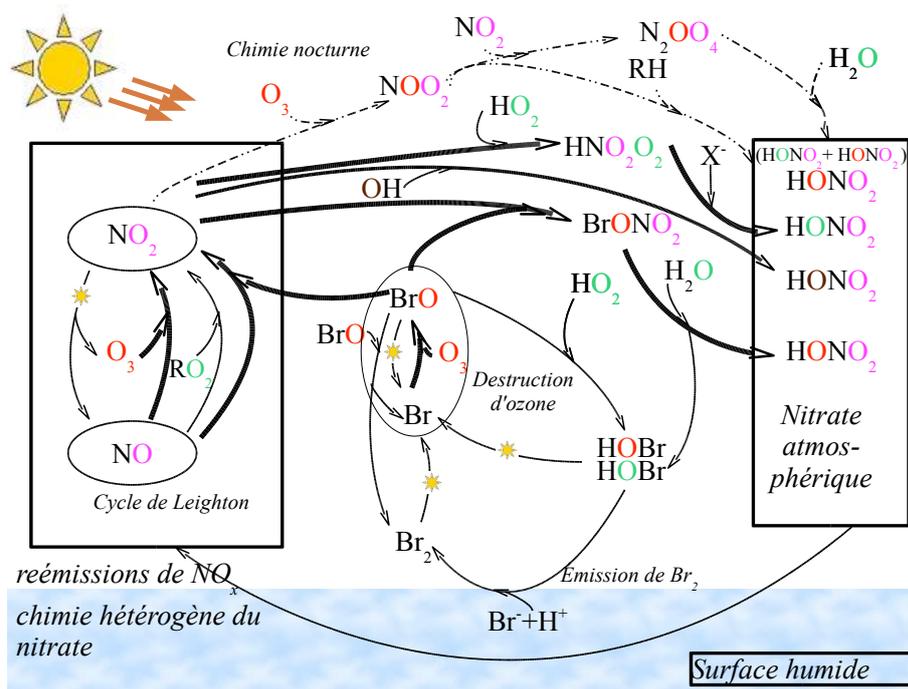


Figure 2.13 – Schéma récapitulatif de la chimie atmosphérique de la couche limite Arctique au printemps. L'anomalie isotopique des atomes d'oxygène est figurée par un code couleur : en rouge, $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$, en vert, 0 ‰, en bleu, $\alpha \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$, en marron $\Delta^{17}\text{O}(\text{OH})$ (modifié d'après Morin et al., 2007b).

leur permet de suivre leur incorporation et expliquer ainsi visuellement la composition isotopique du nitrate produit, en fonction des mécanismes de formation. Ce schéma a été incorporé au modèle Citycat par N. Yan et S. Bekki, du Service d'Aéronomie de l'IPSL (voir page 56). Pour ce travail les particules atmosphériques sont assimilées à des sphères d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique, pour lesquelles les coefficients de collage d'espèces gazeuses ont été mesurés (Hanson et Ravishankara, 1991, Hanson et al., 1996, Hanson, 2003). Dans un premier temps, il est nécessaire de tester la cohérence des résultats de modélisation avec les mesures de terrain et les études précédentes de modélisation, ce que montre la figure 2.14, présentant l'évolution des teneurs en composés bromés et en ozone lors d'un ODE simulé, sous diverses conditions de surface d'aérosols présentes dans l'atmosphère, montrant la sensibilité de ce phénomène aux réactions hétérogènes, telles que les réactions d'explosion du brome (réaction (R2.3)) ou celles

impliquant le recyclage des NO_x et des oxydes de brome via l'hydrolyse de N_2O_5 et BrONO_2 .

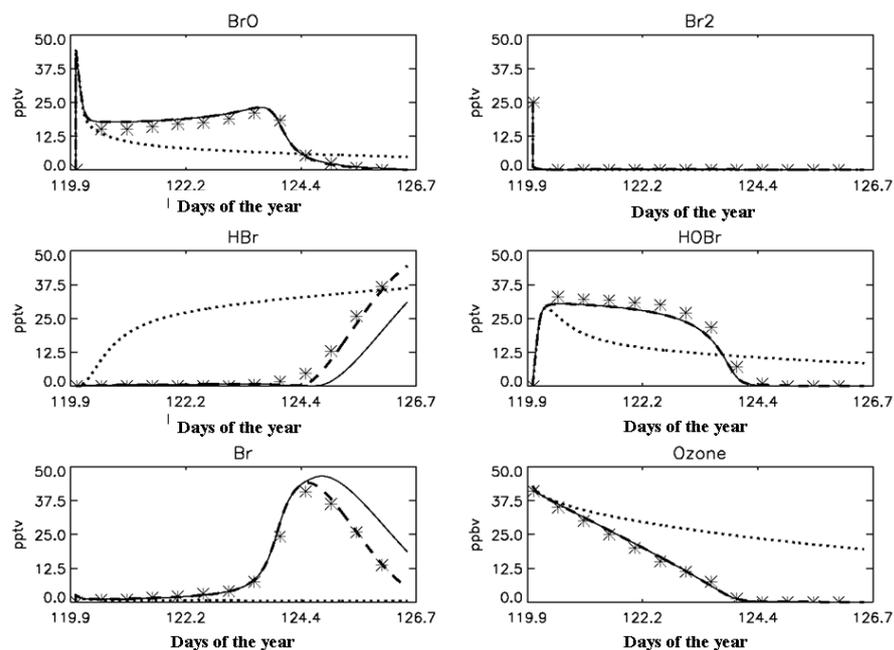


Figure 2.14 – Modélisation des ODEs : évolution des teneurs en ozone et composés bromés. Les étoiles correspondent aux résultats de modélisation de Martinez et al. (1999). Les courbes en trait plein, tireté, et pointillé, correspondent à des surfaces spécifiques d'aérosols de 10^{-4} , 10^{-6} et 10^{-8} $\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$, respectivement, montrant la sensibilité du processus d'activation du brome et de destruction de l'ozone aux réactions hétérogènes (impliquant des surfaces).

Les résultats qui suivent sont obtenus en plaçant la boîte à la latitude d'Alert, et effectuant des simulations démarrant le 1^{er} Avril. Les détails techniques complets associés à ces simulations, réalisées au Service d'Aéronomie, seront à terme intégrés dans un article consacré au développement de ce modèle (Yan et al., en préparation). Nous donnons ci-dessous quelques illustrations et résultats préliminaires de ces travaux. Les conditions initiales sont données dans le tableau 2.1. La température de la boîte est fixée à -10 °C, et son humidité relative est de 70 %. La surface spécifique d'aérosols est fixée à $5 \cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$. Pour tenir compte des phénomènes de transport, les teneurs en O_3 , NO_x , PAN et HCHO sont affectées par un processus de mélange de temps caractéristique égal à

7 jours. Pour ces quatre espèces (ou famille d'espèces), l'évolution des teneurs dans la boîte obéit donc à la cinétique photochimique locale (calculée par le modèle) et à l'incorporation à travers les parois de la boîte, dont le flux dépend du gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de la boîte. Pour ces simulations, les dix premiers jours modélisés permettent d'atteindre un état d'équilibre (*spin-up*). Ensuite on injecte dans le système des surfaces permettant à l'explosion de brome de se produire, ce qui conduit à la destruction de l'ozone en quelques jours. Par la suite les surfaces réactives sont supprimées, et en raison du mélange d'ozone avec l'extérieur de la boîte le rapport de mélange d'ozone augmentent pour atteindre les teneurs initiales, comme le montre la figure 2.15. Ce scénario permet de reproduire de façon relativement représentative l'évolution des teneurs en ozone et composés bromés lors des ODEs, BrO atteignant par exemple 30 pmol mol^{-1} au cœur de l'ODE, conformément aux mesures de Hönninger et Platt (2002).

Tableau 2.1 – Rapports de mélanges initiaux utilisés pour la modélisation chimique et isotopique des ODEs. Ces données correspondent à des mesures de teneurs moyennes dans l'Arctique et à Alert (voir par exemple le supplément de l'article de Simpson et al. (2007b)).

O ₃	50 nmol mol ⁻¹	HBr	40 pmol mol ⁻¹
NO _x	15 pmol mol ⁻¹	PAN	161 pmol mol ⁻¹
HNO ₃	200 pmol mol ⁻¹	HCHO	150 pmol mol ⁻¹
CH ₄	1.84 μmol mol ⁻¹	H ₂ O ₂	250 pmol mol ⁻¹
CO	153 nmol mol ⁻¹		

La figure 2.15 présente l'évolution des teneurs en ozone, NO_x et composés bromés lors d'un ODE simulé. Une observation intéressante est la chute des teneurs en NO_x pendant toute la durée de l'ODE, montrant que les NO_x sont intégralement convertis en un espèce réservoir. L'analyse détaillée des résultats chimiques montre que cette espèce réservoir est BrONO₂, dont la stabilité thermique et photochimique lui permettent de contenir l'essentiel des NO_x présents dans le système. Comme le montre la figure 2.16, au cours de l'ODE la production de nitrate est très largement majoritairement assurée par l'hydrolyse de BrONO₂. Avant et après l'ODE, les deux voies majoritaires conduisant à la production de nitrate sont l'hydrolyse de N₂O₅ et la réaction OH + NO₂, cette dernière

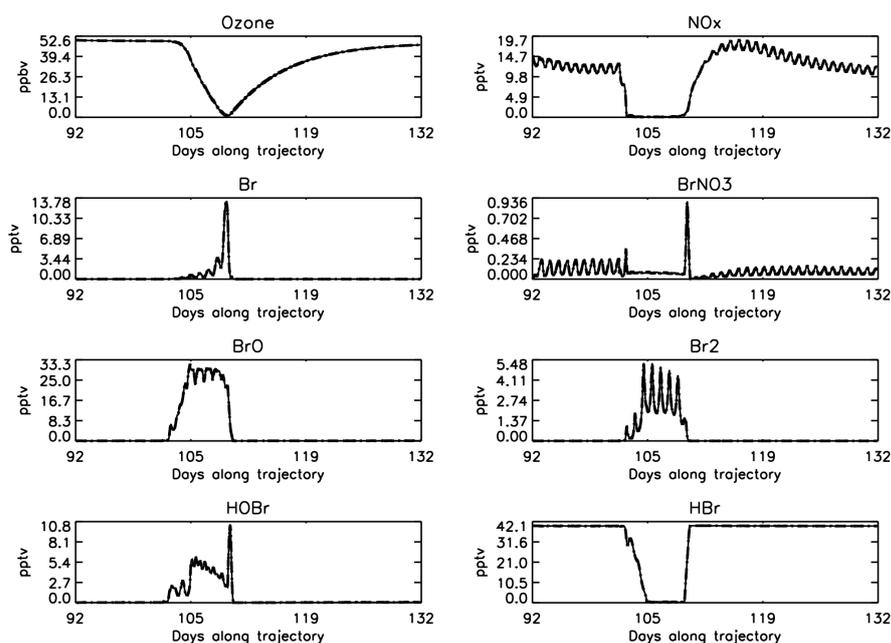


Figure 2.15 – Modélisation des ODEs : évolution des teneurs en O_3 , NO_x et composés bromés

prenant le pas au cours du temps en raison de la transition vers des conditions estivales de jour permanent (voir chapitre 3).

Du point de vue isotopique, comme nous l'avons évoqué précédemment, l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique est gouvernée par l'évolution du facteur α et par les proportions entre voies de production du nitrate atmosphérique (voir figure 2.16). La figure 2.17 présente l'évolution du facteur α au cours de l'ODE. Avant l'ODE, l'oxydation de NO par l'ozone domine largement, le facteur α étant alors de l'ordre de 0.95, connaissant quelques fluctuations quotidiennes (à cause de la baisse de la teneur en RO_2 pendant la nuit). Pendant l'ODE, BrO remplace progressivement O_3 en terme d'oxydation de NO, maintenant α à des niveaux élevés. En fin d'ODE, la chute des teneurs en BrO (consécutives à l'épuisement du réservoir d'ozone nécessaire à sa formation par réaction avec Br) rend l'oxydation de NO par RO_2 plus importante. Dans ces conditions, le facteur α diminue pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0.7. Enfin, la remontée des teneurs en ozone par arrêt du mécanisme de destruction et mélange avec de l'air riche

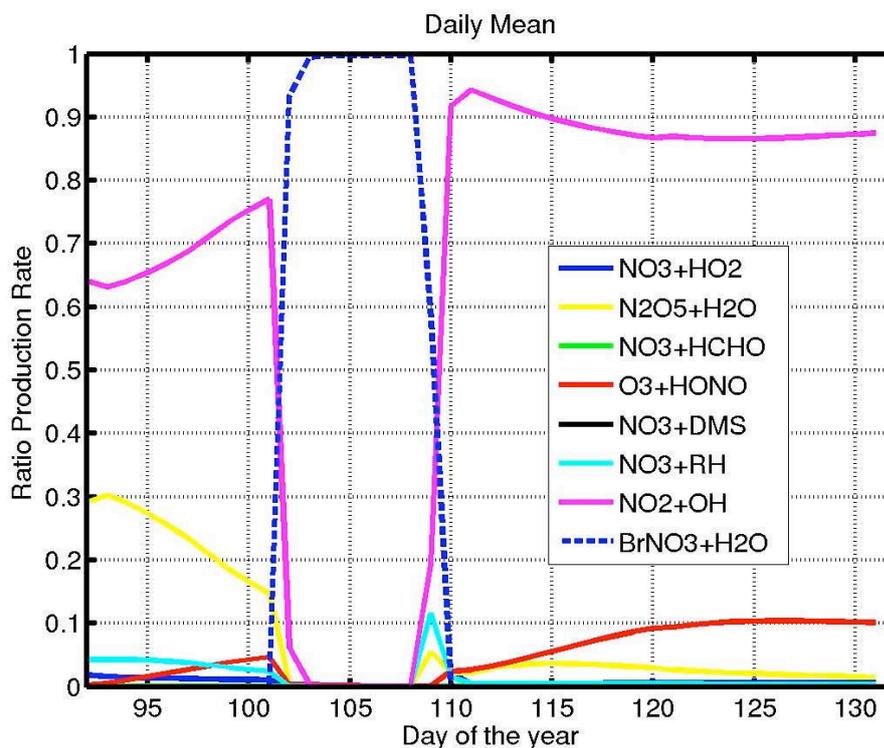


Figure 2.16 – Modélisation des ODEs : Proportions entre voies de production du nitrate atmosphérique

en ozone à l'extérieur de la boîte conduit à une remontée du facteur α à des niveaux similaires aux niveaux précédant l'ODE.

En fin de compte, la diminution du facteur α ne semble se produire que dans des conditions où les teneurs en ozone et en BrO sont simultanément réduites, ce qui peut dans la réalité se produire lorsqu'une masse d'air soumise à un ODE intense est transportée sans qu'un mélange important ne s'opère avec les masses d'air riches en ozone dans la troposphère libre. Ceci explique sans doute pourquoi la corrélation entre $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et teneur en ozone est peu robuste (voir plus haut), et s'est présentée essentiellement à Alert, loin de la zone d'activité du brome ; à Barrow, l'activité de destruction d'ozone est beaucoup plus proche géographiquement.

Comme le montre la figure 2.18, l'évolution simulée de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pendant les ODEs semble s'accompagner d'une augmentation de $\Delta^{17}\text{O}$, et non d'une baisse, ainsi

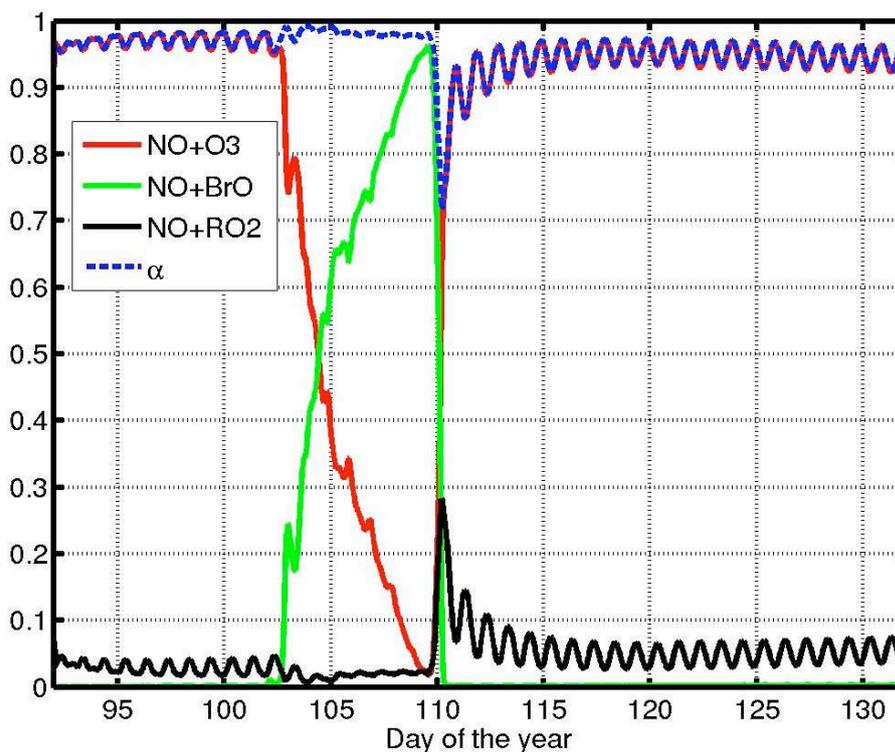


Figure 2.17 – Modélisation des ODEs : Évolution des proportions relatives des canaux d'oxydation de NO, et du facteur α .

que nous l'avons observé sur les échantillons d'Alert (Morin et al., 2007b). Le temps caractéristique de dépôt du nitrate influe sur le lissage de son anomalie isotopique (conséquence de l'équation (1.40, page 50). Ceci confirme l'hypothèse présentée plus haut, selon laquelle lorsque le nitrate est produit localement, dans une masse d'air exposée à un ODE intense, son anomalie isotopique a tendance à augmenter (situation rencontrée à Barrow). Quand au contraire le nitrate est formé lors du transport d'une masse d'air ayant subi un ODE, possédant donc une teneur en ozone et en BrO faible, son anomalie isotopique peut être diminuée. Pour confirmer cette hypothèse il est nécessaire de conduire une analyse détaillée, échantillon par échantillon, des teneurs en BrO en O₃ dans les masses d'air, intégrant leur origine et leur histoire chimique. Une telle étude pourrait bénéficier de mesures satellitales de BrO (Richter et al., 2002).

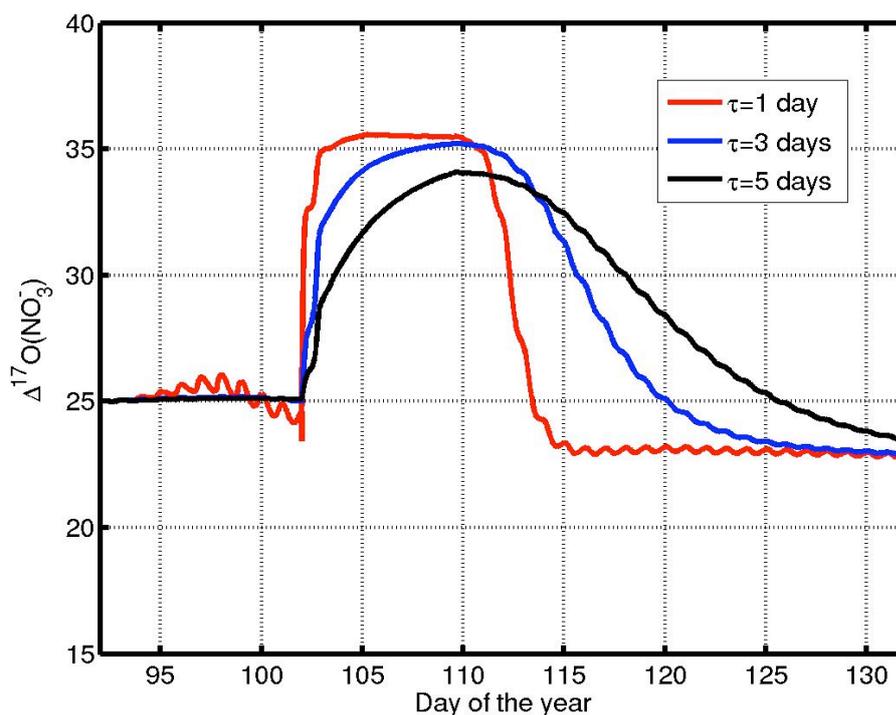


Figure 2.18 – Modélisation des ODEs : Évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, pour différents temps caractéristiques du dépôt de nitrate

2.5 Avancées sur la compréhension des ODEs

Au cours de cette thèse, en parallèle des observations isotopiques et de leur interprétation, j'ai travaillé sur le problème de l'identification des surfaces sur lesquelles peut se produire la réaction d'activation du brome. Ce milieu doit remplir trois conditions : avoir une surface spécifique suffisante pour avoir un impact sur la chimie atmosphérique (Dominé et Shepson, 2002), posséder une concentration en bromure importante et un pH suffisamment bas (i.e., inférieur à 6.5 environ) pour que la réaction d'explosion du brome puisse se produire (Fickert et al., 1999). À l'heure actuelle, trois types de milieu sont pressentis pour jouer ce rôle : la surface des aérosols marins, le manteau neigeux, alimenté en sel de mer (donc en bromure) par les aérosols marins, et les *frost flowers* (voir figure 2.19). Ces dernières sont en fait des cristaux de givre qui se forment à la surface de la couche de saumure résultant de l'expulsion du sel lors de la congélation de

l'eau mer, dont la salinité à l'équilibre est inférieure à la salinité de l'eau de mer (voir par exemple Richardson, 1976, Martin et al., 1996, Rankin et al., 2002).



(a) Détail de *frost flowers* à Alert (cristaux centimétriques)



(b) Champ de *frost flowers* à Barrow

Figure 2.19 – Détail d'un cristal et vue panoramique d'un champ de *frost flowers* sur la banquise Arctique.

À l'heure actuelle, la principale source d'incertitude est liée à l'acidité d'une telle surface, car dans tous les cas la composition chimique de ces milieux devrait être proche de celle de l'eau de mer, dont ils dérivent. En particulier, le pH de l'eau de mer est tamponné autour d'une valeur de 8.2 (en surface) par le système des carbonates (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Récemment, Sander et al. (2006) ont proposé que la précipitation des carbonates lors de la congélation de l'eau de mer (sous forme de carbonate de calcium CaCO_3) entraîne une diminution du pouvoir tampon, et facilite l'acidification résultant, par exemple, de l'interaction avec des gaz acides (SO_2 , NO_2) ou avec du nitrate et du sulfate atmosphérique. Néanmoins, les calculs de Sander et al. (2006) sont fondés sur des constantes thermodynamiques valables à 0°C et pour des salinités typiques de l'eau de mer (35 ‰). Afin de vérifier la pertinence de ces résultats dans le contexte de la congélation de l'eau de mer, caractérisé par des températures plus basses et des salinités élevées dans les saumures (pouvant atteindre plus de 100 ‰, Richardson, 1976), j'ai fait appel au concepteur du modèle FREZCHEM (G. Marion, Desert Research Institute, Reno, Nevada, États-Unis), qui est un modèle thermodynamique capable de traiter des solutions concentrées en utilisant le formalisme de Pitzer (1991) pour les interactions

ion/ion. Les détails techniques associés au calcul de l'ampleur de la précipitation des carbonates sont présentés dans un article rédigé au cours de cette thèse (Morin et al., 2008a). En fonction de la nature du sel de carbonate de calcium précipitant lors de la congélation de l'eau de mer, l'impact sur l'alcalinité de la saumure est différent. Si la calcite est le minéral qui précipite, les résultats de FREZCHEM corroborent ceux de Sander et al. (2006). Au contraire, si, conformément à la découverte de Dieckmann et al. (2008), l'ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) précipite, l'impact sur l'alcalinité est infime. Ces résultats démontrent que l'utilisation "aveugle" des résultats de Sander et al. (2006) est dangereuse, dans un domaine où la connaissance des mécanismes de génération de surfaces réactives sur lesquelles l'explosion de brome peut se produire est extrêmement ténue.

CHAPITRE 3

VARIATIONS SAISONNIÈRES ET GÉOGRAPHIQUES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN OXYGÈNE DU NITRATE ATMOSPHERIQUE

Au cours de cette thèse, nous avons contribué à augmenter significativement la couverture spatiale des mesures de la composition isotopique du nitrate atmosphérique, notamment en régions polaires et marines. Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les variations 'de premier ordre' de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au cours des saisons ou en fonction des conditions atmosphériques.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une synthèse des observations et des interprétations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, essentiellement sous forme de séries annuelles et en fonction de la latitude, afin de mieux cerner les informations pertinentes permettant d'interpréter leurs variations. Dans un deuxième temps, en fonction du contexte atmosphérique, les mesures isotopiques sont utilisées pour apporter de nouvelles contraintes sur l'origine du nitrate atmosphérique dans la région du site d'étude.

Comme l'ont initié Michalski et al. (2003), l'interprétation des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ se fonde sur l'analyse de l'importance de deux cycles imbriqués de formation du nitrate atmosphérique. Dans un premier temps, NO_2 gagne une composition isotopique partiellement issue de celle de l'ozone (voir page 48). Par la suite la conversion de NO_2 en nitrate atmosphérique induit l'incorporation d'un atome d'oxygène supplémentaire, dont l'anomalie isotopique est dictée par le mécanisme de formation du nitrate (voir page 57).

3.1 État des lieux : mesures et modélisation en atmosphère marine polluée

Les premières mesures interprétées d'un cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ ont été publiées par Michalski et al. (2003), ce qui constitue à ce jour le seul jeu de données d'un cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ aux latitudes moyennes (i.e. Californie côtière près de San Diego, États-Unis). La figure 3.1 présente ces données sous forme de cycle saisonnier,

i.e. en fonction du mois de l'année. Cette présentation est adoptée dans tout le reste de ce chapitre, par souci d'homogénéité et pour faciliter les comparaisons. Par ailleurs, ces courbes incluent une information sur les variations d'ensoleillement (gouvernant les processus photochimiques), présentées sous la forme de variations de la durée du jour.

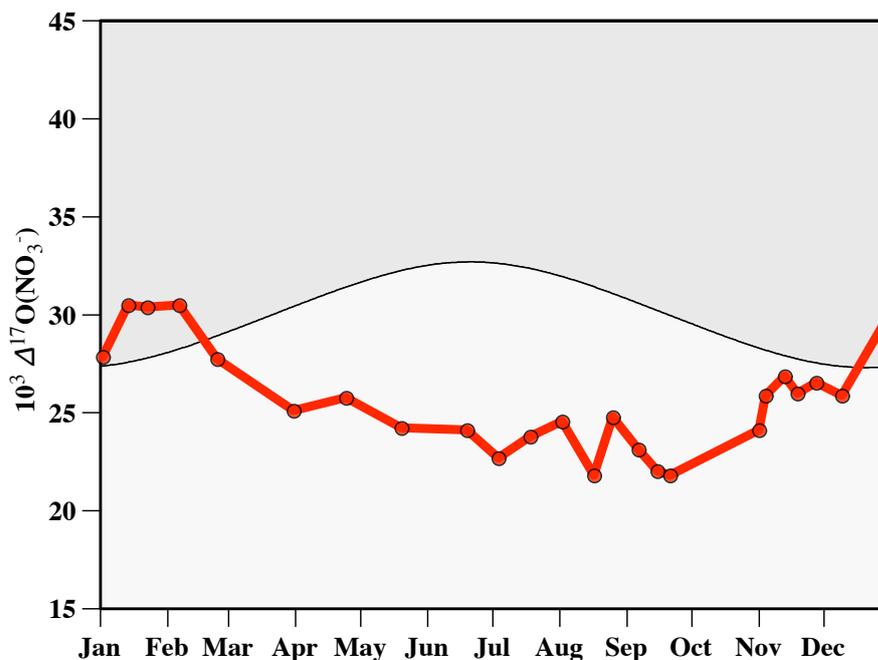


Figure 3.1 – Cycle saisonnier de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en Californie. La surface grisée représente les variations de la durée du jour (de 0 à 24h). D'après Michalski et al. (2003).

Un cycle annuel clair se dessine sur cette courbe, laissant apparaître des valeurs plus faibles en été (de l'ordre de 22 ‰), plus élevées en hiver (atteignant 31 ‰). C'est pour expliquer cette tendance que Michalski et al. (2003) ont présenté le cadre d'étude des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ présenté dans le chapitre 1. Sur la base de considérations cinétiques et isotopiques détaillées précédemment, ces auteurs ont montré que les variations de l'anomalie isotopique du nitrate étaient gouvernées par les variations de proportions des voies d'oxydation de NO_2 au cours de l'année, passant de 50/50 à 90/10 en terme de pourcentage entre les voies hétérogènes (principalement l'hydrolyse de N_2O_5) et les voies homogènes (principalement $\text{OH} + \text{NO}_2$ et $\text{NO}_3 + \text{RH}$), entre l'été et l'hiver, respectivement. Cet unique jeu de données a constitué le point de départ de nos études sur

l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique dans d'autres régions, en particulier en zones polaires.

3.2 Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert : identification de mécanismes "purs"

Ce paragraphe synthétise les observations réalisées sur une série de 101 échantillons de nitrate atmosphérique collectés à Alert entre Avril 2005 et Juillet 2006, et analysés en utilisant la technique de dénitrification bactérienne (Kaiser et al., 2007, voir chapitre 5.1). Le cycle annuel des concentrations en nitrate est donné sur la figure 2.1, page 59. Il montre, de manière classique dans l'Arctique, des valeurs maximales en hiver et au printemps (liées au phénomène de l'*Arctic haze*, (Quinn et al., 2007, Shaw, 1995)) et des valeurs minimales en été. L'interprétation classique de ce phénomène se fonde sur un transport massif d'aérosols acides (i.e., chargés en sulfate et nitrate) depuis les basses latitudes (Stohl, 2006). Néanmoins, les études statistiques de Sirois et Barrie (1999) ont montré que les teneurs en nitrate et en sulfate n'étaient pas corrélées, ce qui apparaît en contradiction avec l'hypothèse d'une source commune ; par ailleurs le sulfate est corrélé aux teneurs en métaux-trace, également traceurs de la pollution atmosphérique, ainsi qu'aux niveaux de PAN. À l'issue de cette étude, Sirois et Barrie (1999) ont conclu que le caractère particulier du nitrate était dû à la complexité de la chimie atmosphérique des oxydes d'azote dans l'Arctique, laissant ainsi supposer qu'une partie du nitrate présent dans le bassin Arctique avait une origine locale. Nous avons montré précédemment qu'une part importante du nitrate atmosphérique devait être produit localement pendant le printemps (voir chapitre 2). Ceci nécessite la participation d'une source locale de NO_x en Arctique, qui ne peuvent pas être transportés tels quels depuis les latitudes moyennes. En outre la décomposition thermique du PAN ne peut contribuer significativement au bilan atmosphérique des NO_x en raison des basses températures qui prévalent dans l'Arctique en hiver et au printemps (Beine et Krognnes, 2000), ce qui représente un problème scientifique : s'ils ne sont pas issus de la décomposition thermique de leur réservoir principal, d'où viennent alors les NO_x impliqués dans la formation du nitrate atmosphérique dans l'Arctique ? Nous utilisons dans un premier temps les variations annuelles de la

composition isotopique du nitrate atmosphérique à Alert pour compléter l'analyse des mécanismes d'oxydation des NO_x dans l'atmosphère. La question de l'origine des NO_x dans l'atmosphère Arctique est discutée de façon plus approfondie dans le chapitre 4.

3.2.1 Présentation du cycle annuel

La figure 3.2 présente les variations annuelles de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ obtenues à partir des données de 2004 (voir chapitre 2 et Morin et al. (2007b)) et de 2005 et 2006.

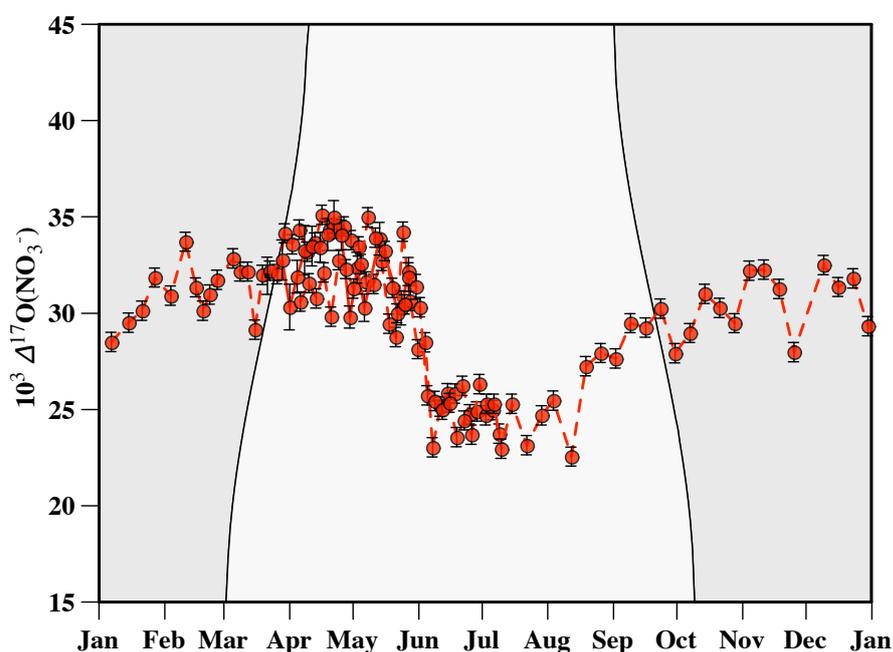


Figure 3.2 – Cycle saisonnier de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert.

Le cycle annuel présente une ressemblance évidente avec les données présentées par Michalski et al. (2003), i.e. des valeurs plus basses en été qu'en hiver. Des différences notables se font également jour : notamment, des valeurs élevées de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ persistent du mois d'Avril au mois de Juin, en apparence contradiction avec l'interprétation de Michalski et al. (2003). En outre, les transitions saisonnières apparaissent beaucoup plus brutales qu'aux latitudes moyennes. Sur la base de ces observations et des variations annuelles de l'insolation, nous avons défini quatre groupes de saisons (automne,

hiver, printemps, été), correspondant à une situation particulière. Ces données saisonnières sont représentées sur la figure 3.3. Les caractéristiques isotopiques de ces cycles sont données dans le tableau 3.1. Sur la figure 3.3 figure également la série temporelle de la moyenne zonale de la colonne atmosphérique de BrO au delà de 70 °N, qui a été obtenue pour l'année 1999 par Richter et al. (2002). Le motif que présente cette courbe se répète de façon quasiment identique chaque année, en particulier du point de vue temporel : les teneurs en BrO, indiquant l'intensité de la chimie des halogènes dans la troposphère, sont maximales de Mars à Juin, qui correspond également à la période au cours de laquelle se produisent les épisodes de destruction de l'ozone (ODEs, Simpson et al., 2007b, voir chapitre 2).

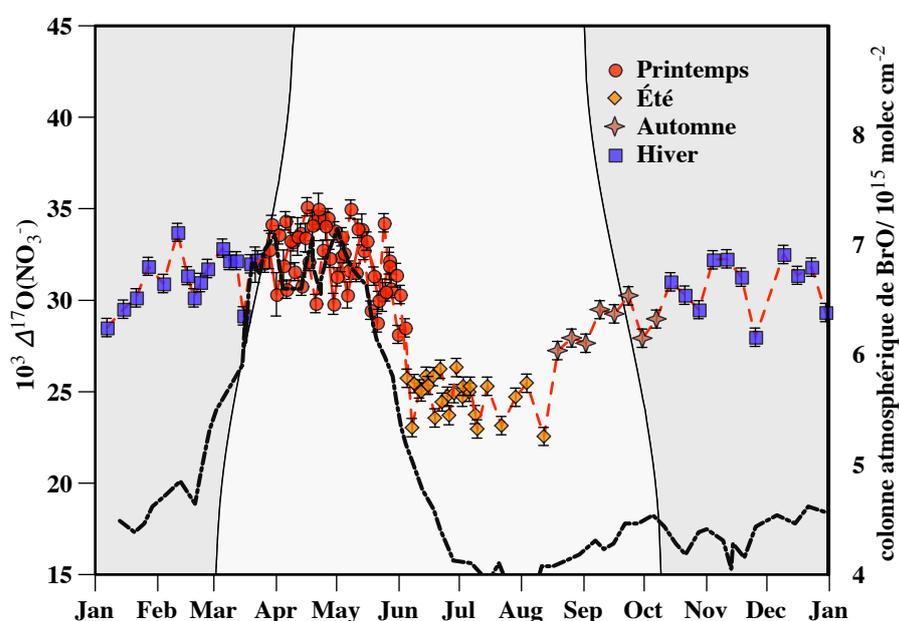


Figure 3.3 – Évolution couplée de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert et de la teneur en BrO en moyenne zonale au nord de 70 °N (Richter et al., 2002).

La situation de l'atmosphère à Alert est très particulière : en effet, en été des conditions de jour permanent y prévalent. En hiver, il y fait nuit constamment pendant plusieurs mois. Ces deux cas extrêmes en font un lieu idéal pour tester notre degré de compréhension des facteurs influençant la valeur de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Comme cela a été abordé

plus haut, le nitrate atmosphérique de l'Arctique résulte du mélange du nitrate transporté depuis les moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, et de la production locale. À l'échelle hémisphérique (aux moyennes à hautes latitudes), en été la production de nitrate atmosphérique se fait essentiellement *via* la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2$, en raison du très court temps de vie des espèces impliquées dans les autres mécanismes en conditions de jour permanent. En hiver, les réactions impliquant l'ozone et le radical nitrate prédominent car la production de radicaux OH et HO_2 est inopérante en conditions nocturnes. En revanche il est difficile a priori de déterminer l'importance relative des différents mécanismes impliquant le radical nitrate (i.e. hydrolyse de N_2O_5 /abstraction d'un atome d'hydrogène d'un COV). Comme l'ont montré Richter et al. (2002), des teneurs significatives de composés halogénés réactifs (tels que BrO) ne sont observées qu'au printemps.

Tableau 3.1 – Résumé des mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert sur une année complète.

Saison	Moyenne $\Delta^{17}\text{O} (\pm 1 \sigma)$	min – max
Printemps ($n = 38$)	32.1 ± 1.9	28.1 – 35.1
Été ($n = 26$)	24.7 ± 1.1	22.6 – 26.3
Automne ($n = 8$)	28.6 ± 1.0	27.2 – 30.2
Hiver ($n = 29$)	31.1 ± 1.4	28.0 – 33.7

En été, la valeur moyenne de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est de 24.7 ‰. Page 57, nous avons montré que la valeur attendue d'une oxydation essentiellement *via* la réaction $\text{NO}_2 + \text{OH}$ était de l'ordre de 22 ‰ en été (i.e., avec $\alpha = 0.9$), soit légèrement inférieure aux observations. En hiver, la valeur moyenne de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est de 31.1 ‰, et se situe donc entre les valeurs attendues par hydrolyse de N_2O_5 (30 ‰) et la réaction entre NO_3 et les COVs (36 ‰). Les observations étant plus proches de la valeur attendue pour l'hydrolyse de N_2O_5 , la contribution de ce mécanisme paraît plus importante. Le cas du printemps a été détaillé dans le chapitre 2. En général, pendant cette saison les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont plus élevées en moyenne et plus variables, en raison de l'action de la chimie des halogènes, notamment l'hydrolyse de BrONO_2 . À l'automne, la transition rapide entre les conditions de jour permanent et la nuit prolongée entraîne une augmentation des

valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, conformément aux prédictions.

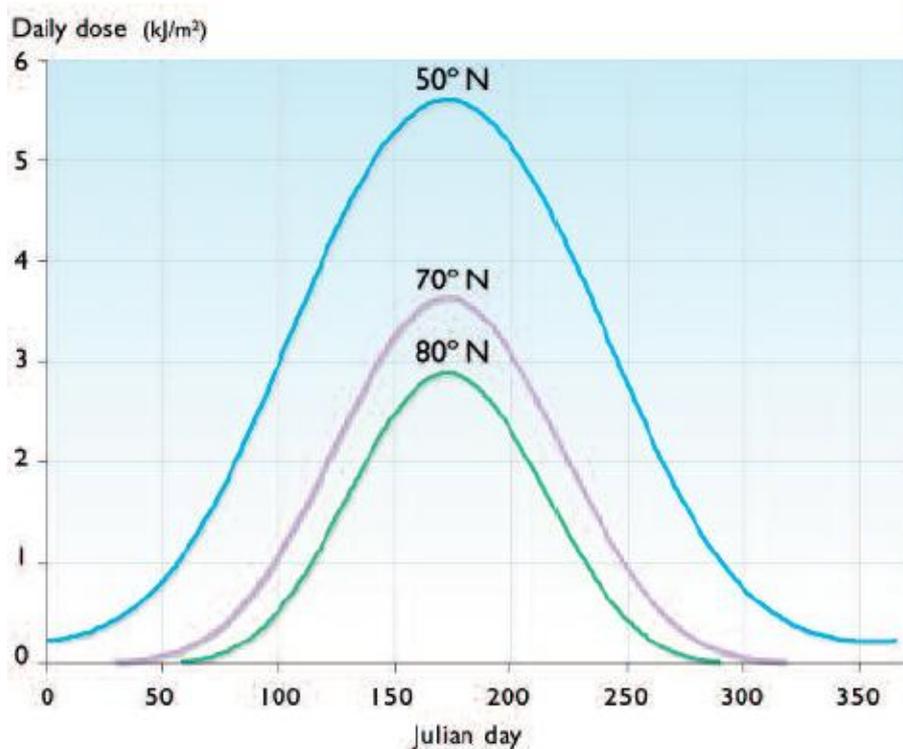


Figure 3.4 – Flux maximum UV à la surface dans l’Hémisphère Nord (flux érythémal quotidien par temps clair, d’après Weatherhead et al., 2005).

L’estimation précise de l’évolution annuelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, par un modèle de chimie atmosphérique, est un problème complexe, qui explique sans doute qu’aucune publication n’a encore à l’heure actuelle été consacrée à ce calcul, bien que des efforts soient en cours dans cette direction (Hastings et Alexander, 2006, Kunasek et al., 2008). En particulier, le calcul de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ demande de bien connaître les teneurs en espèces à courts temps de vie (OH, RO₂, BrO) qui sont encore assez mal prédits par les modèles globaux incluant la chimie et la dynamique atmosphérique. L’importance que revêt la prise en compte de réactions hétérogènes demande également de bien connaître les teneurs en particules et leur composition chimique, qui déterminent l’impact de réactions clés telles que l’hydrolyse de N₂O₅ (Brown et al., 2006). Dans ce travail, nous avons opté pour une approche semi-empirique, pour estimer l’évolution annuelle de

$\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. En effet, le modèle de boîte développé au Service d'Aéronomie peut calculer de façon relativement fiable $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en conditions extrêmes, i.e. en plein été et en hiver. Ce calcul a été mené à deux latitudes (40°N et 80°N), représentant la composition isotopique du nitrate issu du transport à longue distance, et produit localement, respectivement. En excluant la chimie des halogènes, l'anomalie isotopique du nitrate au cours de l'année correspond au premier ordre à une évolution entre ces deux pôles extrêmes (récapitulés sur le tableau 3.2), modulée par le flux actinique moyen (Michalski et al., 2003), qui peut être calculé en fonction de la date et du jour de l'année.

Tableau 3.2 – Valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ prédites par le modèle, en été et en hiver.

Latitude	Été	Hiver
40°N	25	30
80°N	22	32

La figure 3.4 représente l'évolution de cette variable clef pour la photochimie atmosphérique (Weatherhead et al., 2005). L'évolution annuelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ peut donc en première approximation être calculée en connaissant la composition isotopique extrême d'été et d'hiver, extrapolée aux saisons intermédiaires en fonction des variations du flux radiatif UV moyen. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 3.5.

Cette figure présente la synthèse des observations réalisées ci-dessus, en intégrant la contribution des résultats de modélisation. Il apparaît clairement sur cette courbe que les mesures (intégrant une variabilité inévitable en milieu naturel) de $\Delta^{17}\text{O}$ sont comprises entre les valeurs estimées, associées au transport et à la production locale. Néanmoins l'allure des variations de $\Delta^{17}\text{O}$ semble plus en accord avec la valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ estimée pour 40°N que pour 80°N : si le nitrate était purement produit localement tout au long de l'année il faudrait s'attendre à des variations beaucoup plus brusques de son anomalie isotopique lors des transitions saisonnières. Il apparaît aussi de façon très claire que le printemps sort complètement du schéma exprimé ci-dessus, démontrant très clairement l'implication majeure d'une réaction d'une autre nature, i.e. les composés halogénés réactifs (voir chapitre 2). Cette approche semi-empirique semble confirmer que le nitrate

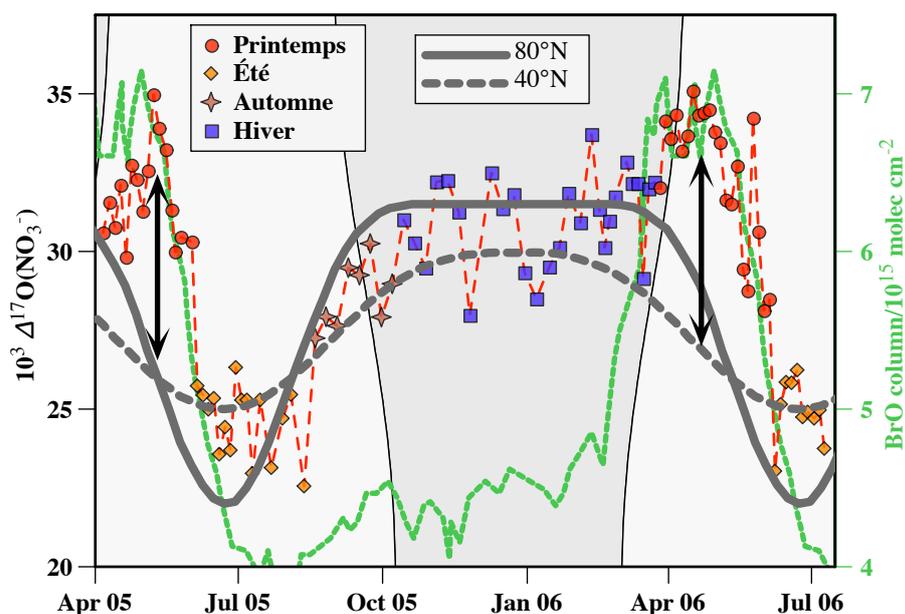


Figure 3.5 – Synthèse sur le cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}$ à Alert. Les traits plein et tireté représentent l'évolution annuelle de $\Delta^{17}\text{O}$ à 80°N et 40°N , respectivement, calculé à partir des valeurs extrêmes modélisées, interpolées en fonction du flux actinique quotidien idéalisé. Les flèches verticales noires soulignent le caractère anormal de la saison de printemps vis-à-vis des autres saisons, qui correspondent aux prédictions. Figure tirée de Morin et al. (2008b).

est issu d'un processus de formation locale au printemps, et plutôt lié au transport depuis les moyennes latitudes aux autres saisons. L'absence de corrélation entre teneurs en nitrate et sulfate (montrée par Sirois et Barrie, 1999) est très probablement effectivement dûe à l'impact du processus local d'oxydation des NO_x par BrO au printemps.

3.2.2 Évolution temporelle de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$

Par souci d'exhaustivité, l'évolution temporelle de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, mesurée sur les mêmes échantillons, est présentée sur la figure 3.6. Comme le montre cette figure, les variations de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ paraissent plus bruitées que l'anomalie isotopique, dans la même plage de variations en hiver qu'en été (60 - 80 ‰). Au printemps les valeurs sont plus élevées (variant entre 75 et 90 ‰). Ces plages de valeurs sont en accord avec les mesures précédentes de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, montrant systématiquement des valeurs élevées dans

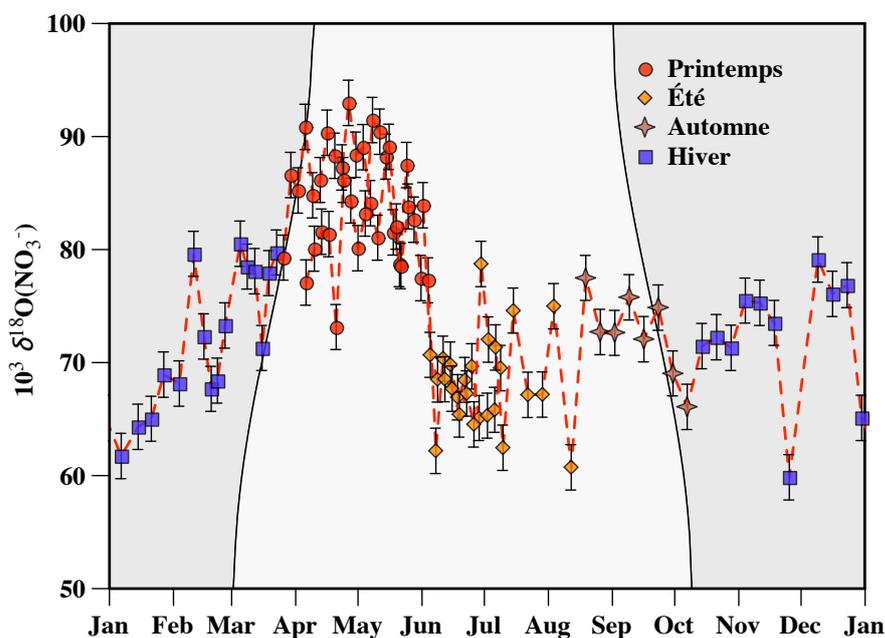


Figure 3.6 – Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Alert.

le nitrate atmosphérique (Kendall et al., 2007), par rapport à la composition isotopique des autres réservoirs terrestres (oxygène de l'air, eau ...). L'interprétation des variations de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est complexe, car elle fait intervenir, outre la composition isotopique des espèces réagissant dans l'atmosphère, l'impact des fractionnements se produisant lors de ces réactions, dont on s'affranchit lorsque l'analyse porte sur $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Néanmoins les mesures de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ peuvent être utiles pour une représentation dans un diagramme à trois isotopes.

3.2.3 Présentation sous forme de diagramme à trois isotopes

L'interprétation des données annuelles recueillies à Alert permet d'assimiler aux trois principales saisons (été, hiver, printemps) des régimes photochimiques distincts, chacun étant caractérisé par un processus dominant : en été, le processus dominant est la formation de nitrate atmosphérique par réaction entre OH et NO_2 . Les données d'hiver correspondent aux réactions faisant intervenir l'ozone dans l'oxydation de NO_2 . Les données

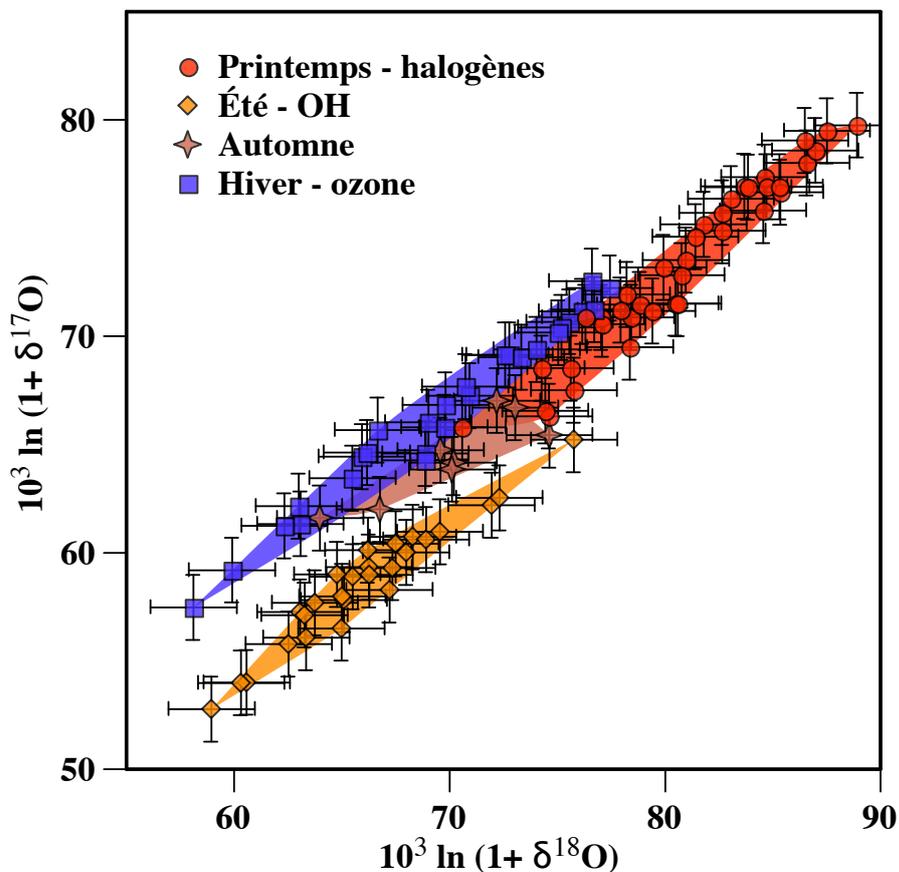


Figure 3.7 – Diagramme à trois isotopes du cycle annuel à Alert.

de printemps représentent l'influence de la chimie des halogènes. La représentation de ces trois régimes dans un diagramme à trois isotopes est présentée sur la figure 3.7. De façon relativement suprenante (i.e., inédite à ce jour pour une espèce atmosphérique), ces trois saisons appartiennent à des groupes de points distincts sur cette figure, suggérant effectivement un impact fort du mécanisme de formation du nitrate sur sa composition isotopique en oxygène, ainsi que l'analyse des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ le laissait pressentir. Sur ce graphe, il apparaît clairement que les points d'été, d'hiver et de printemps peuvent être représentés par des droites quasi-parallèles, d'ordonnées à l'origine différentes. En effet, les pentes calculées pour les saisons d'été, d'hiver et de printemps sont (0.71, 11.61 ‰), (0.74, 15.02 ‰) et (0.88, 2.42 ‰), respectivement. Les pentes de

ces droites sont comprises entre 0.5 et 1, conformément aux observations précédentes (notamment Michalski et al., 2003), ce qui traduit plus vraisemblablement l'effet d'un mélange que d'un fractionnement isotopique unique. Laissant de côté les données de printemps (voir plus bas), il apparaît clairement que les ordonnées à l'origine du groupe d'été et d'hiver sont différentes. Les points d'automne sont situés entre les trois autres groupes, confirmant la nature hybride des mécanismes de formation à cette saison, due à l'alternance jour/nuit à cette période de l'année.

L'interprétation précise de ces observations est complexe, pour les raisons exposées plus haut (combinaison d'effets de sources, i.e. mélange des signatures de plusieurs pré-curseurs, et fractionnements associés à plusieurs réactions de formation).

Nous nous hasardons ci-dessous à une analyse qualitative de l'allure des points mesurés, dans le diagramme à trois isotopes. Les deux questions principales sont :

- pourquoi $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est-il maximum au printemps, en conjonction avec le pic d'intensité de la chimie des halogènes ?
- comment interpréter les différences d'ordonnée à l'origine des trois groupes de points correspondant à chaque mécanisme/saison ?

Pour répondre à la première question, nous proposons un effet de fractionnement lié une sélectivité isotopique différente, associé à la réaction de formation de NO_2 , en comparant la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ et la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$. En effet, la réaction $\text{BrO} + \text{NO}$ est non sélective puisque l'atome d'oxygène de BrO est transféré à NO dans tous les cas où la réaction se produit. En revanche lors de la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ et $\text{NO} + \text{O}_3$, seul un des atomes d'oxygène de l'ozone est transmis à BrO , et NO_2 , respectivement. Ceci ouvre la porte à l'existence d'un fractionnement lié au 'choix' possible de l'atome d'oxygène séparé de l'ozone et incorporé à une autre molécule. Comme nous l'avons évoqué plus haut (page 19), au premier ordre la force d'une liaison augmente lorsqu'un des atomes qui la composent est remplacé par un atome plus lourd. Lorsqu'une espèce X réagit avec l'ozone pour former XO , il est nécessaire de casser une liaison $\text{O}-\text{O}$ de l'ozone (si l'atome d'oxygène abstrait est l'atome central de l'ozone, il faut même en casser deux - nous négligeons la contribution de l'atome central de l'ozone dans la suite de cette analyse, car nous avons montré que celle-ci est négligeable au premier ordre (Savarino

et al., 2008)). La constante de fractionnement isotopique associée à la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ a été mesurée par Chakraborty et Chakraborty (2003), dans le cas de la réaction entre NO et un large excès d'ozone. Le NO_2 produit est isotopiquement plus léger que l'ozone de départ, avec un fractionnement cinétique instantané de l'ordre de -30‰ . Conformément à ce qui a été décrit plus haut, l'ozone restant est au contraire enrichi en ^{18}O puisque les liaisons préférentiellement cassées impliquent moins d'isotopes lourds de l'oxygène. La réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ est cinétiquement favorisée, par rapport à la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$: la barrière d'activation est plus faible ($E_a/R = 800 \pm 200\text{ K}$, où R est la constante des gaz parfaits, à comparer à $1400 \pm 200\text{ K}$ pour la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$), et la constante cinétique à 300 K est plus élevée (deux ordres de grandeur plus élevée, Atkinson et al., 2006). En première approximation, il est plausible que le fractionnement cinétique de la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$ soit moindre que celui de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$, au regard de la plus forte réactivité de Br qui peut entraîner une moindre sélectivité isotopique lors de la réaction. La figure 3.8 représente schématiquement cette différence de sélectivité isotopique : la constante de fractionnement ε (presqu'équivalente à un rapport de branchement entre deux voies réactionnelles) est plus faible pour la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$, donc le BrO produit a une composition isotopique approchant celle des atomes terminaux de l'ozone de départ. Au contraire, le $\delta^{18}\text{O}$ du NO_2 produit par réaction de NO avec l'ozone possède est beaucoup plus bas que celui des atomes terminaux de l'ozone. Par ailleurs cet effet est invisible en terme d'anomalie isotopique, car ce fractionnement de sélection isotopique est dépendant de la masse.

L'interprétation quantitative de ce phénomène requiert le calcul (ou la mesure) du fractionnement isotopique induit par la réaction $\text{Br} + \text{O}_3$, qu'il serait également bon d'évaluer, de manière relativement similaire à la méthode utilisée pour étudier la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ (Savarino et al., 2008), en terme de transfert d'anomalie isotopique.

Une interprétation des différentes ordonnées à l'origine des groupes de points correspondants aux trois mécanismes est proposée ci-dessous. Là encore, toute interprétation définitive d'enrichissements isotopiques est hasardeuse compte-tenu du grand nombre d'inconnues dans ce système. La figure 3.9 représente les données d'Alert (synthétisées sous forme de polygone de couleur), les données d'ozone troposphérique de Krankowsky

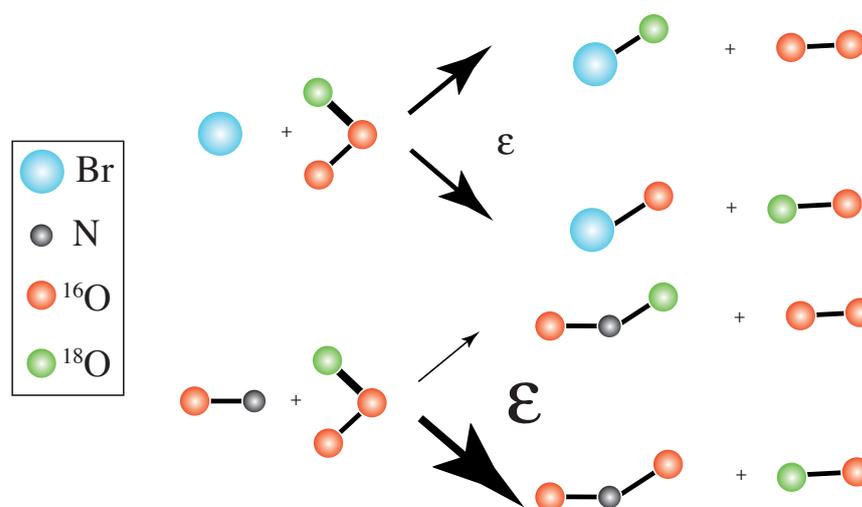


Figure 3.8 – Représentation schématique de la différence de sélectivité isotopique entre $\text{NO} + \text{O}_3$ et $\text{Br} + \text{O}_3$.

et al. (1995) (et modifiées d'après Savarino et al. (2008) pour tenir compte de la transmission de la composition isotopique par les atomes terminaux essentiellement), ainsi que la composition isotopique de l'air et de la vapeur d'eau atmosphérique. En confirmation des expériences de Thiemens et Heidenreich III (1983), il apparaît clairement que la composition de l'ozone s'aligne sur une droite de pente 1, passant par la composition isotopique de l'oxygène de l'air (bien que la tâche de couleur représentant l'ozone soit bien plus étalée que ne le prédisent la théorie et les expériences de laboratoire (Morin et al., 2007b)). Par ailleurs, en accord avec l'interprétation de Michalski et al. (2003), il semble bien que la pente des droites, comprises entre 0.7 et 0.9, traduise l'impact d'un processus de mélange plus que celui d'un fractionnement unique. En première approximation, le nitrate atmosphérique est composé d'un mélange de NO_2 (dont la composition isotopique est en équilibre avec celle de l'ozone) et de composés liés à la vapeur d'eau atmosphérique (OH , HO_2 , H_2O ...). Le fait que la composition isotopique du nitrate, dans un diagramme à trois isotopes, s'aligne entre celle de l'ozone et celle de la vapeur d'eau atmosphérique (voir figure 3.9), est en accord avec cette vision des choses. Néanmoins une question essentielle demeure : la séparation franche des groupes saisonniers, cha-

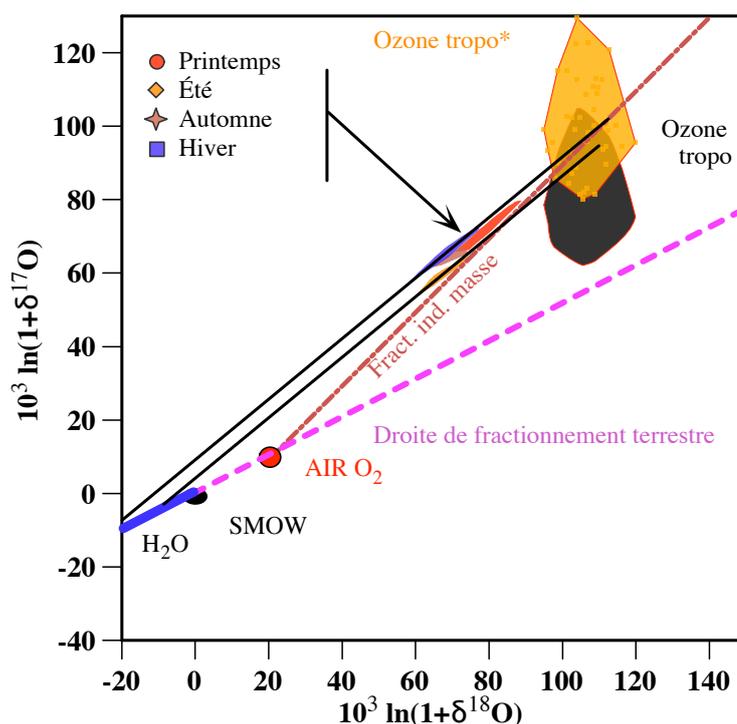


Figure 3.9 – Représentation du cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans un diagramme à trois isotopes idéalisé, incluant la composition isotopique de l’ozone (adapté de Krankowsky et al. (1995) : en noir les données brutes, en orange la composition transmise lors de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3$ (calculée d’après Savarino et al., 2008). En bleu la composition isotopique de la vapeur d’eau atmosphérique (Dansgaard, 1964).

cun étant associé à un mécanisme de production prédominant, est-elle une conséquence de variations saisonnières seulement (température de l’air, humidité ...), ou dérive-t-elle de caractéristiques distinctes de ces mécanismes de formation, ou encore est-elle une combinaison des deux ? Si les variations d’ordonnées à l’origine des droites saisonnières de régression étaient contrôlées par les variations de température au cours de l’année (influençant la valeur de $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ (Dansgaard, 1964)), cette variation aurait un sens opposé, puisque $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ est inversement corrélé à la température de formation des hydrométéores, alors que l’ordonnée à l’origine de la droite correspondant aux échantillons d’été est inférieure à celle des échantillons d’hiver. Il semble donc que les groupes saisonniers soient effectivement davantage le reflet du processus de formation du nitrate

que la signature saisonnière de ses précurseurs. Un argument supplémentaire en la faveur de cette approche vient du fait que la gamme de variation de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est la même en été et en hiver, éliminant l'hypothèse d'une influence prononcée de paramètres météorologiques sur la valeur de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Si cette conclusion est valide ailleurs qu'à Alert, i.e. que les surfaces décrites par les échantillons collectés en différentes saisons dans un diagramme à trois isotopes sont bien la marque de processus de formation du nitrate, cette observation ouvre la voie à l'identification directe (par comparaison) du (ou des) processus de formation de nitrate atmosphérique, sur la base d'une mesure de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Cette hypothèse est testée pour les autres jeux de données collectés et analysés dans le cadre de cette thèse.

3.3 Cycles annuels en Antarctique

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 4.3.1, page 146, la question de la source du nitrate atmosphérique en Antarctique est sujet de controverse depuis de longues années. La question est particulièrement importante pour l'interprétation de l'enregistrement paléo-climatique potentiellement contenu dans les teneurs en nitrate dans la neige et la glace. Ceci motive les études consacrées à la composition isotopique du nitrate dans l'atmosphère Antarctique, car les concentrations sont trop affectées par les processus post-dépôt pour constituer à elles seules des indicateurs fiables de la composition chimique de l'atmosphère du passé (Wolff et al., 2007).

3.3.1 Dumont D'Urville

Dumont D'Urville (DDU, 66°S, 140°E) est une base de recherche française située sur une petite île (Îles des Pétrels, 0.45 km²) à 1 km au nord du continent Antarctique, dans le secteur Pacifique (i.e. en face de l'Australie). Cette base sert de support à de nombreux programmes scientifiques basés sur des mesures en continu et à long-terme, grâce au personnel en charge des opérations pendant l'hiver. Depuis 1991, DDU est utilisé pour mesurer la composition chimique de l'atmosphère à la bordure côtière de l'Antarctique (voir par exemple, Jourdain, 2001). Depuis 2001, un programme de collecte haut-volume

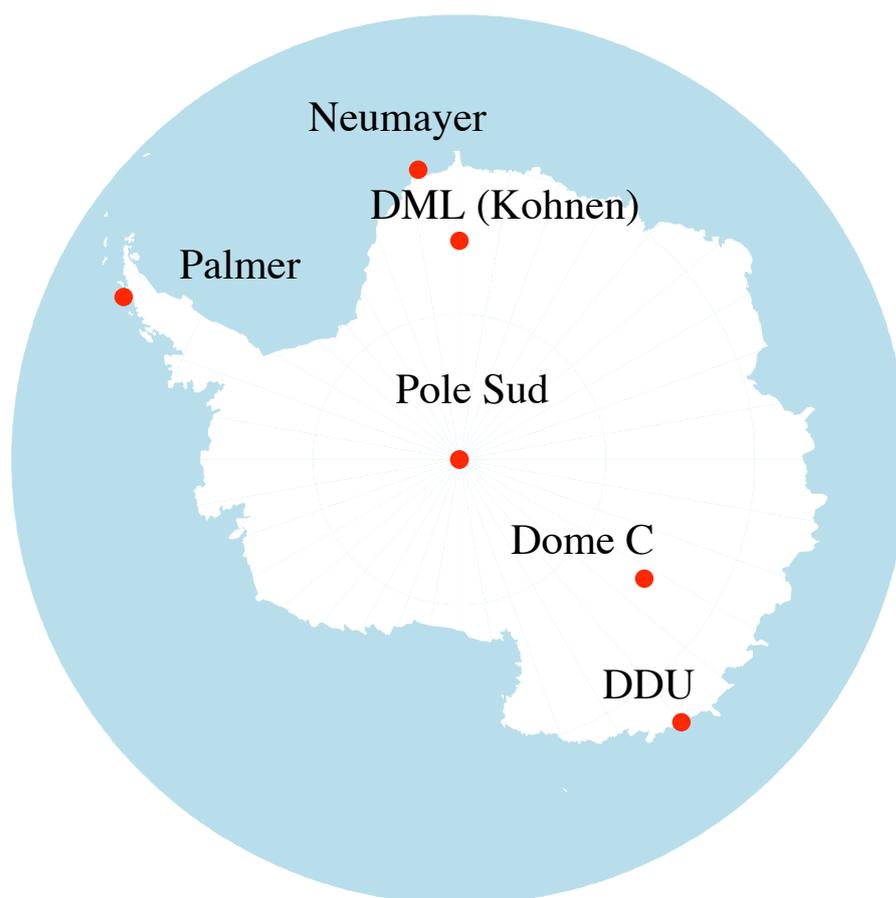


Figure 3.10 – Emplacement des sites de mesure en Antarctique d’où est tirée la plupart des mesures effectuées ou discutées dans le cadre de cette thèse.

d’aérosols en continu a été mis en place, utilisant un collecteur identique à celui qui a été construit pour cette thèse (voir page 217), à un pas de temps variant de quelques jours à deux semaines en hiver en raison des faibles teneurs en nitrate atmosphérique. Les filtres utilisés sont des filtres cannelés en fibre de verre (quatre étages) suivi d’un filtre *backup* en fibre de verre. Les quatre filtres cannelés sont stockés ensemble, ce qui permet une séparation entre les aérosols de diamètre aérodynamique supérieur ou inférieur à 1 μm environ, respectivement.

La figure 3.11 présente les variations annuelles de la teneur en nitrate atmosphérique dans l’atmosphère à DDU, sur la base des mesures de concentrations effectuées sur nos prélèvements, et comparés aux mesures réalisées à plus haute résolution temporelle par

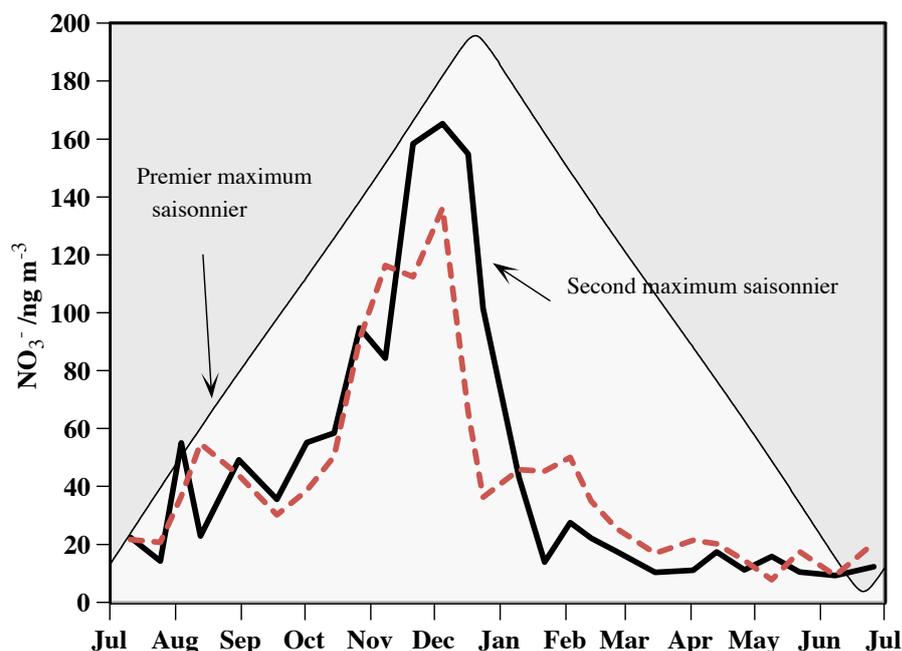


Figure 3.11 – Cycle annuel de la teneur en nitrate atmosphérique à DDU. La courbe noire (trait plein) correspond aux mesures de concentrations effectuées à partir des filtres utilisés pour l’analyse isotopique. La courbe rouge (ligne discontinue) correspond aux mesures réalisées par le programme de mesures en continu à DDU (voir Jourdain et Legrand, 2002). Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l’hémisphère Nord, l’abscisse a été décalée pour faire figurer l’été austral au milieu de la courbe.

l’équipe de M. Legrand, S. Preunkert et B. Jourdain (LGGE). Comme il est de coutume en Antarctique côtier (Wagenbach et al., 1998), le profil annuel de la concentration en nitrate atmosphérique est caractérisé par un pic saisonnier principal en été (Novembre à Janvier), précédé d’un pic secondaire en Août-Septembre.

Une année complète de prélèvements de nitrate a été analysée en utilisant les méthodes de Casciotti et al. (2002) et Kaiser et al. (2007), à Princeton, en juillet 2005, par J. Savarino et J. Kaiser. Ayant été fortement impliqué dans l’interprétation de ces données (Savarino et al., 2007), nous en présentons ici les caractéristiques annuelles. Dans un premier temps, nous nous focalisons sur l’évolution de la composition isotopique globale du nitrate atmosphérique, obtenue en effectuant la moyenne des compositions isotopiques des deux classes de tailles considérées, pondérée par les quantités de nitrate correspon-

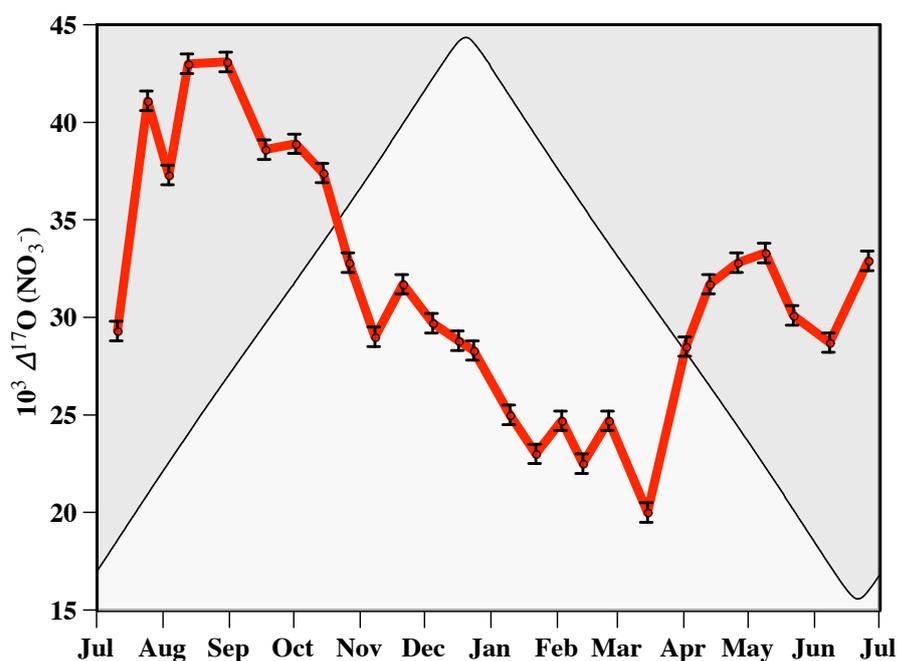


Figure 3.12 – Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l'hémisphère Nord, l'abscisse a été décalée pour faire figurer l'été austral au milieu de la courbe.

dantes. L'évolution annuelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ est donnée sur la figure 3.12. Cette figure montre un certain nombre de points communs avec les mesures effectuées à Alert : en été, les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont de l'ordre de 23 - 34 ‰, et en hiver elles sont de l'ordre de 30 - 32 ‰. La différence essentielle se situe au printemps, où des valeurs extrêmes de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont observées (de 37 à 43 ‰ d'Août à Octobre).

La figure 3.13 présente l'évolution annuelle de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU. Là encore, il est notable que de l'été à l'hiver la gamme de variations est semblable aux observations d'Alert (entre 60 et 90 ‰). Le printemps se démarque notablement de façon beaucoup plus prononcée qu'à Alert, atteignant des valeurs supérieures à 110 ‰, ce qui constitue une valeur record pour $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère. En terme de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ comme de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, les valeurs extrêmes correspondent temporellement au pic saisonnier secondaire de nitrate.

Avant d'interpréter en détail ces observations nous nous penchons sur les mesures

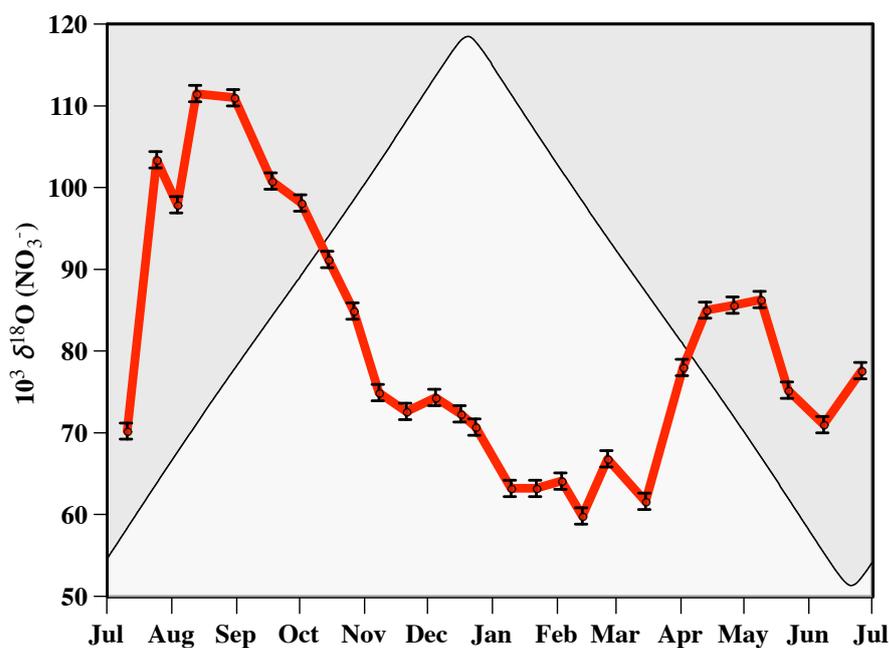


Figure 3.13 – Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l'hémisphère Nord, l'abscisse a été décalée pour faire figurer l'été austral au milieu de la courbe.

effectuées sur une série d'échantillons collectés au Dôme C.

3.3.2 Dôme C

Le plateau Est-Antarctique est constitué d'une série de dômes, dont l'intérêt est maximum pour les études paléoclimatiques car c'est au niveau des dômes que les conditions d'accumulation et d'écoulement des calottes maximisent les chances d'obtenir de la glace très ancienne. En l'occurrence, le record actuel a été battu au Dôme C où a été installée la station franco-italienne Concordia, dans le cadre du projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica), avec des échantillons d'air prélevés dans la glace atteignant l'âge de 800 000 ans (Loulergue et al., 2008). Depuis quelques années la station de Dôme C (75°S, 123°E) est également utilisée pour effectuer des prélèvements atmosphériques et réaliser des observations météorologiques en lien avec le climat et la chimie atmosphérique du plateau Antarctique. Dans le cadre du programme NITE DC,

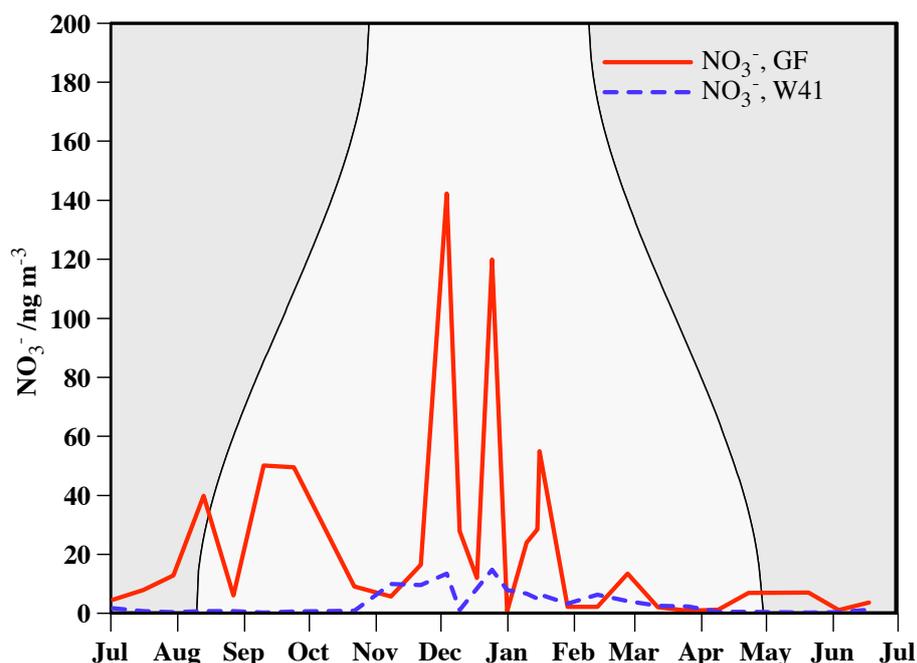


Figure 3.14 – Cycle annuel de la teneur en nitrate atmosphérique à Dôme C. En rouge, le nitrate récupéré sur le premier filtre (fibre de verre, GF). En bleu pointillé, le nitrate récupéré sur le deuxième filtre, Whatman 41 (situé en série, derrière le filtre en fibre de verre). Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l'hémisphère Nord, l'abscisse a été décalée pour faire figurer l'été austral au milieu de la courbe.

financé par l'IPEV et avec l'aide du personnel hivernant, une série de filtres a été prélevée au cours de l'année 2007. Lors de cette campagne de prélèvement, nous avons choisi d'utiliser un système de deux filtres en série, le premier étant un filtre en fibre de verre, le deuxième étant constitué d'un filtre Whatman 41. L'objectif était de collecter de façon différentielle l'acide nitrique gazeux et le nitrate particulaire, faisant l'hypothèse que seul ce dernier serait piégé sur le filtre en fibre de verre. La figure 3.14 présente l'évolution saisonnière des teneurs en nitrate récupéré sur ces deux séries de filtres. Elle montre très clairement que l'essentiel du nitrate est piégé sur le premier filtre, ce qui n'est pas nécessairement signe que l'essentiel du nitrate est particulaire. En effet, au Pôle Sud dans des conditions de température et d'insolation relativement similaires Arimoto et al. (2008) montrent qu'au contraire la majorité du nitrate, piégé sur des filtres Whatman 41,

est de l'acide nitrique, par comparaison avec des données obtenues par spectrométrie de masse à ionisation chimique (*CIMS*, Huey et al., 2004). En définitive, il n'est pas exclu qu'une fraction de l'acide nitrique gazeux ne soit pas également piégé sur le filtre en fibre de verre utilisé à Dôme C. Étant actuellement dans l'impossibilité de déterminer de manière rigoureuse la fraction du nitrate atmosphérique présente dans la phase particulaire et gazeuse, respectivement, nous procédons ici comme dans le reste de cette thèse, en regroupant ces deux espèces et moyennant l'hypothèse qu'une quantité significative d'acide nitrique gazeux est piégé avec le nitrate particulaire sur le filtre en fibre de verre. Par ailleurs, compte-tenu des quantités de nitrate extrêmement faibles récupérées sur les filtres Whatman 41, les analyses isotopiques n'ont pu être réalisées de manière fiable que sur les filtres en fibre de verre, ce qui permet en outre une comparaison directe avec les mesures réalisées à DDU (même matériel, mêmes conditions de pompage, même type de collecteur). La figure 3.14 montre que les teneurs en nitrate particulaire à Dôme C sont relativement semblables à ce qui est observé à DDU, et montrent un cycle saisonnier très voisin, avec deux pics saisonniers, un pic principal en été (atteignant 100 ng m^{-3}) et un pic secondaire d'Août à Octobre (50 ng m^{-3}).

La figure 3.15 présente l'évolution temporelle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C au cours de l'année 2007. Une comparaison avec la figure 3.12 révèle des similarités avec le cycle de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU : valeurs 'typiques' en été et en hiver, et valeurs plus élevées (plus de 40 ‰) d'Août à Septembre, en phase avec le pic saisonnier secondaire de concentration en nitrate (voir figure 3.14). La situation est identique pour le cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (voir figure 3.16).

La seule différence significative entre le cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU et Dôme C est apparemment des valeurs d'été plus élevées à Dôme C (de l'ordre de 27 ‰ en moyenne) alors qu'à DDU la valeur moyenne d'été est de 24 ‰.

3.3.3 Interprétation

Dans ce paragraphe, nous utilisons les caractéristiques isotopiques validées sur le cas spécifique d'Alert pour interpréter et apporter de nouvelles contraintes sur l'origine du nitrate dans l'atmosphère Antarctique. Un complément d'interprétation est donné dans

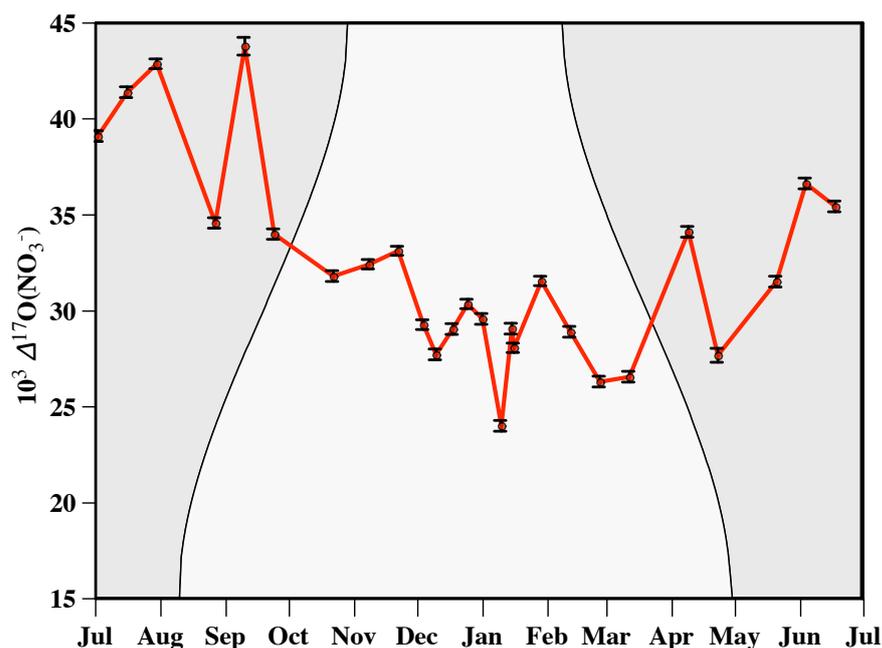


Figure 3.15 – Cycle annuel de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l’hémisphère Nord, l’abscisse a été décalée pour faire figurer l’été austral au milieu de la courbe.

le chapitre consacré aux mesures de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, notamment concernant les interactions air/neige.

Comme nous l’avons montré dans les pages qui précèdent, les cycles saisonniers de concentration, de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont relativement similaires - moyennant l’hypothèse que les années analysées sont représentatives de la tendance saisonnière moyenne, ce qui exclut de la discussion les différences trop fines entre les jeux de données. Étant données les différences significatives de conditions climatiques dans ces deux sites et la distance qui les sépare, cette similarité indique que les processus responsables des variations de concentration et de composition isotopique du nitrate atmosphérique opèrent à grande échelle, ou qu’un lien existe entre Dôme C et DDU. En raison de sa situation géographique (voir figure 3.10) et du régime de vents catabatiques dominant le transport atmosphérique tout au long de l’année (König-Langlo et al., 1998), DDU est régulièrement exposé à des masses d’air issues du continent, Dôme C étant situé

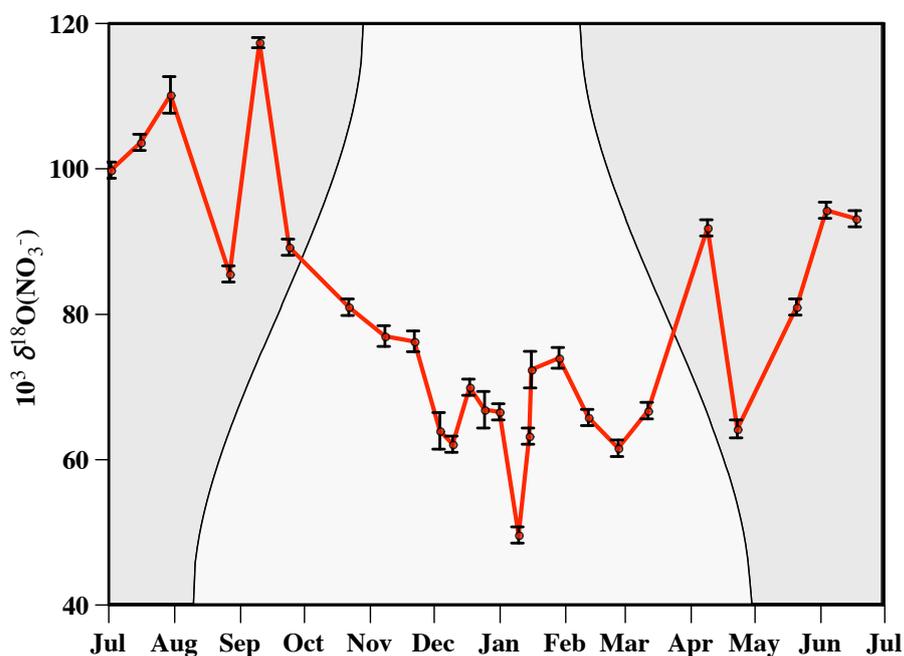


Figure 3.16 – Cycle annuel de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l’hémisphère Nord, l’abscisse a été décalée pour faire figurer l’été austral au milieu de la courbe.

directement en amont de ce flux (voir figure 3.17). Il peut néanmoins arriver que des masses d’air océaniques atteignent DDU, bien qu’en moyenne ces contributions soient relativement faibles (Jourdain, 2001).

Sur la base d’une interprétation fondée essentiellement sur les comparaisons entre cycles saisonniers de la concentration en nitrate à DDU, Neumayer et Halley, Wagenbach et al. (1998) ont proposé que le pic principal de concentration de nitrate était dû à l’injection de nitrate d’origine stratosphérique. Cette analyse était, selon ces auteurs, renforcée par l’analyse de la composition isotopique en azote du nitrate atmosphérique, montrant une signature très particulière à cette période de l’année (voir chapitre 4). Bien que les mesures de la composition isotopique en oxygène du nitrate ne suffisent pas à conclure, elles donnent des éléments pour réfuter cette hypothèse, déjà relativement fragile en raison de problèmes de synchronisation temporelle entre les teneurs en tritium (traceur de l’injection d’eau stratosphérique) et en nitrate atmosphérique (Wagenbach

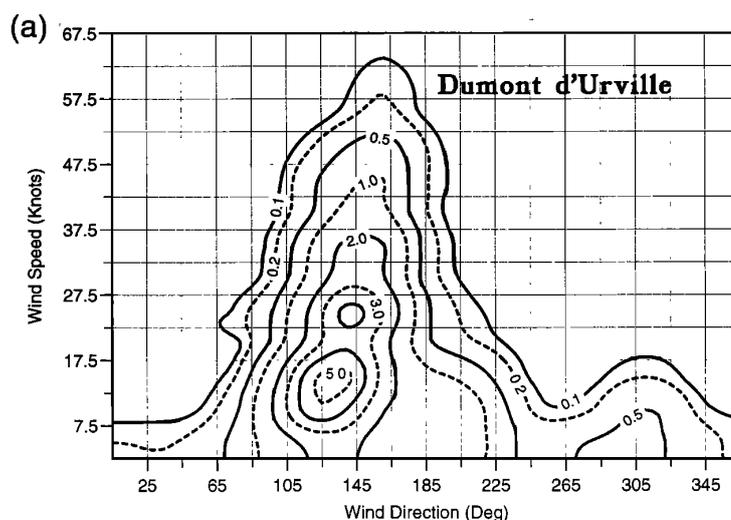


Figure 3.17 – Régime moyen des vents à DDU, d'après König-Langlo et al., 1998. Les contours correspondent à des iso-pourcentages de fréquence d'occurrence des couples (vitesse de vent, direction). La taille des classes de vitesse de vent est 5 nœuds, celle de la direction du vent est 20°. La direction principale (de l'ordre de 130°) correspond aux vents catabatiques descendant du plateau Antarctique.

et al., 1998, Savarino et al., 2007). En effet, comme le montre la figure 3.18, le pic de tritium est en phase avec le premier pic de concentration de nitrate et non le pic principal. En outre, cette période correspond aux maxima de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, atteignant des valeurs supérieures à 40 ‰, tant à DDU qu'à Dôme C. Ces valeurs sont tout à fait incompatibles avec l'état actuel des connaissances sur $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans la troposphère, puisque le nitrate ne peut en théorie incorporer une anomalie isotopique supérieure à celle des atomes transmis de l'ozone ($\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$), dont la valeur troposphérique est de l'ordre de 36 ‰). À Dôme C, l'impact de réactions impliquant les composés halogénés peut être écarté car les mesures de composés halogénés ne suggèrent pas une implication significative sur le continent (Saiz-Lopez et al., 2007). À DDU l'impact de BrO est également limité, ce que démontre l'analyse des teneurs en ozone mesurées à DDU indiquant que les ODEs y sont très rares, contrairement à d'autres sites côtiers Antarctiques (Richter et al., 2002, Frieß et al., 2004, Saiz-Lopez et al., 2007). Puisqu'aucune source troposphérique ne semble à même d'expliquer des valeurs élevées de $\Delta^{17}\text{O}$ dans l'atmo-

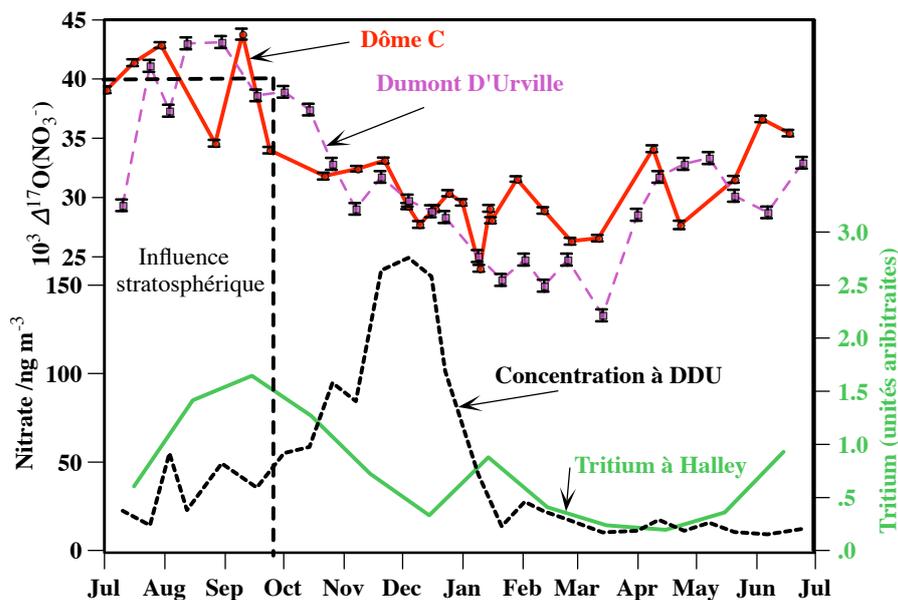


Figure 3.18 – Synthèse des observations sur $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans l’atmosphère Antarctique : $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ à DDU en 2001 et à Dôme C en 2007, concentrations de nitrate mesurées à DDU en 2001 et tritium correspondant à la moyenne des mesures effectuées sur les précipitations à Halley de 1983 à 1993 (Wagenbach et al., 1998).

sphère Antarctique en fin d’hiver, il faut rappeler que les mesures (Krankowsky et al., 2000, Mauersberger et al., 2001, Krankowsky et al., 2007) et les modèles (Lyons, 2001, Zahn et al., 2006) s’accordent au moins sur le fait que l’anomalie isotopique de l’ozone stratosphérique est supérieure à celle de l’ozone troposphérique (Brenninkmeijer et al., 2003). Par conséquent, bien qu’aucune mesure de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ n’ait jamais été entreprise dans la stratosphère, il est très probable que l’anomalie isotopique du nitrate stratosphérique y soit supérieure à celle du nitrate formé dans la troposphère, étant en outre formé essentiellement par des raisons hétérogènes impliquant les halogènes et les molécules telles que N_2O_5 (Solomon, 1990, Finlayson-Pitts et Pitts, 2000, Savarino et al., 2007). Compte-tenu des incertitudes pesant sur l’interprétation des mesures d’anomalie isotopique, nous avons choisi de fixer à 40 ‰ la valeur maximale acceptable de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ pour la troposphère. Les données supérieures à cette valeur indiquent, dans l’état actuel des connaissances, l’implication d’un processus de formation non troposphérique, i.e.

dans notre cas stratosphérique. Cette limite est matérialisée sur la figure 3.18 par une ligne pointillée noire. Le domaine temporel qu'elle délimite, tant pour DDU que pour Dôme C, correspond parfaitement au pic secondaire de nitrate en d'Août à Octobre, ainsi qu'au maximum de tritium dans la troposphère côtière Antarctique.

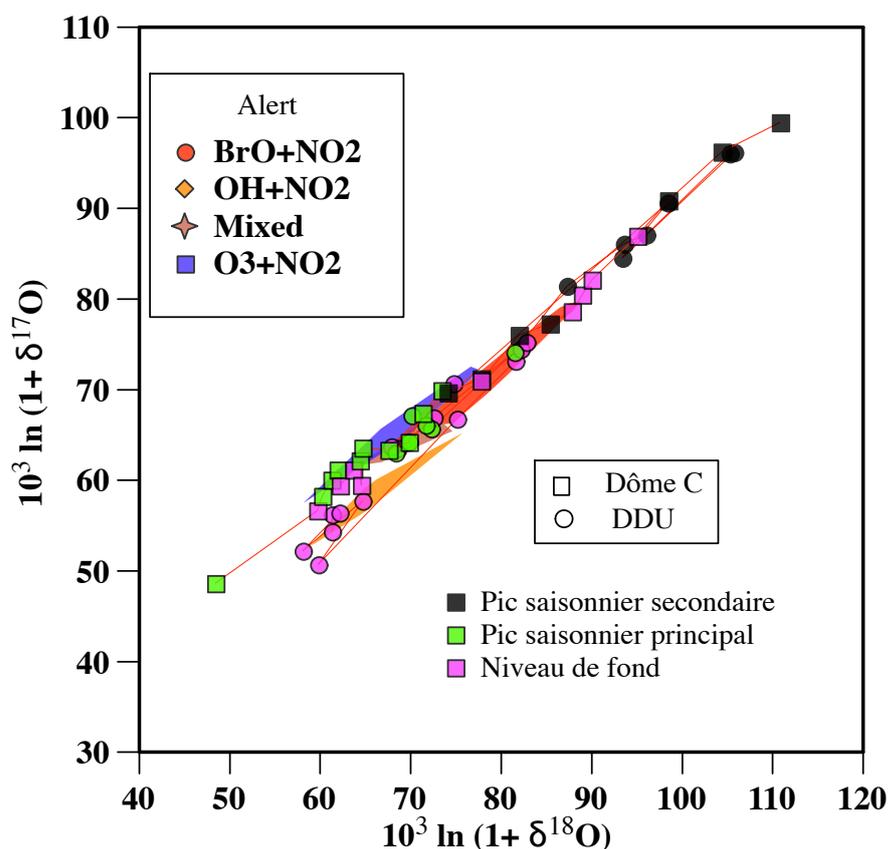


Figure 3.19 – Diagramme à trois isotopes représentant les données annuelles de Dôme C et DDU : les données de Dôme C sont matérialisées par des carrés, alors que celles de DDU le sont par des cercles. Dans les deux cas, le coloris se réfère à la même période de l'année, i.e. aux mêmes étapes du cycle annuel de concentration de nitrate atmosphérique. Les barres d'incertitude ne sont pas indiquées, afin de ne pas surcharger la figure.

La similarité entre les jeux de données de DDU et de Dôme C se manifeste également sur un diagramme à trois isotopes. Ainsi, la figure 3.19 représente ces deux jeux de données, ainsi que les zones attribuées sur la base des mesures d'Alert aux trois mécanismes principaux de formation du nitrate atmosphérique. Il apparaît clairement, grâce à

l'utilisation du même code de couleur pour représenter les mêmes particularités du profil annuel des concentrations de nitrate atmosphérique (noir : pic saisonnier secondaire, vert : pic saisonnier principal et mauve : niveau de fond automnal et hivernal), que les deux profils de DDU et de Dôme C correspondent au même phénomène. Par ailleurs les valeurs extrêmement élevées de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, dans le prolongement du groupe lié à la chimie des halogènes à Alert, pendant le pic secondaire, corrobore l'hypothèse d'une injection stratosphérique directe. En outre, le pic principal semble être associé à une composition isotopique troposphérique standard, de même que la composition isotopique du nitrate du niveau de fond.

Ce faisceau d'indices a été utilisé pour attribuer à la descente de nuages stratosphériques polaires, facilitée par l'absence de tropopause thermique à cette période de l'année (König-Langlo et al., 1998), la responsabilité du pic des concentrations de nitrate à DDU d'Août à Octobre (Savarino et al., 2007). La similarité des observations réalisées à Dôme C indique clairement que cette interprétation peut être étendue à de larges portions du continent Antarctique, d'autant plus que les données de McCabe et al. (2007), obtenues sur des échantillons collectés au Pôle Sud, sont cohérentes avec ces observations (valeurs classiques de l'anomalie isotopique (25-27 ‰) en été). Le pic de concentration principal, en été, ne semble donc pas d'origine stratosphérique, bien qu'on ne puisse jamais exclure le recyclage troposphérique, ayant pour effet de supprimer la composition originelle du nitrate et de la remplacer par celle du nitrate produit localement. D'autres arguments, basés sur l'analyse de la composition isotopique de l'azote des mêmes échantillons, sont donnés dans le chapitre 4 pour appuyer cette conclusion.

3.4 Étude des variations latitudinales de la composition isotopique du nitrate dans l'aérosol marin au printemps

Au cours de cette thèse, focalisée dans un premier temps sur l'apport des mesures isotopiques pour comprendre les processus chimiques se produisant dans l'atmosphère polaire au printemps, en lien avec les ODEs (voir chapitre 2), un nombre important de mesures a été effectué au printemps Arctique. Par ailleurs, nous avons participé à

une campagne de mesures océanographiques dans la mer de Weddell en Septembre-Octobre 2006 (soit pendant le printemps austral), ainsi qu'à une campagne de mesures dans l'Océan Atlantique, du Cap (Afrique du Sud) à Bremerhaven (Allemagne), en Avril 2007. L'ensemble de ces mesures nous offre l'opportunité d'étudier la distribution latitudinale de la composition isotopique du nitrate à une saison de l'année. Bien sûr de telles observations seraient utiles à d'autres périodes de l'année (notamment pour étudier le contraste été/hiver), mais ce premier jeu de données permet d'étudier la variabilité latitudinale de la composition isotopique du nitrate atmosphérique.

3.4.1 Présentation des campagnes de mesures

En plus des données de Ny Ålesund, déjà présentées dans le chapitre 2, cette analyse s'appuie sur des échantillons collectés à bord du Polarstern, le navire brise-glace de l'*Alfred Wegener Institute*, l'institut océanographique et polaire allemand, au cours de deux campagnes de mesures.

La campagne WWOS 2006 (*Winter Weddell Outflow Study*) a eu lieu Septembre et Octobre 2006 dans l'extrême Sud de l'Océan Atlantique, en Mer de Weddell. Au cours de cette campagne, notre collecteur a été utilisé par H.-W. Jacobi pour prélever des aérosols à bord du navire. Par ailleurs une collecte similaire a été entreprise par mes soins lors du transfert logistique du navire, du Cap (Afrique du Sud), à Bremerhaven (Allemagne) en Avril 2007. Dans les deux cas, les aérosols des modes fins et grossiers ont été séparés lors de la collecte (diamètre de coupure de 1 μm environ), qui a été réalisée sur filtres en fibre de verre. La figure 3.20 présente les trajectoires du navire lors de ces deux campagnes, ainsi que la localisation de Ny Ålesund, montrant la large couverture de l'Océan Atlantique par ces trois séries de mesures.

3.4.2 Profil méridional Le Cap - Bremerhaven

Dans ce paragraphe sont présentées les principales données météorologiques, chimiques et isotopiques de ce transect, moyennées sur chaque période d'échantillonnage (i.e. 24h en moyenne, correspondant à environ 4 ° de latitude). Dans ce qui suit les don-

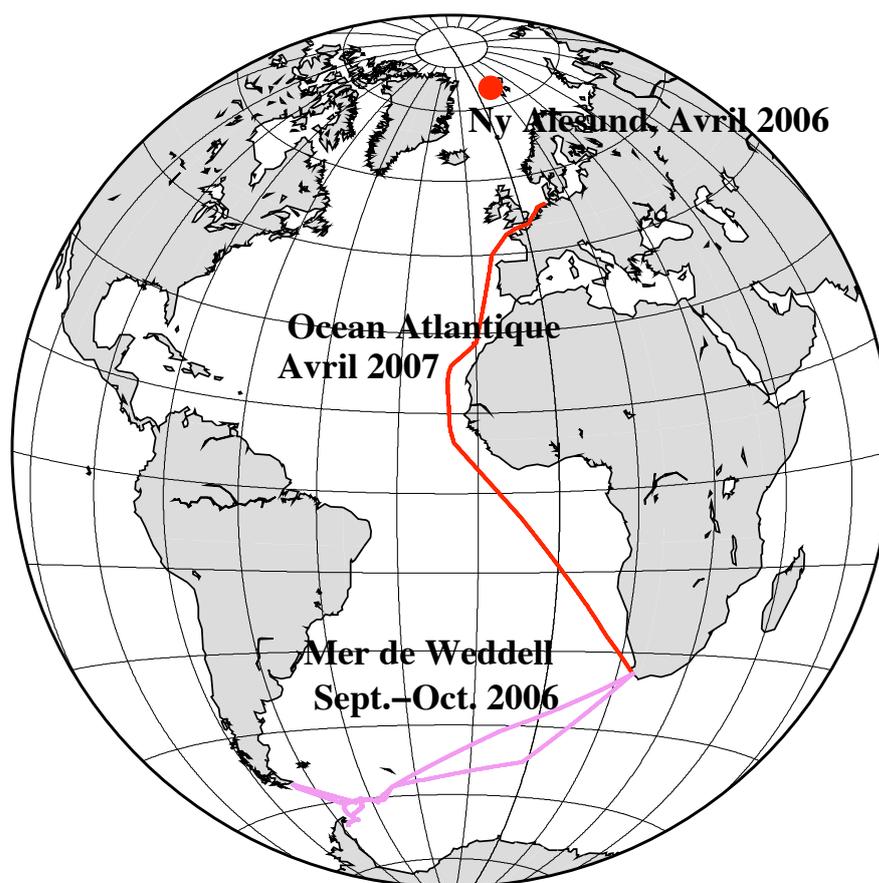


Figure 3.20 – Itinéraire du *Polarstern* lors des campagnes océanographiques (Mer de Weddell, Océan Atlantique), et situation de Ny Ålesund.

nées chimiques et isotopiques représentent la composition isotopique de l'aérosol global, sans distinction de taille. Les données acquises lors de l'escale technique du *Polarstern* dans le port de Las Palmas (Canaries) le 27 Avril 2007 sont exclues de la discussion suivante, car le prélèvement a été effectué trop près des sources anthropiques pour être utilisé pour représenter l'état de la couche limite marine loin des côtes.

La figure 3.21 montre les caractéristiques principales des masses d'air échantillonnées lors de cette campagne de mesures, en fonction de la latitude de collecte ou de mesure. De façon prévisible, les températures augmentent au voisinage de l'équateur thermique, correspondant à la zone de convergence intertropicale (correspondant à une

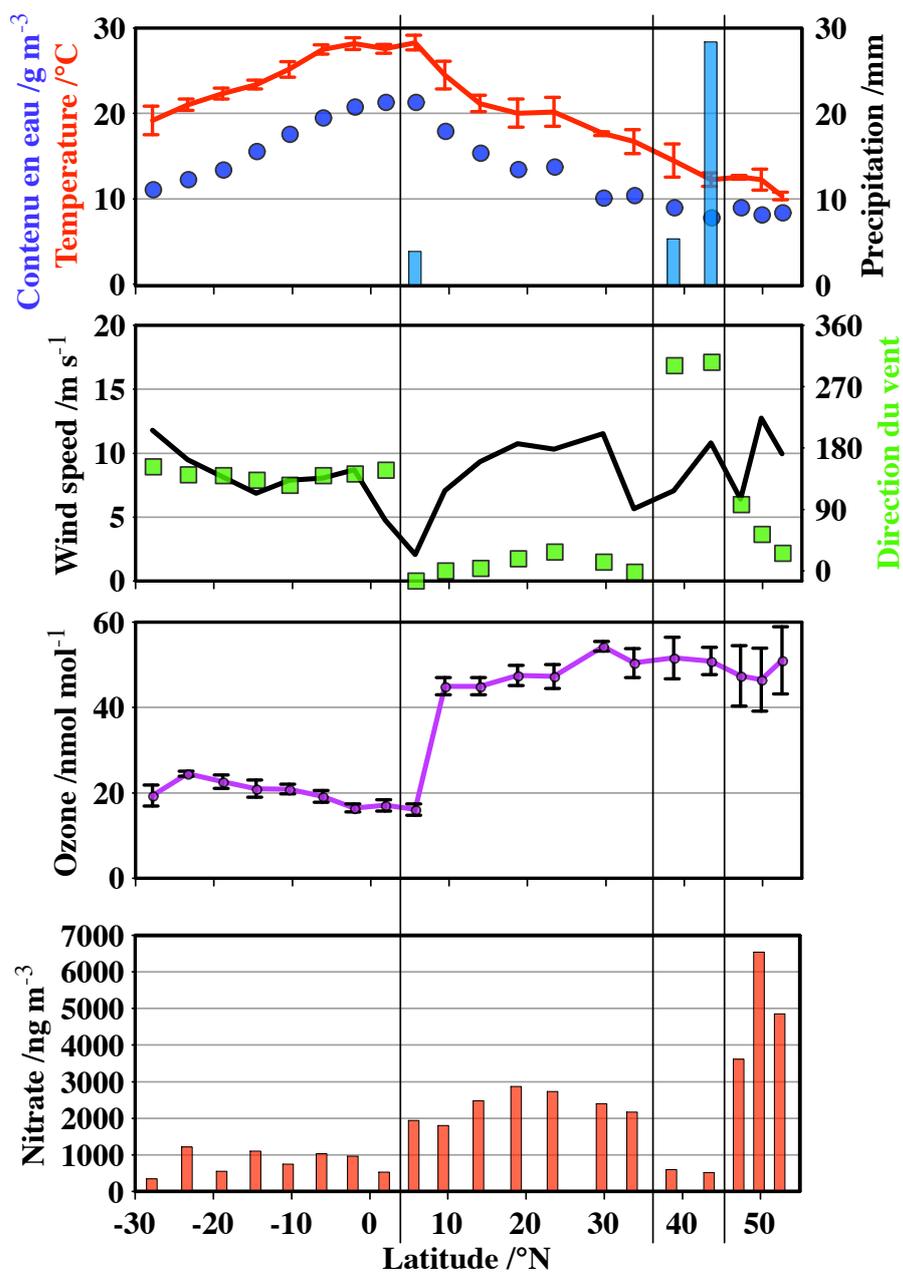


Figure 3.21 – Caractéristiques météorologiques et chimiques du transect latitudinal sur l’Océan Atlantique : température, contenu en vapeur d’eau de l’atmosphère et précipitations, direction et force du vent, teneur en ozone à la surface, concentrations atmosphériques de nitrate.

latitude de 4 °N à cette saison).

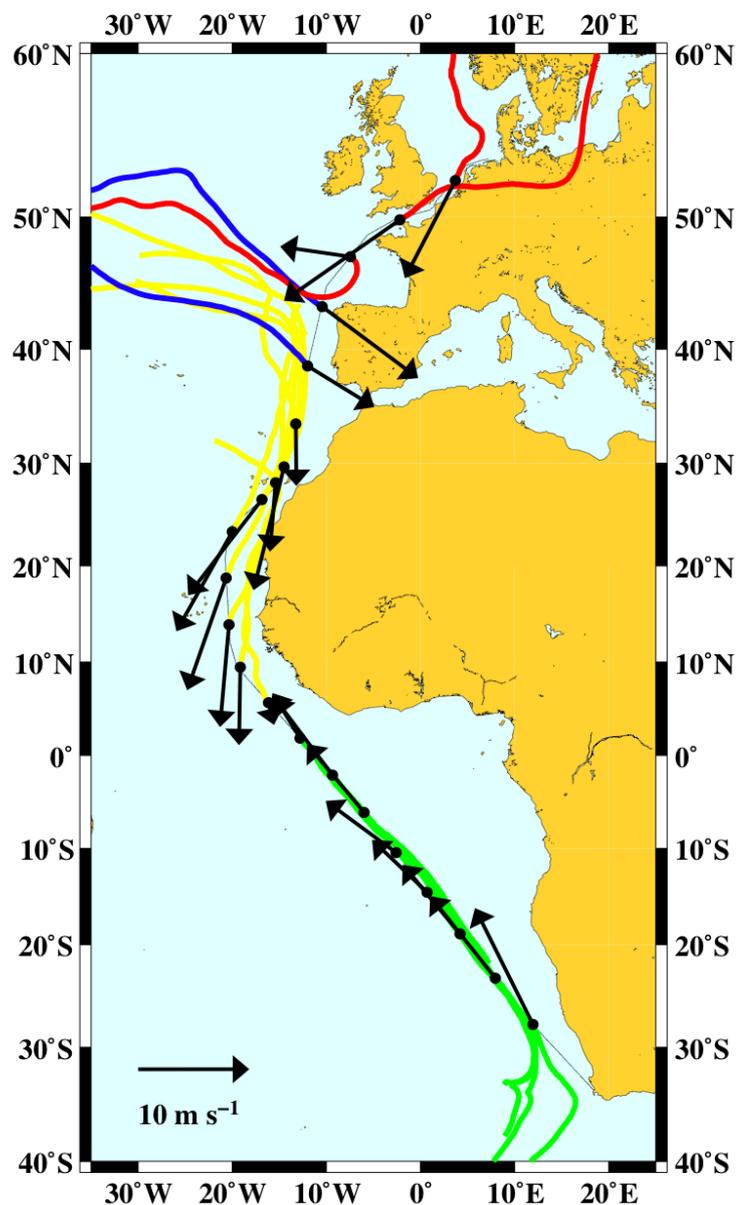


Figure 3.22 – Rétrotrajectoires associées à l'échantillonnage sur l'Océan Atlantique en Avril 2007. Les différences de couleur se réfèrent aux différents régimes chimiques séparés par des traits verticaux sur la figure 3.21. Chaque point représente la position médiane d'échantillonnage. Sont également indiquées direction et vitesse du vent moyennes, associées à chaque intervalle d'échantillonnage.

La figure 3.22 indique les rétrotrajectoires associées à chaque intervalle d'échantillonnage (les différentes couleurs indiquant les différents régimes séparés sur la figure 3.21 par des traits verticaux). Ces trajectoires, calculées dans le cas présent en utilisant l'interface HYSPLIT (Draxler et Rolph, 2003), sont obtenues en utilisant un modèle météorologique de dispersion de panache en mode inversé, i.e. en remontant le temps pour connaître l'origine la plus probable des masses d'air atteignant un lieu donné (i.e. la position du bateau) à un moment donné (i.e. la date médiane d'échantillonnage), en intégrant des données météorologiques archivées et ré-analysées (Stohl, 1998). Cette figure indique très clairement la différence marquée d'origine des masses d'air lors du franchissement de la zone de convergence intertropicale (ZCIT, ITCZ en anglais). Le franchissement de cette frontière météorologique entre les deux hémisphères se traduit par un changement brutal des conditions météorologiques et chimiques, dont un exemple frappant est l'évolution brusque des teneurs en ozone. Cette évolution n'est pas propre à cette campagne de mesures, comme le montre la figure 3.23, obtenue par compilation de données obtenues sur des transects similaires (Winkler, 1988, Lelieveld et al., 2004).

3.4.3 Profil isotopique latitudinal

La figure 3.24 présente le profil latitudinal des concentrations de nitrate atmosphérique au dessus de l'Océan Atlantique. En raison de la très large gamme de variations une échelle logarithmique a du être adoptée : en effet, les teneurs en nitrate atmosphérique n'excèdent pas quelques centaines de ng m^{-3} dans les régions polaires (y compris sous l'influence du *Arctic haze* ou d'épisodes de "pollution intense" tels que Ny Ålesund en a connu au printemps 2006 (Stohl et al., 2007)), alors que les teneurs peuvent atteindre 1 à 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ au milieu de l'Océan Atlantique et plus de 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans les régions anthropisées telles que la Manche. Au sein du jeu de données récoltées en Avril 2007 sur l'Océan Atlantique, les disparités de concentration peuvent s'expliquer au premier ordre comme suit : dans la région située au nord de 45 ° (Manche), les masses d'air sont fortement influencées par les émissions anthropiques de précurseurs de nitrate atmosphérique, d'où les teneurs élevées de nitrate dans l'atmosphère. Au contraire, les teneurs sont relativement plus faibles dans les deux échantillons prélevés immédiatement plus au Sud,

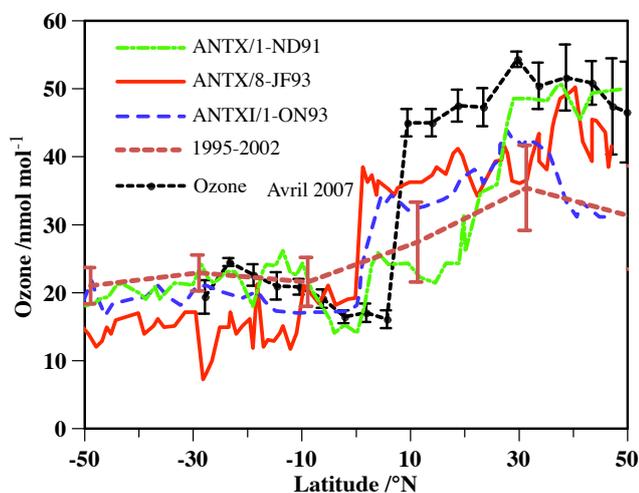


Figure 3.23 – Compilation de profils latitudinaux de teneurs en ozone sur l’Océan Atlantique, comparés à nos mesures lors de la campagne d’Avril 2007. D’après (Lelieveld et al., 2004).

ce qui doit être relié à l’occurrence de précipitations, ayant probablement entraîné le lessivage d’une proportion significative du nitrate atmosphérique dans les masses d’air exposées à la pluie. Les variations observées lors de la transition associée à la ZCIT sont très probablement liées au fait que les teneurs en oxydes d’azote sont plus élevées dans l’hémisphère Nord que dans l’hémisphère Sud (en raison de la concentration des sources dans l’hémisphère Nord (Seinfeld et Pandis, 1998)), dont un autre effet est visible sur les teneurs en ozone (Lelieveld et al., 2004).

Les variations latitudinales de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sont moins drastiques que les variations de concentrations (voir figures 3.25 et 3.26. À l’exception d’un point extrême correspondant à un échantillon en mer de Weddell, $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ varie de 60 à 90 ‰, ce qui représente sa gamme de variations annuelles mesurées à Alert. Autant pour $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ que $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, il semble qu’une tendance positive en fonction de la latitude puisse être détectée (exception faite des données obtenues aux latitudes Sud

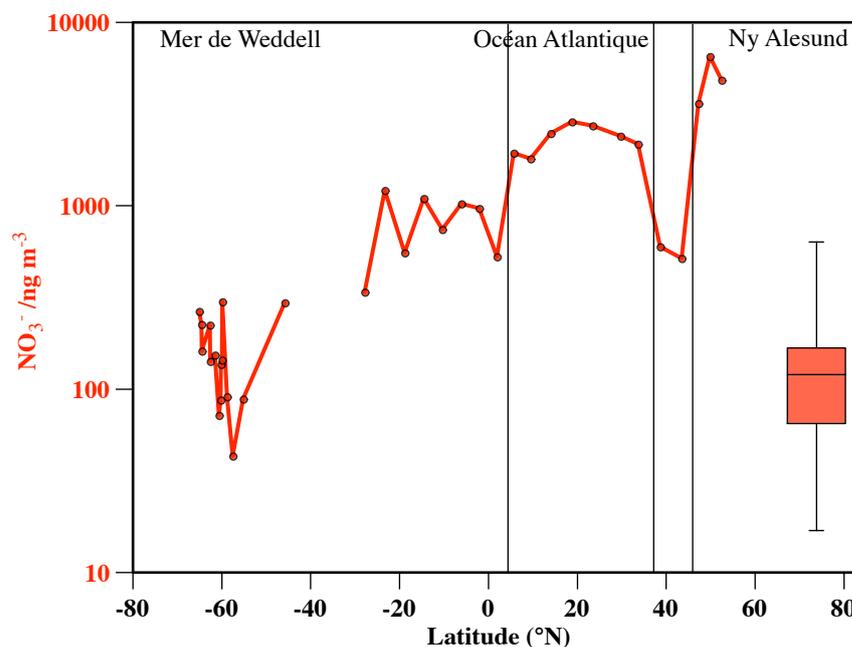


Figure 3.24 – Variations latitudinales de concentrations en nitrate au dessus de l’Océan Atlantique au printemps, d’après les mesures effectuées sur la Mer de Weddell, l’Océan Atlantique et à Ny Ålesund. L’échelle de concentrations est logarithmique en raison de la très large plage de concentrations.

extrêmes, voir plus bas), i.e. les régions situées dans l’hémisphère Sud présentent des valeurs plus faibles de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, augmentant progressivement pour atteindre les valeurs plus élevées observées dans l’hémisphère Nord.

À ce stade, les données de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ présentées ci-dessous peuvent encore être considérées comme préliminaires au regard du faible nombre de points de mesure et de l’incertitude pesant sur un certain nombre de variables clefs dans ce système (notamment $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$). Néanmoins les deux observations principales effectuées sur les mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (voir figure 3.25) peuvent donner quelques indications sur le fonctionnement chimique de l’atmosphère : la première de ces observations est une tendance vers des valeurs élevées de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans les régions polaires au printemps. Le cas de l’hémisphère Nord a été étudié en détail dans le chapitre 2, et a révélé que les valeurs élevées de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ provenaient de l’influence majeure des réactions

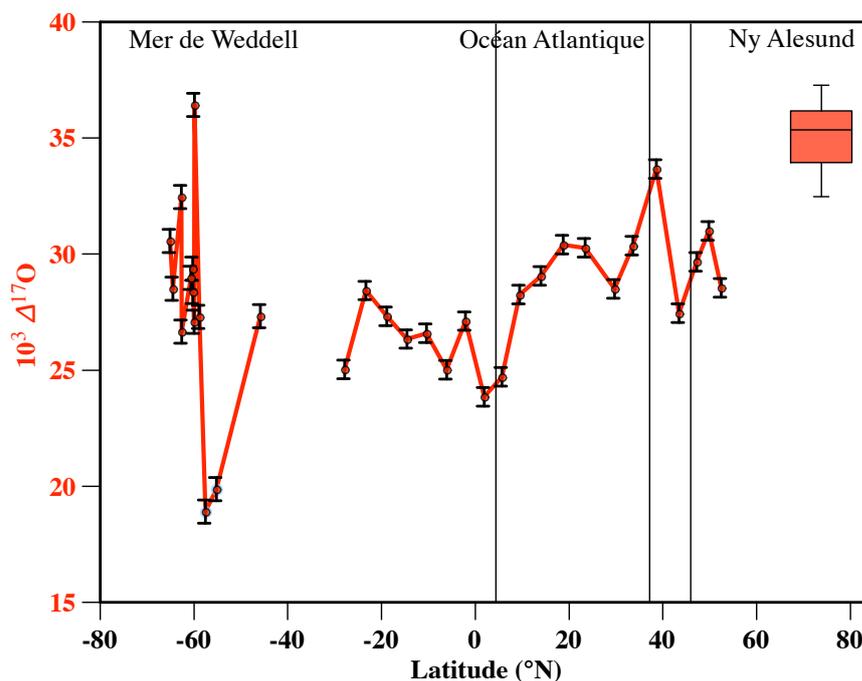


Figure 3.25 – Variations latitudinales de $\Delta^{17}O(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique au printemps, d'après les mesures effectuées sur la Mer de Weddell, l'Océan Atlantique et à Ny Ålesund.

impliquant des oxydes d'halogène (notamment BrO) dans la formation de nitrate atmosphérique. De tels composés ont également été détectés en Antarctique lors du printemps austral (Richter et al., 2002, Saiz-Lopez et al., 2007, Simpson et al., 2007b), et sont également potentiellement impliqués dans la formation du nitrate atmosphérique dans ces conditions (Boxe et Saiz-Lopez, 2008). Par ailleurs des mesures réalisées à bord du *Polarstern* par DOAS indiquent effectivement la présence de BrO (associé à quelques ODEs) dans l'atmosphère lors du prélèvement des échantillons dans la Mer de Weddell (H.-W. Jacobi, communication personnelle, Mars 2008). Un autre moyen d'étudier ce phénomène est de reporter les données de la Mer de Weddell dans un diagramme à trois isotopes (figure 3.27).

Sur cette figure, les données de la Mer de Weddell et de Ny Ålesund se situent dans des zones proches (bien que non exactement identiques), correspondant à peu près à la

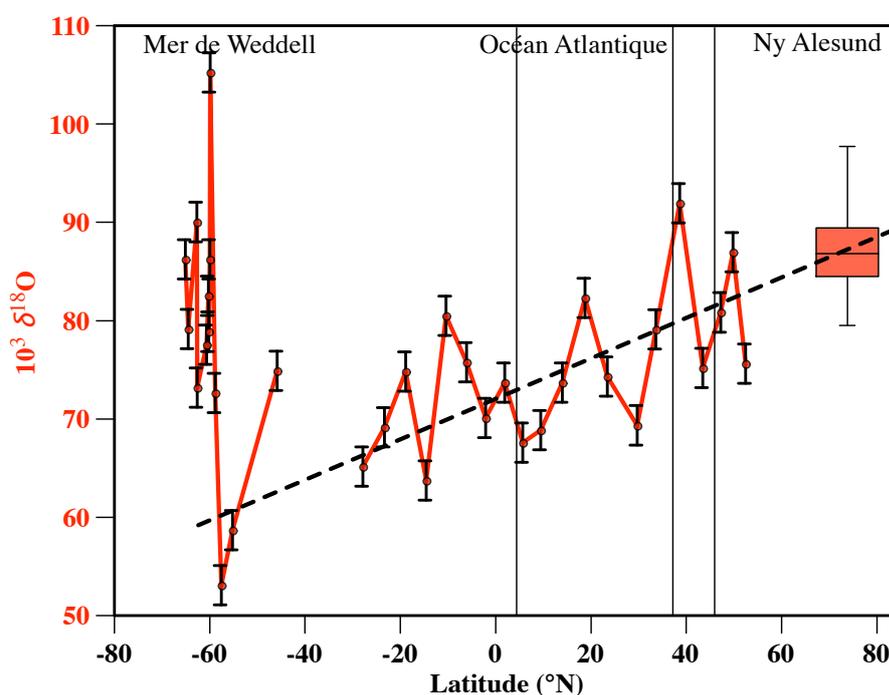


Figure 3.26 – Variations latitudinales de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l’Océan Atlantique au printemps, d’après les mesures effectuées sur la Mer de Weddell, l’Océan Atlantique et à Ny Ålesund. La ligne tiretée matérialise la tendance visuelle d’augmentation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ avec la latitude.

signature des réactions impliquant des halogènes, mise en évidence à Alert. En revanche, les données obtenues sur l’Océan Atlantique sont plutôt centrées sur les aires correspondant aux mécanismes diurnes et nocturnes, confirmant que le nitrate est produit *via* ces deux processus en alternance entre le jour et la nuit dans la couche limite marine.

La deuxième observation relativement claire qui peut être faite sur ces jeux de données est l’augmentation des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en fonction de la latitude, incluant un saut de quelques ‰ au franchissement de la ZCIT en terme de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Au vu de l’interprétation des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ sur la base du formalisme de Michalski et al. (2003) (et sous l’hypothèse que l’anomalie isotopique de l’ozone est constante), deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ces observations, i.e. des variations du facteur α (rapport du taux d’oxydation de NO par l’ozone

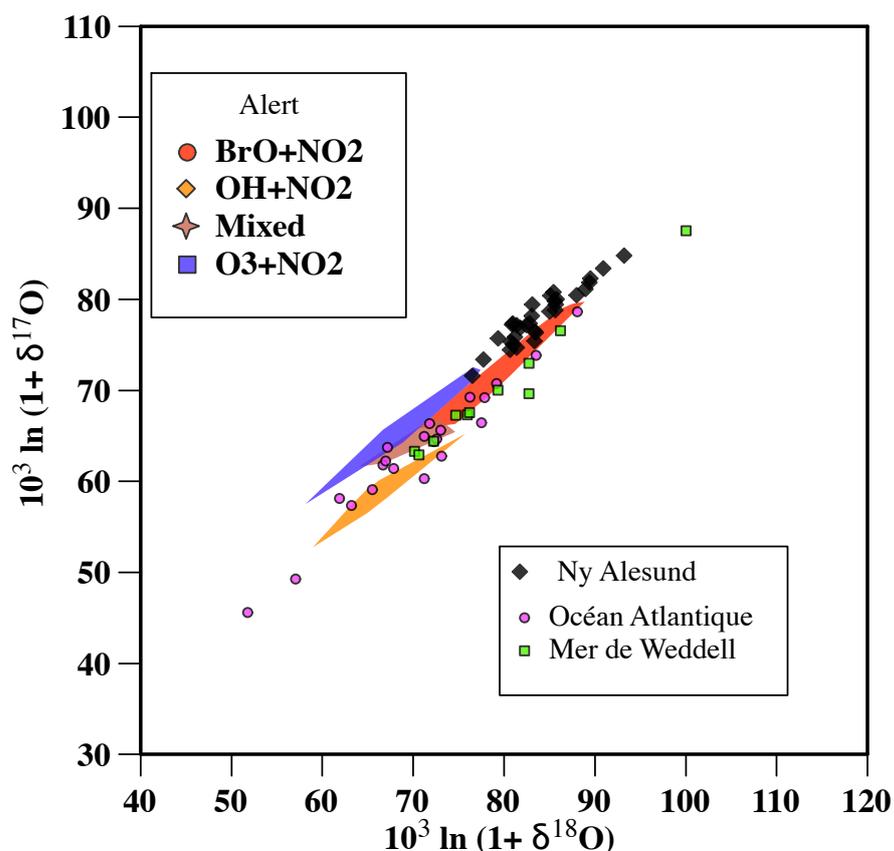


Figure 3.27 – Diagramme à trois isotopes des données obtenues sur l’Océan Atlantique, sur la Mer de Weddell et à Ny Ålesund, comparées aux signatures des mécanismes de formation du nitrate identifiées à partir des données d’Alert. Les barres d’incertitude ne sont pas indiquées, afin de ne pas surcharger la figure.

(et le BrO) et de tous ses oxydants (incluant les radicaux peroxy) et des variations de proportions entre les voies d’oxydation du NO_2 en nitrate, ou une combinaison des deux. Cette dernière possibilité peut être gouvernée par des variations entre teneurs des oxydants de NO_2 (i.e., par exemple, variations de teneur en ozone, conformément aux observations) ou variations des surfaces disponibles pour les réactions hétérogènes, notamment sous la forme d’aérosols désertiques ou eux-mêmes issus de la conversion de précurseurs d’origine anthropique. Un test de sensibilité réalisé par N. Yan à l’aide du modèle présenté précédemment suggère que dans une gamme de teneur en ozone de 10 à 50 nmol mol^{-1} , le facteur α n’évolue pas. Apparemment, l’augmentation de $\Delta^{17}\text{O}$ lors

du franchissement de la ZCIT ne peut donc s'expliquer par le doublement de la teneur en ozone, mais est très probablement fortement liée à un changement de réactivité et de teneur des particules atmosphériques sur lesquelles peuvent se produire des réactions hétérogènes. La présence de BrO dans la couche limite marine en région tropicales a été récemment reportée (Leser et al., 2003, Read et al., 2008), bien que les teneurs mesurées soient beaucoup plus faibles qu'en régions polaires au printemps. À ce stade il est prématuré de tirer des conclusions sur l'impact de ces composés sur la chimie des oxydes d'azotes en région tropicale sur la base des mesures isotopiques, bien que cela constitue une perspective prometteuse.

3.5 Dépendance de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en fonction de la taille des particules

Un dernier aspect de l'étude des variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans l'aérosol marin porte sur sa dépendance en fonction de la taille des particules. En effet, Patris et al. (2007) ont montré que le nitrate associé aux plus petites particules possédait une anomalie isotopique plus faible que celle du nitrate porté par les particules plus grosses, comme l'indique la figure 3.28. Cette observation a mené ces auteurs à proposer que les réactions hétérogènes (impliquant notamment l'ozone et le radical nitrate) jouaient une part plus importante dans la formation du nitrate dans le mode grossier que dans le mode submicronique.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre introductif, l'essentiel de la masse du nitrate se concentre sur les particules de diamètre aérodynamique supérieur à 1 μm (voir, par exemple, page 11). Cette considération générale est bien vérifiée sur la série d'échantillons collectés sur l'Océan Atlantique en Avril 2007, comme le montre la figure 3.29. En moyenne le nitrate submicronique ne contribue qu'à hauteur de 10% de la masse du nitrate atmosphérique en contexte marin.

La figure 3.30 présente le profil latitudinal de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l'Océan Atlantique, en fonction de la taille des aérosols, obtenu à partir des données issues des campagnes WWOS 2006 et sur l'Océan Atlantique en Avril 2007. Les particules sont séparées entre le mode supermicronique, concentrant l'essentiel de la surface disponible,

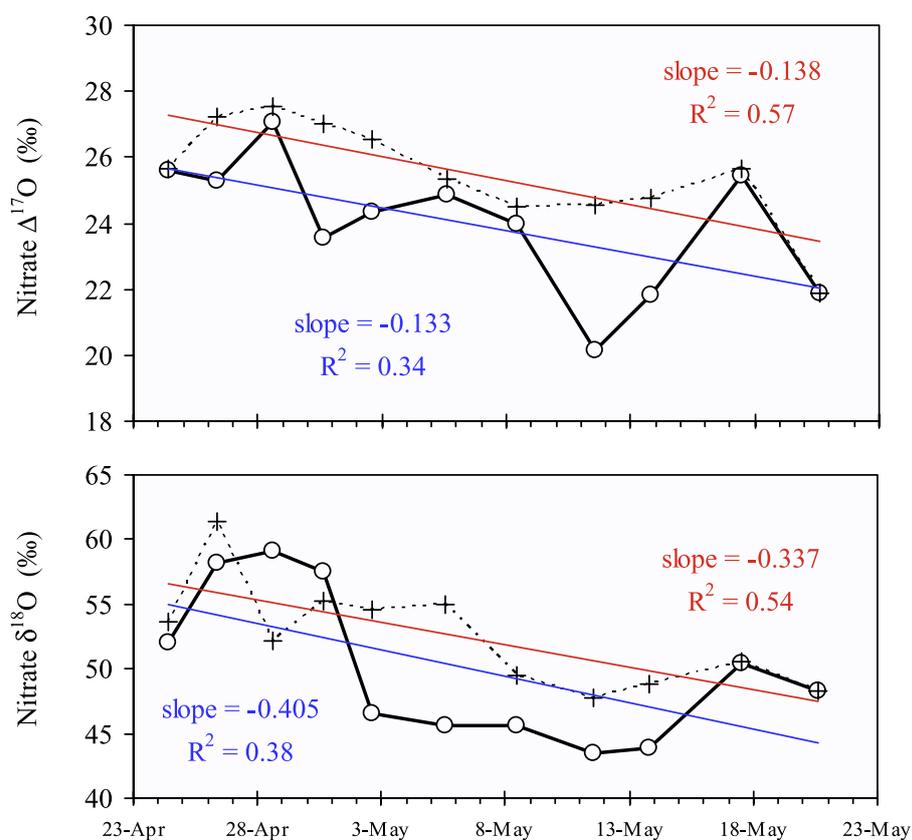


Figure 3.28 – Exemple de la différence de composition isotopique entre le nitrate du mode fin et grossier dans l’atmosphère marine, d’après Patris et al. (2007). Le mode submicronique est indiqué par un trait continu, alors que le trait tiré indique le mode supermicronique, dont l’anomalie isotopique est supérieure à celle du mode submicronique.

et le mode submicronique. Comme le montre cette figure, une différence significative existe entre l’anomalie isotopique du nitrate submicronique et celle du nitrate supermicronique, de l’ordre de 5 ‰ en moyenne (malgré une forte variabilité). Exception faite de la série de mesures effectuées dans la Mer de Weddell, où les conditions chimiques sont particulières voir plus haut, il ne semble pas se dessiner de tendance de cette différence, en fonction de la latitude. Il est simplement observé que cette différence est plus basse entre 4 et 35 °N (de l’ordre de 2 ‰). Le profil latitudinal de $\Delta^{17}\text{O}(\text{sup.}\text{NO}_3^-)$ est par ailleurs moins marqué que celui de $\Delta^{17}\text{O}(\text{sub.}\text{NO}_3^-)$, ce dernier subissant une

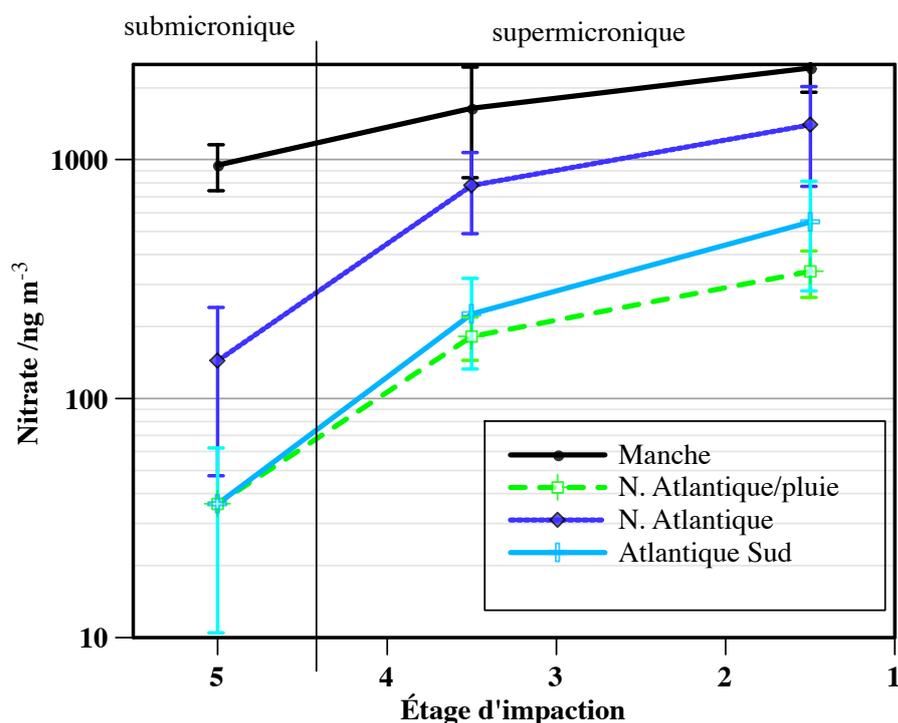


Figure 3.29 – Ségrégation en taille de particules du nitrate atmosphérique collecté dans la couche limite atmosphérique au dessus de l’Océan Atlantique en Avril 2007. L’échelle des concentrations est logarithmique en raison des fortes variations de teneurs en nitrate dans les différents modes et en fonction du contexte atmosphérique.

variation plus importante au passage de la ZCIT.

Ces observations, couvrant une large plage de latitudes (et donc, de conditions météorologiques), sont uniques à ce jour. Elles ne peuvent être comparées qu’à une étude publiée (Patris et al., 2007), montrant l’évolution de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans le mode sub- et supermicronique au printemps en Californie côtière. Dans ces conditions, Patris et al. (2007) ont obtenu une différence moyenne de l’ordre de 1.5 ‰ entre les deux modes considérés, ce qui correspond à nos observations dans la même plage de latitude. La conclusion immédiate de ces observations est que les voies de formations hétérogènes (notamment l’hydrolyse de N_2O_5) jouent une part plus importante que la voie homogène (notamment $\text{OH} + \text{NO}_2$) pour la formation de nitrate dans le mode supermicronique. Une explication possible de ces observations est effectivement que le nitrate présent sur les

particules supermicroniques (constituées essentiellement d'embruns marins (Virkkula et al., 2006)) est formé par la réaction d'hydrolyse de N_2O_5 . Les valeurs relativement élevées (25 à 32 ‰) mesurées dans cette catégorie sont cohérentes avec une contribution substantielle de cette voie d'oxydation de NO_2 . Le mode submicronique est caractérisé par une gamme d'anomalies isotopiques beaucoup plus large, variant de 14 ‰ à près de 30 ‰. Il est à noter que cette dernière valeur a été mesurée dans un échantillon collecté à partir d'une masse d'air influencée par un épisode pluvieux, qui a probablement modifié considérablement la distribution du nitrate entre les différentes tailles d'aérosol (par ailleurs l'anomalie est la même dans les deux classes de taille pour cet échantillon là). L'interprétation des valeurs les plus basses est problématique, car pour $\alpha = 0.9$, le $\Delta^{17}O(NO_3^-)$ issu de la réaction de $OH + NO_2$ ne peut en théorie pas être plus bas que 21.6 ‰, bien supérieur aux observations. Des études de modélisation sont en cours pour comprendre la raison de ces observations. En particulier, certains modèles de chimie-transport prédisent des valeurs de α plus basses en contexte marin non pollué (i.e. une importance relative de HO_2 dans l'oxydation de NO significative vis-à-vis de celle de l'ozone), menant à une gamme de valeurs de $\Delta^{17}O(NO_3^-)$ variant entre 10 et 34 ‰ (Hastings et Alexander, 2006).

Bien que cette conclusion soit préliminaire en raison du peu de possibilités de comparaisons de notre jeu de données avec d'autres études, il semble bien que le nitrate atmosphérique soit formé *via* des mécanismes ayant un impact différent en fonction de la taille des aérosols, privilégiant plutôt les mécanismes hétérogènes dans le mode supermicronique (ce qui est cohérent car ce mode concentre l'essentiel de la surface accessible aux gaz), et l'incorporation d'acide nitrique gazeux dans le mode submicronique. Si cette interprétation était confirmée, elle aurait deux conséquences majeures : la première est que la réaction de déplacement de l'acide nitrique par l'acide sulfurique jouerait finalement un rôle assez mineur, puisque la signature des deux classes de taille est différente, la deuxième impliquerait une contribution élevée des mécanismes de formation hétérogène du nitrate, au détriment de la réaction $OH + NO_2$, dont il est généralement admis qu'elle est la principale source de nitrate dans l'atmosphère. Cette dernière hypothèse tend à être confirmée par des études récentes montrant l'influence plus élevée que pré-

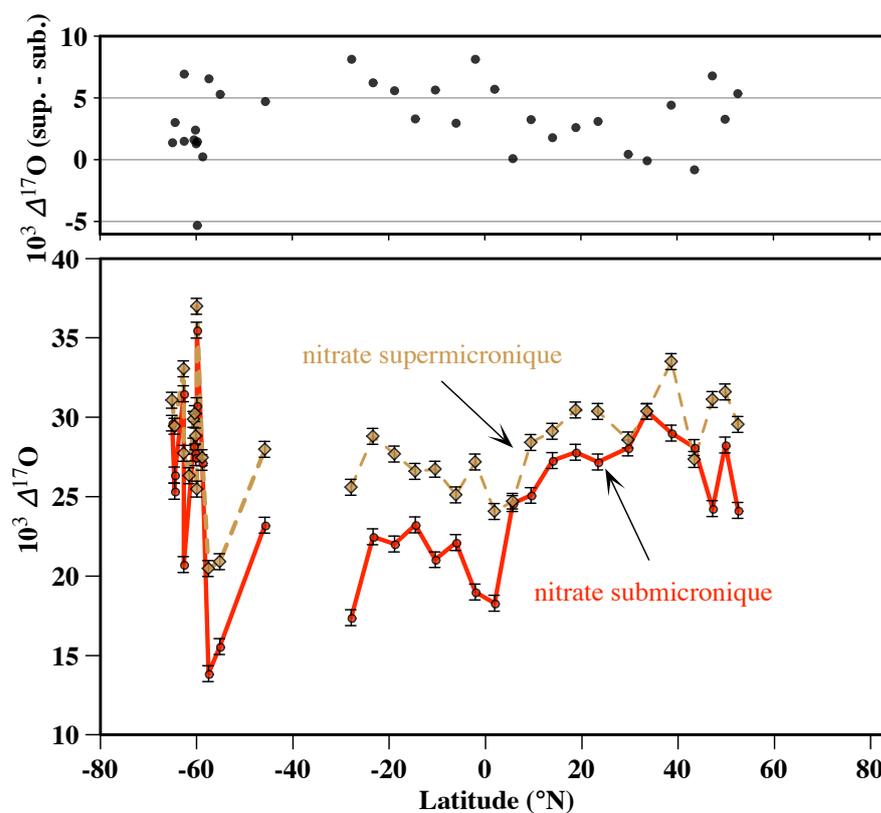


Figure 3.30 – Profil latitudinal de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ au dessus de l’Océan Atlantique, en fonction de la taille des aérosols. Données issues de la campagne de mesures sur la mer de Weddell en Octobre 2006 et sur l’Océan Atlantique en Avril 2007, i.e. dans les deux cas au printemps hémisphérique.

vue des réactions impliquant le radical nitrate et N_2O_5 (Dentener et Crutzen, 1993), tant de nuit (comme attendu, Brown et al., 2006) que de jour (Osthoff et al., 2006).

CHAPITRE 4

VARIATIONS SAISONNIÈRES ET GÉOGRAPHIQUES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN AZOTE DU NITRATE ATMOSPHERIQUE

Après deux chapitres consacrés à l'étude des variations de la composition isotopique en oxygène du nitrate atmosphérique, cette dernière partie vise à présenter les résultats obtenus en terme de sa composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$). À cette fin, nous donnons dans un premier temps l'état de l'art en ce qui concerne cette variable, avant de présenter les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse, en atmosphère marine et polaire. En particulier, l'accent est mis sur l'utilisation de $\delta^{15}\text{N}$ pour étudier l'impact des processus post-dépôt du nitrate dans la neige polaire sur le cycle de l'azote réactif atmosphérique et la préservation d'un signal isotopique d'intérêt paléoclimatique dans la neige et la glace polaire.

4.1 État des lieux : variations géographiques et saisonnières de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$

Contrairement à celle de l'oxygène, dont il a longtemps été crû qu'elle devait approcher celle de l'air ou de l'eau atmosphérique et donc ne présenter aucun intérêt, la composition isotopique de l'azote du nitrate a depuis longtemps été utilisée pour étudier les mécanismes de formation et de transformation de cette espèce dans l'atmosphère (Hoering, 1957, Moore, 1974, 1977) ainsi que dans d'autres réservoirs géochimiques à la surface de la Terre, tels que les systèmes fluviaux (Sebiló et al., 2003, Kendall et al., 2007) ou marins (Yoshida et al., 1989, Sigman et al., 2001, Lehmann et al., 2007). $\delta^{15}\text{N}$ a également été utilisé pour des études paléoclimatiques ou paléocéanographiques dans des carottes de sédiments marins (Meckler et al., 2007). Par ailleurs, les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ ont été utilisées abondamment en physiologie végétale (Mariotti et al., 1982) et en écologie (Clement et al., 2003). Néanmoins, peu d'études systématiques ont été menées pour caractériser la composition isotopique du nitrate atmosphérique, qui constitue pourtant dans certaines régions la source principale de nitrate dans les écosystèmes

(Duce et al., 2008, Galloway et al., 2008). Le problème est d'une nature différente de celui portant sur la composition isotopique en oxygène : lors de la production du nitrate atmosphérique à partir des oxydes d'azote (NO_x), l'atome d'azote est conservé. Au premier ordre, la composition isotopique du nitrate reflète celle des oxydes d'azote dont il est issu, au fractionnement isotopique se produisant lors de cette conversion près. Si l'on néglige cette source d'inconnu, toute variation de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique doit avoir pour origine une variation de la composition isotopique de NO_2 , provenant soit d'un changement d'origine chimique des NO_x soit d'échanges isotopiques plus ou moins prononcés au sein de cette famille chimique (Freyer et al., 1993). Plusieurs études se sont donc appliquées à décrire la composition isotopique de NO_2 (ou des NO_x) au plus près de leurs sources afin de les caractériser isotopiquement. D'autres études ont été consacrées à l'étude des variations annuelles de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate ou l'ammonium atmosphérique, en phase dissoute ou gazeuse, afin de mieux comprendre les mécanismes gouvernant l'évolution de leur composition isotopique. Ces études sont récapitulées ci-dessous.

4.1.1 Composition isotopique du nitrate atmosphérique

Depuis plusieurs années, quelques études ont été consacrées à des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique. En particulier, Freyer (1991) a tenté une étude complète sur les composés du nitrate atmosphérique à Jülich, Allemagne. Pour ce faire, il a utilisé plusieurs filtres en séries, le premier d'entre eux étant en fibre de verre, suivi de filtres en acétate de cellulose imprégnés de chlorure de sodium. En raison du faible débit de pompage, le temps de collecte était de l'ordre de quelques semaines à un mois. De tels délais d'échantillonnage rendent soupçonneux quant à l'origine du nitrate récupéré sur ces filtres, notamment en raison des problèmes de revolatilisation du nitrate et des interférences avec d'autres composés chimiques (Schaap et al., 2002, 2004, et voir page 217). Dans ce qui suit, nous ne considérons donc que les données obtenues à partir du nitrate prélevé sur le premier filtre (en fibre de verre), attribué par Freyer (1991) à la phase particulaire, bien qu'il soit permis de douter de l'exclusivité de cette considération. Les données annuelles de Freyer (1991) sont données sur la figure 4.1. Cette figure montre

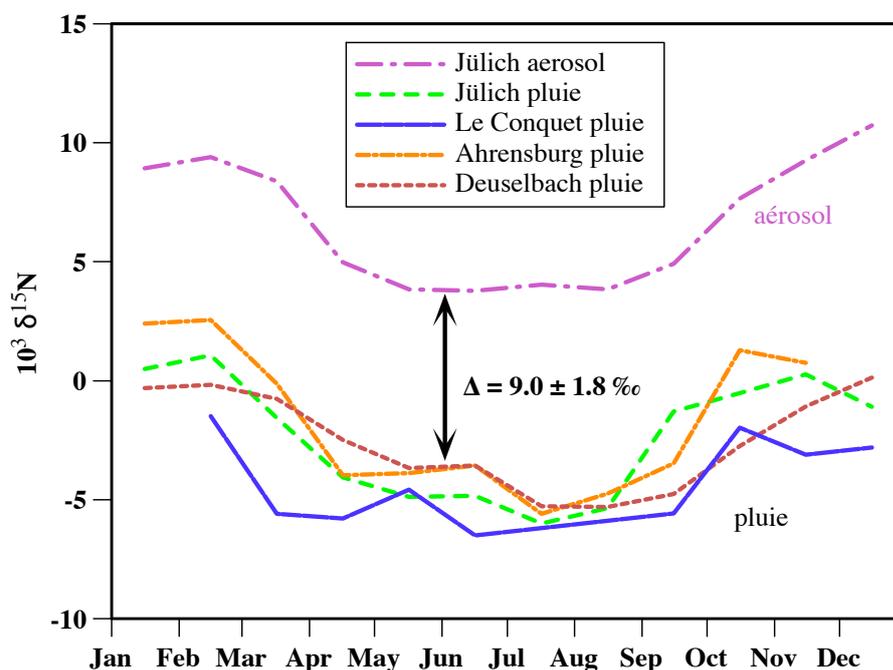


Figure 4.1 – Cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate atmosphérique à Jülich et dans l'eau de pluie en différents sites côtiers et continentaux, d'après Freyer (1991).

clairement que $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate particulaire montre un cycle annuel prononcé (d'une amplitude moyenne de 7 ‰) et reproductible d'une année à l'autre, avec des valeurs plus élevées en hiver (environ 10 ‰) et plus faibles en été (de l'ordre de 3 ‰). Ces variations sont cohérentes avec les observations de Yeatman et al. (2001), montrant au site côtier de Weybourne (côte Est du Royaume-Uni) des variations saisonnières du nitrate particulaire similaires, de 9 ± 5 ‰ en hiver à 0 ± 2 ‰ en été, *via* des valeurs intermédiaires au printemps et à l'automne.

À notre connaissance, ces deux études sont les seules présentant les variations annuelles de la composition isotopique du nitrate atmosphérique aux latitudes moyennes, en un site rural. Widory (2007) a mesuré la composition isotopique de l'azote total dans des particules de taille inférieure à $10\ \mu\text{m}$ (PM10) à Paris. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ varient de 4 à 15 ‰, été comme hiver. Ce comportement provient probablement de la contribution importante de l'ammonium à la quantité d'azote dans ces particules : de manière générale les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ dans l'ammonium atmosphérique sont plus élevées que dans le

nitrate atmosphérique (Moore, 1977, 1974, Yeatman et al., 2001, Hoering, 1957), et le cycle saisonnier tend à être négligeable, si ce n'est légèrement opposé à celui du nitrate.

4.1.2 Composition isotopique du nitrate de l'eau de pluie

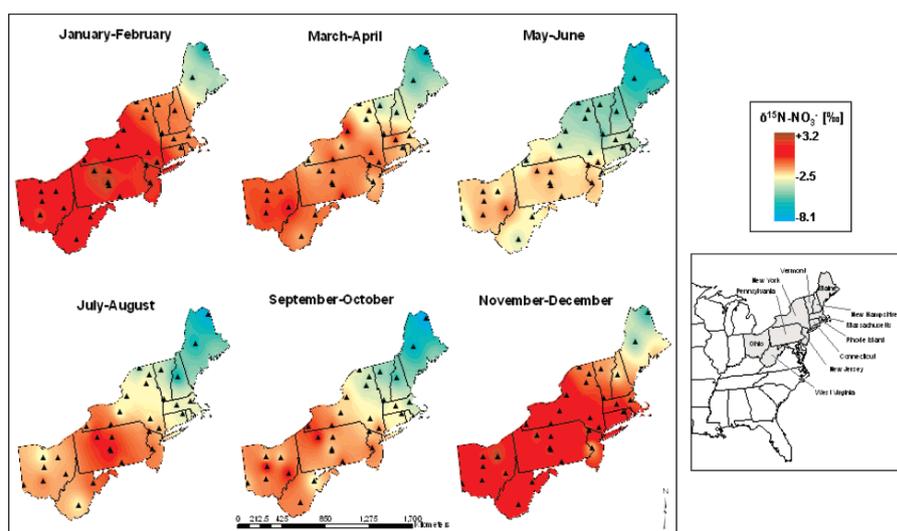


Figure 4.2 – Évolution spatio-temporelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate de l'eau de pluie dans le nord-est des États Unis, d'après Elliott et al. (2007).

Comme il vient d'être décrit, peu de publications se sont jusqu'à présent attachées à décrire l'évolution temporelle de la composition isotopique (en azote) du nitrate atmosphérique. En revanche, le nitrate de l'eau de pluie a reçu plus d'attention, en raison sans doute de la plus grande facilité de prélèvement (l'opérateur n'a pas besoin d'une formation particulière pour collecter de l'eau de pluie) et du traitement des échantillons obtenus directement sous forme liquide, en concentrations suffisamment élevées pour les mesures isotopiques. Toutes les études montrent que le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dissous dans l'eau de pluie est en général significativement inférieur au nitrate atmosphérique (Moore, 1974, 1977, Freyer, 1978, 1991, Heaton, 1987, Elliott et al., 2007). À ce titre, les travaux de Freyer (1991) sont extrêmement utiles, puisque cette étude reporte des mesures simultanées de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique et dans l'eau de pluie au cours d'un cycle annuel entier, à Jülich, Allemagne. En outre, d'autres données de cycles annuels de $\delta^{15}\text{N}$

du nitrate dans l'eau de pluie sont également données pour d'autres sites continentaux (Deuselbach, Allemagne) et côtiers (Ahrensburg, Allemagne, et Le Conquet, France). Trois enseignements peuvent directement être tirés de cette étude, dont l'essentiel est récapitulé sur la figure 4.1 : d'une part, la composition isotopique du nitrate dissous dans l'eau de pluie est relativement uniforme en différents sites situés à plusieurs milliers de kms les uns des autres, et ce dans des contextes atmosphériques très différents, ce qui suggère un contrôle de cette composition isotopique par un processus jouant au moins à l'échelle régionale et indépendant des sources locales. D'autre part la différence entre la composition isotopique du nitrate atmosphérique et dans l'eau de pluie est constante, de l'ordre de 9 ‰. Ceci conduit la composition isotopique du nitrate dissous dans l'eau de pluie à suivre un cycle saisonnier bien marqué, ainsi que Freyer (1978) l'avait déjà remarqué, variant entre -5 ‰ en été et 2 - 3 ‰ en hiver. Ces données sont également cohérentes avec les mesures de Elliott et al. (2007), montrant à travers les états du Nord-Est des États-Unis une gamme de variations de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate des précipitations similaire (de -8 ‰ à 3 ‰, voir figure 4.2 pour un aperçu de l'évolution spatio-temporelle de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate de l'eau de pluie dans le NE des États-Unis). En revanche, les données de Hastings et al. (2003) montrent une évolution saisonnière inverse aux Bermudes (Ouest de l'Océan Atlantique), avec des valeurs moyennes plus élevées en été (-2 ‰) qu'en hiver (-6 ‰), et une variabilité plus élevée (voir figure 4.3).

Les travaux de Freyer (1991) ont une implication très importante en terme de nitrate atmosphérique : en effet, il a été vu plus haut que l'homogénéité des cycles annuels de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate de l'eau de pluie indique que celui-ci doit être contrôlé par un processus à grande échelle. Par ailleurs, la différence constante entre la composition isotopique du nitrate atmosphérique et celui dissous dans l'eau de pluie suggère qu'un fractionnement est associé aux échanges entre ces deux réservoirs de nitrate dans l'atmosphère. Ce fractionnement semble au premier ordre constant au cours de l'année, malgré des conditions atmosphériques très différentes. Il semble donc probable que ce fractionnement subisse peu de variations à l'échelle continentale, ouvrant la voie à une estimation de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique à partir de $\delta^{15}\text{N}$ dans l'eau de pluie, au moins en ce qui concerne les variations saisonnières.

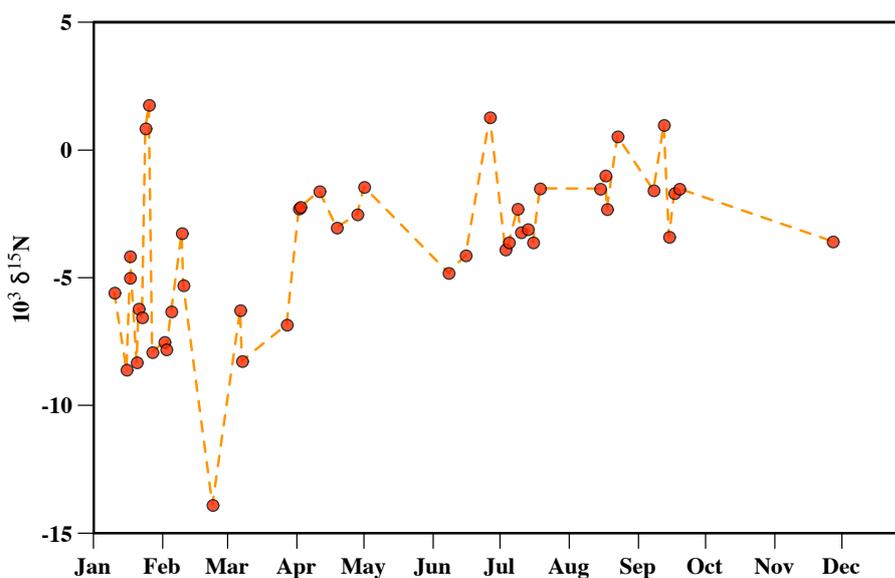


Figure 4.3 – Évolution temporelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate de l'eau de pluie aux Bermudes, d'après Hastings et al. (2003).

Deux observations résument les observations de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate de l'eau de pluie aux latitudes moyennes en site continental qu'il est tentant d'extrapoler au nitrate atmosphérique : une homogénéité régionale assez marquée (bien qu'au niveau continental les données d'Elliott et al. (2007) montrent une structure spatiale significative) et un cycle annuel observé dans tous les sites d'études aux latitudes moyennes (en région urbaine à polluée), montrant des valeurs plus élevées en hiver qu'en été. L'interprétation de ces tendances générales nécessite de faire intervenir des effets de source et de fractionnement isotopique. La littérature à ce sujet est particulièrement tortueuse et les discussions souvent alambiquées, lorsqu'il s'agit d'interpréter les variations saisonnières de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique ou des précipitations comme une combinaison de ces deux effets.

Afin d'essayer de ne pas tomber dans le même piège, nous commençons par résumer l'état actuel des connaissances sur le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x .

4.1.3 Composition isotopique des NO_x produits par les éclairs

Hoering (1957) a mesuré la composition isotopique du nitrate produit à la suite d'une décharge électrique dans un mélange d'oxygène et d'azote moléculaires, et en a conclu qu'en raison de la température effective très élevée le fractionnement isotopique de cette réaction était négligeable dans les conditions atmosphériques. Il est depuis généralement admis que le $\delta^{15}\text{N}$ des oxydes d'azote produits lors des éclairs est de l'ordre de 0 ‰, correspondant à la composition isotopique de l'azote de l'air.

4.1.4 Composition isotopique des NO_x biogéniques

Les NO_x d'origine biogénique sont émis en tant qu'étapes intermédiaires lors des processus de dénitrification du nitrate ou de nitrification de l'ammonium (Davidson et Kinglerlee, 1997). De tels phénomènes induisent des fractionnements isotopiques (Mariotti et al., 1982, Kendall et al., 2007). D'après Freyer (1991), la constante de fractionnement associée à ces processus est de l'ordre de -20 ‰, suggérant que le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x biogéniques devrait être négatif. Une étude expérimentale récente semble confirmer cette prédiction : en effet, Li et Wang (2008) ont montré que le $\delta^{15}\text{N}$ des oxydes d'azote émis par un sol latéritique amendé par un engrais azoté (urée ou carbonate d'ammonium) est extrêmement bas : les valeurs reportées vont de -50 à -20 ‰, en fonction de l'avancement de l'expérience et de l'épuisement de la quantité d'azote dans le sol. Cette première étude doit être reproduite dans d'autres conditions agricoles afin d'en estimer la représentativité. Néanmoins elle confirme le caractère potentiellement distinct des émissions biogéniques de NO_x, en terme de $\delta^{15}\text{N}$.

4.1.5 Composition isotopique des NO_x d'origine anthropique

Les NO_x anthropiques sont produits par trois processus principaux, tous ayant lieu lors des processus de combustion. Les NO_x dits "thermiques" sont formés par réaction entre l'oxygène moléculaire et l'azote moléculaire de l'air (entre autres réaction (R1.12), page 7) à haute température (> 1500 K, Young, 2002). La production de NO_x thermique est majoritaire lors de la combustion de gaz naturel ou d'essences, dont la teneur en

azote est faible, et dépend fortement de la température de flamme (Habib et al., 2008). Si le combustible contient de l'azote, son oxydation lors de la réaction de combustion par l'oxygène de l'air produit également des NO_x , dits NO_x "de combustible" (*fuel* NO_x). Cette source de NO_x peut contribuer à hauteur de 80% lors de la combustion du charbon (Carpenter et al., 2008), et près de 50% lors de la combustion de pétrole brut. Une troisième source de NO_x résulte de la réaction entre l'azote moléculaire et les radicaux dérivés de composés organiques (*prompt* NO_x). Cette source est généralement mineure, sauf dans les réacteurs conçus pour minimiser la production de NO_x thermiques.

La proportion entre la production de NO_x par les différentes voies présentées ci-dessus, ainsi que leurs compositions isotopiques respectives, dépendent des conditions physico-chimiques de la combustion (température, nature du combustible (notamment son rapport élémentaire N/C), de la richesse du mélange, i.e. les conditions d'oxygénation de la combustion ...) (Snape et al., 2002, Widory, 2007). Une abondante littérature est consacrée à ces questions en raison des problématiques environnementales liées aux émissions de NO_x par les activités humaines et des perspectives technologiques de les réduire en optimisant les conditions de la combustion.

Se fondant sur des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ réalisées sur des NO_x émis lors de combustion de charbons dans divers régimes de combustion, Snape et al. (2002) ont déterminé que le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x thermiques est de l'ordre de -6 ‰. Au contraire lors de la même étude la composition isotopique des NO_x issus du combustible (en particulier du charbon) a été déterminée de l'ordre de 15 ‰. Cette dernière valeur peut varier en fonction de la composition isotopique de l'azote du combustible, et de sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène (plus le combustible est réactif, plus le fractionnement est faible). Par conséquent, il est attendu que la composition isotopique des NO_x produits lors d'une combustion varie entre ces deux valeurs extrêmes, en fonction des conditions de combustion (température, approvisionnement en oxygène), de la réactivité et de la nature du combustible. Une telle gamme de variation est probablement à même d'expliquer la grande variabilité des résultats obtenus sur différents types de moteurs de véhicules et de sources ponctuelles (centrales thermiques etc.) dans différents pays (par exemple Heaton, 1990, voir Kendall et al., 2007 pour une revue).

Au premier ordre, il est tentant de séparer les sources de NO_x anthropiques en deux classes, ainsi que le propose Widory (2007) : $\delta^{15}\text{N} < 0$ correspond aux émissions issues de combustions d'essences et de gaz naturel, sous forme de NO_x thermiques (correspondant aux émissions liées aux transports notamment), alors que $\delta^{15}\text{N} > 0$ correspond aux NO_x émis par les sources ponctuelles (centrales thermiques au charbon ou d'incinération).

Cette classification est cohérente avec les conclusions d'Elliott et al. (2007), ces derniers indiquant que $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate de l'eau de pluie étant essentiellement corrélé à la proximité de centrales thermiques de production d'énergie. Enfin, ceci est également cohérent avec les mesures préliminaires de Moore (1977), qui avait trouvé des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles en région rurale, et plus élevées à proximité des centres d'activités industrielles.

4.1.6 Composition isotopique des NO_x issus des feux de biomasse

À l'heure actuelle la contribution de cette source est isotopiquement non caractérisée. Kendall et al. (2007) ont suggéré que le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x produits devrait être négatif, par analogie aux NO_x thermiques. Il est permis de douter de cette prédiction, sachant que la température de combustion au sein d'un feu de biomasse est généralement inférieure à celle nécessaire pour que des NO_x thermiques soient produits (Young, 2002, Dennison et al., 2006). Dans ces conditions, l'essentiel des NO_x produits ont pour origine l'azote de la biomasse, et ces émissions s'apparenteraient donc plutôt à des NO_x de combustible qu'à des NO_x thermiques, donc des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plutôt positives.

4.1.7 Fractionnements isotopiques affectant $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_x)$ et la conversion en nitrate atmosphérique

Il semble qu'une part importante de la variabilité spatiale de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique ait pour origine des variations de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_x)$ dues à des sources différentes. C'est ainsi qu'Elliott et al. (2007) interprètent la structure spatiale de leurs données (voir figure 4.2), en liant les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate de l'eau de pluie à la

densité géographique de centrales thermiques de production d'énergie.

La raison de l'existence du cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique (et l'eau de pluie) doit donc faire intervenir la combinaison d'effets de sources et de fractionnements atmosphériques dépendant des conditions physiques de l'atmosphère.

Plusieurs mécanismes ont été proposés par Freyer (1991) pour expliquer la tendance saisonnière mesurée dans le nitrate de l'eau de pluie :

- Échange isotopique au sein des NO_x , *via* la réaction réversible $\text{NO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$. D'après Freyer (1991), cette réaction d'échange isotopique favorise l'incorporation d'isotopes lourds dans le composé le plus oxydé, i.e. NO_2 dans ce cas. D'autres réactions d'échange isotopique peuvent aussi se produire, par exemple *via* N_2O_5 et à l'interface vapeur/phase condensée. Néanmoins, Freyer (1991) note que ces réactions ne peuvent être vraiment actives que de nuit, en raison du cyclage rapide des oxydes d'azote et de l'ozone *via* le cycle de Leighton (1961) pendant la journée, une prédiction confirmée par l'étude de Freyer et al. (1993).
- Le fractionnement isotopique associé aux réactions de conversions des NO_x en nitrate atmosphérique est inconnu à l'heure actuelle. D'après Freyer (1991), ce fractionnement devrait être relativement faible (de l'ordre de 3 ‰ pour la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2$, en utilisant le formalisme de Bigeleisen (1952) et les calculs de rapports de masses réduites), bien qu'aucune mesure ne permette de contraindre réellement cette valeur. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, les proportions entre importances relatives des mécanismes de formation du nitrate atmosphérique évoluent au cours de l'année. Si ces derniers entraînent des fractionnements isotopiques différents, alors ces variations saisonnières pourraient à leur tour avoir une influence sur $\delta^{15}\text{N}$.

D'après Freyer (1991), l'effet de la réaction d'échange isotopique doit être fonction de la température. En revanche l'effet des variations des proportions des mécanismes réactionnels)) doit être fonction de l'insolation, qui gouverne l'influence relative des processus photochimiques sur les réactions nocturnes. Les observations de Freyer (1991) ne permettaient pas de distinguer ces deux mécanismes. Néanmoins, les mesures de Freyer et al. (1993), réalisées directement sur les NO_x , ont permis de trancher en fa-

veur de l'échange isotopique, expliquant l'essentiel de la variabilité et du cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_x)$, dans des proportions suffisantes pour expliquer le cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ par le biais de l'échange isotopique. Cependant, l'analyse de Freyer et al. (1993) ne s'applique qu'à des conditions relativement polluées, caractérisées par des teneurs en ozone et en NO_x du même ordre de grandeur.

4.2 Nouvelles mesures dans la couche limite marine sur l'Océan Atlantique

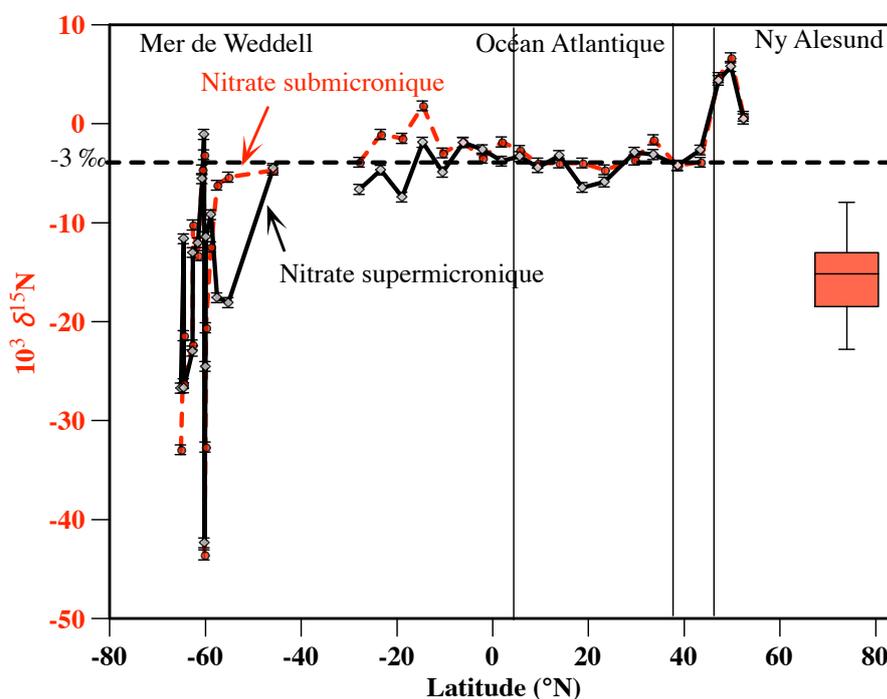


Figure 4.4 – Transect latitudinal de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ au-dessus de l'Océan Atlantique, à partir des données recueillies dans le cadre des campagnes sur la Mer de Weddell, l'Océan Atlantique et à Ny Ålesund. Pour ces deux premières, les cercles rouges correspondent au mode submicronique, les losanges gris au mode supermicronique. À Ny Ålesund, seule la gamme de variation des données est indiquée.

La composition isotopique en azote des échantillons de nitrate collectés à bord du *Polarstern* en 2007 (voir page 115), ainsi que lors de la campagne de mesure à Ny Ålesund en Avril 2006 (voir page 70), permettent de fournir des informations précieuses

sur la variabilité géographique de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans la couche limite marine. Toutes ces mesures ont été effectuées au printemps hémisphérique (Avril dans l'Hémisphère Nord, Septembre-Octobre dans l'Hémisphère Sud).

La figure 4.4 donne le profil latitudinal obtenu pour $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, en fonction de la taille des particules, séparées en fonction de leur diamètre aérodynamique (sauf dans le cas des mesures de Ny Ålesund pour lesquelles seul un échantillonnage global a été réalisé). Les principales observations tirées de cette figure sont les suivantes :

- Sur l'Océan Atlantique le profil latitudinal de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ est très stable, montrant des valeurs de l'ordre de -3‰ couvrant l'essentiel de la plage de latitude étudiée.
- En régions polluées (Manche), les valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ sont significativement plus élevées que dans les zones moins exposées aux activités humaines, variant entre 2 et 6 ‰.
- La différence entre $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ des modes submicroniques et supermicroniques est le plus souvent non significative, surtout en régions tropicales et aux moyennes latitudes Nord.
- Les mesures effectuées en régions polaires exhibent une variabilité beaucoup plus élevée que les mesures effectuées sur l'Océan Atlantique. Dans ces régions, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ sont également beaucoup plus basses, atteignant des valeurs aussi basses que -40‰ en Mer de Weddell, et valant par exemple en moyenne -15‰ à Ny Ålesund.

Dans un premier temps, nous laissons de côté les observations effectuées dans les régions polaires, pour nous concentrer sur les observations faites aux basses et moyennes latitudes. À l'exception des quatre points les plus au Sud de la série de mesures effectuée à bord du *Polarstern* en Avril 2007, la différence entre les modes submicronique et supermicronique n'est pas significative. L'interprétation immédiate de cette observation est que le nitrate obtenu dans ces deux classes de taille a été formé à partir d'une source d'azote identique, i.e. un même réservoir de NO_x . La différence de composition isotopique de l'oxygène entre ces deux modes est donc bien due à un fractionnement (chimique et/ou isotopique) agissant au niveau de la conversion entre les NO_x et le nitrate atmosphérique (voir page 125). L'analyse de la composition isotopique en oxygène

a révélé que ce fractionnement est de toute évidence de nature chimique, i.e. lié à divers mécanismes de formation du nitrate en fonction de la taille (donc de la composition chimique) des particules atmosphériques.

Il apparaît que les régions polluées montrent les valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ les plus élevées. L'identification de ces régions est faite sur la base de teneurs en ozone, et des concentrations en nitrate et sulfate. Cette observation confirme l'analyse de Elliott et al. (2007), indiquant que $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ est corrélé au niveau de pollution des masses d'air par des sources industrielles (notamment centrales thermiques de production d'énergie). Par ailleurs nos mesures dans la Manche correspondent aux mesures de Freyer (1991) pour le mois d'Avril en Allemagne, confirmant la relative homogénéité spatiale de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère européenne. Des valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de l'ordre de 5 ‰ paraissent donc tracer l'influence des activités humaines. Une autre preuve de cette considération est donnée par l'exemple suivant, résumé par la figure 4.5. Elle montre une situation qui a été supprimée de la figure 4.4 car elle témoigne d'un contexte chimique particulier, non représentatif de la couche limite marine moyenne au dessus de l'Océan Atlantique tropical. Il se trouve que le *Polarstern* a effectué une escale technique le 27 Avril 2007 à Las Palmas de Gran Canaria, aux Canaries. Comme le montre la figure 4.5, la composition isotopique du nitrate échantillonné dans le port lors de cet arrêt de 8 heures (en bas à gauche sur cette figure, correspondant au 27 Avril 2007) ne présente pas de signature particulière, i.e. en ligne avec les observations des jours précédents (voir sur la figure 4.4). En revanche, l'échantillon prélevé la veille de l'arrivée à Las Palmas présente une composition isotopique spécifique (+ 5 ‰) dans le mode submicronique (et non dans le mode supermicronique), permettant de construire le scénario suivant : contrairement aux régions fortement anthropisées, pour lesquelles la pollution aux oxydes d'azote est permanente et géographiquement répartie, les activités industrielles de Las Palmas constituent une source ponctuelle d'oxydes d'azote. La conversion de NO_x en nitrate n'étant pas instantanée, la signature anthropique en terme de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ n'est pas visible à Las Palmas. En revanche, la conversion des oxydes d'azote en nitrate s'effectue lors du transport des masses d'air ayant incorporé ces NO_x , ce qui explique la mesure d'une signature très différente pour $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le mode submicronique quelques centaines

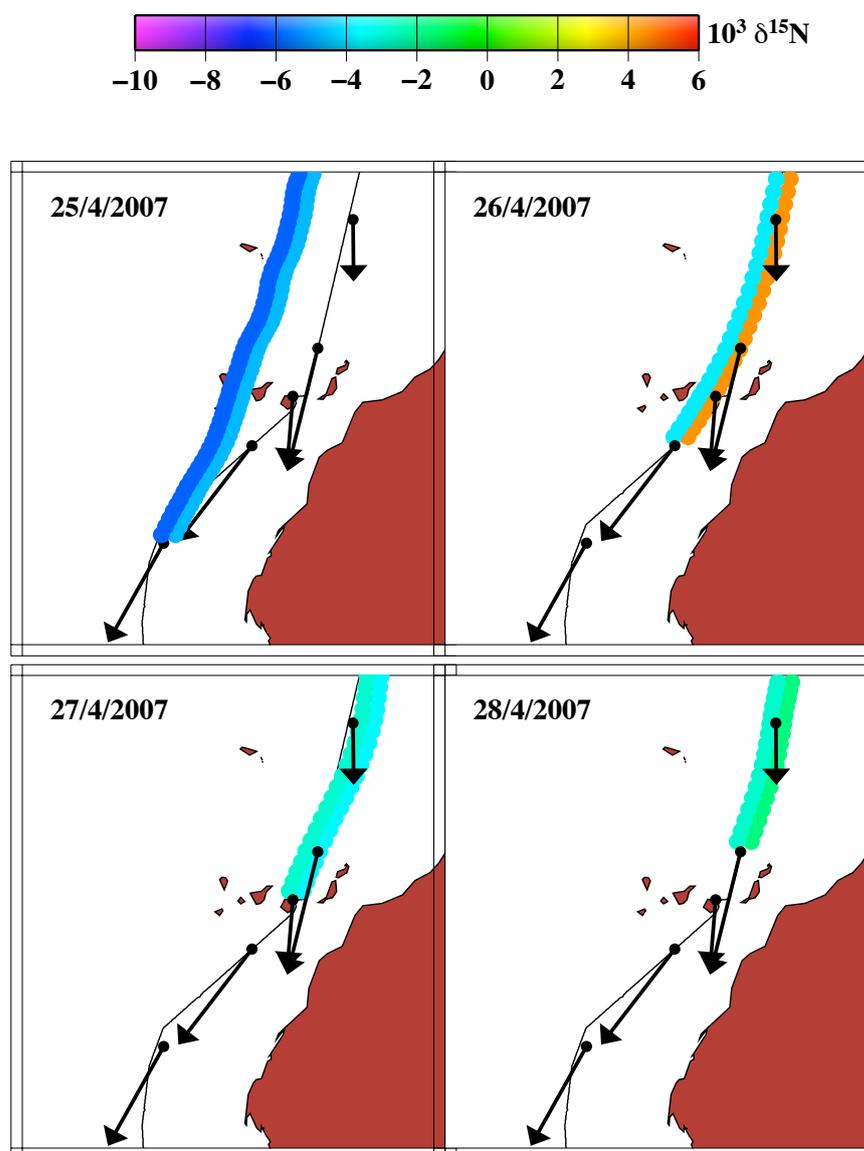


Figure 4.5 – Détail de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ au voisinage de Las Palmas, Avril 2007. Les points noirs et les flèches correspondent à la position médiane du navire pour chaque jeu d'échantillons. Pour quatre d'entre eux, les rétro-trajectoires correspondantes sont indiquées, et colorées en fonction de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$: à gauche le mode supermicronique, à droite le mode submicronique. En général ces deux modes concordent, sauf pour le 26 Avril 2007, pour lequel le mode submicronique (plus susceptible d'être transporté à moyenne distance) semble hériter d'une signature plus élevée due à l'influence de Las Palmas.

de kms sous le vent de Las Palmas, ainsi que l'attestent la direction du vent mesurée à bord ainsi que les rétrotrajectoires (voir figure 4.5). Cet exemple permet également d'apporter des contraintes sur le temps nécessaire pour la conversion de NO_x en nitrate, et de leur dépôt, en montrant que quelques heures suffisent aux NO_x pour être incorporés dans la phase submicronique des aérosols, dont on a montré à l'aide de la composition isotopique en oxygène qu'elle était plutôt gouvernée par les processus homogènes (notamment la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2$). Il est également notable que le mode supermicronique semble moins affecté par ces émissions de NO_x . Cela peut être dû aux teneurs en nitrate beaucoup plus élevées dans ce mode de façon générale, donc plus faiblement influencées par une source ponctuelle. Des mesures à plus haute résolution temporelle à proximité d'une telle source ponctuelle apparaissent toutefois nécessaires (et prometteuses) pour mieux comprendre les processus de transformation des NO_x en nitrate dans la couche limite marine.

Au dessus de l'Océan Atlantique loin des côtes (ou dans des masses d'air faiblement influencées par celles-ci), $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ est remarquablement constant, prenant des valeurs de l'ordre comprises entre -5‰ et -2‰ , qui semble constituer la signature de la production naturelle de nitrate atmosphérique, combinaison des sources de NO_x biogéniques (négatives) et des éclairs (de l'ordre de 0‰ , Hoering, 1957). Il est difficile sur la base de ce transect unique de détecter une augmentation de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dû à l'influence plus prononcée des éclairs sur la production de NO_x dans les tropiques. Ceci constitue une piste de recherche intéressante pour des études futures, déjà évoquée par Hastings et al. (2003), qui pourrait apporter des contraintes intéressantes sur le bilan des NO_x dans les régions tropicales, afin de mieux cerner l'impact respectif des éclairs (Schumann et Huntrieser, 2007), des émissions biogéniques par les sols (Davidson et Kinglerlee, 1997, Delon et al., 2008) et des feux de biomasse.

Au dessus de l'Océan Atlantique il semble donc en résumé que $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ soit obtenu par combinaison de deux ou trois sources de NO_x de compositions isotopiques différentes, i.e. une source naturelle (ou une combinaison de sources naturelles) induisant une valeur de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de l'ordre de -3‰ , et une source anthropique induisant des valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de l'ordre de 5‰ . Les valeurs de ces compositions isotopiques

correspondant à la situation de printemps, il serait utile d'étudier le cycle annuel de variations, soit lors de campagnes similaires ou en analysant des séries annuelles de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ en des sites côtiers, notamment en régions tropicales, tels que le Cap Vert, où de nombreuses études de chimie atmosphérique sont menées à l'heure actuelle, dans le cadre du projet SOLAS.

4.3 Le cas des régions polaires

Comme le présente la figure 4.4, le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate atmosphérique dans la couche limite marine dans les régions polaires montre une variabilité beaucoup plus importante qu'aux latitudes moyennes, ainsi que des valeurs moyennes beaucoup plus basses, atteignant par exemple moins de -40 ‰ dans la Mer de Weddell. Il y a donc lieu de traiter à part ces régions, et de suspecter que des phénomènes particuliers y prennent place. Les premières mesures de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique en régions polaires ont été présentées par Freyer et al. (1996). Il s'agit de quelques échantillons prélevés par l'équipe de D. Wagenbach à la station côtière Neumayer. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ y varient entre -10 et 0 ‰ pendant l'automne et l'hiver austral, et atteignent des valeurs extrêmes de -38 et même -63 ‰ pendant l'été austral. Lors de la publication de ces données, Freyer et al. (1996) n'ont toutefois pas donné d'explication pour ces observations très inhabituelles au regard de la plage de variations "normale" de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique (de -10 à +10 ‰ en général, voir plus haut). Cette même publication donnait les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ dans la neige et la glace de plusieurs carottes polaires et alpines. Alors que le cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}$ dans la neige au Col du Dôme (Massif du Mt Blanc) suit de près le cycle annuel européen de $\delta^{15}\text{N}$ dans les précipitations (voir paragraphe 4.1.2), les régions polaires montrent des variations plus exotiques, en particulier les sites Antarctiques de faible accumulation : en effet, Freyer et al. (1996) reportent des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ surprenantes, atteignant 150 ‰ dans des carottes de glace obtenues à Dôme C. Pour expliquer ces valeurs, Freyer et al. (1996) évoquaient déjà la perte de nitrate dans les couches supérieures de la neige polaire, dont l'importance dépend du taux d'accumulation, reconnaissant que les phénomènes post-dépôt (dénommés "phénomènes glaciologiques")

avaient une influence plus grande que les phénomènes atmosphériques (changement de sources, fractionnement isotopique associé au transport).

Dans ce paragraphe, nous nous focalisons dans un premier temps sur les mesures antérieures sur le nitrate atmosphérique en Antarctique, ainsi que sur les premières études à l'interface air/neige.

4.3.1 Sources de nitrate atmosphérique en Antarctique

En raison de son affinité pour les particules appartenant au mode grossier, ainsi qu'à son extrême solubilité, le nitrate atmosphérique ne peut être transporté très loin des régions où il est formé. La présence de teneurs significatives de nitrate atmosphérique dans l'atmosphère Antarctique (10 à 100 ng m⁻³ Wagenbach et al., 1998, Jones et al., 1999, Arimoto et al., 2008) nécessite de faire intervenir le transport de ses précurseurs jusque dans ces régions. Contrairement aux régions polaires de l'hémisphère Nord, le continent Antarctique est encore à l'heure actuelle essentiellement soumis à des sources naturelles d'oxydes d'azote (Wolff, 1995), en raison de l'éloignement des sources anthropiques de NO_x, concentrées dans l'Hémisphère Nord, et des barrières météorologiques que constituent le vortex polaire et les courants (marins et atmosphérique) circumantarctiques. Néanmoins la question de l'origine des oxydes d'azote (et du nitrate) dans l'atmosphère Antarctique est une question non résolue de façon définitive. À ce sujet, plusieurs écoles de pensée s'affrontent : dès les années 1990, l'équipe de Zeller attribuait aux *Solar Proton Events (SPE)* dans la haute atmosphère la responsabilité de produire de grandes quantités de nitrate atmosphérique, ensuite préservé dans la neige (Zeller et Parker, 1981, Zeller et Dreschhoff, 1995, McCracken et al., 2001). Cette hypothèse controversée a été combattue par la majorité des études sur le nitrate en Antarctique (Legrand et Delmas, 1986, Legrand et Kirchner, 1990, Wolff et al., 2008), au motif principal que de tels événements peuvent expliquer de brutales variations de la teneur en nitrate dans l'atmosphère polaire, mais non un niveau de fond relativement stable. Une autre source potentielle est liée à la subsidence des hydrates de nitrate présents dans les nuages stratosphériques polaires (Solomon, 1990, Voigt et al., 2000), bien que des problèmes de synchronisation avec d'autres espèces d'origine stratosphérique (notamment le tritium

présent dans les mêmes particules) rendent cette interprétation problématique (Wagenbach et al., 1998). Cependant Legrand et Kirchner (1990) et Savarino et al. (2007) ont calculé que les quantités de nitrate injectées *via* la subsidence des nuages stratosphériques polaires suffisent à expliquer les teneurs atmosphériques mesurées dans la neige et l'atmosphère. Une autre source possible est le transport à longue distance d'oxydes d'azote (sous forme de PAN et d'autres espèces équivalentes Jacobi et al., 2000), d'origine potentiellement marine (Jones et al., 1999). Les niveaux extrêmement bas de PAN en Antarctique côtier (Jacobi et al., 2000, Mills et al., 2007) suggèrent que cette source est relativement mineure, contribuant potentiellement aux niveaux de base de NO_x et de nitrate atmosphérique sans pouvoir expliquer les pics de concentration observés.

4.3.2 $\delta^{15}\text{N}$ des sources de nitrate atmosphérique en Antarctique

4.3.2.1 Nitrate stratosphérique

L'étrangeté des valeurs faibles de $\delta^{15}\text{N}$ dans l'aérosol et la neige polaire ont conduit certains auteurs à proposer que l'injection de nitrate stratosphérique pouvait en être la cause (Wagenbach et al., 1998, Heaton et al., 2004). Néanmoins, contrairement à ce que ces deux études indiquent de façon erronée, il existe bel et bien quelques mesures de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate stratosphérique, réalisées par Moore (1974) à partir d'échantillons collectés par A. Lazrus à une altitude de l'ordre de 25 km, au dessus de l'Australie et de l'Alaska (la date de collecte n'étant malheureusement pas indiquée). Le $\delta^{15}\text{N}$ de ces échantillons de nitrate atmosphérique (principalement sous forme d'acide nitrique d'après Moore (1974)) est compris entre 0.8 et 2.8 ‰ (en moyenne environ 2 ‰). Par ailleurs, sur la base d'un calcul faisant intervenir les réactions de formation de NO dans la stratosphère et des fractionnements associés à la photolyse de N_2O , Savarino et al. (2007) ont démontré que le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x stratosphériques devait être supérieur à $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2\text{O})$ dans la troposphère, atteignant en moyenne annuelle une valeur de l'ordre de 20 ‰. Cette observation avait déjà été faite (sans que le calcul détaillé ne soit effectué) par Heaton et al. (2004). Bien que l'accord avec les données de Moore (1974) ne soit pas très bon (dû sans doute au calcul approximatif de Savarino et al. (2007) et des mesures non re-

présentatives de la stratosphère Antarctique par Moore (1974)), il apparaît néanmoins clairement que la stratosphère ne peut être considérée comme une source de NO_x (ou de nitrate atmosphérique) isotopiquement léger. Il en est de même du nitrate formé lors des SPEs, dont le passage à travers la stratosphère devrait conduire à une signature isotopique similaire. Ces observations contredisent également l'analyse de Michalski et al. (2005) attribuant à la stratosphère la responsabilité des valeurs basses de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate des sols des vallées sèches de la chaîne trans-Antarctique, se référant pour ce faire aux études de Heaton et al. (2004) dont le traitement de cette question est très partiel.

4.3.2.2 Transport à longue distance

La question de la signature isotopique du transport à longue distance est complexe dans le cas du nitrate. Wada et al. (1981) l'avaient évoqué pour interpréter les valeurs basses de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans le sol des vallées sèches en Antarctique, une interprétation critiquée par Michalski et al. (2005) au motif que le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate dans les phases condensées est plus faible que dans le nitrate atmosphérique (Freyer, 1991, voir figure 4.1, page 132) : ainsi que l'ont montré Freyer et al. (1996), sur la base des mesures de Freyer (1991), si le lessivage du nitrate par incorporation dans les précipitations dominait sa composition isotopique, ce dernier devrait s'alourdir isotopiquement au fur et à mesure du transport de la masse d'air qui le contient. Néanmoins d'autres mécanismes à ce jour non quantifiés isotopiquement peuvent affecter la composition isotopique des NO_x transportés sous forme d'espèces réservoirs, notamment le PAN. Ces observations sont à rapprocher du renversement du cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}$ dans les précipitations et le nitrate atmosphérique, entre les régions polluées aux latitudes moyennes (voir paragraphe 4.1.2, page 133) et l'Arctique, ainsi que le montrent les données de Freyer et al. (1996) à partir d'un puits réalisé à Summit, Groenland, et confirmé par Hastings et al. (2004) au même endroit, avec une meilleure résolution temporelle. Ainsi, dans le nitrate préservé dans la neige de Summit, les valeurs maximales de $\delta^{15}\text{N}$ sont obtenues en été (environ 0 ‰), les valeurs minimales étant elles obtenues en hiver (-10 ‰). Ceci est contraire et de plus forte amplitude que le cycle annuel des basses latitudes, exception faite des Bermudes, où Hastings et al. (2003) reportent un cycle annuel similaire

au Groenland. Bien que d'amplitude beaucoup plus faible, ces variations saisonnières sont toutefois affectées par une variabilité beaucoup plus élevée, en raison d'après eux des variations d'origine géographique des masses d'air échantillonnées. Il est donc bien possible que des phénomènes de transport affectent la composition isotopique du nitrate atmosphérique dans les régions polaires. Cette question est reprise dans la suite de ce document à propos de l'interprétation des mesures du cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}$ à Alert (voir page 173).

4.3.3 Impact isotopique des processus post-dépôt

Bien qu'*in fine* Wagenbach et al. (1998) attribuent (à tort, comme on vient de le voir) à la stratosphère la responsabilité directe des valeurs faibles de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique aux sites côtiers, ce groupe d'auteurs reconnaît que les émissions de composés azotés par le manteau neigeux peuvent contribuer au bilan atmosphérique du nitrate. En effet, il est connu depuis deux décennies que le nitrate n'est pas toujours piégé de façon irréversible dans le manteau neigeux (Neubauer et Heumann, 1988), bien qu'il ait fallu dix ans pour réaliser que cette perte de nitrate dans la neige pouvait s'accompagner de flux mesurables d'oxydes d'azote vers l'atmosphère (Honrath et al., 1999, Jones et al., 2001, Grannas et al., 2007). Le mécanisme de perte du nitrate dans le manteau neigeux peut être de deux natures : physique ou photochimique. La perte physique est liée à un processus d'évaporation de l'acide nitrique adsorbé sur les cristaux de neige, et dépend des conditions de pression, température et teneur en acide nitrique dans l'air ambiant (Wagon et al., 1999). La perte photochimique, au contraire, se traduit par l'émission d'oxydes d'azote (Honrath et al., 1999, 2000a, b, Jones et al., 2001) ou de composés voisins, tels HONO (Zhou et al., 2001, Amoroso et al., 2006, Beine et al., 2006). À l'heure actuelle, il n'y a pas de consensus scientifique sur l'importance relative de ces deux processus. Sur la base de mesures conjointes de NO_x , HONO et du taux de perte de nitrate dans le manteau neigeux Arctique, Beine et al. (2002) ont mesuré que seule la moitié de la perte de nitrate semblait être contrebalancée par les mesures de flux chimiques des espèces mesurées, suggérant qu'une fraction de cette perte pouvait être de nature physique, ou autre. Les études de modélisation de Wolff et al. (2002) montrent

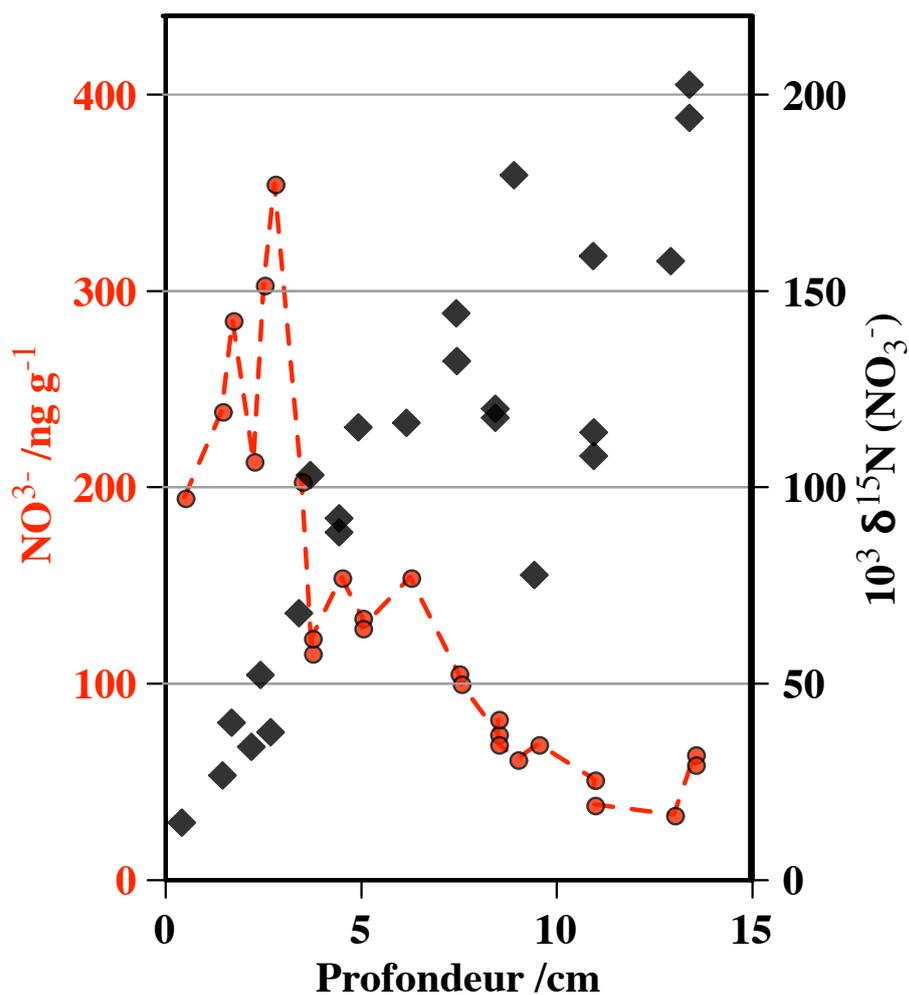


Figure 4.6 – Impact chimique et isotopique des processus post-dépôt. Chute de concentrations en nitrate et augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate restant, dans un puits peu profond à Dôme C. D'après Blunier et al. (2005).

également que la perte photochimique n'explique pas toute la perte de nitrate dans la neige de Dôme C sur le plateau Antarctique central.

Du point de vue isotopique, peu d'études ont été conduites en régions polaires à ce jour. L'étude de Freyer et al. (1996) laisse entrevoir un lien entre taux d'accumulation et enrichissement isotopique du nitrate restant, en Antarctique central. L'étude récente de Blunier et al. (2005) éclaire de façon très utile l'impact des processus post-dépôt sur la

composition isotopique du nitrate restant dans le manteau neigeux, comme l'indique la figure 4.6, qui démontre qu'à la perte brutale de nitrate dans les 10 à 15 premiers cms de neige (plus de 90 % de perte, Röthlisberger et al., 2000b) s'associe une augmentation spectaculaire de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate restant. Blunier et al. (2005) ont montré que l'impact net des processus post-dépôt induit une constante de fractionnement de l'ordre de $-54 \pm 10 \text{ ‰}$, sous l'hypothèse que ce fractionnement est appliqué d'après un processus obéissant à la loi de Rayleigh (1902). Quel que soit le processus à l'œuvre, il est attendu que le produit émis vers l'atmosphère soit isotopiquement plus léger que le nitrate de départ, conduisant ainsi à des valeurs très élevées dans le manteau neigeux sous l'effet d'une perte très importante, en cohérence avec le principe du fractionnement isotopique et de l'équation de Rayleigh (1902) (voir page 24). Bien que discutable en raison de la nature hétérogène du manteau neigeux et de la pénétration variable du flux actinique en fonction de la date, dans ce qui suit un modèle de Rayleigh (1902) est adopté pour traiter les processus de fractionnement isotopique dans le manteau neigeux, car c'est la seule approche permettant un traitement quantitatif simple de ce problème. Une approche plus élaborée pourrait dans un premier temps séparer le manteau neigeux en plusieurs couches, dont les caractéristiques physiques (rayon optique des cristaux de glace, absorption et diffusivité du milieu) pourraient être utilisées pour mieux caractériser le taux de pénétration du flux actinique en fonction d'angle zénithal solaire (donc de la date). Ceci permettrait d'affiner le profil théorique de l'impact de la photolyse (France et al., 2007) sur la composition isotopique du nitrate demeurant dans le manteau neigeux.

4.4 Contraintes isotopiques sur la discrimination entre photochimie et évaporation

Dans ce paragraphe sont présentées et discutées les données obtenues lors de cette thèse à partir d'échantillons collectés dans un puits de 6 m, réalisé à Dôme C par J. Savarino et J. McCabe en Janvier 2004. Les étapes de préconcentration et de mesures de concentrations des échantillons ont été effectuées essentiellement par M. Frey ; j'ai assuré la mise en œuvre de la plupart des mesures isotopiques. La résolution verticale de

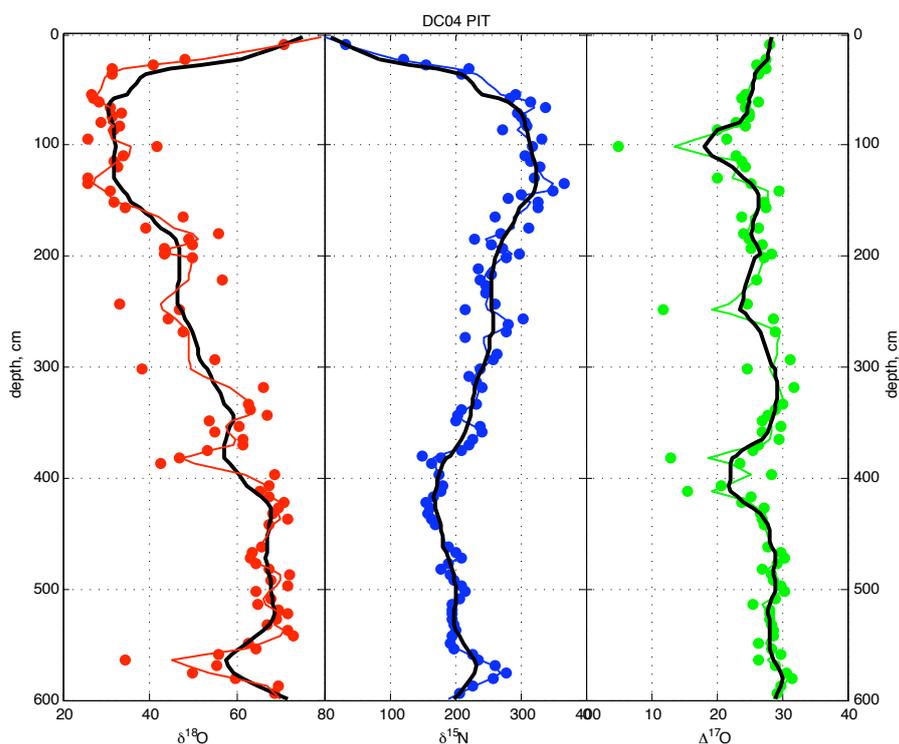


Figure 4.7 – Composition isotopique du nitrate dans un puits de 6 m de profondeur à Dôme C, échantillonné en 2004.

ce puits est de l'ordre de 5 cm, et certains des échantillons de neige (3 à 4 kg de neige par couche) ont été également utilisés par Baroni et al. (2007) pour analyser la composition isotopique du sulfate, en lien avec les éruptions volcaniques stratosphériques de la seconde moitié du XXI^{ème} siècle. Dans le cas du nitrate, ce puits est utilisé pour étudier l'impact des processus post-dépôt sur le nitrate conservé dans la neige (reproduisant par là même certaines des mesures de Blunier et al. (2005)), ainsi que la variabilité de l'anomalie isotopique du nitrate au cours du siècle passé.

La figure 4.7 synthétise ces observations, en fonction de la profondeur dans le puits. Nous nous attachons dans un premier temps à décrire l'évolution comparée de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. En conformité avec les données de Blunier et al. (2005), le $\delta^{15}\text{N}$ tend à augmenter avec la profondeur, en lien également avec une chute des concentrations de nitrate. La première valeur maximale atteinte par $\delta^{15}\text{N}$ est de 300 ‰ environ, à

une profondeur de 1 m. Dans la suite du profil les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ demeurent hautes et présentent des oscillations irrégulières. Il est frappant de remarquer que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ semblent systématiquement anticorrélées aux oscillations de $\delta^{15}\text{N}$, alors que les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ ne sont corrélées ni avec l'un ni avec l'autre. Ainsi que Blunier et al. (2005) l'ont expliqué, il est normal que le processus de perte du nitrate dans le manteau neigeux s'accompagne d'un fractionnement isotopique conduisant à relâcher vers l'atmosphère une espèce isotopiquement plus légère que le nitrate restant dans la neige. D'après Freyer et al. (1996) et Blunier et al. (2005), autant la photolyse du nitrate que l'évaporation de l'acide nitrique peuvent produire cet effet, les rendant difficiles à distinguer sur la base seule des mesures de $\delta^{15}\text{N}$. L'anticorrélation entre les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et celles de $\delta^{18}\text{O}$ est une preuve de l'influence majoritaire de phénomènes photochimiques. En effet, le fractionnement d'un processus évaporatif devrait conduire à des effets similaires pour l'oxygène et l'azote, par analogie avec l'évaporation de la vapeur d'eau, qui conduit à un fractionnement sur l'hydrogène proportionnel (au premier ordre) à celui affectant l'oxygène (Dansgaard, 1964, Criss, 1999). Plusieurs mécanismes photochimiques ont été proposés pour la photodégradation du nitrate dans la neige, induisant divers intermédiaires réactionnels (Beine et al., 2006, Jacobi et Hilker, 2007, Boxe et Saiz-Lopez, 2008). Dans tous les cas il faut envisager la rupture d'une liaison N–O. Nous faisons l'hypothèse que cette rupture de liaison constitue l'étape au cours de laquelle le fractionnement isotopique est appliqué à ce système. Pour résumer les choses de façon peut-être excessivement simpliste, cette réaction peut être symbolisée comme suit (Grannas et al., 2007) :



Le rendement quantique de cette réaction est de l'ordre de 0.01 (i.e. la réaction conduit à une rupture de la liaison dans 1% des cas d'absorption de photon UV, Grannas et al., 2007). Dans les deux cas présentés ici, le produit émis vers l'atmosphère dérive de NO_2 ou NO_2^- . La liaison O–N étant plus forte lorsque l'azote est substitué par son

isotope plus lourd, il apparaît cohérent que cette réaction induise un enrichissement en nitrate isotopiquement lourd en terme d'azote, dans le manteau neigeux. Un raisonnement presque analogue explique pourquoi l'inverse s'applique à l'oxygène : au sein du même ion nitrate coexistent trois liaisons O–N. Si l'un des atomes d'oxygène est substitué par un isotope plus lourd, cette liaison sera renforcée, donc sera la moins susceptible de casser par absorption d'un photon UV. Il en résulte donc au contraire un enrichissement relatif en isotope lourd de l'oxygène dans NO_2 ou NO_2^- , donc un appauvrissement relatif en isotope lourd de l'oxygène dans le nitrate restant dans le manteau neigeux. Ce raisonnement simpliste explique pourquoi les fractionnements isotopiques en terme de $\delta^{15}\text{N}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ ont des sens opposés dans le cas de la destruction photochimique du nitrate dans le manteau neigeux. Les faibles variations de $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction de la profondeur impliquent simultanément que le fractionnement isotopique associé à la photodestruction du nitrate est dépendant de la masse, donc n'affecte pas son anomalie isotopique (McCabe et al., 2005, Boxe et Saiz-Lopez, 2008), et qu'en outre l'anomalie isotopique du nitrate déposé sur la neige à Dôme C a faiblement varié au cours du siècle passé. Une interprétation plus poussée de ce profil est actuellement en cours, mais n'est pas présentée dans ce manuscrit (voir Frey et al. (2008)).

En conclusion de cette analyse, le profil de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans un puits de 6 m réalisé à Dôme C révèle que la photochimie semble dominer la perte de nitrate dans le manteau neigeux Antarctique. La constante de fractionnement (-54 ‰) déterminée par Blunier et al. (2005) est donc caractéristique de ce processus. Ce résultat est en désaccord avec la seule détermination expérimentale de cette constante de fractionnement en effet, Blunier et al. (2005) reportent une valeur de l'ordre de -12 ‰. Néanmoins les conditions expérimentales de cette étude (utilisation de nitrate de sodium et expériences réalisées en milieu fermé) diffèrent grandement des conditions naturelles (Legrand, 1985). Des études complémentaires sont nécessaires pour arbitrer cette incohérence entre mesures de terrain et de laboratoire, afin de progresser de façon plus assurée dans la distinction entre processus évaporatifs et photochimiques sur la base de mesures isotopiques.

4.5 Mesures de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère polaire

4.5.1 Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dumont D'Urville en 2001

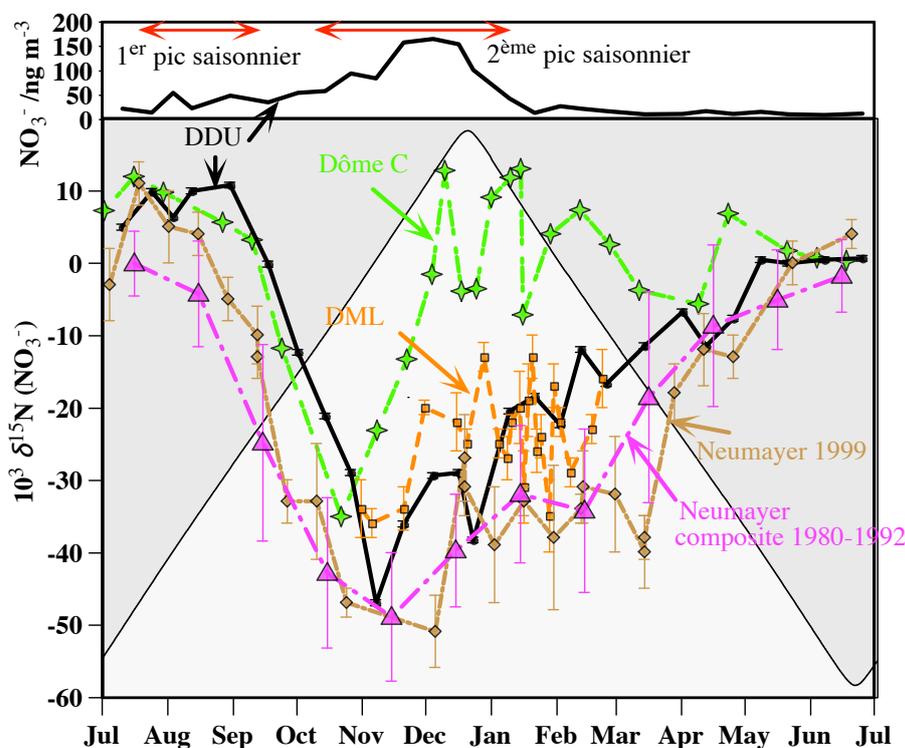


Figure 4.8 – Évolution annuelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ en Antarctique côtière : données issues des mesures de DDU (Savarino et al., 2007), Neumayer (Wagenbach et al., 1998, Floch, 2006) et Dronning Maud Land (Floch, 2006). Au dessus de la courbe principale est rappelé le cycle annuel des concentrations de nitrate atmosphérique à DDU (Savarino et al., 2007). Le cycle saisonnier d'insolation est celui de DDU. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l'hémisphère Nord, l'abscisse a été décalée pour faire figurer l'été austral au milieu de la courbe.

Le cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ apporte de nouvelles contraintes sur l'origine du nitrate atmosphérique en région Antarctique côtière. La figure 4.8 montre l'évolution annuelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à DDU au cours d'une année complète (voir page 102), comparée à d'autres mesures réalisées en Antarctique côtière. Les données de DDU sont tirées de l'article de Savarino et al. (2007), basé sur les mesures effectuées à Princeton (J. Sa-

varino et J. Kaiser) sur les échantillons de l'année 2001 à DDU. En outre, sont présentées les données en moyenne mensuelle obtenues sur des échantillons collectés à la station allemande côtière Neumayer entre 1980 et 1992, publiés par Wagenbach et al. (1998) dans leur article consacré au nitrate atmosphérique en Antarctique côtier. D'autres mesures plus confidentielles sont incluses sur ce graphe, tirées du travail de thèse de G. Floch (2006). Il s'agit d'une série d'échantillons provenant de Neumayer (année 1999), ainsi que de la station d'été Kohnen, située en Terre de la Reine Maud (Dronning Maud Land), entre la station Neumayer et Pôle Sud (voir figure 3.10, page 103 pour une carte de l'emplacement de ces stations).

La similarité entre ces jeux de données est frappante, malgré l'éloignement géographique entre ces bases de recherche (les bases DDU et Neumayer étant situées de part et d'autre du continent Antarctique, voir page 103). Dans tous les cas, le cycle annuel se décompose comme suit : de Juillet à Septembre, $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ est positif, variant entre 0 et 10 ‰. Ensuite au mois d'Octobre se produit une chute spectaculaire des valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, pouvant atteindre des valeurs minimales de l'ordre de -50 ‰, avant de remonter progressivement au cours du reste de l'année, à partir du mois de Septembre. Pour faire écho à la discussion amorcée lors de l'interprétation du cycle annuel de la composition isotopique en oxygène à DDU (voir page 105), il faut rappeler que les valeurs positives de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ correspondent au pic saisonnier de concentration de nitrate secondaire (en fin d'hiver), alors que les valeurs extrêmement négatives sont associées au pic saisonnier de concentrations principal, le plus prononcé, se produisant au début de l'été austral. Ces résultats isotopiques sont en accord avec l'analyse présentée dans le chapitre 3, attribuant à la descente des nuages stratosphériques polaires chargés d'acide nitrique la responsabilité du pic saisonnier secondaire, car les valeurs positives mesurées correspondent qualitativement aux mesures effectuées par Moore (1974) sur des échantillons stratosphériques ainsi qu'aux calculs de Savarino et al. (2007). La concomitance des valeurs extrêmement basses de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ avec le pic saisonnier principal des concentrations de nitrate plaide en faveur d'une source majeure de nitrate possédant une composition isotopique très particulière. Il a été démontré plus haut que cette source ne peut être de nature stratosphérique, et que le transport à longue distance

ne peut contribuer de façon significative à ce pic de concentration, en raison des faibles concentrations de nitrate atmosphérique mesurées le restant de l'année ainsi que de leurs précurseurs (Jones et al., 1999, Jacobi et al., 2000), qu'ils soient d'origine marine ou issus du transport. Sur le continent Antarctique, seules les émissions de composés azotés réactifs liés à la perte de nitrate dans le manteau neigeux peuvent conduire à des valeurs si faibles de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, en raison du fractionnement isotopique intense associé à ces effets post-dépôt ($\epsilon = -54 \pm 10 \text{ ‰}$, Blunier et al., 2005). Sur la base de ces observations, Savarino et al. (2007) ont attribué la responsabilité du pic principal de concentration de nitrate atmosphérique à DDU aux émissions du manteau neigeux, en accord avec la météorologie du site, soumis essentiellement aux vents catabatiques descendant du plateau Antarctique (voir figure 3.17, page 111). L'observation de la figure 3.12 suggère fortement que ce processus opère à grande échelle sur le continent Antarctique.

4.5.2 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans la neige de surface sur le transect Dome C - Dumont D'Urville

Pour mieux contraindre l'extension spatiale de ce phénomène de réémission du nitrate déposé sur la neige Antarctique, nous présentons quelques données issues d'un transect réalisé en Janvier 2004 entre DDU et Dôme C (échantillonnage réalisé par J. Savarino, lors d'un raid logistique d'approvisionnement de la station Concordia à Dôme C). La figure 4.9 présente la distribution spatiale des valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ entre DDU et Dôme C. Elle montre que les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont relativement constantes au voisinage de DDU (valeurs moyennes de l'ordre de -10 ‰) et tendent à augmenter sur le plateau, pour atteindre des valeurs maximales de l'ordre de 50 ‰ aux alentours de Dôme C, malgré une variabilité marquée dans la zone de transition entre ces deux régimes. La figure 4.10 présente cette évolution en fonction de la distance à la côte Antarctique et de l'altitude du lieu de prélèvement, de même que l'évolution des concentrations de nitrate.

Cette figure montre que la transition entre les valeurs basses et élevées de $\delta^{15}\text{N}$ se produit environ à mi-distance entre DDU et Dôme C, et s'accompagne d'une augmentation significative des teneurs en nitrate à la surface. Il est à noter que cette transition est également liée à un changement de taux d'accumulation de précipitations au cours

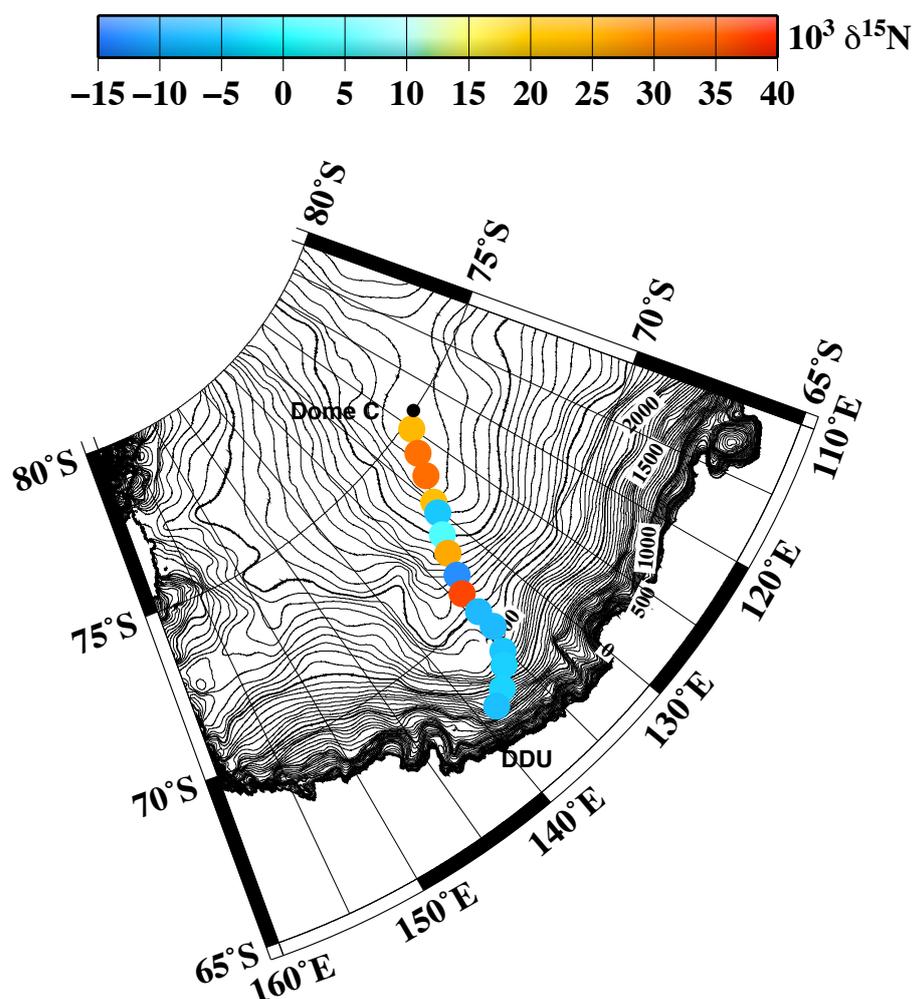


Figure 4.9 – $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de la neige de surface entre DDU et Dôme C.

de l'année, correspondant à la transition entre des taux d'accumulation élevés proche de la côte ($> 10 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$) à des taux d'accumulations plus faibles sur le plateau (atteignant 2 à $3 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ à Dôme C, Pettré et al., 1986). Cette figure suggère que les modalités d'émission de composés azotés par le manteau neigeux sont différentes en fonction des conditions physiques (i.e. météorologiques) et chimiques de la surface Antarctique, puisque l'effet semble plus prononcé au centre du plateau que sur ses bords, comme en attestent les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plus élevées vers le centre du plateau. Ces observations sont cohérentes avec les observations préliminaires de Freyer et al. (1996), ainsi

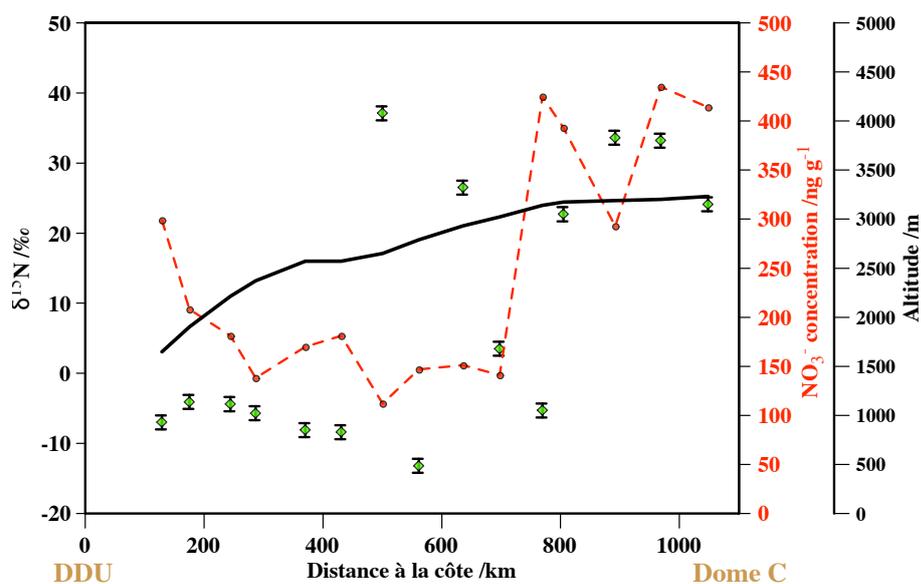


Figure 4.10 – $\delta^{15}\text{N}$ (losange) et concentration de nitrate dans la neige de surface (cercles reliés par la ligne discontinue) en fonction de la distance à la côte Antarctique.

qu'avec l'observation que les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ dans la neige du Groenland apparaissent beaucoup moins perturbées qu'en Antarctique (Hastings et al., 2004), en raison du plus faible impact des processus post-dépôt dans les sites où l'accumulation de neige est plus forte.

Il est néanmoins à noter que l'échantillonnage de cette "couche de surface" constitue en soi un problème expérimental majeur : compte-tenu de l'extrême raideur du profil de concentration et de $\delta^{15}\text{N}$ dans les premiers cms de la neige (Blunier et al., 2005), tout échantillonnage grossier de la surface conduit à un mélange des couches superficielles, et donc à une diminution des teneurs en nitrate (par dilution avec les couches inférieures plus pauvres en nitrate) et une augmentation de $\delta^{15}\text{N}$ (pour les mêmes raisons). En 2007, M. Frey a réalisé un nouvel échantillonnage de nitrate à plusieurs profondeurs, sur le trajet DDU - Dôme C, dont l'analyse devrait permettre d'affiner les conclusions exposées ici.

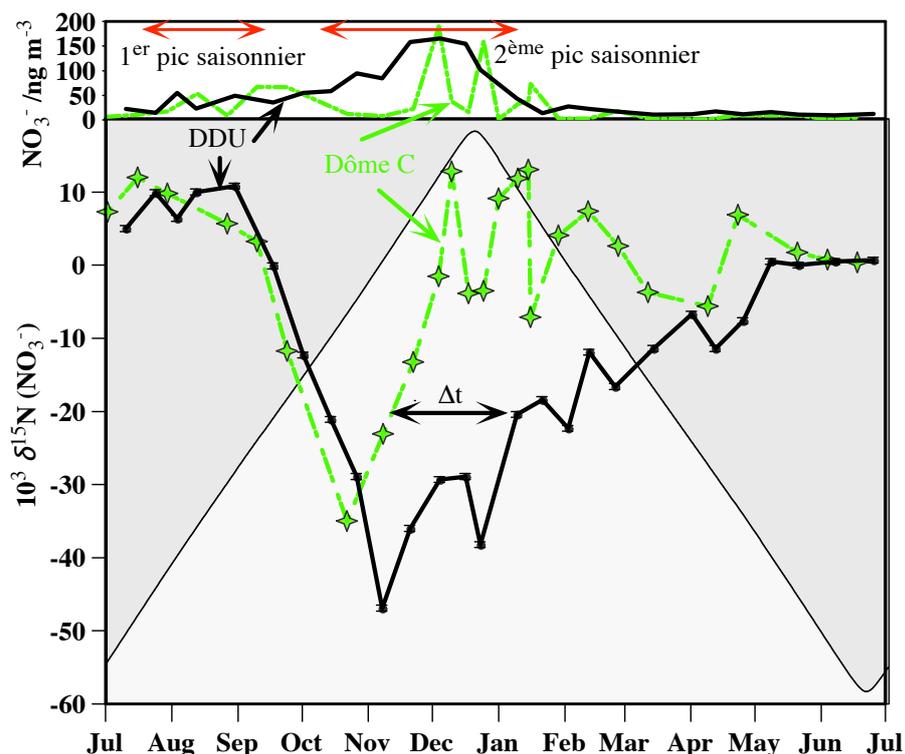


Figure 4.11 – Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C (en vert), comparé aux mesures de DDU (en noir, Savarino et al., 2007). Le cycle saisonnier d’insolation est celui de DDU. Au dessus de la courbe principale est rappelé le cycle annuel des concentrations de nitrate atmosphérique à DDU (Savarino et al., 2007) et à Dôme C. Pour faciliter la comparaison avec les sites situés dans l’hémisphère Nord, l’abscisse a été décalée pour faire figurer l’été austral au milieu de la courbe.

4.5.3 Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Dôme C en 2007

Pour finir le tour d’horizon des mesures de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l’atmosphère Antarctique, nous présentons ici les mesures de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ réalisées dans l’atmosphère de Dôme C, dont la composante oxygène a été présentée page 112. Ces données sont représentées sur la figure 4.11 et comparées directement aux mesures de DDU. Comme le montre cette figure le cycle annuel général de $\delta^{15}\text{N}$ à Dôme C diffère très peu des observations menées à DDU, montrant des valeurs similaires lors du premier pic saisonnier de concentration de nitrate (environ 10 ‰) et une chute brutale entre Septembre et

Novembre, en phase avec le pic saisonnier principal des concentrations de nitrate. La différence entre ces deux jeux de données est le temps nécessaire aux valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ pour 'remonter' vers des valeurs plus habituelles dans la troposphère : en effet à Dôme C cette remontée est beaucoup plus rapide qu'à DDU (décalage temporel noté Δt sur la figure 4.11). À Dôme C cette remontée est quasi-symétrique à la chute, alors qu'à DDU elle est beaucoup plus progressive. La différence entre ces deux comportements est riche d'informations en terme de la dynamique de la perte de nitrate dans le manteau neigeux et son impact atmosphérique.

En effet, comme le montre la figure 4.12, la composition isotopique du nitrate atmosphérique émis par un processus de perte de nitrate dans la neige dépend du taux d'avancement de la réaction de perte ainsi que du devenir du nitrate atmosphérique. Concernant ce dernier, deux situations extrêmes sont possibles : export direct du nitrate émis (ou du nitrate formé par conversion chimique des oxydes d'azote émis), ou stagnation de ce nitrate au dessus de la surface de neige. Dans le premier cas, la situation est exactement celle d'un système ouvert, où l'application de l'équation de Rayleigh (1902) adaptée aux enrichissements isotopiques (voir équation (1.17), page 23) prédit que le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate émis est négatif tant que la perte de nitrate dans le manteau neigeux n'excède pas 60 % environ. En revanche quand la perte est beaucoup plus prononcée le nitrate émis voit son $\delta^{15}\text{N}$ atteindre des valeurs plus élevées, pouvant atteindre près de 200 ‰ lorsqu'il ne reste quasiment plus de nitrate dans le manteau neigeux. Dans le cas contraire, lorsque le nitrate perdu demeure dans l'atmosphère au dessus de la surface neigeuse, son enrichissement isotopique est bas au début du processus de perte et augmente progressivement pour atteindre la valeur du nitrate initial lorsque tout le nitrate a été transféré vers l'atmosphère, ce qui est attendu sous l'effet de la conservation globale de la masse dans le système. Cette situation peut être modélisée par deux approches : la première consiste à considérer que le nitrate est perdu vers l'atmosphère sous l'effet d'un processus irréversible de perte, et s'y accumule. Dans ces conditions, le $\delta^{15}\text{N}$ est gouverné par les équations de Rayleigh (1902) en système ouvert, mais dont la composante perdue est conservée dans l'atmosphère au cours du processus de perte (courbe brune sur la figure 4.12 ("système ouvert intégré"), obtenue par intégration de la courbe

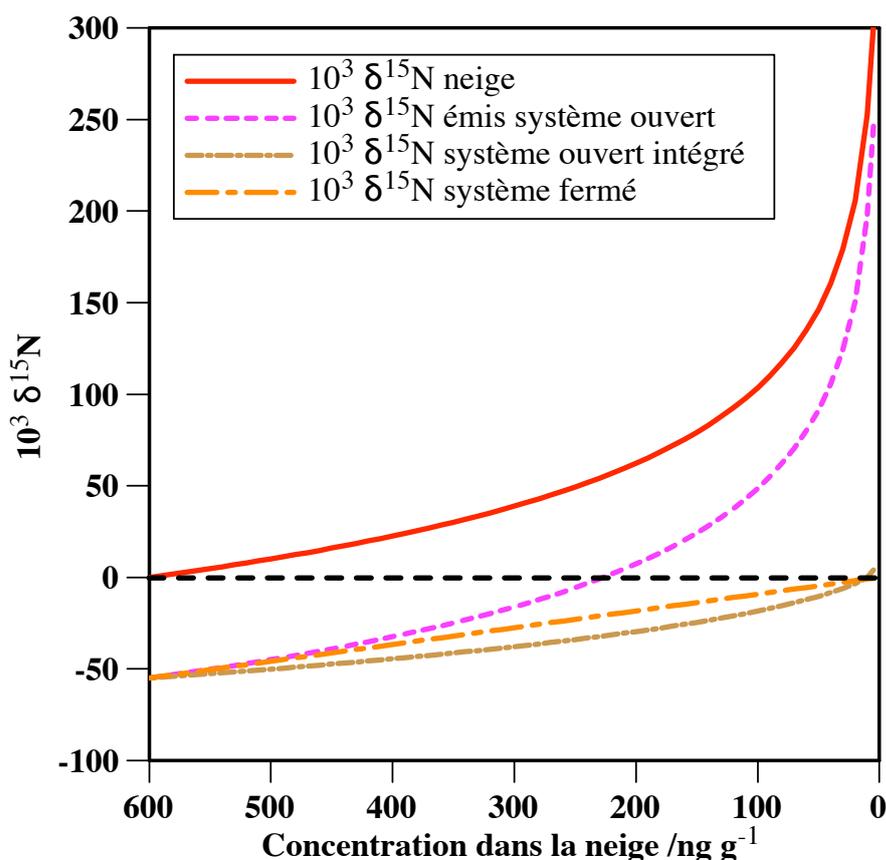


Figure 4.12 – $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans la neige et l'atmosphère, en fonction du taux de perte de nitrate dans la neige, calculé dans le cadre d'un processus de fractionnement de Rayleigh (1902), en utilisant une constante de fractionnement ϵ de -54‰ (Blunier et al., 2005), et un enrichissement isotopique initiale fixée arbitrairement à 0‰ et pour une concentration initiale en nitrate de 600 ng g^{-1} . La courbe en pointillés violets correspond à la composition isotopique du nitrate dans le cas d'un système ouvert où le nitrate émis est exporté directement après son émission. Les deux autres courbes correspondent au cas où le nitrate émis vers l'atmosphère polaire y stagne au dessus des surfaces de neige, dont la composition isotopique est gouvernée par l'effet d'un processus d'émission irréversible (système ouvert 'intégré') ou d'un équilibre (système fermé). Modifié d'après Floch (2006).

"émis en système ouvert" au cours de l'évolution du système). La deuxième approche consiste à supposer qu'à l'interface air/neige s'établit un équilibre physico-chimique, de constant de fractionnement ϵ , en système fermé (produit, par exemple, par évaporation de l'acide nitrique et redéposition). Dans ce cas, l'évolution de $\delta^{15}\text{N}$ peut se calculer en

utilisant les équations de Rayleigh (1902) en système fermé, dont le résultat est représenté par la courbe orange sur la figure 4.12. Comme le montre cette dernière, les deux courbes correspondant à des hypothèses différentes (perte irréversible dans un réservoir atmosphérique statique et échange physico-chimique en système fermé) diffèrent très peu. Il apparaît donc que la nature du fractionnement isotopique gouvernant l'évolution de $\delta^{15}\text{N}$ lorsque le nitrate émis reste au dessus de la neige a peu d'influence, puisque les courbes orange et brunes de la figure 4.12 sont quasiment confondues. Il semble difficile de pouvoir faire la différence entre les évolutions de ces deux courbes en s'appuyant sur des données de terrain. L'observation des mesures de $\delta^{15}\text{N}$ dans l'atmosphère à Dôme C suggère, au vu de l'analyse qui précède, que pour l'essentiel, le nitrate injecté dans l'atmosphère sous l'effet des processus post-dépôt y demeure localement : si ce n'était pas le cas et que le nitrate était exporté massivement après son injection, il faudrait s'attendre à des valeurs très élevées de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique lorsqu'il ne reste quasiment plus de nitrate dans la neige : ceci serait d'autant plus attendu que Blunier et al. (2005) et Röthlisberger et al. (2000b) ont montré que le nitrate était perdu à plus de 90 % dans les premiers cms du manteau neigeux, ce qui devrait conduire à des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ de l'ordre de +100 ‰ dans l'atmosphère polaire si le nitrate était majoritairement exporté après son émission vers l'atmosphère.

Par ailleurs, il est notable qu'à Dôme C la composition isotopique du nitrate atmosphérique et de la couche de surface du manteau neigeux (ayant la plus forte concentration) sont quasiment similaires, de l'ordre de 0 à 10 ‰ au mois de Janvier (mesures de Dôme C en 2007 et Blunier et al., 2005). Ceci suggère que les interactions entre l'atmosphère et cette couche de surface n'induisent pas de fractionnement isotopique particulier. Il a été postulé (Davis et al., 2008) qu'un cyclage rapide se produit à l'interface air/neige. La perte de nitrate dans la couche superficielle peut être due à la photochimie comme à un processus d'évaporation. Dans le premier cas les produits émis le sont sous forme de NO_x ou de HONO, alors que dans le deuxième cas il s'agit de HNO_3 . Les NO_x ou HONO peuvent être rapidement convertis en nitrate atmosphérique, avant de se redéposer sur la surface. Nos mesures, combinées à celles de Blunier et al. (2005), semblent indiquer que ce processus a un bilan isotopique net proche de zéro, compte-

tenu de la similarité de la composition isotopique de la couche de surface et du nitrate atmosphérique.

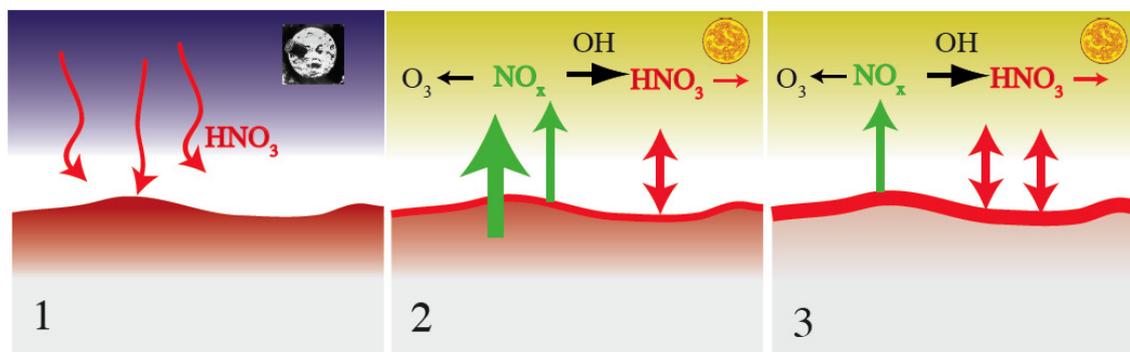


Figure 4.13 – Schéma représentant le dépôt et le cyclage du nitrate à l'interface air/neige sur le plateau Antarctique, lors de la transition été/hiver. La phase 1 correspond à la sédimentation de nitrate stratosphérique. La phase 2 correspond à la perte photochimique (en vert, produisant des NO_x) et évaporative (en rouge, produisant HNO_3) dans le manteau neigeux et dans la couche de surface. La phase 3 correspond à une perte quasi-totale de nitrate dans la neige. À ce stade les échanges sont confinés à la couche superficielle du manteau neigeux. La photolyse du nitrate entraîne la production de NO_x , pouvant induire la formation photochimique d'ozone (ainsi que son export vers l'Antarctique côtier). Les NO_x sont dans tous les cas convertis en HNO_3 avant d'être redéposés sur le manteau neigeux, où un cyclage intense à l'interface air/neige peut opérer. Voir le texte pour plus de détails.

Cette analyse isotopique permet de construire un scénario décrivant l'apport de nitrate dans la troposphère Antarctique. Ce scénario fait intervenir trois réservoirs dans lesquels le nitrate peut être présent : le manteau neigeux, la couche de neige superficielle, et l'atmosphère. Les flux de matière entre ces réservoirs se font sous plusieurs formes : du manteau neigeux à l'atmosphère, les flux se font sous forme de NO_x ou HONO , consécutifs à la photolyse du nitrate. De l'atmosphère à la couche superficielle, les flux se font sous forme de dépôt sec (ou lessivage par les faibles précipitations) d'acide nitrique. De la couche superficielle à l'atmosphère, les flux se font sous forme de NO_x et HONO , liés à des processus de photolyse du nitrate, ou par évaporation de l'acide nitrique adsorbé. Dans l'atmosphère, les composés azotés réactifs (NO_x et HONO) participent à la capacité oxydante locale et sont transformés en acide nitrique ou nitrate atmosphérique avant

d'être redéposés sur la couche superficielle de neige. Le déroulement de ce scénario est schématisé sur la figure 4.13 : dans un premier temps (1), à la fin de l'hiver austral, la subsidence des nuages stratosphériques polaires injecte au dessus du continent Antarctique du nitrate, dont le $\delta^{15}\text{N}$ est de l'ordre de 10 ‰ (contrainte observationnelle des mesures réalisées en Antarctique, cohérent avec les mesures de Moore (1974) et les calculs de Savarino et al. (2007)). Ce nitrate est déposé sur la neige Antarctique et réémis vers l'atmosphère à partir du début du mois de Septembre (2). Dans un premier temps, le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate émis est négatif, de l'ordre de -50 ‰. Le mélange de la source stratosphérique et la mise en route du mécanisme de réémission gouverne la pente de la décroissance de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique. Le délai de l'augmentation des teneurs en nitrate atmosphérique est probablement dû au déplacement de l'équilibre d'adsorption du nitrate en faveur de l'adsorption sur la couche superficielle, en raison des températures extrêmement basses qui prévalent à cette période de l'année, plus froides de 30 °C aux températures d'été à Dôme C. La réémission de nitrate se poursuit au cours des mois suivants : mi-October la perte de nitrate est telle que le nitrate émis commence à avoir une composition isotopique positive, conduisant à une remontée de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique total. Au mois de décembre, $\delta^{15}\text{N}$ atteint des valeurs de l'ordre de 10 ‰, i.e. correspondant aux valeurs du mois de Septembre. À ce stade, l'essentiel du nitrate du manteau neigeux est confiné dans la couche superficielle (3), et une fraction importante du nitrate se trouve également dans l'atmosphère, participant à des échanges incessants avec la couche superficielle. Au cours de ces deux dernières étapes, l'export de composés azotés (NO_x , nitrate atmosphérique) est faible : si ce n'était pas le cas le profil annuel de $\delta^{15}\text{N}$ serait tout à fait différent (voir plus haut, et figure 4.12). Pour l'essentiel, ce scénario explique le transfert du nitrate piégé avec les précipitations neigeuses lors de l'hiver polaire (suivi de la sédimentation des nuages stratosphériques polaires) vers l'atmosphère et les couches superficielles du manteau neigeux, où les concentrations mesurées sont toujours très élevées (jusqu'à $1 \mu\text{g g}^{-1}$). Nous suggérons que le mécanisme de perte du nitrate dans le manteau neigeux (hormis la surface) est essentiellement de nature photochimique, conduisant à la perte de nitrate sous forme d'espèces gazeuses (NO_x , HONO, HNO_3) et au fractionnement isotopique mesuré par Blunier et al. (2005)

alors que le cyclage rapide à l'interface air/neige se fait à la fois par photochimie et évaporation. La validation "définitive" de ce scénario demande la mesure de concentration et de la composition isotopique dans la neige au cours de l'année, notamment la constitution d'une série de puits de quelques cms de profondeur entre Août et Décembre. Par ailleurs, nous présentons des preuves de la nature photochimique du mécanisme de perte du nitrate dans le manteau neigeux dans le paragraphe 4.4, indiquant que la constante de fractionnement déterminée empiriquement par Blunier et al. (2005) (-54 ‰) est essentiellement associée à la photochimie. Ces considérations s'ajoutent à l'observation triviale que la perte du nitrate est consécutive au retour du soleil, et ce quelles que soient les conditions de température (très différentes à Dôme C qu'aux sites côtiers, bien que la signature isotopique soit similaire). Ce scénario est en accord avec les spéculations de Davis et al. (2008), faisant l'hypothèse que les teneurs élevées en NO_x dans l'atmosphère Antarctique associées à de multiples recyclages sous forme de nitrate, à l'interface air-neige.

En terme de quantités de matière, ce scénario est cohérent avec les quantités de nitrate impliquées dans les trois réservoirs évoqués. Nous démontrons ci-dessous cette cohérence, procédant de manière relativement analogue à l'approche employée par Wolff et al. (2002). Ainsi le tableau 4.1 présente les quantités de nitrate dans les réservoirs en fonction de l'état d'avancement de la perte de nitrate dans le manteau neigeux. La situation initiale correspond à une concentration de 100 ng^{-1} répartie de façon homogène dans le manteau neigeux. On fait l'hypothèse que l'épaisseur de manteau neigeux subissant les effets de la photochimie est de 10 cm. La couche de surface identifiée précédemment a une épaisseur de 5 mm. L'épaisseur de la couche limite atmosphérique est fixée à 200 m, dont on suppose qu'elle est mélangée de façon homogène en première approximation. Dans un premier temps on néglige la teneur en nitrate atmosphérique. Dans tous les cas, une teneur de nitrate atmosphérique de 100 ng m^{-3} , i.e. la concentration maximale mesurée, est tout à fait négligeable en terme de proportion du nitrate total dans le système { air - neige }. Le transfert de 50 %, puis 90% de la masse de nitrate contenue dans le manteau neigeux dans la couche de surface correspond à faire passer sa concentration de 100 à 1100 ng g^{-1} puis 1900 ng g^{-1} , en accord avec les mesures de

concentration à la surface. Le tableau contient également les composition isotopiques des réservoirs dans le manteau neigeux. Sous l'hypothèse que l'atmosphère est en équilibre isotopique avec la couche superficielle (sans fractionnement apparent), ces calculs correspondent relativement aux mesures réalisées à Dôme C (mesures atmosphériques présentées plus haut et mesures de Blunier et al., 2005). Ces résultats sont également en accord avec le comportement physico-chimique de l'acide nitrique gazeux, dont il est connu qu'il montre une affinité particulière pour toute phase condensée au détriment de la phase gazeuse, surtout à basse température (Thibert et Domine, 1998).

L'estimation ci-dessus n'est pas très sensible au choix de l'épaisseur de la couche superficielle choisie (les résultats sont qualitativement les mêmes dans une plage de quelques mm de plus ou de moins de la valeur choisie ici arbitrairement), et confirme le scénario proposé. Les teneurs atmosphériques ne sont finalement que la partie émergée de l'iceberg que constitue le bilan du nitrate dans le manteau neigeux en Antarctique central (Wolff et al., 2002). Néanmoins c'est un maillon indispensable pour transformer en acide nitrique les oxydes d'azote ou le HONO produits par photolyse du nitrate dans le manteau neigeux, afin de pouvoir le redéposer sur la couche de surface.

À DDU la situation est différente, comme le montre la dissymétrie du profil annuel de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique, i.e. la lente remontée des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ après la chute coïncidant avec le retour du soleil. Si le nitrate atmosphérique à DDU provenait de l'intérieur du plateau, où la perte de nitrate dans le manteau neigeux est quasi-totale, il faudrait s'attendre à des valeurs positives de $\delta^{15}\text{N}$ en fin de pic de concentration, ce qui n'est clairement pas observé. Par conséquent, nous proposons que l'essentiel du nitrate constituant le pic principal saisonnier aux sites côtiers est plutôt issu de la remobilisation du nitrate de la neige des zones où l'accumulation est plus forte. Dans ces conditions, la perte de nitrate n'est pas totale, ce qui conduit à des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ atmosphérique systématiquement négatives et des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ dans la neige de surface peu différentes de leur valeur initiale. Cette interprétation est cohérente avec les mesures de concentration et de $\delta^{15}\text{N}$ réalisées entre Dôme C et DDU. Ces conclusions diffèrent quelque peu de celles de Savarino et al. (2007), qui attribuaient au plateau Antarctique l'essentiel de la source de nitrate atmosphérique lors du pic de concentration observé aux sites côtiers.

Tableau 4.1 – Bilan de masse de nitrate dans les trois compartiments clefs permettant d'interpréter les échanges air/neige à Dôme C. Les masses présentées correspondent à une surface de 1 m². La masse volumique de la neige est fixée à 0.4 kgdm⁻³. La composition isotopique initiale est fixée à 0‰ arbitrairement. Concernant la couche de surface, les deux compositions isotopiques correspondent aux deux cas de systèmes considérés (ouvert "stagnant" et fermé, respectivement).

Quantité	Unité	Réservoirs		
		Neige	Surface	Atmosphère
Épaisseur	m	0.1	0.005	200
Volume	m ³	0.1	0.005	200
Masse phase condensée	g	40000	2000	
Situation initiale (fin de l'hiver)				
Teneur en nitrate initiale	ng g ⁻¹	100	100	
Masse	ng	4.0 10 ⁶	2.0 10 ⁵	
Proportion	%	95.24	4.76	
δ ¹⁵ N	‰	0	0	
Transfert de 50% du nitrate du manteau vers la couche de surface				
Masse	ng	2.0 10 ⁶	2.2 10 ⁶	
Concentrations	ng g ⁻¹	50	1100	
Proportion	%	47.62	52.38	
δ ¹⁵ N	‰	40 ‰	(-38/-28) ‰	
Transfert de 90% du nitrate du manteau vers la couche de surface				
Concentrations	ng g ⁻¹	10	1900	
Concentrations	ng m ⁻³			100
Masse	ng	4.0 10 ⁵	3.8 10 ⁶	2.0 10 ⁴
Proportion	%	9.48	90.05	0.47
δ ¹⁵ N	‰	135 ‰	(-12/-6) ‰	

À la lumière de l'analyse détaillée réalisée ici et intégrant de nouvelles données de terrain (Dôme C, neige de surface entre Dôme C et DDU), il est plutôt proposé que l'essentiel de ce nitrate provient du manteau neigeux plus proche de la côte, où les phénomènes post-dépôt ne conduisent pas à une perte totale du nitrate dans le manteau neigeux en raison d'une accumulation plus importante.

4.5.4 Apport des mesures sur la Mer de Weddell

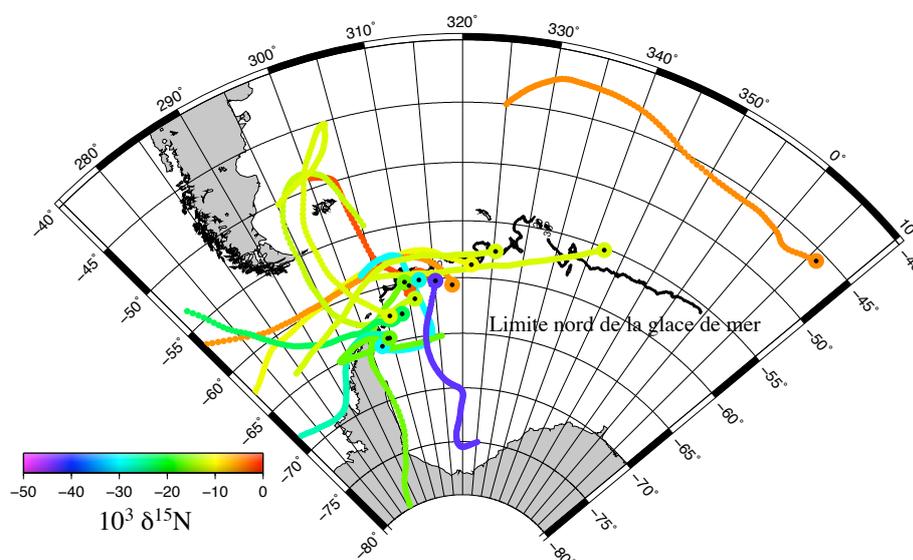


Figure 4.14 – Origine et $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate des masses d'air échantillonnées sur la Mer de Weddell. Le trait noir représente l'extension spatiale de la glace de mer, relativement constante au cours de la campagne de terrain en Septembre et Octobre 2006. Le lieu médian de collecte de chaque échantillon est indiqué par un point noir inscrit dans un disque coloré.

Un autre aspect de l'importance des processus post-dépôt et des émissions de composés azotés par le manteau neigeux a pu être abordé, fondé sur les analyses réalisées sur les échantillons collectés sur la Mer de Weddell par H.-W. Jacobi en Septembre-Octobre 2006. La figure 4.14 est une représentation graphique des trajectoires différentes masses d'air échantillonnées lors de cette campagne (calculées avec Hysplit), chaque trajectoire étant colorée en fonction de $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate mesuré dans celle-ci. La limite Nord de

l'extension de la glace de mer est également indiquée par un trait noir. Visuellement, il apparaît clairement que le nitrate des masses d'air ayant une origine Antarctique, ou ayant passé du temps au dessus de zones de banquise, semble avoir le $\delta^{15}\text{N}$ le plus bas. Au contraire les masses d'air océanique, ou ayant passé peu de temps au dessus de surfaces enneigées, montrent les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ les plus élevés. Pour quantifier cette corrélation visuelle, en collaboration avec L. Kaleschke (Univ. de Brême, Allemagne), nous avons calculé le temps passé par les masses d'air représentées sur la figure 4.14 au dessus de surfaces enneigées. Pour ce faire, nous avons utilisé des cartes de concentration de glace de mer dérivées d'observations satellitales en microonde (Kaleschke et al., 2001, Andersen et al., 2007, Spreen et al., 2008), qui ont été combinées aux trajectoires des masses d'air : le temps de passage d'une masse d'air au dessus d'un pixel correspondant à de la glace de mer est compté, et intégré sur toute la trajectoire de la masse d'air. Ce type de technique a été utilisé ces dernières années, pour obtenir des paramètres intégrés issus d'observations de caractéristiques de surfaces liées à des trajectoires de masses d'air (Frieß et al., 2004, Kaleschke et al., 2004, Simpson et al., 2007a). Dans notre cas, nous avons réalisé une étude au premier ordre, dans la mesure où une seule trajectoire a été utilisée pour chaque échantillon collecté, correspondant à la date et à la position médiane du bateau lors de chaque intervalle de collecte. Néanmoins ces trajectoires sont globalement représentatives de l'origine des masses d'air échantillonnées. Par ailleurs, les calculs tiennent compte de l'hypothèse selon laquelle toutes les surfaces continentales (en Antarctique) sont couvertes de neige. Dans un premier temps, la figure 4.15 présente la corrélation entre $\delta^{15}\text{N}$ et le temps passé au dessus d'une surface enneigée, sans faire d'hypothèse sur l'altitude du trajet de cette masse d'air.

Le temps maximum passé au dessus d'une surface enneigée est de 96 heures (rétro-trajectoires de 5 jours). Il apparaît clairement que $\delta^{15}\text{N}$ est minimum pour les trajectoires passant le plus au dessus de surfaces enneigées, bien que le lien d'anticorrélation entre ces deux variables soit relativement faible. Il est intéressant de constater que le niveau de corrélation a tendance à diminuer lorsqu'une condition supplémentaire est fixée sur l'altitude de passage des masses d'air au dessus de la zone couverte de neige : dans le cas où le contact n'est pris en compte que si l'altitude de la masse d'air est inférieure à

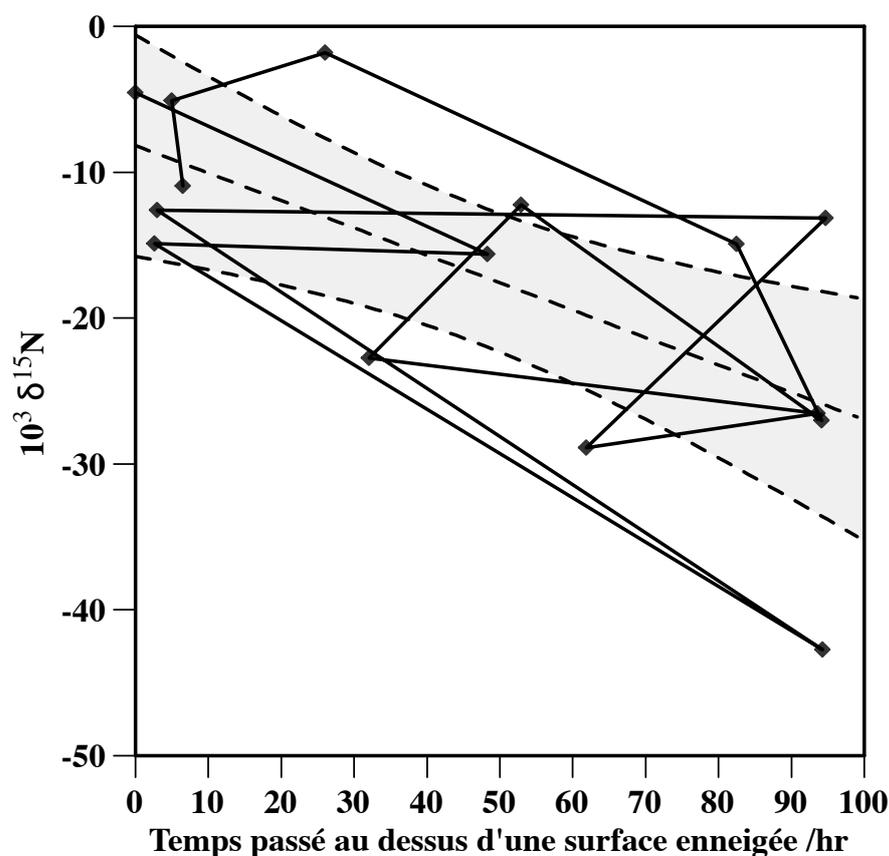


Figure 4.15 – Corrélation entre temps passé au dessus d'une surface enneigée et $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate des masses d'air collectées au dessus de la Mer de Weddell en Septembre et Octobre 2006. L'équation de la droite de régression représentant ces données est : $10^3 \delta^{15}\text{N} = -0.19 \times t/\text{hr} - 8.2$, $r^2 = 0.43$, $n = 15$, où t est le temps passé au dessus d'une surface neigeuse.

200 m, le coefficient de corrélation est réduit à 0.32. La situation empire lorsque cette condition est fixée à 100 m ($r^2 = 0.08$).

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette étude : d'une part, les surfaces neigeuses constituent bien une source de nitrate atmosphérique possédant des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ faibles. L'analyse de ces résultats en contexte marin prouve que cette propriété n'est pas réservée aux surfaces neigeuses continentales, mais que la neige de glace de mer peut également jouer le rôle de source de nitrate atmosphérique (ou de ses précurseurs), malgré sa plus forte alcalinité. Enfin, sans trop pousser loin l'analyse de l'étude

rapide de l'effet du critère d'altitude exposé ci-dessus, il semble que ces émissions ont un impact sur une épaisseur assez élevée de l'atmosphère, qui n'est donc pas confiné aux premiers mètres de la couche limite.

4.5.5 Impact sur la chimie atmosphérique Antarctique

Depuis la découverte de teneurs en NO_x plus élevés dans l'air interstitiel du manteau neigeux que dans l'atmosphère de Summit, Groenland (Honrath et al., 1999), il a été postulé que le manteau neigeux pouvait constituer une source de composés azotés réactifs pour l'atmosphère polaire. Ces hypothèses ont notamment connu un retentissement considérable lors de la découverte de niveaux de NO extrêmement élevés dans l'atmosphère de Pôle Sud, lors de la campagne ISCAT (été austral 1998-1999), atteignant des valeurs maximales de $500 \text{ pmol mol}^{-1}$ (Davis et al., 2001), un à deux ordres de grandeur supérieurs aux mesures réalisées dans d'autres sites en Antarctique pendant l'été ($< 5 \text{ pmol mol}^{-1}$ à la station Palmer (Jefferson et al., 1998), où $< 9 \text{ pmol mol}^{-1}$ à Neumayer (Jones et al., 2000)). De telles concentrations de NO induisent des teneurs en radicaux OH beaucoup plus élevées que prévu, atteignant près de $2 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$ au Pôle Sud (Mauldin III et al., 2001). De plus, Crawford et al. (2001) ont montré que ces réactions photochimiques entraînent une production nette d'ozone dans ces conditions atmosphériques, brisant le paradigme d'une atmosphère chimiquement inerte sur le plateau Antarctique.

Pour expliquer de tels niveaux de NO_x , donc de radicaux OH, dans l'atmosphère d'un site extrêmement propre et loin des sources anthropiques ou naturelles d'oxydes d'azote, Davis et al. (2001) ont proposé qu'ils étaient dûs à une combinaison de flux de NO_x issus de la photolyse du nitrate dans la neige et d'une épaisseur de couche limite extrêmement faible, due à une stratification intense de l'atmosphère au dessus des surfaces enneigées (Anderson et Neff, 2008, Grannas et al., 2007, Davis et al., 2008). Depuis lors, une série de campagnes de terrain a été menée pour mieux contraindre ces flux d'espèces oxydantes. Une excellente revue des connaissances sur ce sujet a récemment été publiée par Grannas et al. (2007).

À l'heure actuelle, peu d'études de modélisation se sont attachées à extrapoler l'im-

fact de ces émissions de composés azotés réactifs vers l'atmosphère au niveau mondial. On peut néanmoins noter à ce sujet l'étude de Carver et al. (2004), montrant que cet impact est limité, car contribuant à moins de 1% à la production de NO_x atmosphérique.

4.5.6 Quid de l'Arctique ?

L'étude des interactions air/neige de composés azotés réactifs a également été menée dans l'Arctique, notamment au cours des campagnes *Polar Sunrise* à Alert, dont la plus marquante a probablement été l'édition réalisée au printemps 2000. En combinaison avec les éditions précédentes, ces campagnes ont permis de dévoiler que le manteau neigeux Arctique était également un réacteur chimique de première importance pour la chimie de l'atmosphère dans ces régions (Dominé et Shepson, 2002).

Les données de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère Arctique obtenues sur les échantillons d'Alert sont utilisées pour étudier de plus près l'impact des mécanismes faisant intervenir le manteau neigeux sur le bilan atmosphérique des oxydes d'azote dans ces régions. Les résultats de cette étude sont également présentés dans un article accepté par la revue *Science* (Morin et al., 2008b).

4.5.6.1 Caractéristiques du cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Alert

La figure 4.16 représente l'évolution annuelle de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'atmosphère à Alert, Nunavut (voir page 90 pour une description des données sur la composition isotopique en oxygène), au cours de plus d'une année d'échantillonnage. Les observations réalisées sur ce jeu de données sont de deux types : la première observation est la mise en évidence d'un cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, particulièrement visible de Juillet à Mars. La deuxième est la découverte de valeurs extrêmement basses de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ lors du printemps Arctique, d'Avril à Juin. Nous nous focalisons dans un premier temps sur la première de ces observations.

Les fluctuations saisonnières de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ de Juillet à Mars sont assez régulières, et suivent un cycle annuel marqué, variant entre 0 ‰ en plein été à -15 ‰ en hiver. Ce cycle est de la même amplitude que celui dérivé des observations de Hastings et al.

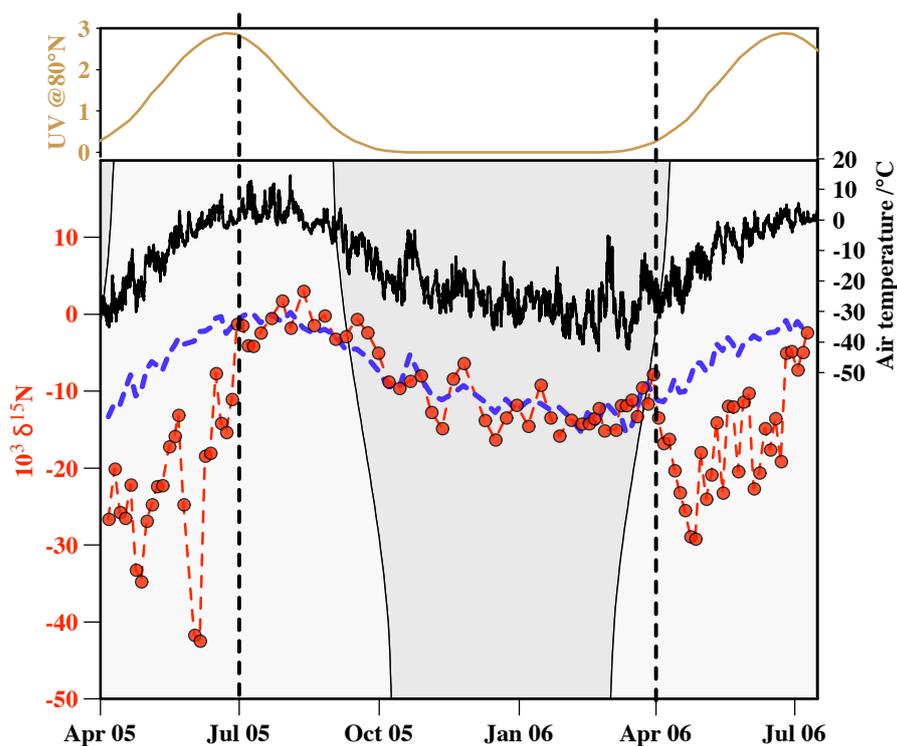


Figure 4.16 – Cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Alert (points rouges). La courbe noire représente la température mesurée à Alert. La courbe pointillée bleue représente les variations saisonnières de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ statistiquement corrélées à la température à Alert (voir texte et figure 4.17). La courbe marron (au dessus) indique le flux radiatif UV dans l'atmosphère Arctique à 80 °N (Weatherhead et al., 2005).

(2004) à Summit, Groenland, dans un puits de neige, bien que les valeurs moyennes de $\delta^{15}\text{N}$ à Alert y soient inférieures de quelques ‰ en moyenne. Les fluctuations saisonnières de $\delta^{15}\text{N}$ covarient remarquablement bien avec la température de l'air à Alert, ainsi que le montre la figure 4.17. Dans la période temporelle considérée, le lien entre ces deux variables est exprimé par la relation suivante :

$$10^3 \delta^{15}\text{N} = 0.37 \times T/\text{K} - 1.8, R^2 = 0.81, n = 41 \quad (4.1)$$

L'équation (4.1) peut être utilisée pour reconstruire le cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$, comme le montre la courbe en pointillés bleus sur la figure 4.16. L'écart-type de la déviation mesurée à ce cycle synthétique est de l'ordre de 3 ‰, ce qui justifie l'utilisation de

la température comme prédicteur des variations de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ à Alert. La figure 4.16 présente également les variations du flux actinique UV à la latitude d'Alert. Il s'agit d'un calcul théorique par temps clair (sans nuage) dépendant uniquement de l'angle zénithal solaire (Weatherhead et al., 2005), permettant d'estimer le flux d'énergie lumineuse UV atteignant l'atmosphère Arctique. Comme le montre la figure 4.16, une corrélation temporelle est manifeste entre cette donnée radiative et la température de l'air (l'énergie lumineuse solaire étant le principal moteur de la température de la surface terrestre). Néanmoins, au cours de l'hiver, la température continue de diminuer alors que le flux reste nul. Une observation détaillée des variations de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ révèle que ce dernier diminue également au cours de la même saison, suggérant que la température est statistiquement plus liée aux variations de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ que le flux lumineux UV.

Il est notable que le cycle saisonnier annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans les régions polaires est plus marqué et opposé aux observations réalisées aux moyennes latitudes (voir figure 4.1, page 132 et Freyer, 1991). Cette caractéristique des régions polaires peut s'étendre aux régions faiblement soumises aux impacts anthropiques régionaux (Hastings et al., 2003). Plusieurs explications ont été avancées pour expliquer la disparité entre ces cycles, ainsi que les valeurs basses de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ généralement observées dans ces régions. Comme nous l'avons vu plus haut, les interprétations faisant intervenir la stratosphère ne sont pas fondées scientifiquement, d'autant que dans l'Arctique l'injection de masses d'air stratosphérique est extrêmement minoritaire (Stohl, 2006). Dans l'Arctique, les niveaux de NO_x sont systématiquement très largement (plusieurs ordres de grandeur) inférieurs aux rapports de mélange de l'ozone troposphérique (voir par exemple le supplément à la revue de Simpson et al. (2007b)), ce qui exclut la candidature de l'échange isotopique entre NO et NO_2 dont Freyer et al. (1993) ont montré qu'il expliquait en revanche le cycle annuel de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ aux moyennes latitudes polluées. L'impact du lessivage du nitrate atmosphérique lors de son transport ne peut, lui non plus, pas *a priori* expliquer le sens de variations du cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ dans l'Arctique pour les raisons expliquées plus haut (Freyer et al., 1996, Michalski et al., 2005). Reste la possibilité d'un effet isotopique associé au transport d'oxydes d'azote sous forme d'une espèce réservoir, notamment les PAN, forme chimique sous

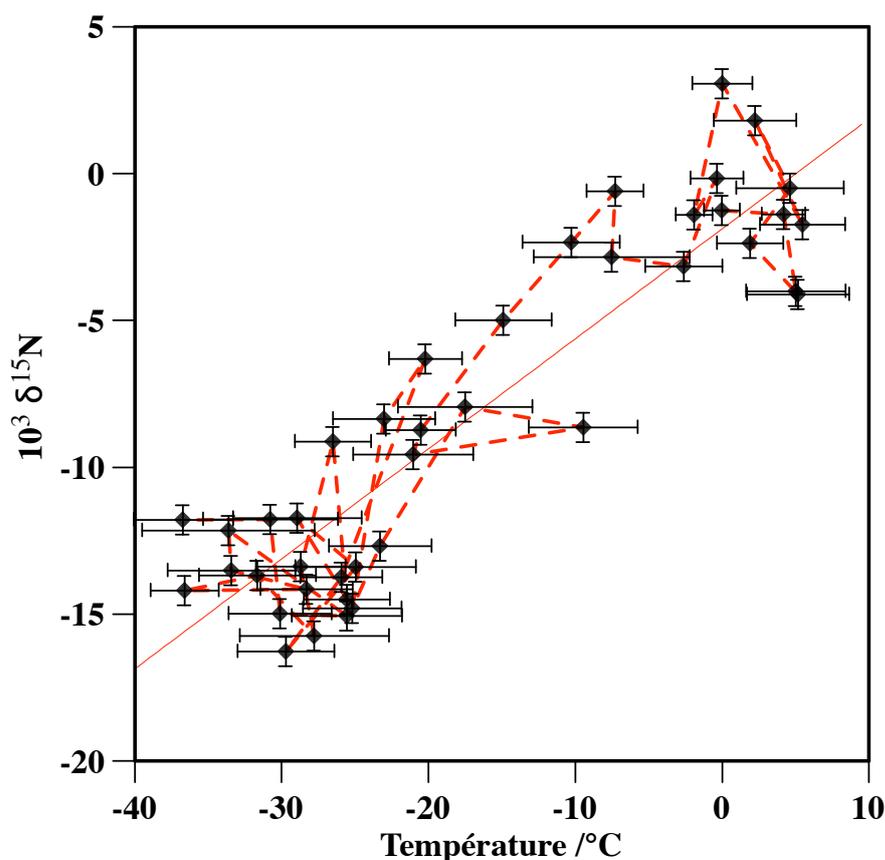


Figure 4.17 – Corrélation entre $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ et la température, de Juillet à Mars, à Alert. Cette figure se fonde sur les données présentées entre les deux traits verticaux pointillés, sur la figure 4.16. Les barres d'erreurs verticales correspondent à l'incertitude expérimentale pesant sur les mesures de $\delta^{15}\text{N}$, alors que les barres horizontales représentent la variabilité (1σ) de la température de l'air au sein de chaque intervalle d'échantillonnage.

laquelle l'essentiel des NO_x est convoyé vers l'Arctique (Bottenheim et al., 1993, Singh et al., 1995), et à celui du nitrate atmosphérique. La réaction de décomposition du PAN (réaction R1.13 page 8) est fortement dépendante de la température. Il est fort probable qu'un fractionnement isotopique important (agissant sur la composition isotopique de l'azote) y soit associé. Bien que la constante de ce fractionnement ne soit pas connue (ni son signe), la forte dépendance thermique postulée est en accord avec les observations réalisées à Alert et au Groenland. Il est à noter que ce mécanisme expliquerait pourquoi ce fractionnement associé n'influe que $\delta^{15}\text{N}$ (et non également $\delta^{18}\text{O}$ comme

l'ont fait remarquer Michalski et al. (2005)), car immédiatement après la décomposition thermique du PAN le NO_2 obtenu peut se mettre en équilibre isotopique avec l'ozone, ce qui réinitialise sa composition isotopique en oxygène, sans perdre le fractionnement isotopique en terme de $\delta^{15}\text{N}$. Néanmoins les basses températures de l'Arctique font de la décomposition thermique du PAN un candidat peu probable pour en faire une source majeure de NO_x dans l'atmosphère Arctique. Un autre processus dépendant fortement de la température est l'évaporation du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), ainsi que l'ont montré Stelson et Seinfeld (1982) et Bai et al. (1995). Ce composé majeur du nitrate dans les aérosols peut être soumis à des variations de température importantes au cours du transport des aérosols vers l'Arctique, dont il est raisonnable de supposer qu'ils s'accompagnent de fractionnements isotopiques fortement liés à l'évolution de la température. À ce jour une explication fondée sur les processus de transport nous paraît la plus plausible (bien que sa nature exacte ne soit pas connue), pour expliquer les variations saisonnières de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique polaire. D'autres interprétations, notamment fondées sur des variations de proportions entre sources différentes de NO_x (Hastings et al., 2003, 2004, 2005), se heurtent au fait que l'évolution de $\delta^{15}\text{N}$ à Alert est extrêmement lisse et ne dépend pas de l'origine des masses d'air, arguant en faveur d'un processus à grande échelle.

4.5.6.2 L'anomalie de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ au printemps Arctique et le lien avec les émissions de manteau neigeux

Comme le révèle la figure 4.16, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ sont extrêmement basses (atteignant moins de -40 ‰) et s'écartent de façon significative du cycle annuel reconstruit aux variations de température. D'après notre interprétation, ce cycle annuel serait suivi par $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ tout au long de l'année si les sources de nitrate obéissaient au même fractionnement toute l'année (ce qui semble déjà être le cas de Juillet à Mars, couvrant une large plage de conditions de température et d'insolation). Stohl (2006) a montré que les caractéristiques du transport à longue distance vers l'Arctique varient au cours de l'année, mais ne met pas en évidence un changement brusque lors du printemps. La raison des valeurs anormalement basses de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ lors de cette saison reflète

donc l'influence d'une autre source de nitrate atmosphérique, possédant une composition isotopique très basse. L'impact isotopique de cette source est quantifié par l'excès de $\delta^{15}\text{N}$ (noté $e-\delta^{15}\text{N}$), défini ici comme la différence entre la composition isotopique mesurée et la composition isotopique attendue du cycle saisonnier dépendant de la température :

$$10^3 e-\delta^{15}\text{N} = 10^3 \delta^{15}\text{N} - (0.37 \times T/K - 1.8) \quad (4.2)$$

Les valeurs de $e-\delta^{15}\text{N}$ au printemps (d'Avril à Juin) s'échelonnent entre -10 et -40 ‰ valant en moyenne -16 ‰ (par construction $e-\delta^{15}\text{N}$ est nul en moyenne de Juillet à Mars). À la lumière de l'analyse effectuée plus haut (notamment au paragraphe 4.3.2), seules les émissions dûes au manteau neigeux correspondent à ce portrait-robot isotopique. Il est possible sur la base des mesures de $e-\delta^{15}\text{N}$ de déduire l'impact des émissions dûes au manteau neigeux sur le bilan chimique du nitrate atmosphérique. Pour ce faire, nous utilisons la seule valeur connue de la constante de fractionnement isotopique associée aux phénomènes de perte de nitrate dans le manteau neigeux polaire ($\varepsilon = -54 \pm 10$ ‰, Blunier et al., 2005). Sous l'hypothèse que la composition isotopique du nitrate du manteau neigeux correspond à celle du transport à longue distance (i.e., $e-\delta^{15}\text{N}$ nul), ce qui peut être justifié par l'apport permanent de nitrate atmosphérique sous l'influence de l'*Arctic haze* dans le manteau neigeux Arctique et par le taux de perte modéré dans ce manteau neigeux, la contribution de ces émissions (x) est donnée par l'équation suivante :

$$x = \frac{e-\delta^{15}\text{N}}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

Il découle de la valeur de ε que cette proportion est de l'ordre d'un tiers en moyenne au printemps Arctique, ce qui correspond à une contribution tout à fait significative au bilan du nitrate atmosphérique dans cette région.

Néanmoins cette analyse se fonde sur l'hypothèse qu'un processus photochimique gouverne ces émissions (puisque nous utilisons la valeur de ε déterminée par Blunier et al. (2005), dont nous avons montré qu'elle est très probablement associée quasi-exclusivement à un processus photochimique, voir page 151). Dans le but de tester cette

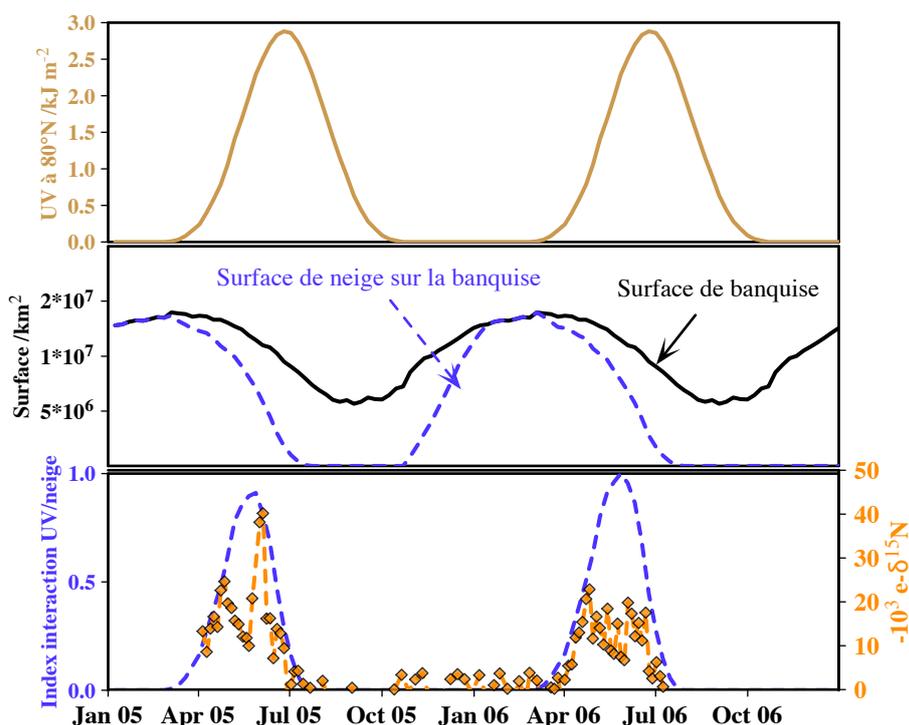


Figure 4.18 – Interactions entre flux solaire UV et surfaces enneigées dans le bassin Arctique. En haut, la courbe brune correspond au flux solaire UV à 80 °N (Weatherhead et al., 2005). Au milieu, la courbe noire représente la surface de banquise dans le bassin Arctique, et la courbe en pointillé bleu la surface de banquise couverte par de la neige sèche. En bas, la courbe bleue correspond à la multiplication du flux UV par la surface de neige couvrant la banquise, i.e. l'énergie UV reçue par le manteau neigeux à l'échelle du bassin Arctique. La courbe orange représente $e-\delta^{15}\text{N}$, i.e. indique la contribution des émissions de composés azotés réactifs sur le bilan du nitrate atmosphérique. L'excellente corrélation temporelle entre ces deux courbes indique un lien fort entre l'énergie UV reçue par le manteau neigeux et les émissions de composés azotés, plaidant en faveur d'un mécanisme de nature essentiellement photochimique.

hypothèse plus, nous avons comparé l'évolution temporelle de $e-\delta^{15}\text{N}$ avec le flux de rayons UV interagissant avec les surfaces couvertes de neige dans le bassin Arctique. En effet, l'analyse de rétrotrajectoires révèle que la plupart des masses d'air ont une origine régionale, provenant essentiellement du bassin Arctique ou du Grand Nord Canadien. Le flux UV à 80°N a été présenté précédemment (voir figure 4.16 et Weatherhead et al., 2005). Le calcul de la surface couverte par de la neige dans le bassin Arctique est effectué

en deux temps. L'estimation de la surface couverte par de la glace de mer est effectuée en utilisant des données satellitales (NSIDC, Bootstrap algorithm, à base d'observations quotidiennes utilisant les données DMSP SSM/I). L'estimation de la surface couverte par de la neige est plus délicate. Une approche simpliste consisterait à considérer que toute la surface de glace est également couverte de neige. En été cette hypothèse n'est pas valide puisqu'une partie importante de la glace de mer est alors couverte de flaques de fonte (*melt ponds*) et de neige très humide. Pour estimer la proportion de glace de mer (banquise) couverte par de la neige sèche, nous avons utilisé des données climatologiques de date de début de la fonte, dont un algorithme de calcul a été proposé par Drobot et Anderson (2001), basé sur des données satellitales micro-onde. Cet algorithme se fonde sur l'observation que l'émissivité infrarouge de la neige augmente brusquement lorsque la teneur en eau liquide dépasse un seuil de l'ordre de quelques % (Drobot et Anderson, 2001). Ces auteurs fournissent la fraction de surface de banquise couverte par de la neige sèche en fonction de la date de l'année (en moyenne sur la période 1979 -1998). Malgré les changements importants de surface de banquise observée depuis plusieurs années, cette fraction a été utilisée pour l'année 2005 et 2006 afin de tester la pertinence de cette approche. En multipliant la surface de banquise par la proportion couverte par de la neige sèche, en fonction de la date de l'année, on obtient une estimation de la surface de neige exposée à l'atmosphère. Multiplier cette surface au flux solaire incident UV (à 80 °N au premier ordre) fournit une indication du taux d'interaction possible entre la radiation solaire UV et les surfaces neigeuses. Pour simplifier les choses cet indice d'interaction UV/neige (correspondant à l'énergie UV reçue par le manteau neigeux à l'échelle du bassin Arctique) est calculé en divisant le résultat obtenu par sa valeur maximale, afin de manipuler une quantité sans dimension variant entre 0 et 1. Les résultats de ces calculs sont donnés sur la figure 4.18. Comme attendu, cet indice augmente avec l'arrivée du soleil dans le bassin Arctique au début du mois d'Avril, atteint un maximum et son déclin est entraîné par la fonte du manteau neigeux couvrant la banquise Arctique. Cette analyse démontre que deux ingrédients sont indispensables pour observer des valeurs de $\epsilon\text{-}\delta^{15}\text{N}$ non nulles : des surfaces enneigées, et un flux lumineux UV, suggérant très fortement une implication massive des processus photochimiques dans ce phénomène de

réémission de composés azotés actifs. Ceci confirme la pertinence du choix de la valeur d' ϵ pour en estimer l'impact. Il est donc pressenti que l'essentiel de ces émissions d'origine photochimique se font effectivement sous la forme de NO_x et de HONO, confirmant l'existence de flux importants de ces espèces par une méthode indépendante des mesures de flux basées sur la technique de covariance en régime turbulent (*eddy covariance technique*, Stull, 1988, Anderson et Neff, 2008), utilisées jusqu'à présent pour estimer les flux de ces espèces (Ridley et al., 2000, Zhou et al., 2001, Beine et al., 2002) dans l'Arctique. Cette analyse confirme la conclusion tirée de l'analyse des données de la Mer de Weddell, i.e. que toute surface enneigée (y compris sur la banquise) peut émettre des NO_x . Néanmoins les données d'Alert semblent indiquer que la neige doit être relativement sèche pour émettre des NO_x , comme en témoigne l'accord obtenu en incorporant les conditions portant sur la nature des surfaces enneigées (Drobot et Anderson, 2001), qui ne serait pas aussi bon en considérant que toute surface de banquise peut participer à ces échanges, notamment en fin de printemps.

CONCLUSION

Ce travail de thèse a été consacré à la mesure et à l'analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate d'origine atmosphérique dans un grand nombre de contextes environnementaux, essentiellement au dessus des océans et dans les régions polaires, afin d'en cerner la variabilité et les causes de variations, et d'estimer l'utilité de telles approches isotopiques pour une meilleure compréhension de la chimie atmosphérique présente et passée.

À ces fins, j'ai participé à la conception et à la réalisation du premier dispositif analytique capable de mesurer simultanément $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ à partir de 100 nmol de nitrate dissous dans quelques ml d'eau. Cette méthode repose sur la conversion du nitrate en protoxyde d'azote N_2O à l'aide de bactéries dénitrifiantes (*Pseudomonas Aureofaciens*), suivie d'une décomposition thermique du N_2O sur un catalyseur or à 900 °C en N_2 et O_2 . Ce mélange est séparé par chromatographie gazeuse et ses deux constituants sont successivement injectés dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse de rapport isotopique (*Thermo Finnigan MAT 253*), où leurs rapports isotopiques sont mesurés. La calibration des enrichissements isotopiques est effectuée directement par régression linéaire sur les compositions isotopiques de matériaux de référence internationaux. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer de corrections isobariques, ni de devoir explicitement calculer les contributions respectives des effets de blanc et d'échanges isotopiques se produisant lors de l'étape de dénitrification bactérienne. Contrairement aux échantillons de nitrate atmosphérique qui sont généralement assez concentrés pour qu'un volume restreint (inférieur à 5 ml) suffise à obtenir la quantité de nitrate requise (100 nmol), les échantillons de neige en provenance du continent Antarctique doivent être pré-concentrés. Cette étape est effectuée en utilisant des résines échangeuses d'ions, permettant en outre d'éliminer la contribution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de la neige, généralement très négatif en régions polaires, en dissolvant le nitrate pur dans la même eau que celle utilisée pour toutes les autres étapes analytiques. Les performances du système, exprimées en terme de justesse et de répétabilité (confondues en raison du mode de calibration adopté), sont de l'ordre de 2 ‰, 0.4 ‰, et 0.5 ‰, pour $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$,

respectivement.

Cette méthode a été appliquée avec succès à plusieurs jeux de données d'origines diverses, permettant d'explorer plusieurs contextes atmosphériques à l'aide de l'outil isotopique. La composition isotopique en oxygène, et notamment l'anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) renseigne sur les mécanismes d'oxydation des oxydes d'azote (NO_x), sous l'effet d'espèces clefs pour la capacité oxydante de l'atmosphère, tels que l'ozone (O_3), les radicaux hydroxyls (OH) et le radical nitrate (NO_3), dont le puits ultime est le nitrate atmosphérique (composé de la somme du nitrate particulaire de l'acide nitrique gazeux). La composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$) de ce dernier renseigne sur les processus responsables de la formation de NO_x . Par conséquent, mesurer la composition isotopique totale du nitrate atmosphérique m'a permis de déterminer pour la première fois sources et puits de NO_x dans plusieurs environnements atmosphériques. Cette méthode nouvelle est complémentaire des approches classiques, reposant essentiellement sur des travaux de modélisation (basés sur des simulations informatiques), contraints en utilisant des mesures de concentration et des estimations de flux d'émission.

J'ai, dans un premier temps (page 1), effectué une synthèse des connaissances actuelles, concernant notamment la composition isotopique en oxygène des composés atmosphériques impliqués dans le bilan chimique des NO_x . En particulier, j'ai discuté de la composition isotopique intramoléculaire de l'ozone et de la valeur de son anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) dans la troposphère. Le premier aspect est important pour décrire le transfert d'anomalie isotopique de l'ozone aux composés atmosphériques tels que NO_2 au cours de la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Ce cas a été traité en se fondant sur les mesures expérimentales réalisées pendant cette thèse (Savarino et al., 2008), dont le résultat principal de portée atmosphérique est donné par l'équation suivante :

$$10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) = 1.18 \pm 0.07 \times (10^3 \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)) + 6.6 \pm 1.5$$

où $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ représente l'anomalie isotopique transmise lors de cette réaction, correspondant également à l'anomalie isotopique de NO_2 en équilibre photochimique avec

l'ozone. À l'aide de raisonnements fondés sur la similarité physico-chimique entre les autres réactions chimiques, j'ai proposé que cette équation s'applique également au cas de la réaction $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$ et $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$. Ceci m'a permis de mettre à jour le cadre interprétatif des mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. Une discussion approfondie des valeurs des mesures de $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)$ dans la troposphère a également été menée, révélant que la valeur moyenne de cette variable est de l'ordre de 25 ‰. Néanmoins, la valeur transmise lors des réactions chimiques est de l'ordre de 36 ‰ (Savarino et al., 2008), en accord avec les suppositions préliminaires de publications précédentes consacrées à l'interprétation de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$.

Le deuxième chapitre de cette thèse (page 59) était consacré aux premières mesures et études couplées de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et de la teneur en ozone dans l'atmosphère Arctique pendant les épisodes de destruction d'ozone qui s'y déroulent chaque année au printemps sous l'effet de cycles catalytiques impliquant des composés bromés (Morin et al., 2005), transformés (ou "activés") sous forme de composés bromés réactifs pour des raisons encore relativement obscures (Morin et al., 2008a). Ces premières études à Alert, Nunavut (Morin et al., 2007b) et Barrow, Alaska (Morin et al., 2007a) ont révélé pour la première fois de façon directe l'implication importante des composés halogénés dans le bilan chimique des NO_x . Le monoxyde de brome BrO participe à l'oxydation de NO de façon significative pendant les épisodes de destruction d'ozone. En outre l'hydrolyse de l'espèce réservoir BrONO_2 constitue une source majoritaire de nitrate pendant le printemps Arctique (donc un puits de NO_x majeur).

Dans un troisième temps (page 87), j'ai mené une revue des quelques mesures $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ réalisées jusqu'à présent dans la couche limite marine, et les ai mises en perspective avec les nouvelles mesures de cycles annuels de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ réalisées dans l'atmosphère Arctique à Alert, ainsi que dans l'atmosphère Antarctique à Dumont D'Urville sur la côte (Savarino et al., 2007) et à Dôme C sur le plateau d'Antarctique de l'Est. Les résultats d'Alert montrent que les mécanismes diurnes (impliquant les radicaux OH) et nocturnes (impliquant l'ozone) impriment une anomalie isotopique très différente dans le nitrate (plus de 5 ‰ de différence entre ces deux canaux réactionnels). Les mesures effectuées dans la couche limite au dessus de l'Océan Atlantique révèlent des variations de valeurs

de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ en fonction de la taille des aérosols considérés, suggérant une plus forte implication des réactions faisant intervenir la chimie diurne dans le mode submicronique que dans le mode supermicronique. Par ailleurs, la valeur globale de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ dans le nitrate atmosphérique dans la couche limite marine indique une implication majeure des processus hétérogènes (notamment l'hydrolyse de N_2O_5 , produit *via* les mécanismes de chimie nocturne).

Enfin, j'ai consacré le quatrième chapitre de ce travail (page 130) à la composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$) du nitrate atmosphérique. Après avoir passé en revue les raisons des variations de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique (ayant pour origine essentiellement des variations de $\delta^{15}\text{N}$ dans les NO_x), j'ai étudié les variations saisonnières et latitudinales de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique. Aux latitudes moyennes, lorsque les sources anthropiques de NO_x contribuent de manière significative au bilan atmosphérique de cette famille chimique, le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate atmosphérique est positif, de l'ordre de 5 ‰. Les régions influencées principalement par les sources naturelles de NO_x voient le $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate être négatif, de l'ordre de -3 ‰ au dessus de l'Océan Atlantique. Ceci ne permet pas à l'heure actuelle de distinguer par des mesures isotopiques les sources naturelles que sont les éclairs, les sols et les feux de biomasse. Dans les régions polaires, ce travail a confirmé que les émissions de composés azotés réactifs à partir du manteau neigeux sont associées à des valeurs très basses de $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique, pouvant atteindre -50 ‰. Les mesures réalisées dans un puits de 6 m de profondeur à Dôme C, ont permis de montrer que ce fractionnement intense était très probablement essentiellement associé à la photolyse du nitrate. À l'heure actuelle le fractionnement associé à l'évaporation de l'acide nitrique gazeux n'est pas connu. Ces considérations ont permis des avancées considérables pour la compréhension du cycle de l'azote en Antarctique : en particulier l'étude du cycle annuel de concentration et de $\delta^{15}\text{N}$ ont permis de démontrer que le pic saisonnier principal (en été) de concentration de nitrate atmosphérique à Dumont D'Urville avait pour origine l'émission de NO_x par le manteau neigeux Antarctique (Savarino et al., 2007), reléguant au pic saisonnier secondaire (en fin d'hiver) l'impact direct de la sédimentation des nuages stratosphériques polaires. Cette analyse est confirmée par l'étude de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ (Savarino et al., 2007). La com-

paraison des profils annuels de Dumont D'Urville et de Dôme C, ainsi que l'analyse de la composition isotopique de la neige de surface entre ces deux sites, a permis de construire un nouveau scénario d'évolution des teneurs en nitrate en Antarctique. Il se fonde sur la quantification des échanges entre la zone photolytiquement active du manteau neigeux (10 cm d'épaisseur environ), l'atmosphère, et une couche superficielle de quelques mm d'épaisseur, dont je suggère qu'elle concentre l'essentiel de la masse de nitrate à la fin de l'été Antarctique, et dont la source nette est essentiellement stratosphérique. Ces études ont également montré que les émissions de composés azotés réactifs jouent un rôle important sur le bilan des NO_x au dessus de la banquise, tant en Arctique (Alert) qu'en Antarctique (Mer de Weddell), démontrant que la neige de banquise peut jouer le même rôle que la neige continentale en Antarctique ou au Groënland. En Arctique, ce phénomène a un impact significatif sur les sources de NO_x dans l'atmosphère au printemps, estimé être de l'ordre d'un tiers de la production de NO_x .

Perspectives

L'objectif initial de cette thèse était ouvertement de "défricher" un domaine scientifique nouveau, permis par le développement récent de techniques analytiques permettant d'accéder à la composition isotopique de petites quantités de nitrate, autorisant ainsi d'augmenter la résolution temporelle et spatiale de la caractérisation isotopique des réservoirs géochimiques à la surface de la Terre.

Conformément à cet objectif, j'ai contribué à développer un dispositif analytique unique, dont les caractéristiques sont rappelées plus haut et détaillées en annexe de ce manuscrit, et ai participé à l'analyse d'un grand nombre d'échantillons de nitrate atmosphérique ou dans la neige Antarctique. Comme le montre ce manuscrit un certain nombre d'enseignements utiles pour la compréhension de la chimie de l'atmosphère a pu être tiré de ces analyses. Néanmoins à plusieurs occasions l'interprétation quantitative des résultats a été limitée par plusieurs inconnues majeures de la géochimie atmosphérique. Dans la page qui suit, je propose quelques améliorations analytiques et expériences permettant de lever certains de ces verrous scientifiques.

Perspectives analytiques et expérimentales

Comme toute méthode analytique, le dispositif à la construction duquel j'ai participé peut être amélioré sous plusieurs aspects, afin d'améliorer sa fiabilité, sa reproductibilité et de diminuer les quantités de nitrate nécessaires pour obtenir une mesure convenable (en vue d'augmenter la fréquence d'échantillonnage atmosphérique, ou la résolution spatiale ou chronologique dans le cadre des enregistrements glaciologiques). En particulier, l'élimination des blancs qui persistent sur le système analytique est une tâche nécessaire, que je n'ai pas réussi à mener intégralement à terme (bien que le niveau actuel est extrêmement reproductible, permettant de s'en affranchir). Une simplification de la méthode analytique, en réduisant le nombre de pièges et de vannes et en réalisant une connexion directe entre le premier piège (piégeant le N_2O) et le four en or, sans cryofocalisation, permettrait sans doute de diminuer les sources de contamination, augmentant d'autant la sensibilité et la précision de la méthode (Kaiser et al., 2007, Komatsu et al., 2008). Simplifier le processus microbiologique lié à l'utilisation des bactéries en éliminant l'étape de centrifugation a été suggéré par Mørkved et al. (2007). Enfin, cette même équipe a proposé de ne prélever que la phase gazeuse située au dessus du liquide, au lieu de prélever l'échantillon par bullage, conduisant à une amélioration de la fiabilité du système (notamment en réduisant les risques de bouchage de la double aiguille de prélèvement de l'échantillon) (Mørkved et al., 2007). Ces modifications techniques doivent être testées avec soin, mais paraissent toutes prometteuses en terme de gain de temps et de précision analytique.

Comme je l'ai montré dans le chapitre 1, une inconnue majeure pour les études de $\Delta^{17}O(NO_3^-)$ (et de $\Delta^{17}O(SO_4^{2-})$) est la valeur (et la variabilité) de l'anomalie isotopique de l'ozone troposphérique. La méthode utilisée pour les deux publications parues à ce jour (Krankowsky et al., 1995, Johnston et Thiemens, 1997) est extrêmement délicate, se fondant sur le piégeage différentiel de l'ozone et de l'oxygène moléculaire dans une gamme de température et de pression très particulière. Une proposition alternative consisterait à utiliser la réactivité de l'argent avec l'ozone, ainsi que l'ont fait Bhattacharya et al. (2008), pour piéger l'ozone sous forme d'oxyde d'argent.

Il est également nécessaire de mesurer le taux de transfert d'anomalie isotopique de l'ozone à d'autres composés, tels que BrO ou NO₃. La détermination de ces caractéristiques peut se faire en laboratoire, en reprenant l'approche de Savarino et al. (2008) et en l'adaptant à d'autres réactions. Dans le cas de BrO (formé par réaction de Br avec O₃), il serait en particulier judicieux d'utiliser la réaction de BrO avec le DMS pour "piéger" le BrO juste après sa formation avant qu'il ne puisse se décomposer.

Du point de vue de la composition isotopique en azote, une incertitude majeure a pour origine l'impact du transport des NO_x sur $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$. En particulier, j'ai proposé au chapitre 4 que la réaction de décomposition thermique du PAN ou l'évaporation de NH₄NO₃ des aérosols pouvaient être responsable du fractionnement négatif observé dans l'Arctique. La détermination de la constante de fractionnement de ces processus constitue une priorité dans ce domaine. La deuxième priorité constitue l'étude en laboratoire des effets isotopiques associés à la photolyse du nitrate, son évaporation, et sa diffusion dans une matrice de glace. Ceci pourra être entre autre abordé en reprenant l'approche utilisée par Thibert et Domine (1998) à partir d'un monocristal de glace dopée en nitrate de composition isotopique initiale connue.

Perspectives atmosphériques

Dans l'atmosphère beaucoup de choses restent à découvrir pour mieux comprendre les causes de variations de $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ et $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$. Néanmoins à l'issue de ce travail il me paraît clair que des études couplées de $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate atmosphérique vont également permettre des progrès en terme de compréhension des processus atmosphériques.

Dans la couche limite marine, la répétition du profil latitudinal réalisé en 2007 par les mesures effectuées en Avril 2008 par J. Erbland, entre Punta Arenas (Amérique du Sud) et Bremerhaven, va permettre de compléter l'interprétation présentée plus haut, en particulier concernant la différence entre mode fin et grossier. Des mesures de cycle annuel seraient hautement profitables en région tropicale, afin de pouvoir apporter des contraintes isotopiques sur l'export de nitrate vers les océans (en relation avec les réactions hétérogènes sur les poussières désertiques, voir par exemple Ndour et al., 2008).

Un site potentiellement intéressant pour de telles études est le nouvel observatoire atmosphérique mis en place au Cap Vert, notamment dans le cadre du programme SOLAS.

Il est également nécessaire d'entreprendre une étude plus fine des fractionnements isotopiques liés à la distribution du nitrate entre phase particulaire et phase gazeuse. Pour ce faire, des mesures dans la phase gazeuse pourraient être entreprises en utilisant des chambres à nébuliser ou des dénudeurs (Jourdain, 2001). L'utilisation de ces derniers nécessite des améliorations analytiques permettant de diminuer la quantité de nitrate nécessaire pour effectuer une analyse isotopique. En outre un raffinement de la technique peut également consister en une analyse différentielle du nitrate et du nitrite atmosphérique ou de la neige, en utilisant par exemple la technique développée par Granger et al. (2006) pour l'élimination du nitrite en utilisant de l'acide ascorbique. Néanmoins travailler sur le nitrite nécessite des précautions beaucoup plus drastiques en terme de conservation et traitement des échantillons. Résoudre ce défi permettrait sans doute d'apporter de nouvelles contraintes sur le cycle de HONO dans l'atmosphère polaire ; c'est une question importante car les modèles actuels sont incapables de rendre compte de façon réaliste de la chimie atmosphérique polaire, dès lors que les teneurs mesurées de cette espèce sont prises en compte (Chen et al., 2004).

Comme je l'ai abordé au chapitre 4, des études complémentaires sont souhaitables pour affiner la compréhension et le déroulement temporel des transferts d'azote entre les réservoirs identifiés à l'interface air/neige en Antarctique. En particulier des profils peu profonds (quelques cms) à très haute résolution réalisés régulièrement d'Août à Décembre au site de Dôme C permettront de placer des contraintes isotopiques et temporelles sur la perte de nitrate dans le manteau neigeux. Des études de dopage isotopique dans la couche superficielle permettront de mieux quantifier les échanges (supposés intenses) qui s'y produisent avec l'atmosphère. Enfin la comparaison des flux prédits par l'approche isotopique avec des mesures directes de flux de NO_x permettront d'affiner la distinction entre phénomènes évaporatifs et photochimiques. De tels travaux sont en cours à Dôme C dans le cadre du programme NiteDC de l'IPEV (coordonné par J. Savarino).

Perspectives paléoclimatiques

Le développement d'outils analytiques permettant de déterminer la composition isotopique du nitrate a été encouragé ces dernières années (en particulier au LGGE) en raison du potentiel de cet outil géochimique pour contraindre l'état passé de la capacité oxydante de l'atmosphère à partir de mesures de $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans le nitrate des carottes de glace. En effet, $\Delta^{17}\text{O}$ dans le nitrate atmosphérique a pour origine l'ozone troposphérique, qui joue un rôle clef dans la COA. Les problèmes associés aux reconstructions paléoclimatiques ont généralement deux origines :

- sens du message climatique du paramètre étudié
- préservation du signal dans la neige et la glace (impact des phénomènes post-dépôt)

Dans le cas de $\Delta^{17}\text{O}$ du nitrate, le deuxième problème semble ne pas en être un, car les processus post-dépôt induisent des fractionnements dépendants de la masse. Néanmoins les échanges isotopiques avec la matrice "glace" pourraient tendre à effacer l'anomalie isotopique du nitrate, comme le suggèrent McCabe et al. (2005). Néanmoins les mesures de McCabe et al. (2007) et celles obtenues dans le puits de Dôme C lors de cette thèse suggèrent qu'un signal est bel et bien préservé dans $\Delta^{17}\text{O}$, malgré des phénomènes post-dépôt extrêmement puissants. Toute la question est de savoir quel est le sens du message climatique de l'enregistrement paléoclimatique de $\Delta^{17}\text{O}$. Cette thèse a permis de mettre en évidence que $\Delta^{17}\text{O}$ semble beaucoup plus lié à la proportion relative entre mécanismes homogènes et hétérogènes de formation de nitrate atmosphérique qu'à la teneur en ozone. Combiner l'étude de $\Delta^{17}\text{O}$ avec celle de $\delta^{15}\text{N}$ dans des archives glaciaires serait susceptible de fournir des informations précieuses sur les conditions physico-chimiques de l'atmosphère au site de forage (notamment, taux d'accumulation et mécanisme de formation du nitrate). Le lien direct avec la COA reste encore à établir, auquel s'attachent les travaux préliminaires de J. Erbland sur la carotte de Vostok.

BIBLIOGRAPHIE

- Alexander, B., Savarino, J., Kreutz, K. J., et Thiemens, M. H. : Impact of preindustrial biomass-burning emissions on the oxidation pathways of tropospheric sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 109, D08 303, doi :10.1029/2003JD004218, 2004.
- Amoroso, A., Beine, H. J., Sparapani, R., Nardino, M., et Allegrini, I. : Observation of coinciding arctic boundary layer ozone depletion and snow surface emissions of nitrous acid, *Atmos. Environ.*, 40, 1949 – 1956, doi :10.1016/j.atmosenv.2005.11.027, 2006.
- Andersen, S., Tonboe, R., Kaleschke, L., Heygster, G., et Pedersen, L. T. : Intercomparison of passive microwave sea ice concentration retrievals over the high-concentration Arctic sea ice, *J. Geophys. Res.*, 112, C08 004, 2007.
- Anderson, P. S. et Neff, W. D. : Boundary layer physics over snow and ice, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3563 – 3582, 2008.
- Angert, A., Rachmilevitch, S., Barkan, E., et Luz, B. : Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O₂, *Global Biogeochem. Cycles*, 17(1), 1030, doi :10.1029/2002GB001933, 2003.
- Arens, S. J. T., Sullivan, P. F., et Welker, J. M. : Nonlinear responses to nitrogen and strong interactions with nitrogen and phosphorus additions drastically alter the structure and function of a high arctic ecosystem, *J. Geophys. Res.*, 113, G03S09, doi :10.1029/2007JG000508, 2008.
- Arimoto, R., Zeng, T., Davis, D., Wang, Y., Khaing, H., Nesbit, C., et Huey, G. : Concentrations and sources of aerosol ions and trace elements during ANTICI-2003, *Atmos. Environ.*, 42, 2864 – 2876, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.05.054, 2008.
- Assonov, S. S. et Brenninkmeijer, C. A. M. : Reporting small $\Delta^{17}\text{O}$ values : existing definition and concepts, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19(5), 627 – 636, 2005.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., et Troe, J. : Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Web version June 2006, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, 2006.
- Atlas, E. L., Ridley, B. A., et Cantrell, C. : The Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) Experiment : Introduction, *J. Geophys. Res.*, 108, D4, doi :10.1029/2002JD003172, 2003.
- Aymoz, G. : Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristique, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.

- Baertschi, P. : Absolute ^{18}O content of the Standard Mean Ocean Water, *Earth Planet Sci. Lett.*, 31, 341, 1976.
- Bai, H., Lu, C., et Ling, Y. M. : A theoretical study on the evaporation of dry ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols, *Atmos. Environ.*, 29, 313 – 321, 1995.
- Baker, L. A., Herlihy, A. T., Kaufmann, P. R., et Eilers, J. M. : Acidic lakes and streams in the United States - the role of acidic deposition, *Science*, 252, 1151 – 1154, 1991.
- Bao, H. et Gu, B. : Natural perchlorate has a unique oxygen isotope signature, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5073 – 5077, doi :10.1021/es049516z, 2004.
- Bao, H. M., Thiemens, M. H., Farquhar, J., Campbell, D. A., Lee, C. C. W., Heine, K., et Loope, D. B. : Anomalous ^{17}O compositions in massive sulphate deposits on the Earth, *Nature*, 406, 176 – 178, 2000.
- Barkan, E. et Luz, B. : High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of O_2 and O_2/Ar ratios in air, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17(24), 2809–2814, 2003.
- Barkan, E. et Luz, B. : High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O , *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 3737–3742, 2005.
- Baroni, M., Thiemens, M. H., Delmas, R. J., et Savarino, J. : Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, *Science*, 315, 84 – 87, doi : 10.1126/science.1131754, 2007.
- Barrie, L. A. : Arctic air pollution - an overview of current knowledge, *Atmos. Environ.*, 20, 643 – 663, 1986.
- Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., Rasmussen, R. A., Schnell, R. C., et Crutzen, P. J. : Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic troposphere, *Nature*, 334, 138–141, 1988.
- Beine, H. J. et Krognes, T. : The seasonal cycle of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the European Arctic, *Atmos. Environ.*, 34, 933 – 940, 2000.
- Beine, H. J., Honrath, R. E., Dominé, F., Simpson, W. R., et Fuentes, J. D. : NO_x during background and ozone depletion periods at Alert : Fluxes above the snow surface, *J. Geophys. Res.*, 107, doi :10.1029/2002JD002082, 2002.
- Beine, H. J., Amoroso, A., Domine, F., King, M. D., Nardino, M., Ianniello, A., et France, J. L. : Surprisingly small HONO emissions from snow surfaces at Browning Pass, Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2569–2580, 2006.
- Bhattacharya, S. K., Pandey, A., et Savarino, J. : Determination of intramolecular isotope distribution of ozone by oxidation reaction with silver metal, *J. Geophys. Res.*, 113, D03 303, doi :10.1029/2006JD008309, 2008.
- Bigeleisen, J. : The effects of isotopic substitutions on the rates of chemical reactions, *J. Phys. Chem.*, 56, 823–828, doi :10.1021/j150499a002, 1952.

- Blunier, T., Floch, G. L., Jacobi, H.-W., et Quansah, E. : Isotopic view on nitrate loss in Antarctic surface snow, *Geophys. Res. Lett.*, 32 (L13501), doi :10.1029/2005GL023011, 2005.
- Böhlke, J. K., Mroczkowski, S. J., et Coplen, T. B. : Oxygen isotopes in nitrate : new reference materials for ^{18}O : ^{17}O : ^{16}O measurements and observations on nitrate-water equilibration, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 1835 – 1846, 2003.
- Bolton, D. : The computation of equivalent potential temperature, *Monthly Weather Rev.*, 108, 1046–1053, 1980.
- Bottenheim, J. W., Gallant, A. J., et Brice, K. A. : Measurements of NO_y species and O_3 at 82°N latitude, *J. Geophys. Res.*, 13, 113–116, 1986.
- Bottenheim, J. W., Barrie, L. A., et Atlas, E. : The partitioning of nitrogen oxides in the lower Arctic troposphere during spring 1988, *J. Atmos. Chem.*, 17, 15–27, 1993.
- Bottenheim, J. W., Fuentes, J. D., Tarasick, D. W., et Anlauf, K. G. : Ozone in the Arctic lower troposphere during winter and spring 2000 (ALERT2000), *Atmos. Environ.*, 36, 2535 – 2544, 2002.
- Boxe, C. S. et Saiz-Lopez, A. : Multiphase modeling of nitrate photochemistry in the quasi-liquid layer (QLL) : implications for NO_x release from the Arctic and coastal Antarctic snowpack, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4855 – 4864, 2008.
- Brand, W. A. : High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry, *J. Mass. Spectrom.*, 31(3), 225–235, 1996.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Janssen, C., Kaiser, J., Röckmann, T., Rhee, T. S., et Assonov, S. S. : Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds, *Chem. Rev.*, 103(12), 5125 – 5162, doi :10.1021/cr020644k, 2003.
- Brown, S. S., Ryerson, T. B., Wollny, A. G., Brock, C. A., Peltier, R., Sullivan, A. P., Weber, R. J., Dubé, W. P., Trainer, M., Meagher, J. F., Fehsenfeld, F. C., et Ravishankara, A. R. : Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality, *Science*, 311, 67 – 70, doi :10.1126/science.1120120, 2006.
- Burkhart, J. F., Bales, R. C., McConnell, J. R., et Hutterli, M. A. : Influence of North Atlantic Oscillation on anthropogenic transport recorded in northwest Greenland ice cores, *J. Geophys. Res.*, 111, D22 309, doi :10.1029/2005JD006771, 2006.
- Calvert, J. G., Lazrus, A., Kok, G. L., Heikes, B. G., Walega, J. G., Lind, J., et Cantrell, C. A. : Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere, *Nature*, 317, 27 – 35, doi :10.1038/317027a0, 1985.
- Carpenter, A. M., Davidson, R. M., Fukasawa, K., et et al. : IEA Clean Coal Centre : NO_x emissions and control, <http://www.coalonline.org>, 2008.
- Carver, G., Jones, A. E., et Wolff, E. W. : Global modelling of NO_x emissions from snow, *EOS Trans. AGU*, 88 (47), 2004.

- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K., et Hilkert, A. : Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, *Anal. Chem.*, 74, 4905 – 4912, doi :10.1021/ac020113w, 2002.
- Chakraborty, S. et Chakraborty, S. : Isotopic fractionation of the O₃-nitric oxide reaction, *Curr. Sci.*, 85, 1210 – 1212, 2003.
- Chang, C. C. Y., Langston, J., Riggs, M., Campbell, D. H., Silva, S. R., et Kendall, C. : A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis from waters with low nitrate concentrations, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 56, 1856–1864, 1999.
- Chang, C. C. Y., Silva, S. R., Kendall, C., Michalski, G., Casciotti, K. L., et Wankel, S. D. : *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, vol. 1, chap. 15 : Preparation and analysis of nitrogen-bearing compounds in water for stable isotope ratio measurement, Elsevier Science, Amsterdam, 2004.
- Chen, G., Davis, D., Crawford, J., et al. : A reassessment of HO_x South Pole chemistry based on observations during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5451 – 5461, doi : 10.1016/j.atmosenv.2003.07.018, 2004.
- Christensen, S. et Tiedje, J. M. : Sub-parts-per-billion nitrate method : use of an N₂O-producing denitrifier to convert NO₃⁻ or ¹⁵NO₃⁻ to N₂O, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 1409 – 1413, 1988.
- Clayton, R. N., Grossman, L., et Mayeda, T. K. : A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites, *Science*, 182, 485–488, 1973.
- Clement, J.-C., Holmes, R. M., Peterson, B. J., et Pinay, G. : Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France, *J. Appl. Ecol.*, 40, 1035 – 1048, 2003.
- Cliff, S. S. et Thiemens, M. H. : High-precision isotopic determination of the ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O ratios in nitrous oxide, *Anal. Chem.*, 66(17), 2791–2793, 1994.
- Cliff, S. S. et Thiemens, M. H. : The ¹⁸O/¹⁶O and ¹⁷O/¹⁶O ratios in atmospheric nitrous oxide : a mass-independent anomaly, *Science*, 278, 1774–1776, 1996.
- Coplen, T. B. : Explanatory glossary of terms used in expression of relative isotope ratios and gas ratios, IUPAC recommendations, 2008.
- Coplen, T. B. et al. : Isotope-abundance variations of selected elements, *Pure Appl. Chem.*, 74, 1987 – 2017, 2002.
- Coplen, T. B., Böhlke, J. K., et Casciotti, K. L. : Using dual-bacterial denitrification to improve $\delta^{15}\text{N}$ determinations of nitrates containing mass-independent ¹⁷O, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 18, 245–250, doi :10.1002/rcm.1318, 2004.

- Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Buhr, M., Oltmans, S., Weller, R., Mauldin, L., Eisele, F., Shetter, R., Lefer, B., Arimoto, R., et Hogan, A. : Evidence for photochemical production of ozone at the South Pole surface, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3641 – 3644, 2001.
- Cressey, D. : Arctic melt opens Northwest passage, *Nature*, 449, doi :10.1038/449267b, 2007.
- Criss, R. E. : Principles of stable isotope distribution, Oxford University Press, 1999.
- Crutzen, P. J. : The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320 – 325, 1970.
- Crutzen, P. J. : My life with O₃, NO_x and other YZO_x compounds (Nobel lecture), *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 35, 1759 – 1776, 1996.
- Crutzen, P. J. et Arnold, F. : Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere : a major cause for the springtime 'ozone hole', *Nature*, 324, 651 – 655, doi : 10.1038/324651a0, 1986.
- Dansgaard, W. : Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436 – 468, 1964.
- Davidson, E. A. et Kinglerlee, W. : A global inventory of nitric oxide emissions from soils, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 48, 37 – 50, 1997.
- Davis, D., Nowak, J. B., Chen, G., Buhr, M., Arimoto, R., Hogan, A., Eisele, F., Mauldin, L., Tanner, D., Shetter, R., Lefer, B., et McMurry, P. : Unexpected high levels of NO observed at South Pole, *Geophys. Res. Lett.*, 28(19), 3625–3628, 2001.
- Davis, D. D., Seelig, J., Huey, G., et et al. : A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements, *Atmos. Environ.*, 42, 2831 – 2848, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.07.039, 2008.
- Delon, C., Reeves, C. E., Stewart, D. J., Serça, D., Dupont, R., Mari, C., Chaboureaud, J.-P., et Tulet, P. : Biogenic nitrogen oxide emissions from soils - impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2351 – 2363, 2008.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, G. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., et Molina, M. J. : Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Tech. Rep. JPL publication 92-94, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1997.
- Dennison, P. E., Charoensiri, K., Roberts, D. A., Peterson, S. H., et Green, R. O. : Wild-fire temperature and land cover modeling using hyperspectral data, *Remote Sensing of Environment*, 100, 212 – 222, doi :10.1016/j.rse.2005.10.007, 2006.
- Dentener, F., Williams, J., et Metzger, S. : Aqueous phase reaction of HNO₄ : the impact on tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 41, 109 – 134, 2002.

- Dentener, F. J. et Crutzen, P. J. : Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols : impact on the global distribution of NO_x , O_3 and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, 7149 – 7163, 1993.
- Dieckmann, G. S., Nehrke, G., Papadimitriou, S., Göttlicher, J., Steininger, R., Kennedy, H., Wolf-Gladrow, D., et Thomas, D. N. : Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L08 501, doi :10.1029/2008GL033540, 2008.
- Dominé, F. et Shepson, P. B. : Air-snow interactions and atmospheric chemistry, *Science*, 297, 1506 – 1510, 2002.
- Dommergue, A. : Dynamique du mercure dans les neiges de hautes et moyennes latitude : études *in situ* et en conditions simulées des mécanismes de réactivité et d'échanges, Thèse, Université Joseph Fourier, 2003.
- Draxler, R. R. et Rolph, G. D. : HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD., doi :<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, 2003.
- Drobot, S. D. et Anderson, M. R. : An improved method for determining snowmelt onset dates over Arctic sea ice using scanning multichannel microwave radiometer and Special Sensor Microwave/Imager data, *J. Geophys. Res.*, D20, 24 033 – 24 049, 2001.
- Dubey, M. K., Mohrschladt, R., Donahue, N. M., et Anderson, J. G. : Isotope specific kinetics of hydroxyl radical (OH) with water (H_2O) : testing models of reactivity and atmospheric fractionation, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1494–1500, 1997.
- Duce, R. A., LaRoche, J., Altieri, K., et al. : Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean, *Science*, 320, 893 – 897, doi :10.1126/science.1150369, 2008.
- Elliott, E. M., Kendall, C., Wankel, S. D., Burns, D. A., Boyer, E. W., Harlin, K., Bain, D. J., et Butler, T. J. : Nitrogen isotopes as indicators of NO_x source contributions to atmospheric nitrate deposition across the Midwestern and Northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7661 – 7667, doi :10.1021/es070898t, 2007.
- Evans, M. J., Shallcross, D. E., Law, K. S., Wild, J. O. F., Simmonds, P. G., Spain, T. G., Berrisford, P., Methven, J., Lewis, A. C., McQuaid, J. B., Pilling, M. J., Bandy, B. J., Penkett, S. A., et Pyle, J. A. : Evaluation of a Lagrangian box model using field measurements from EASE (Eastern Atlantic Summer Experiment) 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 3843 – 3863, 2000.
- Evans, M. J., Jacob, D. J., Atlas, E., et al. : Coupled evolution of BrO_x - ClO_x - HO_x - NO_x chemistry during bromine-catalyzed ozone depletion events in the arctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 108, doi :10.1029/2002JD002732, 2003.

- Ewing, S. A., Michalski, G., Thiemens, M. H., Quinn, R. C., Macalady, J. L., Kohl, S., Wankel, S. D., Kendall, C., McKay, C. P., et Amundson, R. : Rainfall limit of the N cycle on Earth, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB3009, doi :10.1029/2006GB002838, 2007.
- Fan, S. M. et Jacob, D. J. : Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Nature*, 359, 522 – 524, doi :10.1038/359522a0, 1992.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., et Shanklin, J. D. : Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207 – 210, doi : 10.1038/315207a0, 1985.
- Ferrari, C. P., Padova, C., Faïn, X., et et al. : Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Ålesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime, *Science of the Total Environment*, in press, doi : 10.1016/j.scitotenv.2008.01.064, 2008.
- Fickert, S., Adams, J. W., et Crowley, J. N. : Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solution, *J. Geophys. Res.*, 104, 23 719 – 23 727, 1999.
- Finlayson-Pitts, B. J. et Pitts, J. N. : Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments and applications, Academic Press, San Diego CA, 2000.
- Floch, G. : Composition isotopique du nitrate dans le névé Antarctique : avancées et nouvelle perspectives sur les phénomènes post-dépôt, Thèse, Physikalisches Institut der Universität Bern, 2006.
- France, J. L., King, M. D., et Lee-Taylor, J. : Hydroxyl (OH) radical production rates in snowpacks from photolysis of hydrogen peroxide (H₂O₂) and nitrate (NO₃⁻), *Atmos. Environ.*, 41, 5502 – 5509, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.03.056, 2007.
- Frey, M. M., Savarino, J., Morin, S., et Martins, J. M. F. : The stable isotope composition of nitrate in Antarctic snow : promises and limitations of an atmospheric proxy, in : IGAC 10th International Conference, Annecy, France, 2008.
- Freyer, H. D. : Seasonal trends of NH₄⁺ and NO₃⁻ nitrogen isotope composition in rain at Jülich, Germany, *Tellus*, 30, 83–92, 1978.
- Freyer, H. D. : Seasonal variation of ¹⁵N/¹⁴N ratios in atmospheric nitrate species, *Tellus*, 43B, 30–44, 1991.
- Freyer, H. D., Kley, D., Volz-Thomas, A., et Kobel, K. : On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 98(D8), 14 791–796, 1993.
- Freyer, H. D., Kobel, K., Delmas, R. J., Kley, D., et Legrand, M. R. : First results of ¹⁵N/¹⁴N ratios in nitrate from alpine and polar ice cores, *Tellus*, 48B(1), 93 – 105, 1996.

- Frieß, U., Hollwedel, J., König-Langlo, G., et Wagner, T. : Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region, *J. Geophys. Res.*, 109, D06 305, doi :10.1029/2003JD004133, 2004.
- Fuhrer, J., Skärby, L., et Ashmore, M. R. : Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe, *Environ. Poll.*, 97, 91 – 106, doi :10.1016/S0269-7491(97)00067-5, 1997.
- Galloway, J. N., Dentener, F. J., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, R. W., Seitzinger, S. P., Asner, G. P., Cleveland, C. C., Green, P. A., Holland, E. A., Karl, D. M., Michaels, A. F., Porter, J. H., Townsend, A. R., et Vörösmarty, C. J. : Nitrogen cycles : past, present, and future, *Biogeochemistry*, 70, 153 – 226, doi : 10.1007/s10533-004-0370-0, 2004.
- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., et Sutton, M. A. : Transformations of the nitrogen cycle : recent trends, questions, and potential solutions, *Science*, 320, 889 – 892, doi : 10.1126/science.1136674, 2008.
- Gane, M., Williams, N., et Sodeau, J. : A reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS) investigation of the low-temperature heterogeneous hydrolysis of bromine nitrate, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4002–4009, 2001.
- Gauchard, P.-A. : Étude d'un processus singulier d'oxydation du mercure en zone polaire : les "Atmospheric Mercury Depletion Events" (in French), Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2005.
- Gauchard, P.-A., Aspö, K., Temme, C., et et al. : Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny Ålesund, Svalbard, spring 2003, *Atmos. Environ.*, 39, 7620–7632, doi :10.1016/j.atmosenv.2005.08.010, 2005.
- Granger, J., Sigman, D. M., Prokopenko, M. G., Lehmann, M. F., et Tortell, P. D. : A method for nitrite removal in nitrate N and O isotope analysis, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 4, 205 – 212, 2006.
- Granier, C., Niemeier, U., Jungclaus, J. H., Emmons, L., Hess, P., Lamarque, J.-F., Walters, S., et Brasseur, G. P. : Ozone pollution from future ship traffic in the Arctic northern passages, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13 807, doi :10.1029/2006GL026180, 2006.
- Grannas, A. M., Jones, A. E., Dibb, J., et et al. : An overview of snow photochemistry : evidence, mechanisms and impacts, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4329 – 4373, 2007.
- Greenaway, K. R. : Experiences with Arctic flying weather, Royal Meteorological Society Canadian Branch, Toronto, Ontario, 1950.
- Haagen-Smit, A. J. : Chemistry and physiology of Los-Angeles smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 1342 – 1346, 1952.

- Habib, M. A., Elshafei, M., et Dajani, M. : Influence of combustion parameters on NO_x production in an industrial boiler, *Comput. Fluids*, 37, 12 – 23, 2008.
- Hanson, D. R. : Reactivity of BrNO_2 and HOBr on sulfuric acid solutions at low temperatures, *J. Geophys. Res.*, 108, 4239, doi :10.1029/2002JD002519, 2003.
- Hanson, D. R. et Mauersberger, K. : The vapor pressures of solid and liquid ozone, *J. Chem. Phys.*, 85, 4669 – 4672, 1986.
- Hanson, D. R. et Ravishankara, A. R. : The reaction probabilities of ClONO_2 and N_2O_5 on polar stratospheric clouds materials, *J. Geophys. Res.*, 96(D3), 5081–5090, 1991.
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., et Lovejoy, E. R. : Reaction of BrONO_2 with H_2O on submicron sulfuric acid aerosol and the implication for the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 101D, 9063–9069, 1996.
- Hara, K., Osada, K., Hayashi, M., Matsunaga, K., Shibata, T., Iwasaka, Y., et Furuya, K. : Fractionation of inorganic nitrates in winter Arctic troposphere : coarse aerosol particles containing inorganic nitrates, *J. Geophys. Res.*, 104, 23 671 – 23 679, 1999.
- Hastings, M. G. et Alexander, B. : First global modeling of the oxygen isotopic composition of atmospheric nitrate, *EOS Trans. AGU*, 87(52), Fall Meet. Suppl., abstract B12A-01, 2006.
- Hastings, M. G., Sigman, D. M., et Lipschultz, F. : Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4790, doi : 10.1029/2003JD003789, 2003.
- Hastings, M. G., Steig, E. J., et Sigman, D. M. : Seasonal variations in N and O isotopes of nitrate in snow at Summit, Greenland : Implications for the study of nitrate in snow and ice cores, *J. Geophys. Res.*, 109, doi :10.1029/2004JD004991, 2004.
- Hastings, M. G., Steig, E. J., et Sigman, D. M. : Glacial/interglacial changes in the isotopes of nitrate from the Greenland Ice Sheet Project 2 (GISP2) ice core, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, doi :10.1029/2005GB002502, 2005.
- Hausmann, M. et Platt, U. : Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, 99, 25 399 – 25 413, 1994.
- Heaton, T. H. E. : $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa, *Atmos. Environ.*, 21(4), 843–852, 1987.
- Heaton, T. H. E. : $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicles engines and coal-fired power stations, *Tellus*, 42B, 304–307, 1990.
- Heaton, T. H. E., Wynn, P., et Tye, A. : Low $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios for nitrate in snow in the High Arctic (79°N), *Atmos. Environ.*, 38, 5611–5621, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.06.028, 2004.

- Heidenreich III, J. E. et Thiemens, M. H. : Non mass-dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen, *J. Chem. Phys.*, 78, 892–895, 1982.
- Hoefs, J. : *Stable Isotope Geochemistry*, Springer, 5th rev. and updated edn., 2004.
- Hoering, T. : The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 97 – 102, 1957.
- Hönninger, G. et Platt, U. : Observation of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert, *Atmos. Environ.*, 36, 2481–2489, 2002.
- Hönninger, G., von Friedburg, C., et Platt, U. : Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS), *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2004.
- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Guo, S., Dibb, J. E., Shepson, P. B., et Campbell, B. : Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 26(6), 695 – 698, 1999.
- Honrath, R. E., Guo, S., Peterson, M. C., Dziobak, M. P., Dibb, J. E., et Arsenault, M. A. : Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO₃⁻, *J. Geophys. Res.*, 105(D19), 24 183–24 190, 2000a.
- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Dziobak, M. P., Dibb, J. E., Arsenault, M. A., et Green, S. A. : Release of NO_x from sunlight-irradiated midlatitude snow, *Geophys. Res. Lett.*, 27(15), 2237–2240, 2000b.
- Huey, L. G., Tanner, D. J., Slusher, D. L., Dibb, J. E., Arimoto, R., Chen, G., Davis, D., Buhr, M. P., Nowak, J. B., Mauldin III, R. L., Eisele, F. L., et Kosciuch, E. : CIMS measurements of HNO₃ and SO₂ at the South Pole during ICAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5411 – 5421, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.04.037, 2004.
- IPCC : *Climate change 2007 : the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- Jacobi, H. W. et Hilker, B. : A mechanism for the photochemical transformation of nitrate in snow, *J. Photochem. Photobiolo. A : Chem.*, 185, 371 – 382, doi : 10.1016/j.jphotochem.2006.06.039, 2007.
- Jacobi, H.-W., Weller, R., Jones, A. E., Anderson, P. S., et Schrems, O. : Peroxyacetyl nitrate (PAN) concentrations in the Antarctic troposphere measured during the photochemical experiment at Neumayer (PEAN'99), *Atmos. Environ.*, 34(29–30), 5235–5247, 2000.
- Jaffrezo, J.-L., Calas, N., et Bouchet, M. H. : Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32, 2705–2708, 1998.
- Janssen, C. : Intramolecular isotope distribution in heavy ozone (¹⁶O¹⁸O¹⁶O and ¹⁶O¹⁶O¹⁸O), *J. Geophys. Res.*, 110, D08 308, doi :10.1029/2004JD005479, 2005.

- Jefferson, A., Tanner, D. J., Eisele, F. L., Davis, D. D., Chen, G., Crawford, J., Huey, J. W., Torres, A. L., et Berresheim, H. : OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 103, 1647 – 1656, 1998.
- Johnston, J. C. et Thiemens, M. H. : The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments, *J. Geophys. Res.*, 102, 25 395–25 404, 1997.
- Jones, A. E., Weller, R., Minikin, A., Wolff, E. W., Sturges, W. T., McIntyre, H. P., Leonard, S. R., Schrems, O., et Bauguitte, S. J.-B. : Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, 104(D17), 21 355–21 366, 1999.
- Jones, A. E., Weller, R., Wolff, E. W., et Jacobi, H.-W. : Speciation and rate of photochemical NO and NO₂ production in Antarctic snow, *Geophys. Res. Lett.*, 27(3), 345–348, 2000.
- Jones, A. E., Weller, R., Anderson, P. S., Jacobi, H.-W., Wolff, E. W., Schrems, O., et Miller, H. : Measurements of NO_x emissions from the Antarctic snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 28(8), 1499–1502, 2001.
- Jourdain, B. : Étude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du Soufre aux hautes latitudes Sud (station Dumont D'Urville), Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- Jourdain, B. et Legrand, M. : Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere : implications for sea-salt fractionation in winter and summer, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4645, doi :10.1029/2002JD002471, 2002.
- Junk, G. et Svec, H. J. : The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 14, 234 – 243, 1958.
- Kaiser, J. : Online method for oxygen triple isotope analyses of nitrate, *EOS Trans. AGU*, 85, 2004.
- Kaiser, J. : Reformulated ¹⁷O correction of mass spectrometric stable isotope measurements in carbon dioxide and a critical appraisal of historic 'absolute' carbon and oxygen isotope ratios, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 5, doi :10.1016/j.gca.2007.12.011, 2008.
- Kaiser, J., Röckmann, T., et Brenninkmeijer, C. A. M. : Contribution of mass-dependent fractionation to the oxygen isotope anomaly of atmospheric nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, 109, doi :10.1029/2003JD004088, 2004.
- Kaiser, J., Hastings, M. G., Houlton, B. Z., Röckmann, T., et Sigman, D. M. : Triple oxygen isotope analysis of nitrate using the denitrifier method and thermal decomposition of N₂O, *Anal. Chem.*, 79, 599 – 607, doi :10.1021/ac061022s, 2007.

- Kaleschke, L., Lupkes, C., Vihma, T., Haarpaintner, J., Bochert, A., Hartmann, J., et Heygster, G. : SSM/I sea ice remote sensing for mesoscale ocean-atmosphere interaction analysis, *Can. J. Rem. Sens.*, 27, 526 – 537, 2001.
- Kaleschke, L., Richter, A., Burrows, J., Afe, O., Heygster, G., Notholt, J., Rankin, A. M., Roscoe, H. K., Hollwedel, J., Wagner, T., et Jacobi, H.-W. : Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L16 114, doi :10.1029/2004GL020655, 2004.
- Kendall, C., Elliott, E. M., et Wankel, S. D. : *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, chap. 12 : Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Blackwell Publishing, 2007.
- Komatsu, D. D., Ishimura, T., Nakagawa, F., et Tsunogai, U. : Determination of the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of nitrous oxide by using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 1587 – 1596, doi :10.1002/rcm.3493, 2008.
- König-Langlo, G., King, J. C., et Pettre, P. : Climatology of the three coastal Antarctica stations Dumont d'Urville, Neumayer and Halley, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10 935–10 946, 1998.
- Krankowsky, D., Bartecki, F., Klees, G. G., Mauersberger, K., Schellenbach, K., et Stehr, J. : Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1713–1716, 1995.
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., et Mauersberger, K. : Isotopic measurements of stratospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 27(17), 2593–2595, 2000.
- Krankowsky, D., Lämmerzahl, P., Mauersberger, K., Janssen, C., Tuzson, B., et Röckmann, T. : Stratospheric ozone isotope fractionation derived from collected samples, *J. Geophys. Res.*, 112, D08 301, doi :10.1029/2006JD007855, 2007.
- Kreidenweis, S. G., Tyndall, G., Barth, M., Dentener, F., Lelieveld, J., et Mozurkewich, M. : *Atmospheric Chemistry and Global Change*, chap. Aerosols and clouds, pp. 117 – 155, Oxford University Press, 1999.
- Kunasek, S. A., Alexander, B., Steig, E. J., Hastings, M. G., Gleason, D. J., et Jarvis, J. C. : Measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ of nitrate in snowpits from Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, in press, doi :10.1029/2008JD010103, 2008.
- Landais, A., Barkan, E., et Luz, B. : Record of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ -excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150 000 years, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02 709, doi :10.1029/2007GL032096, 2008.
- Law, K. S. et Stohl, A. : Arctic air pollution : origins and impacts, *Science*, 315, 1537 – 1540, doi :10.1126/science.1137695, 2007.

- Lee, C. C. W., Savarino, J., et Thiemens, M. H. : Mass independent oxygen isotopic composition of atmospheric sulfate : origin and implications for the present and past atmosphere of Earth and Mars, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1783 – 1786, 2001.
- Legrand, M. : Chimie des neiges et glaces Antarctiques : un reflet de l'environnement, Thèse, E.S.C.I.L., 1985.
- Legrand, M. R. et Delmas, R. J. : Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow, *Tellus*, 38B(3–4), 236–249, 1986.
- Legrand, M. R. et Kirchner, S. : Origins and variations of nitrate in South Polar precipitation, *J. Geophys. Res.*, 95 (D4), 3493–3507, 1990.
- Lehmann, M. F., Sigman, D. M., McCorkle, D. C., Granger, J., Hoffmann, S., Cane, G., et Brunelle, B. G. : The distribution of nitrate $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in marine sediments and the impact of benthic nitrogen loss on the isotopic composition of oceanic nitrate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 5384 – 5404, doi :10.1016/j.gca.2007.07.025, 2007.
- Lehrer, E., Hönninger, G., et Platt, U. : A one dimensional model study of the mechanism of halogen liberation and vertical transport in the polar troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2427–2440, 2004.
- Leighton, P. A. : Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, San Diego CA, 1961.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., et et al. : Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794 – 799, 2002.
- Lelieveld, J., van Aardenne, J., Fischer, H., de Reus, M., Williams, J., et Winkler, P. : Increasing ozone over the Atlantic Ocean, *Science*, 304, 1483, doi :10.1126/science.1096777, 2004.
- Leser, H., Hönninger, G., et Platt, U. : MAX-DOAS measurements of BrO and NO₂ in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1537, doi :10.1029/2002GL015811, 2003.
- Li, D. et Wang, X. : Nitrogen isotopic signature of soil-released nitric oxide (NO) after fertilizer application, *Atmos. Environ.*, 42, 4747 – 4754, doi ::10.1016/j.atmosenv.2008.01.042, 2008.
- Li, W. J., Ni, B. L., Jin, D. Q., et Zhang, Q. G. : Measurements of the absolute abundance of Oxygen-17 in V-SMOW, *Kexue Tongbao, Chinese Science Bulletin*, 33(19), 1610–1613, 1988.
- Liang, M.-C., Irion, F. W., Weibel, J. D., Miller, C. E., Blake, G. A., et Yung, Y. L. : Isotopic composition of stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 111 (D02302), doi : 10.1029/2005JD006342, 2006.
- Likens, G. E., Driscoll, C. T., et Buso, D. C. : Long-term effects of acid rain : response and recovery of a forest ecosystem, *Science*, 272, 244 – 246, 1996.

- Lippmann, M. : Health-effects of tropospheric ozone - review of recent research findings and their implications to ambient air-quality standards, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 3, 103 – 129, 1993.
- Lisiecki, L. E. et Raymo, M. E. : A pliocene-pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, doi :10.1029/2004PA001071, 2005.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., et Chappellaz, J. : Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH_4 over the past 800,000 years, *Nature*, 453, 383 – 386, doi :10.1038/nature06950, 2008.
- Lu, J. Y., Schroeder, W. H., Barrie, L. A., Steffen, A., Welch, H. E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R. V., Boila, G., et Richter, A. : Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime : the link to tropospheric ozone depletion chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3219 – 3222, 2001.
- Luz, B., Barkan, E., Bender, M. L., Thiemens, M. H., et Boering, K. A. : Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity, *Nature*, 400, 547–550, 1999.
- Lyons, J. R. : Transfer of mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3231–3234, 2001.
- Marcus, R. A. : Mass-independent oxygen isotope fractionation in selected systems. Mechanistic considerations, *Advances in Quantum Chemistry*, 55, doi :10.1016/S0065-3276(07)00202-X, 2008.
- Mariotti, A. : Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ^{15}N abundance measurements, *Nature*, 303, 685 – 687, 1983.
- Mariotti, A. : Natural ^{15}N abundance measurements and atmospheric nitrogen standard calibration, *Nature*, 311, 251 – 252, 1984.
- Mariotti, A., Mariotti, F., Champigny, M.-L., Amarger, N., et Moyse, A. : Nitrogen isotope fractionation associated with nitrate reductase activity and uptake of NO_3^- by Pearl Millet, *Plant Physiol.*, 69, 880 – 884, 1982.
- Martin, S., Yu, Y., et Drucker, R. : The temperature dependence of frost flowers growth on laboratory sea ice and the effects of the flowers on infrared observations of the surface, *J. Geophys. Res.*, 101, 12 111–12 125, 1996.
- Martinerie, P., Brasseur, G. P., et Granier, C. : The chemical composition of ancient atmospheres - a model study constrained by ice core data, *J. Geophys. Res.*, 100, 14 291 – 14 304, 1995.
- Martinez, M., Arnold, T., et Perner, D. : The role of bromine and chlorine chemistry for Arctic ozone depletion events in Ny Ålesund and comparison with model calculations, *Ann. Geophys.*, 17, 941–956, 1999.

- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R., et Clayton, R. N. : Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 173 – 182, 1978.
- Matthews, D. E. et Hayes, J. M. : Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 50, 1465 – 1473, 1978.
- Mauersberger, K. : Measurement of heavy ozone in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 935 – 937, 1981.
- Mauersberger, K. : Ozone isotope measurements in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 14, 80 – 83, 1987.
- Mauersberger, K., Lämmerzahl, P., et Krankowsky, D. : Stratospheric ozone isotope enrichments - revisited, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3155–3158, 2001.
- Mauldin III, R. L., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Kosciuch, E., Shetter, R., Lefer, B., Hall, S. R., Nowak, J. B., Buhr, M., Chen, G., Wang, P., et Davis, D. D. : Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA at the South Pole during ISCAT, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3629 – 3632, 2001.
- McCabe, J. R., Boxe, C. S., Colussi, A. J., Hoffman, M. R., et Thiemens, M. H. : Oxygen isotopic fractionation in the photochemistry of nitrate in water and ice, *J. Geophys. Res.*, 110, doi :10.1029/2004JD005484, 2005.
- McCabe, J. R., Thiemens, M. H., et Savarino, J. : A record of ozone variability in South Pole Antarctic snow : The role of nitrate oxygen isotopes, *J. Geophys. Res.*, 112, D12 303, doi :10.1029/2006JD007822, 2007.
- McConnell, J. R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M. G., Zender, C. S., Saltzman, E. S., Ryan Banta, J., Pasteris, D. R., Carter, M. M., et Kahl, J. D. W. : 20th-century industrial black carbon emissions altered Arctic climate forcing, *Science*, 317, 1381 – 1384, doi :10.1126/science.1144856, 2007.
- McCracken, K. G., Dreschhoff, G. A. M., Smart, D. F., et Shea, M. A. : Solar cosmic ray events for the period 1561–1994 2. The Gleissberg periodicity, *J. Geophys. Res.*, 106(A10), 21 599–21 609, 2001.
- McIsaac, G. F., David, M. B., Gertner, G. Z., et Goolsby, D. A. : Eutrophication : nitrate flux in the Mississippi River, *Nature*, 414, 166 – 167, doi :10.1038/35102672, 2001.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., et Urey, H. C. : Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios, *Rev. Sci. Instrum.*, 21, 724 – 730, 1950.
- McNamara, J. et Hillier, I. : Mechanism of the hydrolysis of halogen nitrates in small water clusters studied by electronic structure methods, *J. Phys. Chem. A*, 105, 7011–7024, 2001.

- Meckler, A. N., Haug, G. H., Sigman, D. M., Plessen, B., Peterson, L. C., et Thierstein, H. R. : Detailed sedimentary N isotope records from Cariaco Basin for terminations I and V : local and global implications, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB4019, doi :10.1029/2006GB002893, 2007.
- Meng, Z., Dabdub, D., et Seinfeld, J. H. : Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter, *Science*, 277, 116 – 119, 1997.
- Michalowski, B. A., Francisco, J. S., Li, S.-M., Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., et Shepson, P. B. : A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise, *J. Geophys. Res.*, 105, 15 131–15 146, 2000.
- Michalski, G., Savarino, J., Böhlke, J. K., et Thiemens, M. H. : Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a $\Delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material, *Anal. Chem.*, 74, 4989–4993, doi :10.1021/ac0256282, 2002.
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., et Thiemens, M. H. : First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1870, doi :10.1029/2003GL017015, 2003.
- Michalski, G., Böhlke, J. K., et Thiemens, M. H. : Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile : New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4023–4038, doi :10.1016/j.gca.2004.04.009, 2004a.
- Michalski, G., Meixner, T., Fenn, M., Hernandez, L., Sirulnik, A., Allen, E., et Thiemens, M. H. : Tracing atmospheric nitrate deposition in a complex semiarid ecosystem using $\Delta^{17}\text{O}$, *Environ. Sci. Technol.*, 38(7), 2175–2181, 2004b.
- Michalski, G., Bockheim, J. G., Kendall, C., et Thiemens, M. H. : Isotopic composition of Antarctic Dry Valley nitrate : Implications for NO_y sources and cycling in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 32, doi :10.1029/2004GL022121, 2005.
- Miller, M. F. : Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system : an appraisal and geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1881–1889, 2002.
- Mills, G. P., Sturges, W. T., Salmon, R. A., Bauguitte, S. J.-B., Read, K. A., et Bandy, B. J. : Seasonal variations of peroxyacetylnitrate (PAN) in coastal Antarctica measured with a new instrument for the detection of sub-part per trillion mixing ratios of PAN, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4589 – 4599, 2007.
- Mitchell, M. : Visual range in the polar regions with particular reference to the Alaskan Arctic, *J. Atmos. Terrestrial Phys.*, Special suppl., 2773 – 2779, 1956.
- Moore, H. : Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds, *Tellus*, 26(1–2), 169–174, 1974.
- Moore, H. : The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 11, 1239–1243, 1977.

- Morin, S., Hönninger, G., Staebler, R. M., et Bottenheim, J. W. : A high time resolution study of boundary layer ozone chemistry and dynamics over the Arctic Ocean near Alert, Nunavut, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 10.1029/2004GL022098, 2005.
- Morin, S., Savarino, J., Bekki, S., Cavender, A. E., Shepson, P. B., et Bottenheim, J. W. : Major influence of BrO on the NO_x budget in the Arctic spring, inferred from $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ measurements during Ozone Depletion Events., *Environ. Chem.*, 4, 238 – 241, doi :10.1071/EN07003, 2007a.
- Morin, S., Savarino, J., Bekki, S., Gong, S., et Bottenheim, J. W. : Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1451 – 1469, 2007b.
- Morin, S., Marion, G., von Glasow, R., Voisin, D., Bouchez, J., et Savarino, J. : Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events : a status report, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 8, 9035 – 9060, 2008a.
- Morin, S., Savarino, J., Frey, M. M., Yan, N., Bekki, S., Bottenheim, J. W., et Martins, J. M. F. : Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate, *Science*, accepted, 2008b.
- Mørkved, P. T., Dörsch, P., Søvik, A. K., et Bakken, L. R. : Simplified preparation for the $\delta^{15}\text{N}$ -analysis in soil NO₃⁻ by the denitrifier method, *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 1907 – 1915, doi :10.1016/j.soilbio.2007.02.004, 2007.
- Morton, J., Barnes, J., Schueler, B., et Mauersberger, K. : Laboratory studies of heavy ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 901–907, 1990.
- Müller, P. : Glossary of terms used in physical organic chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 66, 1077 – 1184, 1994.
- Naqvi, S. W. A., Jayakumar, D. A., Narvekar, P. V., Naik, H., Sarma, V. V. S. S., D'Souza, W., Joseph, S., et George, M. D. : Increased marine production of N₂O due to intensifying anoxia in the Indian continental shelf, *Nature*, 408, 346 – 349, 2000.
- Ndour, M., D'Anna, B., George, C., Ka, O., Balkanski, Y., Kleffmann, J., Stemmler, K., et Ammann, M. : Photoenhanced uptake of NO₂ on mineral dust : laboratory experiments and model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L05812, doi : 10.1029/2007GL032006, 2008.
- Neubauer, J. et Heumann, K. G. : Determination of nitrate at the ng/g level in Antarctic snow samples with ion chromatography and isotope-dilution mass-spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, pp. 170–173, 1988.
- Nier, A. O. : A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 11, 212 – 216, 1940.
- Nier, A. O. : A mass spectrometer for isotope and gas analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 18, 398 – 411, 1947.

- Nier, A. O., Ney, E. P., et Ingram, M. G. : A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, 18, 294 – 297, 1947.
- Oltmans, S. J. et Komhyr, W. D. : Surface ozone distributions and variations from 1973-1984 measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climate Change baseline observatories, *J. Geophys. Res.*, 91, 5229–5236, 1986.
- Osthoff, H. D., Sommariva, R., Baynard, T., Pettersson, A., Williams, E. J., Lerner, B. M., Roberts, J. M., Stark, H., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Bates, T. S., Coffman, D., Ravishankara, A. R., et Brown, S. S. : Observations of daytime N_2O_5 in the marine boundary layer during New England Air Quality Study - Intercontinental Transport and Chemical Transformation 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S14, doi : 10.1029/2006JD007593, 2006.
- Patey, M. D., Rijkenberg, M. J. A., Statham, P. J., Stinchcombe, M. C., Achterberg, E. P., et Mowlem, M. : Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations, *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 169 – 182, doi :10.1016/j.trac.2007.12.006, 2008.
- Patris, N., Cliff, S. S., Quinn, P. K., Kasem, M., et Thiemens, M. H. : Isotopic analysis of aerosol sulfate and nitrate during ITCT-2k2 : determination of different formation pathways as a function of particle size, *J. Geophys. Res.*, 112, D23 301, doi :10.1029/2005JD006214, 2007.
- Peiro-García, J. et Nebot-Gil, I. : *Ab initio* study of the mechanism and thermochemistry of the atmospheric reaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, *J. Phys. Chem. A*, 106, 10 302–10 310, doi :10.1021/jp020422q, 2002.
- Peiro-García, J. et Nebot-Gil, I. : *Ab initio* study of the mechanism of the atmospheric reaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$, *J. Comput. Chem.*, 24, 1657–1663, 2003.
- Penkett, S. A., Burgess, R. A., Coe, H., Coll, I., Hov, O., Lindskog, A., Schmidbauer, N., Solberg, S., Roemer, M., Thijsse, T., Beck, J., et Reeves, C. E. : Evidence for large average concentrations of the nitrate radical (NO_3) in Western Europe from the HANSA hydrocarbon database, *Atmos. Environ.*, 41, 3465 – 3478, doi :10.1016/j.atmosenv.2006.11.055, 2007.
- Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., et Stievenard, M. : Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429 – 436, doi :10.1038/20859, 1999.
- Pettré, P., Pinglot, J.-F., Pourchet, M., et Reynaud, L. : Accumulation distribution in Terre Adélie, Antarctica : effect of meteorological parameters, *J. Glac.*, 32, 486 – 500, 1986.
- Piot, M. et von Glasow, R. : The chemistry influencing ODEs in the polar boundary layer in spring : a model study, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 8, 7391 – 7453, 2008.

- Pitzer, K. S. : Activity coefficients in electrolyte solutions, 2nd edition, chap. Ion interaction approach : Theory and data correlation, pp. 75 – 153, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- Platt, U. et Hönninger, G. : The role of halogen species in the troposphere, *Chemosphere*, 52, 325–338, doi :10.1016/S0045-6535(03)00216-9, 2003.
- Platt, U. et Janssen, C. : Observations and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere, *Faraday Discuss.*, 100, 175 – 198, 1995.
- Platt, U., Perner, D., Harris, G. W., Winer, A. M., et Pitts, Jr., J. N. : Detection of NO₃ in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 89 – 92, 1980.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., et Thurston, G. D. : Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *J. Amer. Med. Assoc.*, 287, 1132 – 1141, doi :10.1001/jama.287.9.1132, 2002.
- Preunkert, S., Legrand, M., et Wagenbach, D. : Sulfate trends in a Col du Dome (French Alps) ice core : a record of anthropogenic sulfate levels in the European midtroposphere over the twentieth century, *J. Geophys. Res.*, 106, 31 991–32 004, 2001.
- Prinn, R. G. : The cleansing capacity of the atmosphere, *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 28, 29 – 57, doi :10.1146/annurev.energy.28.011503.163425, 2003.
- Quinn, P. K., Shaw, G., Andrew, E., Dutton, E. G., Ruoho-Airola, T., et Gong, S. L. : Arctic haze : current trends and knowledge gaps, *Tellus*, 59B, 99 – 114, doi :10.1111/j.1600-0889.2006.00238.x, 2007.
- Ramanathan, V., Ramana, M. V., Roberts, G., Kim, D., Corrigan, C., Chung, C., et Winker, D. : Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption, *Nature*, 448, 575 – 580, doi :10.1038/nature06019, 2007.
- Rankin, A. M., Wolff, E. W., et Martin, S. : Frost flowers : Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation, *J. Geophys. Res.*, 107, 2002.
- Rayleigh, L. : On the distillation of binary mixtures, *Phil. Mag.*, 4, 521 – 537, 1902.
- Read, K. A., Mahajan, A. S., Carpenter, L. J., Evans, M. J., Faria, B. V. E., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Moller, S. J., Lewis, A. C., Mendes, L., McQuaid, J. B., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Pilling, M. J., et Plane, J. M. C. : Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean, *Nature*, 453, 1232 – 1235, doi :10.1038/nature07035, 2008.
- Real, E., Law, K. S., Weinzierl, B., et et al. : Processes influencing ozone levels in Alaskan forest fire plumes during long-range transport over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S41, doi :10.1029/2006JD007576, 2007.

- Revesz, K. et Böhlke, J. K. : Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ measurements in nitrate by different combustion techniques, *Anal. Chem.*, 74, 5410 – 5413, doi :10.1021/ac025854b, 2002.
- Revesz, K., Böhlke, J. K., et Yoshinari, T. : Determination of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in nitrate, *Anal. Chem.*, 69, 4375 – 4380, 1997.
- Richardson, C. : Phase relationships in sea ice as a function of temperature, *J. Glac.*, 17, 507 – 519, 1976.
- Richter, A., Wittrock, F., Ladstätter-Weissenmayer, A., et Burrows, J. P. : GOME measurements of stratospheric and tropospheric BrO, *Adv. Space Res.*, 29(11), 1667–1672, 2002.
- Ridley, B. A., Walega, J., Montzka, D., et et al. : Is the Arctic surface layer a source and sink of NO_x in winter/spring ?, *J. Atmos. Chem.*, 36, 1 – 22, 2000.
- Röckmann, T., Brenninkmeijer, C. A. M., Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J. N., Fischer, H., et Crutzen, P. J. : Mass-independent oxygen isotope fractionation in atmospheric CO as a result of the reaction $\text{CO}+\text{OH}$, *Science*, 281, 544 – 546, doi : 10.1126/science.281.5376.544, 1998.
- Röckmann, T., Kaiser, J., Crowley, J. N., Brenninkmeijer, C. A. M., et Crutzen, P. J. : The origin of the anomalous or "mass-independent" oxygen isotope fractionation in tropospheric N_2O , *Geophys. Res. Lett.*, 28, 503–506, 2001.
- Röthlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M. A., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H. G., et Wagenbach, D. : Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 338 – 342, doi : 10.1021/es9907055, 2000a.
- Röthlisberger, R., Hutterli, M. A., Sommer, S., Wolff, E. W., et Mulvaney, R. : Factors controlling nitrate in ice-cores : evidence from the Dome C deep ice core, *J. Geophys. Res.*, 105(D16), 20 565–20 572, 2000b.
- Saiz-Lopez, A., Mahajan, A. S., Salmon, R. A., Bauguitte, S. J.-B., Jones, A. E., Roscoe, H. K., et Plane, J. M. C. : Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317, 348 – 351, doi :10.1126/science.1141408, 2007.
- Sander, R., Vogt, R., Harris, G., et Crutzen, P. : Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the Arctic troposphere during spring, *Tellus*, 49B, 522–532, 1997.
- Sander, R., Rudich, Y., von Glasow, R., et Crutzen, P. J. : The role of BrNO_3 in marine tropospheric chemistry : A model study, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2857 – 2860, 1999.
- Sander, R., Burrows, J. P., et Kaleschke, L. : Carbonate precipitation in brine - a potential trigger for tropospheric ozone depletion events, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4653 – 4658, 2006.

- Sano, M., Yotsui, Y., Abe, H., et Sasaki, S. : A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ^{13}C using mass fragmentography, *Biomed. Mass Spectrom.*, 3, 1 – 3, 1976.
- Savarino, J. et Thiemens, M. H. : Mass-independent oxygen isotope (^{16}O , ^{17}O and ^{18}O) fractionation found in H_x , O_x reactions, *J. Phys. Chem. A*, 103, 9221–9229, 1999.
- Savarino, J., Lee, C. C. W., et Thiemens, M. H. : Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation : Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth, *J. Geophys. Res.*, 105, 29 079–29 088, doi :10.1029/2000JD900456, 2000.
- Savarino, J., Alexander, B., Darmohusodo, V., et Thiemens, M. H. : Sulfur and oxygen isotope analysis of sulfate at micromole levels using a pyrolysis technique in a continuous flow system, *Anal. Chem.*, 73, 4457 – 4462, doi :10.1021/ac010017f, 2001.
- Savarino, J., Kaiser, J., Morin, S., Sigman, D. M., et Thiemens, M. H. : Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1925 – 1945, 2007.
- Savarino, J., Bhattacharya, S. K., Morin, S., Baroni, M., et Doussin, J.-F. : The $\text{NO} + \text{O}_3$ reaction : a triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly, *J. Chem. Phys.*, 128, doi :10.1063/1.2917581, 2008.
- Schaap, M., Müller, K., et ten Brink, H. M. : Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data, *Atmos. Environ.*, 36, 1323–1335, 2002.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggermann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitztenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., et ten Brink, H. : Artefacts in the sampling of nitrate studied in the INTERCOMP campaigns of EUROTRAC-AEROSOL, *Atmos. Environ.*, 38, 6487 – 6496, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.08.026, 2004.
- Schroeder, W. H., Anlauf, K., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., et Berg, T. : Arctic springtime depletion of mercury, *Nature*, 394, 331–332, 1998.
- Schueler, B., Morton, J., et Mauersberger, K. : Measurement of isotopic abundances in collected stratospheric ozone samples, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1295 – 1298, 1990.
- Schumann, U. et Huntrieser, H. : The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3823 – 3907, 2007.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., et Mariotti, A. : Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system, *Biogeochemistry*, 63, 35 – 51, 2003.
- Seinfeld, J. et Pandis, S. : *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley Interscience, 1998.

- Shaw, G. E. : The Arctic Haze phenomenon, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 76, 2403–2412, 1995.
- Sheppard, M. G. et Walker, R. B. : Wigner method studies of ozone photodissociation, *J. Chem. Phys.*, 78(12), 7191–7199, 1983.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., et Böhlke, J. K. : A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in marine and fresh waters, *Anal. Chem.*, 73, 4145 – 4153, 2001.
- Silva, S. R., Kendall, C., Wilkinson, D. H., Ziegler, A. C., Chang, C. C. Y., et Avanzino, R. J. : A new method for collection of nitrate from fresh water and analysis of the nitrogen and oxygen isotope ratios, *J. Hydrol.*, 228, 22 – 36, 2000.
- Simpson, W. R., Carlson, D., Hönninger, G., Douglas, T. A., Sturm, M., Perovich, D., et Platt, U. : First-year sea-ice contact predicts bromine monoxide (BrO) levels at Barrow, Alaska better than potential frost flower contact, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 621 – 627, 2007a.
- Simpson, W. R., von Glasow, R., Riedel, K., et et al. : Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4375 – 4418, 2007b.
- Singh, H. B., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., et Jacob, D. J. : High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, 50 – 54, 1995.
- Sirois, A. et Barrie, L. A. : Arctic lower tropospheric aerosol trends and composition at Alert, Canada : 1980–1995, *J. Geophys. Res.*, 104, 11 599 – 11 618, 1999.
- Slusher, D. L., Huey, L. G., Tanner, D. J., et et al. : Measurements of pernitric acid at the South Pole during ISCAT 2000, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 2011, doi :10.1029/2002GL015703, 2002.
- Snape, C. E., Sun, C., Fallick, A. E., Irons, R., et Haskell, J. : Potential of stable nitrogen isotope ratio measurements to resolve fuel and thermal NO_x in coal combustion, *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47(1), 2002.
- Solberg, S., Schmidbauer, N., et Semb, A. : Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in Spring, *J. Atmos. Chem.*, 23, 301–332, 1996.
- Solomon, S. : Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, 347, 347–354, 1990.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., et Wuebbles, D. J. : On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, 321, 755 – 758, doi :10.1038/321755a0, 1986.
- Spreen, G., Kaleschke, L., et Heygster, G. : Sea ice remote sensing using AMSR-E 89-GHz channels, *J. Geophys. Res.*, 113, C02S03, doi :10.1029/2005JC003384, 2008.

- Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., et al. : A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1445 – 1482, 2008.
- Stelson, A. W. et Seinfeld, J. H. : Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16, 983 – 992, 1982.
- Stern, K. H. : High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 3. Nitrates and Nitrites, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 747–772, 1972.
- Stohl, A. : Computation, accuracy and applications of trajectories - a review and bibliography, *Atmos. Environ.*, 32, 947–966, 1998.
- Stohl, A. : Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, 111 (D11306), doi :10.1029/2005JD006888, 2006.
- Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J. F., et al. : Arctic smoke – record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 511–534, 2007.
- Stull, R. B. : An Introduction to Boundary Layer Meteorology, Kluwer Academic Publishers, 1988.
- Sumner, A. L. et Shepson, P. B. : Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, 398, 230 – 233, 1999.
- Tackett, P. J., Cavender, A. E., Keil, A. D., Shepson, P. B., Bottenheim, J. W., Morin, S., Deary, J., Steffen, A., et Doerge, C. : A study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during Polar Sunrise at Barrow, Alaska, *J. Geophys. Res.*, 112 (D07306), doi :10.1029/2006JD007785, 2007.
- Tang, T. et McConnell, J. : Autocatalytic release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2633–2626, 1996.
- Tarasick, D. W. et Bottenheim, J. W. : Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozonesonde records, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 197–205, 2002.
- Thibert, E. et Domine, F. : Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4432 – 4439, 1998.
- Thiemens, M. H. : Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system, *Science*, 283, 341–345, 1999.
- Thiemens, M. H. : History and applications of mass-independent isotope effects, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34, 217–262, doi :10.1146/annurev.earth.34.031405.125026, 2006.

- Thiemens, M. H. et Heidenreich III, J. E. : The mass-independent fractionation of oxygen : a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications, *Science*, 219, 1073–1075, 1983.
- Toohey, D., Brune, W. H., et Anderson, J. G. : Rate constant for the reaction $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$ from 248 to 418 K, *Int. J. Chem. Kinetics*, 20, 131–144, 1988.
- Tuzson, B. : Symmetry specific study of ozone isotopomer formation, Thèse, Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg, 2005.
- Urey, H. C. : The thermodynamic properties of isotopic substances., *J. Chem. Soc.*, pp. 562 – 581, 1947.
- van den Ende, D. et Stolte, S. : The influence of the orientation of the NO molecule upon the chemiluminescent reaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$, *Chem. Phys.*, 89, 121–139, 1984.
- van den Ende, D., Stolte, S., Cross, J. B., Kwei, G. H., et Valentini, J. J. : Evidence for 2 different transition-states in the reaction of $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$, *J. Chem. Phys.*, 77, 2206–2208, 1982.
- van der A, R. J., Eskes, H. J., Boersma, K. F., van Noije, T. P. C., van Roozendaal, M., de Smedt, I., Peters, D. H. M. U., et Meijer, E. W. : Trends, seasonal variability and dominant NO_x source derived from a ten year record of NO_2 measured from space, *J. Geophys. Res.*, 113, D04 302, doi :10.1029/2007JD009021, 2008.
- Virkkula, A., Teinilä, K., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., Saarikoski, S., Aurela, M., Koponen, I. K., et Kulmala, M. : Chemical size distributions of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, *J. Geophys. Res.*, 111, D05 306, doi : 10.1029/2004JD004958, 2006.
- Vogt, R., Crutzen, P. J., et Sander, R. : A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 237 – 330, 1996.
- Voigt, C., Schreiner, J., Kohlmann, A., et et al. : Nitric acid trihydrate (NAT) in polar stratospheric clouds, *Science*, 290, 1756 – 1758, doi :10.1126/science.290.5497.1756, 2000.
- von Glasow, R., von Kuhlmann, R., Lawrence, M., Platt, U., et Crutzen, P. J. : Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2481–2497, 2004.
- Wada, E., Shibata, R., et Torii, T. : $\delta^{15}\text{N}$ abundance in Antarctica – Origin of soil-nitrogen and ecological implications, *Nature*, 292, 327–329, doi :10.1038/292327a0, 1981.
- Wagenbach, D., Legrand, M., Fischer, H., Pichlmayer, F., et Wolff, E. W. : Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites, *J. Geophys. Res.*, 103 (D9), 11 007 – 11 020, 1998.

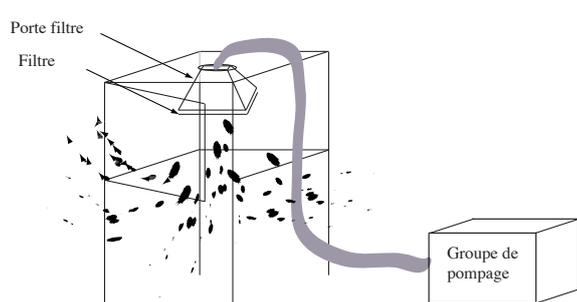
- Wagnon, P., Delmas, R. J., et Legrand, M. : Loss of volatile acids from the upper firn layers at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3423–3431, 1999.
- Warneck, P. : The relative importance of various pathways for the oxidation of sulphur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 5471 – 5483, 1999.
- Watts, S. F., Yaaqub, R., Davies, T., Lowenthal, D. H., Rahn, K. A., Harrison, R. M., Storr, B. T., et Baker, J. L. : The use of Whatman 41 filter papers for high volume aerosol sampling, *Atmos. Environ.*, 21, 2731–2736, 1987.
- Weatherhead, B., Tanskanen, A., et Stevermer, A. : Arctic Climate Impact Assessment Scientific Report, chap. 5, Ozone and ultraviolet radiation, Cambridge University Press, 2005.
- Wennberg, P. : Bromine explosion, *Nature*, 397, 299–301, 1999.
- Widory, D. : Nitrogen isotopes : tracers of origin and processes affecting PM₁₀ in the atmosphere of Paris, *Atmos. Environ.*, 41, 2382 – 2390, doi :10.1016/j.atmosenv.2006.11.009, 2007.
- Wild, O., Law, K. S., McKenna, D. S., Bandy, B. J., Penkett, S. A., et Pyle, J. A. : Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic region during August 1993, *J. Geophys. Res.*, 101, 29 269 – 29 288, 1996.
- Winkler, P. : Surface ozone over the Atlantic ocean, *J. Atmos. Chem.*, 7(1), 73–91, doi : <http://www.springerlink.com/content/t20u6017085rg67j>, 1988.
- Wolff, E. : Ice core studies of global biogeochemical cycles, chap. Nitrate in polar ice, pp. 195–224, Springer-Verlag, New York, 1995.
- Wolff, E. W., Jones, A. E., Martin, T. J., et Grenfell, T. C. : Modelling photochemical NO_x production and nitrate loss in the upper snowpack of Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1944, doi :10.1029/2002GL015823, 2002.
- Wolff, E. W., Hutterli, M. A., et Jones, A. E. : Past atmospheric composition and chemistry from ice cores – progress and prospects, *Environ. Chem.*, 4, 211 – 216, doi : 10.1071/EN07031, 2007.
- Wolff, E. W., Jones, A. E., Bauguitte, S. J.-B., et Salmon, R. A. : The interpretation of spikes and trends in concentration of nitrate in polar ice cores, based on evidence from snow and atmospheric measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5627 – 5634, 2008.
- Ye, R. W., Toro-Suarez, I., Tiedje, J. M., et Averill, B. A. : H₂¹⁸O isotopes exchanges studies on the mechanism of reduction of nitric oxide and nitrite to nitrous oxide by denitrifying bacteria, *J. Biol. Chem.*, 266, 12 848 – 12 851, 1991.
- Yeatman, S. G., Spokes, L. J., Dennis, P. F., et Jickells, T. D. : Comparisons of aerosol nitrogen isotopic composition at two polluted coastal sites, *Atmos. Environ.*, 35, 1307 – 1320, 2001.

- Yoshida, N., Morimoto, H., Hirano, M., Koike, I., Matsuo, S., Wada, E., Saino, T., et Hattori, A. : Nitrification rates and ^{15}N abundances of N_2O and NO_3^- in the western North Pacific, *Nature*, 342, 895 – 897, doi :10.1038/342895a0, 1989.
- Young, E., Galy, A., et Nagahara, H. : Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(6), 1095–1104, 2002.
- Young, G. L. : NO_x formation in rotary kilns producing cement, clinker applicable NO_x control techniques and cost effectiveness of these control techniques, in : Conference record - IEEE Cement Industry Technical Conference, edited by IEEE, Piscataway NJ, U., 2002.
- Zahn, A., Frantz, P., Bechtel, C., Groß, J.-U., et Röckmann, T. : Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2073–2090, 2006.
- Zeebe, R. et Wolf-Gladrow, D. : CO_2 in Seawater : Equilibrium, Kinetics, Isotopes, Elsevier Science, Amsterdam, 2001.
- Zeller, E. J. et Dreschhoff, G. A. M. : Anomalous Nitrate Concentrations in Polar Ice Cores - Do They Result from Solar Particle Injections into the Polar Atmosphere ?, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2521–2524, 1995.
- Zeller, E. J. et Parker, B. C. : Nitrate ion in Antarctic firn as a marker for solar-activity, *Geophys. Res. Lett.*, 8(8), 895–898, 1981.
- Zhou, X., Beine, H. J., Honrath, R. E., Fuentes, J. D., Simpson, W., Shepson, P. B., et Bottenheim, J. W. : Snowpack photochemical production of HONO : a major source of OH in the Arctic boundary layer in springtime, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 4087 – 4090, 2001.

CHAPITRE 5

MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSES CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DU NITRATE

5.1 Prélèvement du nitrate atmosphérique utilisé pour cette étude



(a) Schéma du collecteur haut-volume



(b) Photographie du collecteur haut-volume, en opération sur le Polarstern en Avril 2007

Figure 5.1 – Schéma et photographie du collecteur haut-volume construit dans le cadre de cette thèse.

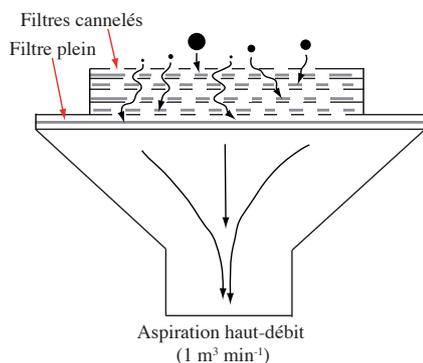
Le moyen le plus simple de prélever le nitrate présent dans l'atmosphère consiste à pomper d'importants volumes d'air à travers une membrane (ou filtre), ce qui permet d'accumuler sur une surface réduite (quelques cm^2) des teneurs en espèces atmosphériques suffisantes pour une mesure de concentration ou de rapports isotopiques. Afin de déduire des mesures effectuées sur ces filtres des informations sur l'atmosphère, il suffit en principe de connaître le volume pompé à travers les filtres ainsi que l'efficacité du piégeage. La mesure du volume pompé est extrêmement simple à réaliser (utilisation de compteurs similaires à ceux utilisés pour la distribution du gaz domestique). En revanche, l'efficacité de la collecte est beaucoup plus complexe à appréhender, notamment pour le nitrate. En effet, le nitrate se trouve dans l'atmosphère sous deux formes principales : soit sous forme particulaire (p-NO_3^-) soit sous forme d'acide nitrique gazeux (HNO_3). Le nitrate particulaire regroupe les sels de nitrate (nitrate de calcium ou de sodium, d'origine terrigène), de l'acide nitrique adsorbé sur des particules préexistantes ou

dissous dans les aérosols ou les gouttelettes d'eau liquide. L'efficacité du piégeage est dépendante des diverses formes chimiques du nitrate et de la nature du matériau constitutif du piège. Divers matériaux aussi variés que la fibre de verre ou de quartz, l'acétate de cellulose (papier), le Teflon ou le Nylon sont utilisés pour effectuer les prélèvements. En outre, l'efficacité varie également en fonction du débit de pompage (influant sur la vitesse d'impaction des particules sur le filtre) et du temps de pompage : en effet, l'accumulation de particules au cours de la collecte tend à augmenter l'efficacité du filtre en terme de piégeage des particules, tout en augmentant les possibilités d'interactions chimiques entre les espèces piégées. Ces éléments doivent être gardés en mémoire lorsqu'il s'agit d'effectuer des comparaisons entre teneurs mesurées en utilisant diverses combinaisons de nature et taille de filtre, volume et temps de pompage, utilisées dans diverses situations atmosphériques où les conditions de température et d'humidité, et la composition chimique des aérosols et des espèces en phases gaz sont différentes. Dans le cas du nitrate, les problèmes principaux sont la revolatilisation du nitrate déposé sur les filtres et le piégeage de l'acide nitrique gazeux (qui dépendent beaucoup de la composition chimique du filtre, de la température et de la composition chimique des particules).

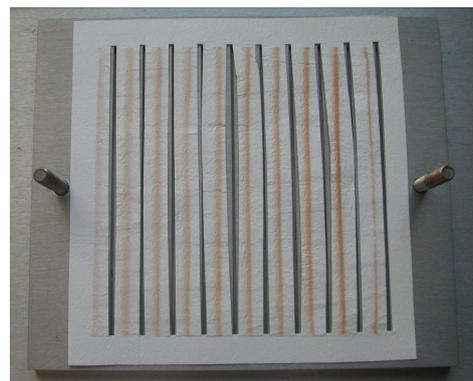
Pour cette étude nous avons utilisé deux types de filtre : des filtres Whatman 41, en acétate de cellulose, et des filtres en fibre de verre. Dans les deux cas il s'agit de filtres de grande surface (20×25 cm), à travers lesquels le débit de pompage est de l'ordre de $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. L'utilisation de filtres Whatman 41 a été l'objet de controverses (Watts et al., 1987), mais a été choisie pour certaines de nos études par souci d'homogénéité avec la collecte effectuée depuis le début des années 1980 par Environment Canada à Alert (Sirois et Barrie, 1999). Les biais principaux qui résultent de l'utilisation de ces filtres en acétate de cellulose sont une efficacité de collecte inférieure aux filtres en fibre de verre et un état de propreté douteux pour la détermination de certaines espèces trace. Néanmoins pour le nitrate les niveaux de blanc (contamination induite par les filtres) sont toujours bien inférieurs aux teneurs mesurées sur les filtres. Il est généralement admis que les filtres Whatman 41 piègent également l'acide nitrique gazeux (Sirois et Barrie, 1999, Schaap et al., 2002, 2004), si bien que le nitrate récupéré sur les filtres est généralement qualifié de 'nitrate total inorganique' (en anglais, *total inorganic nitrate*

(Bottenheim et al., 1986)) afin de refléter la contribution du nitrate particulaire et gazeux. Les filtres en fibre de verre doivent être rincés en salle blanche avant utilisation, afin d'éliminer de trop fortes teneurs en chlorure de sodium et autres impuretés. L'efficacité de piégeage de l'acide nitrique gazeux est relativement plus faible que pour les filtres Whatman 41. Néanmoins à basse température il est fortement probable que le nitrate gazeux est également piégé sur ces filtres. En outre la reévaporation du nitrate piégé sur les filtres est négligeable dans ces conditions (Schaap et al., 2004).

Afin d'étudier la distribution du nitrate (et des autres espèces chimiques présentes sur les aérosols) en fonction de la taille des particules, il est possible de séparer physiquement les différentes classes de taille d'aérosol en utilisant un impacteur. En bref, le principe de l'impacteur repose sur les variations de la distance d'arrêt des particules en fonction de leur taille : plus une particule est 'grosse', plus sa distance d'arrêt est courte (en raison des forces de friction exercées par l'air). En soumettant l'air à de brusques changements de direction (l'air aspiré est contraint de zigzaguer entre les ouvertures ménagées dans plusieurs grilles situées en série, voir figure 5.2(a)) il est possible de trier les particules en fonction de leur taille, et de les prélever séparément. Les plus grosses particules seront impactées sur les étages les plus extérieurs (les plus proches de l'atmosphère), et les plus petites franchiront plus d'obstacles avant d'être finalement piégées. La caractérisation des tailles de coupure d'un impacteur donné dépend des caractéristiques de l'écoulement (vitesse de pompage, viscosité de l'écoulement) et de la taille et du nombre de fentes de l'impacteur. Lors de certains prélèvements réalisés dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé un impacteur Tisch Environmental, Inc., series 230. Il est constitué de quatre plaques cannelées et d'un étage de base permettant de collecter la fraction de taille la plus petite sur un filtre plein. La coupure entre les étages cannelés et l'étage plein correspond environ à un diamètre aérodynamique de $1\mu\text{m}$. Les diamètres de coupure entre étages cannelés, dans nos conditions d'échantillonnage, sont 7.2, 3.0 et $1.5\mu\text{m}$. En raison du recouvrement des tailles de coupure, les filtres cannelés correspondant aux quatre étages ont souvent été regroupés deux par deux ou quatre par quatre (voir le détail des campagnes de prélèvement).



(a) Schéma de principe d'un impacteur à quatre étages



(b) Exemple de filtre cannelé, comportant des traces de poussières sahariennes

Figure 5.2 – Schéma de l'impacteur utilisé au cours de cette thèse, et exemple de filtre cannelé prélevé au milieu de l'Océan Atlantique.

5.2 Analyse chimique des échantillons

5.2.1 Extraction du contenu soluble des filtres

Les espèces solubles sont extraites des filtres en salle blanche et dissoutes dans de l'eau ultrapure (Millipore, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), en utilisant des flacons filtrants à deux compartiments (Centricon Plus-80, Millipore) : chaque filtre est placé dans l'étage supérieur d'un flacon filtrant, ainsi que 40 mL d'eau. Après avoir mouillé le filtre par agitation, le flacon est centrifugé pendant 15 min à 4000 rpm, entraînant le passage de la solution aqueuse concentrée vers l'étage inférieur, à travers le filtre intermédiaire (ultrafiltration, 10 kD soit $\sim 5\text{-}10 \text{ nm}$). Le liquide obtenu dans le compartiment inférieur est alors récupéré et constitue l'échantillon sur lequel le reste des analyses est effectué. Cette méthode est efficace à plus de 98 % pour le nitrate et les autres espèces très solubles.

5.2.2 Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique

Afin de caractériser la composition chimique des particules collectées sur le terrain une première étape consiste en la mesure des teneurs en ions majeurs, tels que les ions sulfate (SO_4^{2-}), chlorure (Cl^-), nitrate (NO_3^-), sodium (Na^+), ammonium (NH_4^+), magnésium (Mg^{2+}), potassium (K^+) et calcium (Ca^{2+}). Les teneurs relatives en ces diffé-

rents ions renseignent sur l'histoire chimique des particules analysées, et sur la contribution relative des différents processus et sources responsables de leur présence (émissions crustales, impact de la photochimie, des émissions anthropiques etc.).

Au LGGE ces analyses sont effectuées par chromatographie ionique Dionex, en salle blanche. Plusieurs systèmes différents ont été utilisés pour les analyses réalisées lors de cette thèse (par exemple décrits par Jaffrezo et al., 1998, Preunkert et al., 2001). Le principe des mesures est seulement rappelé brièvement ici. En chromatographie ionique les anions et les cations sont analysés séparément. Dans les deux cas, un mélange d'ion est entraîné dans une solution (l'éluant) à travers une colonne envers laquelle les ions constitutifs du mélange ont une affinité différente, ce qui entraîne une séparation temporelle des ions à la sortie de la colonne. La quantification est basée sur des mesures de conductivité électrique du mélange éluant+ions à la sortie de la colonne, qui sont calibrées en utilisant des solutions étalon couvrant la gamme de concentration des solutions analysées. Des avancées techniques, telles que l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ion (dite suppressive) conduisant à la neutralisation électrique de l'éluant et l'obtention par conséquent d'un excellent niveau de base de conductivité, permettent de mesurer des concentrations extrêmement faibles d'ions dissous. Au LGGE ces instruments ont été (et sont toujours) très largement utilisés pour mesurer les teneurs en ions majeurs et ions organiques (non mesurés dans le cadre de cette thèse) dans la neige et la glace polaire (par exemple Legrand, 1985) et dans les aérosols polaires (par exemple Jourdain, 2001) et alpins (par exemple Aymoz, 2005).

5.2.3 Analyse en nitrate par colorimétrie en ligne

Les désavantages majeurs de la chromatographie ionique sont l'impossibilité de réaliser des mesures dans des solutions salées (qui conduisent à des interférences avec l'éluant, les résines constitutives des colonnes) et le temps nécessaire à chaque analyse (de l'ordre de 15 à 30 min en fonction de la résolution recherchée, notamment concernant les ions organiques). Comme il sera expliqué plus bas, la technique d'analyse isotopique du nitrate développée dans le cadre de cette thèse nécessite une excellente connaissance des concentrations en nitrate des échantillons analysés, et ce également dans le cas

d'échantillons de nitrate dissous dans une matrice de chlorure de sodium à 1 molL^{-1} . Afin d'accéder à des mesures rapides, précises et indépendantes de la salinité de la matrice, nous avons mis en place un système d'analyse colorimétrique du nitrate, décrit par Röthlisberger et al. (2000a) et Patey et al. (2008). Le principe de fonctionnement repose sur la forte absorption lumineuse du produit de la réaction entre le nitrite (NO_2^-), la N-(1-naphthyl)ethylenediamine (NED) et le sulfanilamide (SA). Le nitrite est formé par réduction du nitrate au contact d'un alliage spécial (cuivre-cadmium). Le mélange nitrite/NED est conduit dans une cellule de mesure photo-spectrométrique, permettant de mesurer son absorbance. La calibration s'effectue, comme dans le cas de la chromatographie ionique, par comparaison des absorbances brutes avec celles obtenues sur des solutions de nitrate étalon. En raison de la mesure conjointe du nitrate et du nitrite il peut être envisagé de mesurer le nitrite seul afin de corriger les concentrations cumulées obtenues. Néanmoins dans le cas d'échantillons de neige, glace ou aérosol polaires, les teneurs en nitrite sont en général négligeables vis-à-vis des teneurs en nitrate, rendant inutile la correction des teneurs mesurées dans le cas où la conversion du nitrate en nitrite est complète.

5.3 Méthodologie générale de l'analyse isotopique du nitrate

5.3.1 Éléments de spectrométrie de masse

Ce chapitre traite de quelques éléments fondamentaux du fonctionnement d'un spectromètre de masse de rapport isotopique, afin de mieux cerner les enjeux techniques associés à la mesure de rapports isotopiques dans des échantillons naturels.

5.3.1.1 Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

Le principe de fonctionnement du spectromètre de masse de rapport isotopique est resté identique depuis sa mise au point au cours des années 1940–1950 par Nier (1940, 1947) et McKinney et al. (1950) (voir schéma sur la figure 5.3, Hoefs, 2004). L'analyse isotopique d'un gaz pur se fait en trois étapes :

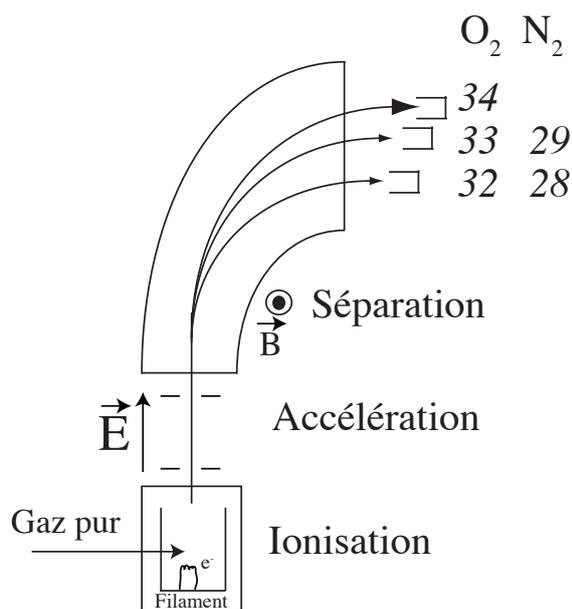


Figure 5.3 – Principe de base d'un spectromètre de masse de rapport isotopique : les courants ioniques produits dans la chambre d'ionisation (symbolisés par des flèches) sont accélérés, puis déviés en fonction de leur rapport m/q dans le secteur magnétique.

1. l'ionisation : les molécules de gaz sont introduites dans la chambre d'ionisation sous vide ($1-10 \cdot 10^{-6}$ mbar) et ionisées par un bombardement d'électrons issus d'un filament de tungstène chauffé.
2. l'accélération et la séparation : les ions formés lors de l'ionisation sont accélérés dans un champ électrique intense (plusieurs kV). Ce courant ionique relativement rectiligne (focalisé par des lentilles électroniques) est plongé dans un champ magnétique perpendiculaire. Il en résulte une courbure de sa trajectoire, dont le rayon de courbure est proportionnel au rapport $\sqrt{m/q}$, m étant la masse d'un ion et q sa charge.
3. la détection : à la sortie du secteur magnétique, les courants ioniques correspondants à des rapports m/q sont détectés par des détecteurs de type "cage de Faraday", permettant d'amplifier les courants ioniques très faibles à l'aide de résistances élevées.

Les données brutes obtenues par les détecteurs d'un spectromètre de masse sont donc une série de tensions électriques, liées à un courant ionique correspondant à un rapport m/q donné. Lors de l'ionisation d'un composé gazeux pur, tous les courants ioniques correspondants à chacun de ses isotopologues possèdent la même charge mais une masse différente. La valeur de la tension électrique de chaque détecteur reflète l'abondance de l'isotopologue correspondant. Pour éliminer les bruits électroniques inhérents aux mesures de tension électrique, on mesure le rapport entre tensions correspondant à chaque courant ionique (le rapport isotopique, R), et non leurs valeurs absolues (Nier et al., 1947, McKinney et al., 1950). Par convention, le dénominateur correspond à l'isotopologue le plus abondant. Dans le cas du dioxygène (O_2) et du diazote (N_2), en raison des faibles abondances naturelles des isotopes lourds de l'oxygène et de l'azote (voir tableau 5.1), les rapports calculés à partir des isotopologues correspondent aux rapports élémentaires, c'est à dire :

$$\frac{I(m/z=34)}{I(m/z=32)} = \frac{n(^{18}O^{16}O)}{n(^{16}O^{16}O)} = \frac{1}{2} \times \frac{n(^{18}O)}{n(^{16}O)} \quad (5.1)$$

$$\frac{I(m/z=33)}{I(m/z=32)} = \frac{n(^{17}O^{16}O)}{n(^{16}O^{16}O)} = \frac{1}{2} \times \frac{n(^{17}O)}{n(^{16}O)} \quad (5.2)$$

$$\frac{I(m/z=29)}{I(m/z=28)} = \frac{n(^{15}N^{14}N)}{n(^{14}N^{14}N)} = \frac{1}{2} \times \frac{n(^{15}N)}{n(^{14}N)} \quad (5.3)$$

Cela revient à négliger l'importance des isotopologues doublement substitués (par exemple $^{17}O^{17}O$, dont la masse est la même que $^{18}O^{16}O$). Cette simplification avantageuse n'est pas possible pour l'analyse d'espèces telles que le CO_2 - on parle alors d'interférences isobariques (voir par exemple Kaiser (2008)). Dans la suite de cette thèse, les rapports élémentaires sont écrits $^{18}O/^{16}O$, $^{17}O/^{16}O$ et $^{15}N/^{14}N$, respectivement, par souci de simplicité.

Pour s'affranchir des dérives instrumentales, ces rapports isotopiques sont comparés aux rapports isotopiques mesurés dans des gaz standards. Puisque les variations d'abondance isotopiques liées aux phénomènes naturels sont très faibles par rapport à l'abondance moyenne des principaux isotopes stables, on utilise la notion d'enrichissement

isotopique, représenté classiquement par la lettre δ :

$$\delta = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (5.4)$$

Le standard utilisé pour les rapports isotopiques de l'oxygène est le SMOW (Standard Mean Ocean Water ; Baertschi, 1976, Li et al., 1988). Pour l'azote, c'est l'azote de l'air qui sert de référence (Mariotti, 1983, 1984). Par défaut, tous les enrichissements isotopiques présentés dans ce manuscrit sont donnés en référence à ces échelles. Dans les rares situations où ça ne l'est pas, la nature de la référence est indiquée en indice de la lettre δ , conformément aux recommandations de l'IUPAC (Coplen, 2008).

Tableau 5.1 – Composition absolue du standard utilisé pour l'oxygène (SMOW) et l'azote (AIR) (Coplen et al., 2002).

	Abondance relative /%			Rapport isotopique	
	^{16}O	^{17}O	^{18}O	R_{17}	R_{18}
SMOW	99.76206(5)	0.03790(9)	0.20004(5)	0.0003799 ¹	0.002005 ²
	^{14}N	^{15}N		R_{15}	
AIR	99.634 ± 0.001	0.366 ± 0.001		0.003676 ³	

¹Baertschi (1976), ²Li et al. (1988), ³Junk et Svec (1958)

Pour des raisons pratiques, dans la plupart des applications environnementales, les enrichissements isotopiques sont souvent exprimés en ‰. Par exemple, une variation de 10 ‰ de $\delta^{18}\text{O}$, tout à fait significative, correspond à une modification du rapport isotopique R_{18} portant sur sa cinquième décimale ($R_{18} = 0.002025$ au lieu de $R_{18,\text{SMOW}} = 0.002004$), ce qui souligne la nécessité de se restreindre à d'excellentes mesures relatives, plutôt que d'hasardeuses tentatives de mesures absolues. En mesurant ainsi des rapports de rapports isotopiques, vis-à-vis d'une référence fixe, Nier (1947) et ses successeurs permirent un saut quantitatif important dans la mesure et l'appréhension de petites variations d'abondance des isotopes stables d'espèces légères telles que l'oxygène, l'azote, le carbone et l'hydrogène. L'essentiel des développements récents en spectrométrie de masse sont plutôt liés à la technique d'injection des échantillons dans la chambre d'ionisation qu'à l'amélioration de la réalisation des spectromètres de masse eux-même (exception faite des progrès effectués en traitement du signal et stabilité des composants

électroniques).

Les techniques d'injection de l'échantillon peuvent être regroupées en deux types : le mode *Dual Inlet* et le mode en flux continu (également appelé *Single Inlet*).

5.3.1.2 Mode *Dual Inlet*

Le type d'analyse en mode *Dual Inlet* correspond exactement aux principes de mesures de rapports de rapports isotopiques (voir plus haut). Historiquement le plus ancien, il consiste en une série de mesures alternées, réalisées sur un échantillon gazeux pur et un gaz de référence interne (de même nature), effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. Pour ce faire, le tube contenant l'échantillon et le ballon contenant le standard isotopique sont connectés au spectromètre de masse à deux ports adjacents. Chacun des ports est lié à une enceinte de volume réglable, afin de placer les deux gaz dans les mêmes conditions de pression. À l'aide d'un jeu de vannes, l'échantillon et le standard sont alternativement transférés vers la chambre d'ionisation et les rapports isotopiques sont mesurés. Dix séries de mesures sont ainsi réalisées lors de chaque analyse. Au laboratoire, le mode *Dual Inlet* est utilisé pour les calibrations de gaz de référence et pour les mesures sur les échantillons de gaz pur dont les teneurs sont suffisantes pour l'utiliser : en effet, pour réaliser une mesure par ce moyen il est nécessaire de disposer d'au moins 5 à 10 μmol de gaz.

5.3.1.3 Analyse en ligne

Depuis une trentaine d'années s'est développée une nouvelle technique d'analyse isotopique de mélanges gazeux, dite 'en ligne' ou 'en flux continu' (Sano et al., 1976, Matthews et Hayes, 1978, Brand, 1996). L'échantillon (gaz pur ou mélange de quelques gaz) est dans ce cas entraîné par un gaz vecteur (en général, de l'hélium), séparé par chromatographie en phase gazeuse en ses divers composés purs, qui sont successivement injectés dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Le principe de base de la chromatographie en phase gazeuse repose sur la séparation des éléments d'un mélange gazeux sur une colonne vis-à-vis de laquelle les composés du mélange ont une affinité

différente (similaire sur le principe à la chromatographie ionique, l'éluant étant remplacé par le gaz vecteur). L'étape clef du couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse de rapport isotopique est le passage d'une ligne analytique sous pression d'hélium (généralement en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique pour minimiser l'impact de fuites éventuelles) à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, dont la pression est inférieure à 10^{-5} mbar. Au laboratoire, cette spectaculaire chute de pression est effectuée via un *open split*, à l'aide d'un capillaire très fin, d'un diamètre intérieur de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ et d'une longueur comprise entre 1 et 2 m. Une extrémité de ce capillaire est connectée à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, l'autre est balayée en permanence par un débit d'hélium, auquel peut être mélangé le mélange gazeux issu de la colonne de chromatographie gazeuse (et donc l'échantillon). Un deuxième capillaire conduit les standards gazeux à la chambre d'ionisation, eux aussi via un *open split*. La figure 5.4 schématise le principe de l'injection en flux continu appliqué au laboratoire.

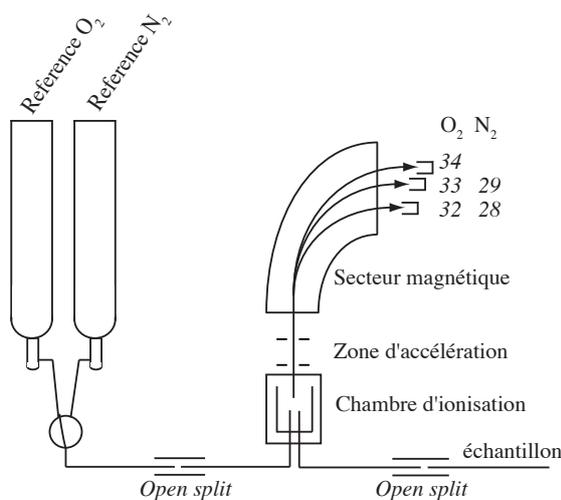


Figure 5.4 – Schéma de principe de l'analyse en ligne (*Single Inlet*), via un *Open split*.

L'intérêt majeur de l'analyse en ligne repose sur la diminution de la taille d'échantillon dont la composition isotopique peut être mesurée. Près de trois ordres de grandeur peuvent ainsi être gagnés vis-à-vis du *Dual Inlet*, ce qui constitue une avancée majeure pour les applications environnementales. Cette technique a également bénéficié

des avancées modernes connues par la chromatographie gazeuse sur le plan analytique et les progrès de l'automatisation du traitement des échantillons. Certaines discussions au sein de la communauté des chercheurs autour des isotopes stables portent sur les niveaux réels de précision et de justesse offerts par cette technique, en comparaison de la méthode 'classique' en *Dual Inlet*.

5.3.2 Standards isotopiques et calibrations

Le principe de base de la spectrométrie de masse de rapport isotopique étant d'effectuer des mesures relatives avec une extrême précision (souvent meilleure que 1 ‰ de déviation vis-à-vis de la référence adoptée), l'importance de réaliser une calibration minutieuse est fondamentale. Cela permet de pouvoir comparer la composition isotopique de deux échantillons de même origine et de même nature (par exemple, l'évolution temporelle du $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate atmosphérique collecté en un point donné), celle de deux échantillons de même nature collectés dans des conditions ou des matrices différentes (par exemple, comparer le $\delta^{18}\text{O}$ de nitrate collecté dans l'atmosphère et dans la neige), et finalement celle de deux échantillons de nature chimique différente (par exemple le $\delta^{18}\text{O}$ du nitrate et du sulfate). Dans les deux premiers cas, il est important d'utiliser une référence commune dont la composition peut être fixée de façon arbitraire (dans ce cas on ne s'intéresse qu'aux variations et aux différences entre jeux de données). Dans le troisième cas il est indispensable d'ancrer les matériaux de référence pour le nitrate et le sulfate (par exemple), sur une échelle commune de référence.

Quelle que soit la technique employée pour l'analyse isotopique du nitrate, il faut distinguer deux types de standards. Prenons le cas du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'oxygène. Comme il sera expliqué plus loin, les atomes d'oxygène du nitrate doivent être extraits et convertis en oxygène moléculaire gazeux (O_2) afin d'être mesurés. Par comparaison entre les valeurs des rapports des courants ioniques mesurés par le spectromètre de masse pour l'oxygène issu de l'échantillon, et celui provenant d'une bouteille d'oxygène pur servant de référence interne (Ref. Int.), mesurés *quasi*-simultanément, il est possible de calculer une valeur de $\delta_{\text{Ref.Int.}}^{18}\text{O}(\text{O}_2)_{\text{échantillon}}$. Pour placer cette valeur sur l'échelle SMOW, il est nécessaire de procéder à l'analyse *quasi*-simultanée de ma-

tériaux de référence dont la composition isotopique sur l'échelle SMOW est connue. En mesurant plusieurs de ces standards, de compositions isotopiques variées, on réalise une courbe d'étalonnage en mettant en relation $\delta_{\text{Ref.Int.}}^{18}\text{O}(\text{O}_2)_{\text{standard}}$ et $\delta_{\text{SMOW}}^{18}\text{O}(\text{O}_2)_{\text{standard}}$. L'application de cette courbe d'étalonnage permet, par la suite, de calibrer les valeurs brutes de $\delta_{\text{Ref.Int.}}^{18}\text{O}(\text{O}_2)_{\text{echantillon}}$. En pratique, la composition isotopique du gaz de référence est connue sur l'échelle SMOW. Néanmoins, une calibration à l'aide de matériaux de référence sous forme de sels de nitrate est indispensable pour éliminer les effets des fractionnements isotopiques se produisant en cours d'analyse (voir ci-dessous).

Depuis une dizaine d'année la situation des matériaux de référence pour le nitrate s'est considérablement améliorée, avec l'émergence de plusieurs matériaux de référence de compositions isotopiques très variées et tous ancrés sur l'échelle SMOW évoquée plus haut (Böhlke et al., 2003). Afin de calibrer sur l'échelle internationale les données obtenues lors de ce travail, trois matériaux de référence internationaux ont été utilisés. Il s'agit des standards nommés USGS 32, USGS 34 et USGS 35 (et d'un mélange équimolaire entre le standard USGS 34 et USGS 35). Ils permettent de couvrir une large gamme de compositions isotopiques en oxygène et en azote. Le tableau 5.2 récapitule les compositions isotopiques des matériaux de référence utilisés.

Tableau 5.2 – Standards isotopiques de nitrate utilisés au LGGE

Code	Nom du standard	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
A	USGS-35	51.5	57.5 ¹	21.6 ²	2.7 ¹
C	USGS 34/35, 50.50	16.5	12.5	10.9	0.3
E	USGS-34	-14.8	-27.9 ¹	-0.3	-1.8 ¹
Z	USGS-32	13.4 ³	25.7 ¹	0 ³	180 ¹

¹Böhlke et al. (2003), ² Michalski et al. (2002)

et Böhlke et al. (2003), ³ établi au LGGE lors de cette thèse

5.3.3 La notion de "traitement identique"

Toute mesure de rapport isotopique doit tenir compte des fractionnements induits par le protocole de mesure lui-même. En effet, sans compter la manipulation préalable d'un échantillon afin d'obtenir un gaz pur analysable, le processus d'ionisation du gaz

injecté dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse induit un fractionnement isotopique. Par conséquent, les rapports isotopiques mesurés peuvent être modifiés, par exemple sous l'effet d'une ionisation préférentielle d'un isotopologue. Utiliser les standards isotopiques à bon escient pour corriger les effets de ces fractionnements analytiques nécessite que les manipulations effectuées sur les matériaux de référence soient strictement identiques aux manipulations subies par les échantillons analysés, et que les analyses réalisées sur les standards soient effectuées dans les mêmes conditions d'ionisation et de réglage de l'appareil que pour les échantillons. Cette notion fondamentale en spectrométrie de masse de rapport isotopique est appelée principe de traitement identique (*identical treatment principle*, Brand, 1996). En vertu de ce principe, les matériaux de référence utilisés pour calibrer chaque jeu de données doivent avoir suivi le même traitement que les échantillons. Dans le cas du nitrate atmosphérique, les matériaux de référence suivent la même procédure que les échantillons à partir du moment où le nitrate a été dissous dans l'eau. L'effet isotopique associé au piégeage des particules sur les filtres, et à la dissolution du nitrate dans l'eau, est négligé pour cette étude, donc la composition isotopique du nitrate atmosphérique se réfère en pratique à celle des solutions de nitrate obtenues à partir des filtres.

5.3.4 Influence du mode d'injection de l'échantillon

À l'heure actuelle, un consensus relativement flou existe au sujet des mérites comparés des méthodes d'injection *Dual Inlet* et en flux continu : en effet toute la subtilité de la différence entre ces deux méthodes repose sur la *quasi*-simultanéité des comparaisons entre échantillon et référence interne, et entre échantillon et matériau de référence. Dans le cas du *Dual Inlet*, dix couples de mesures de l'échantillon et la référence interne sont effectués, en procédant à la mesure alternative de l'échantillon et du gaz de référence interne (chaque courant ionique étant mesuré pendant quelques secondes). En revanche, compte-tenu du temps de préparation très long pour effectuer une analyse (voir ci-dessous dans le cas du nitrate), il peut parfois s'écouler de plusieurs jours à plusieurs semaines entre l'analyse d'un échantillon et d'un gaz produit à partir d'un matériau de référence. La situation est différente pour le mode en flux continu : dans ce cas,

il s'écoule plus de temps entre l'injection du gaz issu de l'échantillon et le gaz de référence interne (de quelques dizaines de secondes à quelques minutes). En outre, la mesure s'effectue par intégration de pics chromatographiques pour les différents isotopes, et est donc sensible à la forme des pics, qui est différente pour le gaz de référence interne et pour l'échantillon (voir ci-dessous). Néanmoins, le temps séparant l'analyse d'un échantillon et d'un matériau de référence peut être réduit, de l'ordre de quelques heures tout au plus, en raison de la facilité du traitement d'un grand nombre d'échantillon en mode automatisé. De ce fait, certains groupes de recherche sont traditionnellement attachés au mode *Dual Inter*, réputé plus précis pour des mesures ponctuelles. Dans le cadre de nos travaux les deux méthodes ont donné des résultats similaires en terme de précision et de justesse, en gardant à l'esprit le fait que les quantités de nitrate analysées en flux continu sont plus de cent fois inférieures à celles requises pour une analyse en *Dual Inlet*.

5.3.5 Le cas de la mesure de l'anomalie isotopique de l'oxygène

L'anomalie isotopique de l'oxygène, notée $\Delta^{17}\text{O}$, est une variable géochimique calculée à partir des valeurs de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. En s'appuyant sur la définition classique de l'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, voir page 28), il pourrait apparaître au premier abord que l'incertitude pesant sur l'anomalie isotopique est obtenue en combinant l'incertitude pesant sur $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Par une telle approche, rigoureuse au premier abord, il apparaîtrait clairement que l'incertitude pesant sur $\Delta^{17}\text{O}$ devrait être de plusieurs ‰, en contradiction avec les incertitudes reportées dans les articles méthodologiques portant sur l'analyse du nitrate (Michalski et al., 2002, Kaiser et al., 2007), généralement inférieures à 1 ‰. Encore plus étrange, les incertitudes associées aux mesures d'anomalie isotopique réalisées sur l'oxygène de l'air ou sur l'eau sont encore plus faibles (Barkan et Luz, 2003, 2005, Landais et al., 2008). Ceci vient simplement du fait que la définition linéaire de $\Delta^{17}\text{O}$ correspond à la linéarisation d'une caractéristique dont la nature réelle correspond à un rapport de rapports de rapports isotopiques (!) (voir page 29), i.e. $\Delta^{17}\text{O} = (1 + \delta^{17}\text{O}) / (1 + \delta^{18}\text{O})^\lambda - 1$, avec λ de l'ordre de 0.52. Les fractionnements isotopiques associés à l'ionisation des gaz dans la chambre d'ionisation, sont dépendants de la masse, donc influent de manière équivalente et simultanée (à l'exposant λ près) les

valeurs de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Par conséquent, tout comme mesurer un rapport entre les courants ioniques correspondant à deux isotopes permet d'éliminer certains effets de bruit électronique (Nier, 1947, McKinney et al., 1950), l'anomalie isotopique est mesurée avec une meilleure reproductibilité que les valeurs d'enrichissements isotopiques (δ), par annulation des erreurs portant sur les valeurs des enrichissements isotopiques. Par conséquent les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ sont affectées par une incertitude moindre que les mesures de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$, et ce quelle que soit la formule adoptée pour le calcul de $\Delta^{17}\text{O}$.

5.4 Méthode inorganique d'analyse isotopique du nitrate

Plusieurs méthodes de mesure de la composition isotopique du nitrate reposent sur la combustion de sels de nitrate (KNO_3 , AgNO_3). On en distingue ici trois types, dont on ne donne ici que le principe et un exemple (voir par exemple Chang et al., 2004 pour un descriptif plus précis) :

- Combustion de KNO_3 en présence de composés carbonés : c'est sans doute la plus ancienne des méthodes de combustion. Par exemple, dans un tube scellé, un échantillon de nitrate sous forme solide (cristallisée) est chauffé entre 500 et 600 °C en présence de graphite, afin que se produise la réaction suivante (Revesz et al., 1997) :



$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont mesurés à partir de CO_2 et N_2 , respectivement, en utilisant le mode *Dual Inlet* du spectromètre de masse. Néanmoins, de telles méthodes requièrent des quantités importantes de nitrate (environ 10 mg KNO_3 , soit de l'ordre de 100 μmol). Les méthodes alternatives diffèrent par la nature du composé carboné ajouté au nitrate, ou le rapport C/ NO_3 lors de la combustion etc.

- Combustion de sels de nitrate en ligne, en présence de graphite nickelisé : cette combustion est réalisée à plus haute température (1400 °C) et produit du CO et du N_2 , qui sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et analysés en ligne. Ces méthodes présentent l'avantage d'être automatisables et permettent de mesurer simultanément $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$.

- Décomposition thermique nitrate d'argent : cette méthode, développée par Michalski et al. (2002), permet la mesure de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Ainsi, un échantillon de AgNO_3 cristallisé est chauffé à $550\text{ }^\circ\text{C}$ dans un tube en quartz, ce qui a pour effet de produire de l'oxygène moléculaire (O_2) et des oxydes d'azote (NO_x). Par séparation cryogénique, un échantillon d'oxygène pur est obtenu et mesuré en *Dual Inlet*. Un aspect clef de cette méthode réside dans la purification de l'échantillon de nitrate, qui est généralement mêlé à des composés organiques dissous, du sulfate et du chlorure. Silva et al. (2000) préconisent l'utilisation de résines diverses pour éliminer le carbone organique dissous (COD), et de méthodes de précipitation chimique pour éliminer le sulfate et le chlorure. Une méthode alternative, faisant appel à l'usage de la chromatographie ionique, a été proposée par Savarino et al. (2001).

Lors de cette thèse, nous avons implémenté la méthode de Michalski et al. (2002) (faisant appel à la méthode de Savarino et al. (2001), i.e. par chromatographie ionique, pour la purification des échantillons de nitrate) au LGGE. Cette méthode a été utilisée pour l'analyse d'une série d'échantillons d'aérosols provenant d'Alert (Nunavut, Canada, Morin et al., 2007b) et de Barrow (Alaska, USA, Morin et al., 2007a).

Nous donnons ci-dessous les éléments techniques associés à ces mesures, ainsi que la méthode employée pour calibrer les données isotopiques.

5.4.1 Purification des échantillons

L'essentiel du sulfate est éliminé par précipitation avec un excès de BaCl_2 (formation de BaSO_4). Le chlorure est ensuite précipité par une résine échangeuse d'ions préalablement convertie sous forme Ag à l'aide d'une solution molaire de nitrate d'argent (AG 50W-X8 200-400 Mesh size, Bio-Rad, Hercules CA, USA). Les échantillons sont ensuite filtrés sous vide ($0,22\text{ }\mu\text{m}$, Steriflip, Millipore).

Pour tous les échantillons, le nitrate est ensuite séparé des autres anions par chromatographie ionique Dionex (Savarino et al., 2001). Les échantillons sont chargés dans une colonne de concentration (AS 11 HC), puis injectés dans une colonne d'analyse (AS 11, précédée d'une colonne de garde AS 11). L'éluant est NaOH à $1,3\text{ }10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$, et le

suppresseur est une membrane AMMS III-4 mm utilisant du H_2SO_4 à 10 mmol.l^{-1} . Les pics chromatographiques sont surveillés et enregistrés à l'aide d'un intégrateur connecté à la cellule de conductivité (Dionex 2010i). En sortie de la cellule de conductivité, l'échantillon est collecté sélectivement de façon à récupérer le nitrate sous forme de 3 à 5 mL d'acide nitrique concentré. Cette étape garantit également la pureté de la solution d'acide nitrique pour la suite des analyses (élimination de la matière organique).

5.4.2 Conversion de l'acide nitrique en nitrate d'argent

L'acide nitrique est converti en nitrate d'argent dans un système de membrane échangeuse d'ions (Savarino et al., 2001) : un suppresser Dionex AMMS III 4 mm a été utilisé à cet effet, en remplaçant le régénérant usuel (acide sulfurique) par du sulfate d'argent à 2.5 mmol.l^{-1} . L'acide nitrique est ainsi converti sous la forme de nitrate d'argent pendant que le sulfate d'argent est simultanément converti en acide sulfurique.

5.4.3 Décomposition thermique de AgNO_3 et production d'oxygène

Les solutions aqueuses de nitrate d'argent sont évaporées dans une étuve à 70°C pendant 12 h. Le solide cristallisé est alors repris dans $150 \mu\text{L}$ d'eau et transféré dans une capsule en argent (Elemental Microanalysis, $12 \times 6 \text{ mm}$), préconditionnée par chauffage à 375°C à l'air pendant une heure juste avant usage. Le contenu de la capsule est alors évaporé dans les mêmes conditions que précédemment, et la capsule est scellée à l'aide d'une pince.

Chaque capsule est ensuite transférée dans un tube en quartz, qui est alors connecté à la ligne de décomposition. Chaque tube en quartz est préalablement nettoyé avec de l'acide nitrique à 30 %, rincé, et passivé à 800°C pendant 2 h.

La ligne de décomposition thermique se compose d'un groupe de vide (pompe primaire et pompe turbo) assurant une pression à vide inférieure à 1 mTorr ($1 \text{ Torr} = 133,28 \text{ Pa} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$), et d'un ensemble de cryo-pièges en verre, de vannes et de dispositifs de purification de gaz. La pression peut être contrôlée dans chaque segment et une partie de la ligne est calibrée en volume pour mesurer la taille des échantillons.

Après mise sous vide du segment de ligne connecté au tube en quartz, la capsule est chauffée à 550 °C pendant 5 min. La décomposition thermique qui s'ensuit convertit le nitrate d'argent solide en Ag, O₂ et NO_x (Michalski et al., 2002, Stern, 1972). Ce mélange passe un cryo-piège (azote liquide) et seul l'oxygène gazeux est transféré dans la cellule calibrée où il est piégé et concentré à la température de l'azote liquide dans un tube contenant du tamis moléculaire.

L'oxygène est ensuite transféré dans un porte-échantillon contenant du tamis moléculaire, qui est déconnecté de la ligne à vide pour être connecté au spectromètre de masse, et mesuré en mode *Dual Inlet*.

5.4.4 Calibration

Deux modes de calibration différents sont appliqués, selon que l'on s'intéresse à la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ ou à celle de l'anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$.

5.4.4.1 Calibration des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$

La calibration des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ s'effectue de façon "classique", en comparant les valeurs brutes mesurées par le spectromètre de masse sur les échantillons d'oxygène moléculaire obtenus par décomposition thermique de matériaux de référence à leurs valeurs de référence (voir tableau 5.2). Les paramètres de calibration sont obtenus par régression linéaire simple, et appliqués aux valeurs brutes correspondant aux échantillons. La figure 5.5 présente la courbe de calibration correspondant aux analyses du nitrate atmosphérique collecté à Alert au printemps 2004 (Morin et al., 2007b). Par ce moyen, pour des tailles d'échantillon de l'ordre de 2 μmol l'incertitude analytique est de l'ordre de 2 à 3 ‰ (Morin et al., 2007b).

5.4.4.2 Calibrations des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$

La calibration de $\Delta^{17}\text{O}$ s'effectue directement sur les valeurs brutes de $\Delta^{17}\text{O}$, calculées à partir des valeurs brutes de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Comme l'ont montré Michalski et al. (2002) (voir figure 5.6(a)), cette calibration se réduit à l'élimination des effets d'une

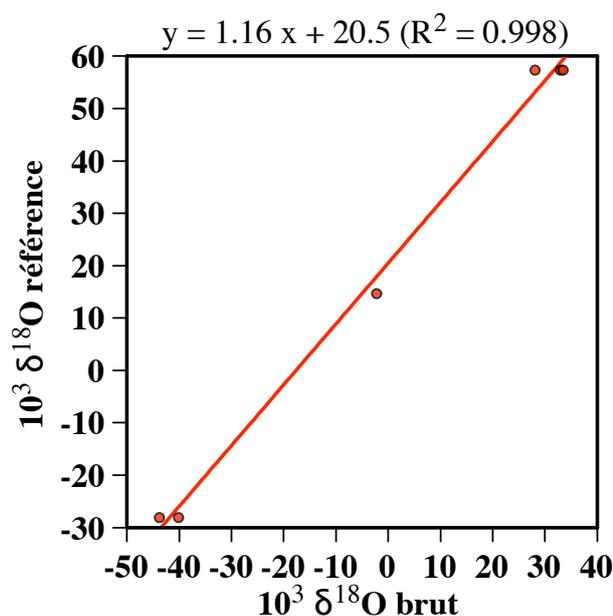


Figure 5.5 – Calibration de $\delta^{18}\text{O}$ par la méthode de décomposition thermique du nitrate d'argent

légère contamination probablement induite par la présence d'une couche d'oxyde d'argent à la surface des capsules d'argent utilisées pour la combustion du nitrate d'argent. Michalski et al. (2002) ont montré que l'anomalie isotopique de cette contamination est nulle (sa source la plus probable est l'oxygène de l'air, dont l'anomalie est négligeable (Barkan et Luz, 2003)). La quantité d'oxygène correspondant à cette contamination se détermine en utilisant les résultats de mesures d'anomalie isotopique de plusieurs quantités de matériau de référence USGS 35 comme suit :

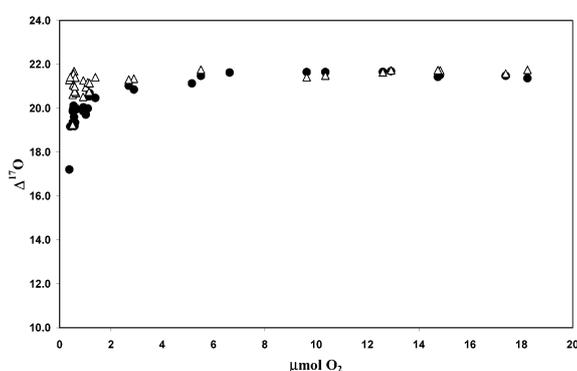
$$n_{\text{O}_2, \text{contamination}} = \frac{\Delta^{17}\text{O}(\text{ref.}) - \Delta^{17}\text{O}(\text{brut})}{\Delta^{17}\text{O}(\text{ref.})} \times n_{\text{O}_2, \text{mes.}} \quad (5.6)$$

où $n_{\text{O}_2, \text{mes.}}$ est la quantité totale d'oxygène moléculaire analysé, $\Delta^{17}\text{O}(\text{ref.})$ l'anomalie isotopique du matériau de référence (21.6 ‰) et $\Delta^{17}\text{O}(\text{brut})$ la valeur mesurée pour chaque détermination. Dans le cas des échantillons collectés à Alert au printemps 2004, les cinq déterminations de l'anomalie isotopique du standard USGS 35 dans la gamme 2 - 4 μmol ont permis d'évaluer la contribution de cette contamination à $0.16 \pm 0.05 \mu\text{mol}$

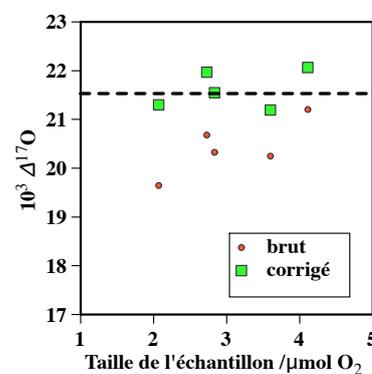
d'oxygène. Il est ensuite possible de corriger l'impact de cette calibration en utilisant la relation suivante :

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{corr.}) = \frac{n_{\text{O}_2, \text{mes.}}}{n_{\text{O}_2, \text{mes.}} - n_{\text{O}_2, \text{contamination}}} \times \Delta^{17}\text{O}(\text{brut}) \quad (5.7)$$

La figure 5.6(b) présente les données brutes et corrigées correspondant aux mesures de cinq quantités différentes du matériau de référence USGS 35. Comme le montre cette figure, la contribution de la contamination d'anomalie nulle tend à faire décroître l'anomalie brute mesurée. L'application de la correction permet de redresser (et d'annuler) la dépendance de $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction de la quantité d'oxygène analysée.



(a) Mise en évidence de la contribution d'une contamination de $\Delta^{17}\text{O}$ nul pour des quantités d'oxygène analysées inférieures à $5 \mu\text{mol}$ (points noirs : valeurs brutes, triangles blancs : valeurs corrigées de l'effet de contamination). D'après Michalski et al. (2002).



(b) Détermination de l'importance de la contribution de la contamination et correction des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ (points rouges : valeurs brutes, carrés verts : valeurs corrigées de l'effet de contamination)

Figure 5.6 – Calibration des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ par la technique de décomposition thermique du nitrate d'argent : élimination d'un effet de contamination pour des quantités d'oxygène inférieures à $5 \mu\text{mol}$.

Les incertitudes portant sur les déterminations de $\Delta^{17}\text{O}$ par cette technique doivent tenir compte de l'erreur instrumentale propre au spectromètre de masse et de celle induite par la correction de l'effet de contamination sus-mentionné. Les contributions relatives de ces deux sources d'incertitude sont de l'ordre de 0.3‰ et 1.0‰ , respectivement, conduisant à une incertitude combinée de l'ordre de 1.2‰ . Ces incertitudes élevées sont

la conséquence de mesures effectuées proches de la limite d'utilisation de cette technique analytique.

Par conséquent, la méthode inorganique d'analyse isotopique du nitrate, raffinée par Michalski et al. (2002) pour l'analyse de l'anomalie isotopique du nitrate, souffre de trois limitations majeures :

1. La quantité de nitrate à analyser doit être supérieure à 5 μmol , sous peine de voir la précision de la mesure diminuer à cause de contaminations en oxygène. Dans une atmosphère relativement non polluée (teneur en nitrate de l'ordre de 100 ng m^{-3}), cela correspond à plus de 50 heures de pompage à un débit de $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.
2. Le traitement des échantillons est long, fastidieux, et difficilement automatisable, et demande une attention constante de l'opérateur.
3. La méthode ne permet pas d'accéder à des valeurs précises de $\delta^{18}\text{O}$ (l'intérêt primordial étant la mesure de l'anomalie isotopique) et la mesure de $\delta^{15}\text{N}$ est difficile à entreprendre (nécessitant la conversion des NO_x produits lors de la décomposition thermique en N_2 et O_2 (Michalski et al., 2002)).

Bien que certains collègues ont mis en place une version semi-automatique de la méthode de Michalski et al. (2002) (laboratoire de B. Alexander et M. Hastings, Univ. Seattle, Washington, É.U.), reposant sur une séparation du nitrate et conversion en nitrate d'argent en ligne, suivie d'une analyse à l'aide d'un analyseur élémentaire modifié permettant l'injection en ligne de l'échantillon après sa décomposition thermique et sa purification (Kunasek et al., 2008), nous avons préféré envisager une approche fondée sur une technique de dénitrification bactérienne.

5.5 Développement d'une méthode de dénitrification bactérienne et analyse en ligne du protoxyde d'azote

L'étude de la composition isotopique du nitrate dans le milieu naturel (atmosphère, eaux douces continentales, océan, neige, glace) requiert la mise au point de méthodes précises utilisant une quantité de nitrate réduite. En effet, obtenir 5 μmol de nitrate requiert l'échantillonnage de quantités élevées de matériau naturel, entraînant souvent des

coûts logistiques prohibitifs (par exemple pour les échantillons de glace des carottes polaires), un temps d'analyse accru (nécessité de préconcentrer les échantillons) et surtout au détriment de la résolution temporelle et/ou spatiale de l'échantillonnage. En outre, l'incompatibilité de la chromatographie ionique avec des eaux de salinité trop élevée et le risque de coprécipitation du nitrate avec le sulfate lors des étapes de purification préliminaires rend inutilisable la méthode de Michalski et al. (2002) pour des échantillons d'eau de mer. Pour tenter de répondre à ce double problème, Sigman et al. (2001) ont repris l'idée initialement développée par Christensen et Tiedje (1988) d'utiliser des bactéries dénitrifiantes pour transformer un échantillon de nitrate en un composé gazeux sans perte de son intégrité isotopique. L'usage de techniques d'analyse en ligne (couplage de chromatographie gazeuse avec le spectromètre de masse) permet de réduire la taille d'échantillon analysé, et l'utilisation de bactéries élimine les problèmes liés à la matrice de l'échantillon (par exemple la salinité). Pour ce faire, Sigman et al. (2001) ont utilisé une bactérie dénitrifiante particulière. En effet, le chemin métabolique usuel conduit à la formation de N_2 par une succession de réactions de réduction catalysées par des enzymes spécifiques. Comme l'illustre la réaction (R5.1), la bactérie *Pseudomonas chlororaphis* ne possède pas d'enzyme catalysant la transformation de N_2O en N_2 , et son utilisation conduit donc à la formation de N_2O à partir de nitrate.



Comme le montre également la réaction (R5.1), l'intégrité de l'atome d'azote est conservée lors de ces transformations, donc la composition isotopique du N_2O produit reflète la composition isotopique du nitrate de départ. Théoriquement, en utilisant un spectromètre de masse permettant de mesurer avec précision les rapports d'abondance entre les m/z 44, 45 et 46 on peut en déduire la composition isotopique en azote du nitrate de départ, moyennant une hypothèse sur la relation entre $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ pour éliminer l'interférence isobarique de ^{17}O et ^{15}N pour le rapport $m/z=45$. Néanmoins cette hypothèse est inutile dans le cas de *Pseudomonas chlororaphis*. Lors des réactions de réduction du nitrate en nitrite, puis en monoxyde d'azote, puis en protoxyde d'azote (réaction (R5.1)), l'enzyme peut "choisir" un atome d'oxygène initialement dans le ni-

trate ou au contraire prélever un atome d'oxygène issu de l'eau du milieu de culture (Ye et al., 1991). Casciotti et al. (2002) ont montré que *Pseudomonas chlororaphis* ne conserve aucun atome d'oxygène issu du nitrate. Par conséquent la composition isotopique en oxygène du N₂O produit en utilisant cette bactérie est constante, et égale à celle de l'eau du milieu de culture. Il en résulte donc un facteur de correction constant qui ne nécessite aucune hypothèse complémentaire sur la composition isotopique du nitrate de départ. En utilisant des matériaux de référence pour corriger les fractionnement associés à ce protocole de mesure, Sigman et al. (2001) reportent une reproductibilité meilleure que 0.2 ‰ en terme de $\delta^{15}\text{N}$ sur des échantillons de l'ordre de 10 nmol (en incluant une correction minimale correspondant au mélange avec une contamination de 0.5 nmol de nitrate, soit environ 5 % de la teneur en nitrate analysée).

L'échange isotopique avec les atomes d'oxygène issus de l'eau du milieu est réduit à 5-10 % en utilisant *Pseudomonas aureofaciens*, une autre bactérie génétiquement voisine de *Pseudomonas chlororaphis* (Casciotti et al., 2002), ce qui signifie que dans ce cas l'intégrité isotopique de l'azote et de l'oxygène sont conservées, en passant du nitrate à N₂O. En mesurant également les rapports d'abondance entre les m/z 44, 45 et 46, Casciotti et al. (2002) ont montré qu'il était possible de mesurer $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ avec une précision de l'ordre de 1 ‰ sur des échantillons de 20 nmol de nitrate, ce qui constitue une avancée considérable pour les études isotopiques sur le nitrate. Comme expliqué précédemment, pour obtenir $\delta^{15}\text{N}$ il est nécessaire de faire une hypothèse sur le rapport entre $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans le nitrate de départ. Par défaut, les équipes utilisant cette méthode ont fait l'hypothèse d'une relation correspondant à une situation sans anomalie isotopique dans le nitrate de départ (i.e. $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$). Cette relation n'est valide que pour du nitrate exclusivement non-atmosphérique en raison de la forte anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O} > 20\text{‰}$) du nitrate atmosphérique. Par conséquent, l'utilisation de la relation pré-citée à des échantillons contenant du nitrate atmosphérique peut conduire à une surestimation de la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ de 1 à 2 ‰ (Coplen et al., 2004), un problème déjà évoqué par Sigman et al. (2001). Coplen et al. (2004) ont proposé l'emploi des deux bactéries pour caractériser finement la composition isotopique en oxygène et en azote du nitrate, quelle que soit son anomalie isotopique. En bref, en tirant parti du

différent niveau d'échange isotopique de l'oxygène avec l'eau du milieu de culture, il est possible d'accéder aux valeurs précises de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$, ainsi qu'à une estimation de $\delta^{17}\text{O}$, donc $\Delta^{17}\text{O}$. Une méthode similaire a également été employée par Hastings et al. (2003, 2004, 2005) pour corriger les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$.

La mise au point par Kaiser (2004) d'une méthode bactérienne pour la mesure complète ($\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$) de la composition isotopique en oxygène du nitrate a constitué une nouvelle avancée importante (publiée par Kaiser et al., 2007). Elle se fonde sur une approche très similaire à la technique développée par Casciotti et al. (2002), la principale différence de concept reposant sur l'emploi d'un tube en or chauffé à 900 °C, qui permet de décomposer le N_2O en N_2 et O_2 (Cliff et Thiemens, 1994, Kaiser et al., 2007), suivi d'une analyse directe en ligne de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans le dioxygène obtenu. Néanmoins, pour accéder à la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ dans le même échantillon, il fallait recourir à la méthode de Casciotti et al. (2002) et utiliser les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ pour corriger les valeurs brutes de $\delta^{15}\text{N}$, comme expliqué précédemment. Pour la première fois il était possible d'accéder à la mesure de la composition isotopique complète d'un échantillon de nitrate, avec une excellente précision, mais en devant procéder à deux analyses consécutives du même échantillon.

Au cours de cette thèse, nous avons développé une méthode bactérienne permettant la mesure simultanée et automatique de $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ dans le même échantillon de nitrate, sans devoir corriger d'interférences isobariques. Pour ce faire, nous avons automatisé la technique de Kaiser et al. (2007) et utilisé une fonction du spectromètre de masse permettant de changer la configuration en cours d'analyse. Ainsi, les pics d'oxygène et d'azote arrivent dans la chambre d'ionisation à 1 min d'intervalle, ce qui suffit au spectromètre pour analyser la composition isotopique de l'azote immédiatement après celle de l'oxygène, au cours de la même analyse.

La suite de ce chapitre précise le protocole et les caractéristiques principales de cette technique.

5.5.1 Préparation des bactéries

La bactérie utilisée pour ces analyses est *Pseudomonas aureofaciens* (Casciotti et al., 2002, Kaiser et al., 2007). Une souche a été obtenue auprès de D. Sigman (Princeton University) sur une boîte de culture.

Le milieu de culture utilisé pour faire croître ces bactéries est obtenu en dissolvant 48 g Tryptic Soy Broth (TSB), 8 g K_2HPO_4 , 1.6 g KNO_3 et 1.6 g $(NH_4)_2SO_4$ dans 1.6 L d'eau ultrapure, répartie ensuite dans 10 flacons de 250 mL. Ces flacons sont stérilisés par autoclavage (120 °C pendant 20 min). Ce milieu est enrichi en azote (nitrate et ammonium) et en phosphate, deux nutriments essentiels à la croissance des bactéries.

L'inoculation se fait directement à partir de la boîte de culture : sous une hotte, on prélève une colonie unique à l'aide d'une spatule en plastique et on trempe cette spatule dans les flacons de milieu. La même colonie peut servir à inoculer 3 à 4 bouteilles de milieu. La durée moyenne d'incubation est une semaine. Une durée plus courte suffirait sans doute à obtenir une densité suffisante de bactéries, mais il est nécessaire de les laisser croître pendant cette durée afin qu'elles éliminent tout le nitrate qui leur a été initialement fourni, et que ce nitrate ne se mélange pas au nitrate que l'on souhaite analyser.

Après une semaine de croissance, les bactéries sont concentrées dix fois, par centrifugation (6 min à 8000 tour min^{-1}) dans des tubes de 50 mL. Après avoir ajouté 100 μL de $(NH_4)_2SO_4$ à 6.06 mol L^{-1} par tranche de 40 mL de bactéries concentrées, 2 mL de la solution de bactéries concentrées est distribué dans des flacons en verre d'une contenance de 20 mL, sertis avec un bouchon en silicone teflonée maintenu par un cercle de maintien en aluminium.

Par la suite, les flacons sont purgés de l'air et des impuretés gazeuses qu'ils contiennent, par bullage avec de l'hélium à 50 mL min^{-1} pendant au moins 3 h. Cette opération est réalisée sur un rack dédié, à l'aide de deux aiguilles plantées dans le septum du flacon : la plus courte (\varnothing 0.45 mm, longueur 12 mm) approvisionne le flacon en He, sa courte longueur permettant un bullage efficace et un maintien des flacons en position verticale. La plus longue (\varnothing 0.7 mm, longueur 40 mm) n'est pas en contact avec le liquide, et per-

met l'évacuation du gaz (voir figure 5.7). L'hélium utilisé pour cette opération est de l'hélium de qualité standard (Air Liquide, He 1).



Figure 5.7 – Dégazage des solutions bactériennes avant injection des échantillons de nitrate.

5.5.2 Préparation et inoculation des échantillons

Afin de tenter de s'affranchir au maximum de l'effet des fractionnements inhérents au dispositif analytique, surtout concernant les isotopes de l'oxygène, qui sont très dépendants de la taille de l'échantillon, il est très important de se placer dans des conditions où les tailles d'échantillons sont constantes. Dans le cadre de cette thèse, la plupart des mesures ont été effectuées sur des échantillons de 100 nmol de nitrate.

Le volume d'échantillon correspondant à la quantité de nitrate désirée est mélangé à un volume variable d'une solution de NaCl à 1 molL^{-1} , afin que le volume total obtenu soit constant, de l'ordre de 5 mL. Ceci permet de travailler avec une concentration en nitrate et un volume d'échantillon constants. Si les échantillons à analyser sont trop

faiblement concentrés (i.e. ne permettant pas d'obtenir 100 nmol dans 5 mL), il est nécessaire de préconcentrer les échantillons en utilisant une résine anionique (Chang et al., 1999). Afin d'évaluer les contaminations éventuelles induites par la manipulation des échantillons et des bactéries, quelques échantillons sont remplacés par des "blancs", qui consistent en 5 mL de solution de NaCl à 1 mol L^{-1} . Ces pseudo-échantillons sont traités comme des échantillons normaux.

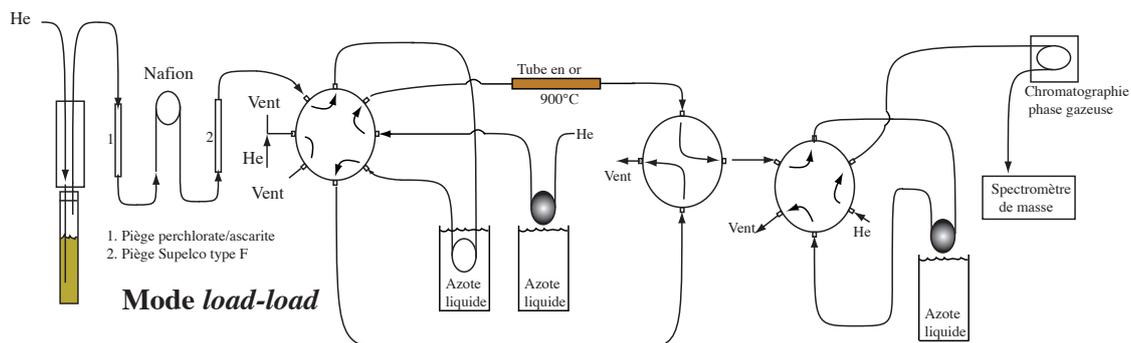
Les échantillons sont ensuite injectés dans les flacons contenant la solution de bactéries concentrées et dégazées, en utilisant une seringue de 10 mL et une aiguille ($\varnothing 0.8 \text{ mm}$, longueur 40 mm). Il est important de permettre à la pression de s'équilibrer avec la pression atmosphérique (remontée spontanée du piston de la seringue avant de retirer l'aiguille du septum), afin d'éviter une surpression dans le flacon. Immédiatement après l'injection de l'échantillon de nitrate dans chaque flacon, le flacon est retourné (pour minimiser les fuites à travers le septum) et placé sur un agitateur afin d'homogénéiser la solution.

Le temps nécessaire à la transformation complète du nitrate en N_2O est de l'ordre de quelques heures. Par la suite, les bactéries sont sacrifiées par injection de quelques gouttes de NaOH à 1 mol L^{-1} (cela lyse les cellules et permet aussi de piéger un maximum du CO_2 sous forme dissoute). Quelques gouttes d'antimousse sont également ajoutées à chaque flacon.

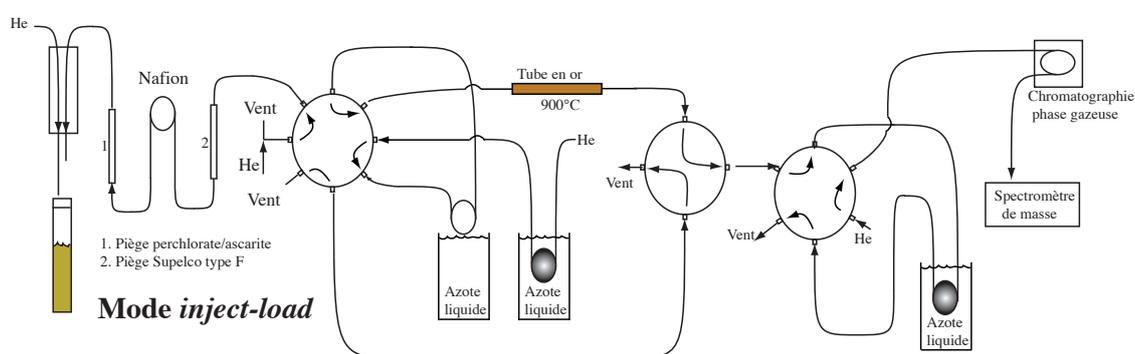
5.5.3 Analyse isotopique

L'analyse du N_2O produit par les bactéries dans un volume fermé (20 mL) est réalisée à l'aide d'une technique automatisée "en ligne", au cours de laquelle l'échantillon subit une série d'opérations tout en étant transporté d'une étape à l'autre dans un flux d'He, sans interruption manuelle de la chaîne d'analyse. La technique employée lors de cette thèse s'inspire principalement des travaux de Casciotti et al. (2002) et Kaiser et al. (2007).

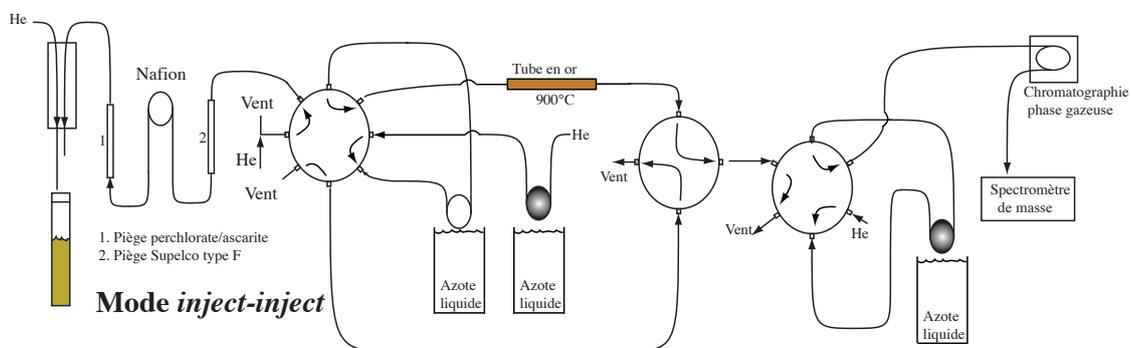
Dans un premier temps, le flacon contenant l'échantillon de N_2O (ainsi que d'autres gaz dont du CO_2 , des composés organiques volatils, des traces d'air et de l'hélium) est balayé par un fort (15 mL min^{-1}) débit d'hélium via une double aiguille permettant d'en-



(a) Mode *load-load* : chargement de l'échantillon dans la boucle primaire



(b) Mode *inject-load* : l'échantillon de N_2O est converti par passage sur le four en or et piégé dans la boucle secondaire



(c) Mode *inject-inject* : le mélange O_2-N_2 est relâché, séparé par chromatographie en phase gazeuse et ses deux constituants sont injectés successivement dans le spectromètre de masse

Figure 5.8 – Schéma de fonctionnement du dispositif analytique de mesure en ligne de la composition isotopique du N_2O produit par les bactéries

traîner le gaz extrait vers un piège plongé dans de l'azote liquide ($T = 77\text{ K}$, soit environ -196 °C), via une série de colonnes visant à éliminer la vapeur d'eau (perchlorate et mem-

brane Nafion), une partie du CO₂ (ascarite) et des composés organiques volatils (COVs) (Supelco Purge Trap type F). À ce stade, seul le N₂O est piégé. Par la suite, le piège est remonté, ce qui libère le N₂O dans un tube en or (\varnothing 0.5 mm, longueur 50 cm), chauffé à 900 °C, qui permet de décomposer le N₂O en N₂ et O₂ (Cliff et Thiemens, 1994). Le piège situé à sa sortie contient du tamis moléculaire, permettant de piéger à la température de l'azote liquide l'oxygène et l'azote moléculaire. Une fois ces composés piégés, le piège est relevé et le mélange N₂-O₂ est entraîné dans une colonne chromatographique polaire où ils sont séparés. La sortie de cette colonne est directement reliée à un *open split* (interface GasBench) qui permet d'injecter ces gaz dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse à rapport isotopique. Alternativement, la composition isotopique de l'oxygène et de l'azote est mesurée (le spectromètre de masse est en effet capable de changer de configuration au cours d'une acquisition (*peak jump*), ce qui rend possible la mesure successive des isotopes de l'oxygène et de l'azote). Avant l'arrivée du pic d'oxygène, et après celle du pic d'azote, des gaz de référence sous forme oxygène et azote moléculaire, respectivement, sont injectés dans l'*open split*, ce qui permet d'obtenir des valeurs brutes exprimées sur l'échelle d'enrichissements isotopiques (δ), à la fois pour l'oxygène et pour l'azote (voir figure 5.9 pour un aperçu visuel d'un chromatogramme typique).

5.5.4 Détection des pics et obtention des données brutes

L'acquisition des chromatogrammes est pilotée par le logiciel IsoDat 2.0, également capable de détecter et d'intégrer les pics correspondants aux standards et aux échantillons (voir figure 5.9).

Néanmoins ces données brutes doivent être calibrées en utilisant les standards isotopiques sous forme de nitrate, qui ont suivi le même protocole de mesure suivant le principe de traitement identique, pour éliminer l'effet des fractionnements inévitables se produisant lors de la dénitrification bactérienne des échantillons et de l'analyse du N₂O. Une série d'analyse typique contient environ 60 flacons de 20 mL (ce qui correspond à environ 8 flacons de 250 mL de bactéries avant centrifugation), répartis en 40 échantillons, 16 standards (4 séries de A,C,E,Z - voir tableau 5.2, page 229) et 4 blancs.

Tableau 5.3 – Déroulement temporel de l'analyse d'un échantillon de N₂O produit par dénitrification bactérienne

Temps ¹	Temps ²	Action
		Avant démarrage : passage en configuration O ₂ , <i>peak center</i> , réglage 'fort' du débit d'He de balayage de l'échantillon
0		plongée du piège primaire
10		délai de refroidissement - mise en route de l'échantillonneur automatique
20		passage de la vanne 8 voies en mode <i>load</i>
800		passage de la vanne 8 voies en mode <i>inject</i> plongée du piège de purification de l'hélium
920		réduction du débit d'hélium balayant l'échantillon remontée du piège primaire (injection de l'échantillon dans le four en or)
930		plongée du piège secondaire
940		passage de la vanne 6 voies en mode <i>load</i> lancement de l'acquisition du chromatogramme
950	10	injection de O ₂ (référence)
980	40	fin de l'injection de O ₂ (référence) passage de la vanne 6 voies en mode <i>inject</i>
1000	60	injection de O ₂ (référence)
1030	90	fin de l'injection de O ₂ (référence)
1040	100	remontée du piège secondaire (injection de O ₂ et N ₂ dans la colonne)
1050	110	injection de O ₂ (référence)
1080	140	fin de l'injection de O ₂ (référence)
1120	180	passage en configuration N ₂ (<i>peak-jump</i>)
1190	250	injection de N ₂ (référence)
1220	280	fin de l'injection de N ₂ (référence)
1240	300	injection de N ₂ (référence)
1270	330	fin de l'injection de N ₂ (référence)
1290	350	injection de N ₂ (référence)
1320	380	fin de l'injection de N ₂ (référence)
1340	400	fin de l'acquisition du chromatogramme

¹ Secondes après initialisation de la machine

² Secondes après démarrage de l'acquisition du chromatogramme

5.5.5 Calibration des résultats isotopiques

Les valeurs des enrichissements isotopiques $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont calibrées de la façon suivante. On applique la même méthode pour les valeurs brutes de $\Delta^{17}\text{O}$ calculées à partir des valeurs brutes de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$

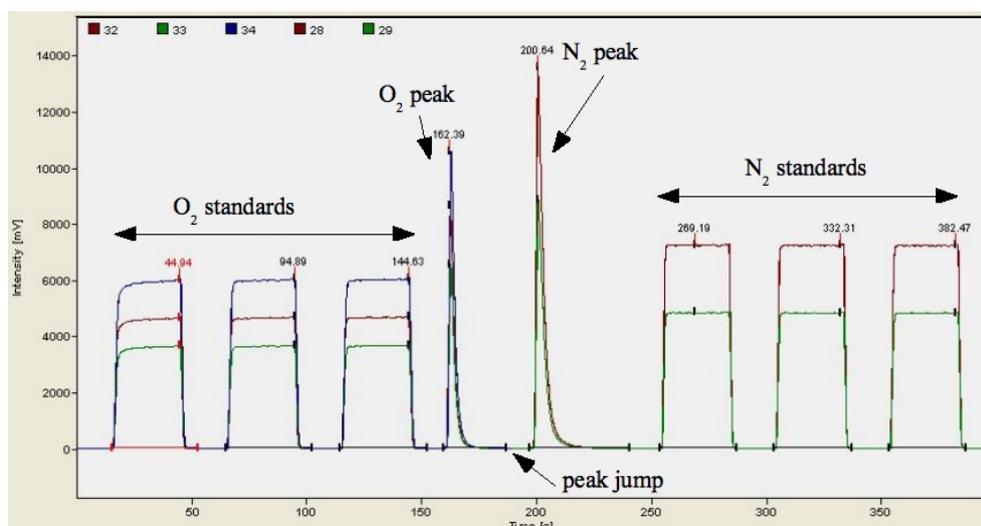


Figure 5.9 – Chromatogramme typique obtenu lors de l'analyse d'un échantillon de N_2O

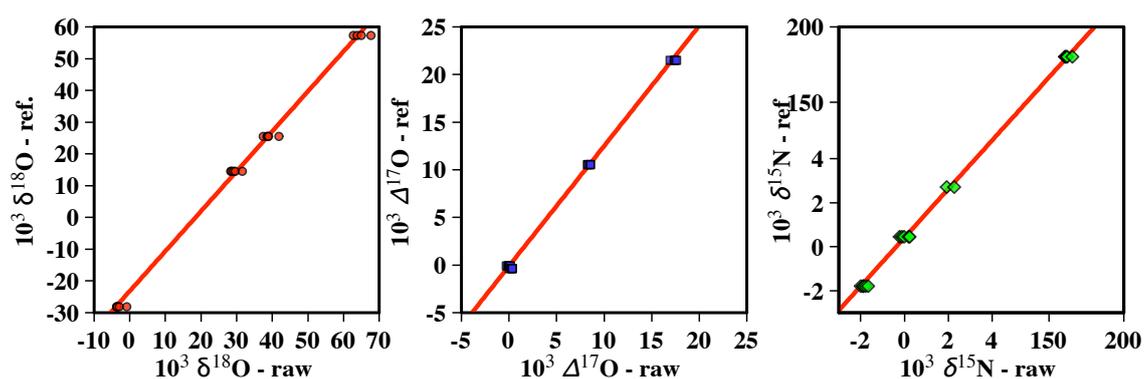


Figure 5.10 – Calibration de $\delta^{18}O$, $\Delta^{17}O$ et $\delta^{15}N$ mesurés par la méthode de dénitrification bactérienne.

Pour chaque rapport isotopique (exprimé ici en terme d'enrichissement en notation δ sous la forme δ^xX), l'objectif est de comparer la valeur de $\delta^xX(\text{attendu})$ (c'est à dire les valeurs prises dans le tableau 5.2, page 229) en fonction de $\delta^xX(\text{mesure})$. Pour chaque rapport isotopique (y compris pour l'anomalie isotopique) les points s'alignent sur des droites dont les équations sont données par l'équation (5.8) :

$$10^3 \delta^xX(\text{attendu}) = \alpha_x \times 10^3 \delta^xX(\text{mesure}) + \beta_x \quad (5.8)$$

Les données calibrées sont obtenues en appliquant aux valeurs brutes la droite de calibration obtenue ci-dessus :

$$10^3 \delta^x X(\text{cal.}) = \alpha_x \times 10^3 \delta^x X(\text{mesure}) + \beta_x \quad (5.9)$$

Le tableau 5.4 donne les valeurs de α et β pour les rapports isotopiques considérés, dans le cas des campagnes de mesures de la composition isotopique du nitrate atmosphérique. Plusieurs observations peuvent être faites sur ces coefficients de calibration :

- Pour chaque série d’analyses, les valeurs des coefficients α (pente de la droite de régression) sont similaires pour $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$. Ceci indique que la déviation de ce coefficient du facteur idéal 1 est dû à un processus de mélange. En effet, un fractionnement isotopique devrait affecter de façon différente $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$. Deux causes de mélange peuvent être évoquées : la contribution d’une contamination et l’échange isotopique lors de la dénitrification bactérienne des échantillons de nitrate. La première possibilité n’est pas susceptible de jouer un rôle important dans notre cas, puisque l’analyse de ‘blancs’ (i.e. pseudo-échantillons ne contenant pas de nitrate) ne se traduit pas par l’obtention de quantités détectables d’oxygène. Il en a été déduit que l’échange isotopique avec l’eau du milieu était la raison de cette non-idéalité de la mesure. En moyenne, on peut estimer à partir des coefficients $\alpha-\Delta^{17}\text{O}$ que ce phénomène correspond à 20 % d’échange isotopique avec l’eau du milieu de culture (dont l’anomalie isotopique est nulle). Cette valeur est supérieure à la valeur décrite par Casciotti et al. (2002) et Kaiser et al. (2007). Nous avons tenté à plusieurs reprises de comprendre la raison d’un échange supérieur aux résultats obtenus sur la même souche de bactéries aux États-Unis, sans succès. Au vu de la stabilité du système analytique et des faibles erreurs de mesures obtenues (voir tableau 5.5), nous avons pris acte de cette particularité de notre système et des taux d’échanges isotopiques élevés et avons réalisé la série d’analyses présentée dans ce manuscrit. Il est à noter que d’autres laboratoires connaissent également des fortunes diverses en terme d’échange isotopique : le laboratoire d’E. Steig et M. Hastings (Univ. Washington, Seattle, États-Unis) est dans un cas

très similaire au nôtre, pour des raisons inexplicables pour l'essentiel.

- Le coefficient β pour l'anomalie isotopique ($\Delta^{17}\text{O}$) est nul, ce qui indique que notre technique analytique n'induit pas de fractionnement indépendant de la masse. Ce résultat est en accord avec les résultats de Kaiser et al. (2007) et confirme le bon fonctionnement général du dispositif analytique.
- Les coefficients β pour $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont négatifs, ce qui indique que le N_2O produit par la dénitrification bactérienne est isotopiquement plus 'lourd' que le nitrate de départ. Bien que n'ayant aucune influence sur la discussion des résultats isotopiques (la calibration éliminant cet effet), il est intéressant de se pencher sur les raisons de ce comportement. Le métabolisme des bactéries les conduit à utiliser le nitrate comme source d'oxygène, ainsi le N_2O qu'elles produisent est en quelque sorte un déchet inutilisable car il leur manque une enzyme capable d'en extraire l'oxygène. Énergétiquement, il est généralement plus coûteux de rompre une liaison atomique dont un des atomes est substitué par un isotope plus lourd. Par conséquent, il est cohérent que le fractionnement isotopique associé à la réaction de respiration du nitrate dissous conduise à un relatif enrichissement en isotope rare de l'oxygène dans le N_2O . Par ailleurs il est facile de vérifier que ce fractionnement est purement dépendant de la masse car pour toutes les séries d'analyses $\beta_{17}=0.52 \times \beta_{18}$.
- La correction effectuée en terme de $\delta^{15}\text{N}$ est plus limitée que pour les isotopes de l'oxygène. Ceci est principalement dû à la conservation des atomes d'oxygène lors de la dénitrification bactérienne du nitrate. Néanmoins, la pente de la droite de régression pour l'azote (de l'ordre de 1.11) révèle probablement la présence d'une contamination systématique de l'ordre de 10 nmol (soit 10 % de la masse d'échantillon injectée). Nous nous sommes penchés sur les raisons possibles de cette contamination, sans parvenir à l'éliminer totalement, malgré l'adjonction de pièges de purification supplémentaires (voir Figure 5.8). En outre il est curieux que cette contamination, légèrement visible lors de l'analyse de 'blancs' ne se traduise pas par une contamination en oxygène. Notre hypothèse actuelle est qu'il s'agit d'une légère contamination d'air (contenant quatre fois plus d'azote que

d'oxygène), seulement visible en terme d'azote et non en oxygène, bien que cette explication ne soit pas tout à fait satisfaisante. Néanmoins, la linéarité des résultats obtenus sur une grande plage de valeurs de $\delta^{15}\text{N}$, et l'excellente reproductibilité et justesse du système est gage de confiance dans les résultats obtenus.

Tableau 5.4 – Valeurs des coefficients de calibration (valeurs de α et β) pour les séries d'analyses correspondant aux travaux menés lors de cette thèse

Date	Données	$\delta^{17}\text{O}$		$\delta^{18}\text{O}$		$\Delta^{17}\text{O}$		$\delta^{15}\text{N}$	
		α	β	α	β	α	β	α	β
071205	Polarstern 07	1.42	-12.24	1.43	-23.59	1.39	0.07	1.12	1.89
080213	Polarstern 07	1.23	-14.46	1.22	-27.14	1.24	-0.24	1.13	1.90
080208	IOANA 06	1.26	-15.60	1.26	-29.63	1.24	-0.06	1.11	1.76
080301	Alert 05-06	1.29	-10.72	1.29	-20.39	1.28	-0.07	1.13	1.71
080306	Alert 05-06	1.40	-8.27	1.40	-15.24	1.40	-0.28	1.11	0.46
080312	Alert 05-06	1.22	-12.61	1.22	-24.36	1.21	0.08	1.11	0.85
080314	Alert 05-06	1.21	-12.08	1.22	-23.22	1.20	0.00	1.12	0.36
080327	WWOS 06	1.26	-13.30	1.27	-25.98	1.23	0.25	1.12	-0.46

5.5.6 Estimation de l'erreur de mesure

L'estimation de l'erreur de mesure est fondamentale, car elle permet de distinguer la part de variabilité "réelle" dans les séries de données et la part due aux inévitables erreurs de mesures. Cette erreur doit tenir compte de toutes les sources d'erreurs possibles dans le traitement de l'échantillon. Pour ce faire, on calcule pour tous les rapports isotopiques de tous les matériaux de référence le résidu de la corrélation, c'est à dire la différence entre valeurs estimées sur la base de la calibration et valeurs attendues :

$$\text{Residu}(\delta^x\text{X}) = \delta^x\text{X}(\text{attendu}) - (\alpha_x \times \delta^x\text{X}(\text{mesure}) + \beta_x) \quad (5.10)$$

La valeur moyenne du résidu est nulle par construction. En revanche, la distribution des résidus autour de 0 informe sur l'incertitude pesant sur les mesures obtenues après calibration, correspondant à l'écart-type du résidu. En général, les incertitudes obtenues sont de l'ordre de 2‰, 0.4 ‰ et 0.5 ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$, respectivement. Il est

intéressant de noter que l'incertitude pesant sur $\Delta^{17}\text{O}$ est plus faible que celle affectant $\delta^{18}\text{O}$. Ce phénomène général prend sa source dans la définition de l'anomalie isotopique, dont les variations ne peuvent être causées que par des processus de mélange ou des fractionnements indépendants de la masse. Tout fractionnement dépendant de la masse se produisant lors de la préparation des échantillons (incubation bactérienne) et leur analyse affectera la qualité des valeurs de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sans modifier la valeur de $\Delta^{17}\text{O}$, d'où une meilleure détermination. Les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ sont par conséquent plus précises que les mesures de $\delta^{18}\text{O}$.

Tableau 5.5 – Valeurs des incertitudes cumulées pesant sur les jeux de données analysées dans le cadre de cette thèse en utilisant la technique de dénitrification bactérienne

Date	Données	$\delta^{17}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$	$\delta^{15}\text{N}$
071205	Polarstern 07	0.92	1.52	0.37	0.64
080213	Polarstern 07	1.80	2.88	0.45	0.51
080208	IOANA 06	1.27	1.99	0.61	0.60
080301	Alert 05-06	0.72	1.14	0.27	0.24
080306	Alert 05-06	1.21	1.85	0.39	0.60
080312	Alert 05-06	1.03	1.37	0.39	0.29
080314	Alert 05-06	1.42	2.13	0.39	0.80
080327	WWOS 06	1.76	2.51	0.54	0.49

5.6 Comparaison des deux méthodes d'analyse

Récemment, Kendall et al. (2007) ont publié dans un chapitre de revue que les résultats obtenus par la méthode bactérienne n'étaient pas compatibles avec les résultats de la technique inorganique, rendant extrêmement fragiles les comparaisons effectuées entre jeux de données mesurés par l'une ou l'autre méthode. Cela a conduit ces auteurs à faire de la composition isotopique en oxygène du nitrate une variable opérationnelle, dépendant de la technique employée. Sur la base des mesures effectuées au cours de cette thèse, nous récusons l'incompatibilité présentée par Kendall et al. (2007). En effet, les principaux problèmes associés aux méthodes d'analyse de la composition isotopique du nitrate sont liés à la purification des échantillons de nitrate (dans le cas de la méthode de combustion du nitrate d'argent) et au soin apporté lors de la calibration des résultats

isotopiques. Il est notamment bien connu que la présence de composés organiques oxygénés perturbe la mesure isotopique (en raison de l'échange isotopique se produisant lors de la combustion) (Kendall et al., 2007, Chang et al., 2004, Heaton et al., 2004, Chang et al., 1999, Silva et al., 2000). Par ailleurs, Revesz et Böhlke (2002) ont montré qu'un échange isotopique pouvait se produire avec le verre lors de la décomposition thermique des sels de nitrate. Utiliser un unique standard isotopique, qui plus est proche de la composition isotopique de l'oxygène de l'air, rend impossible la détection de cet échange isotopique, et rend la calibration des résultats très incertaine. Par conséquent, à l'issue de ce travail de thèse il nous paraît clair que les méthodes de décomposition de sels de nitrate et celles basées sur la dénitrification bactérienne sont tout à fait compatibles à condition que la purification des échantillons et l'élimination des composés organiques soient effectuées avec soin, et que la calibration se base sur au moins deux matériaux de référence de compositions isotopiques très différentes l'une de l'autre. En terme de purification, la méthode la plus efficace repose très certainement sur l'utilisation de la chromatographie ionique, développée par Savarino et al. (2001), suivie par les méthodes utilisant des résines échangeuses d'ions (Silva et al., 2000, Chang et al., 2004). Les matériaux de référence USGS 34 et USGS 35 sont suffisamment éloignés en terme de $\delta^{18}\text{O}$ (voir tableau 5.2, page 229) pour pouvoir être utilisés pour corriger les effets d'échange isotopique et de fractionnement se produisant lors de toute réaction incomplète de décomposition.

La figure 5.11 présente une illustration de la comparabilité de ces méthodes en terme d'anomalie isotopique de l'oxygène du nitrate : en effet, elle présente sur la même figure, en fonction du jour de l'année, les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ obtenues sur des échantillons collectés au printemps à Alert en utilisant la méthode inorganique (2004) et bactérienne (2005 et 2006). Comme le montre cette figure, moyennant l'hypothèse que les variations annuelles de $\Delta^{17}\text{O}$ dans le nitrate atmosphérique doivent suivre une évolution similaire d'une année à l'autre (ce que la comparaison du jeu de données de 2005 et 2006 tend à démontrer), les résultats obtenus par les deux méthodes sont équivalents, tant du point de vue de la valeur moyenne que de la variabilité.

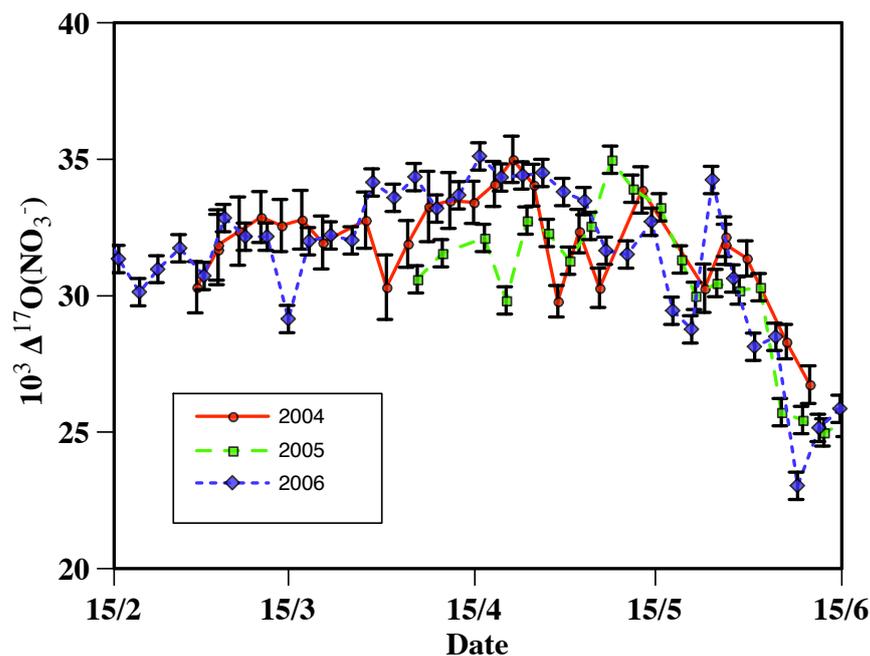


Figure 5.11 – Comparaison des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ mesurées sur des échantillons collectés à Alert, en utilisant la méthode inorganique (2004) et bactérienne (2005 et 2006).

5.7 Détails spécifiques au système développé au LGGE

Les pages suivantes traitent de détails propres au système mis en place au LGGE, notamment la maintenance du système analytique et les références des consommables utilisés (voir tableau 5.6).

5.7.1 Entretien des pièges

Deux types de pièges sont utilisés sur la ligne :

1. piège à eau et CO_2 . Ce piège est constitué de 3 couches d'absorbants chimiques (perchlorate de magnésium/ascarite/perchlorate de magnésium), qu'il faut changer lorsque des signes d'usure se font sentir (changement de couleur par exemple ou humidification directe). Bien faire attention de changer également les tampons en laine de verre (*glass wool*), sans les toucher avec les doigts : utiliser un tournevis propre pour prélever un peu de laine de verre et l'introduire dans les connections

swagelock. Vérifier l'étanchéité au niveau des jonctions avec le tube en quartz.

2. piège à COVs (Supelco Purge Trap type F) : ce piège, recommandé par Kaiser et al. (2007), est sensé supprimer toute trace de COVs et de CO₂ encore dans la ligne après le premier piège. Une fois par semaine, il doit être reconditionné, c'est à dire chauffé alors que le débit d'He est inversé par rapport au sens dans lequel il est utilisé en conditions normales. Pour cela, maintenir la vanne Valco 8 en position inject (le *backflush* d'He étant alors opposé au sens d'utilisation pendant le piégeage d'un échantillon), augmenter le débit (en augmentant la pression d'He-*backflush* jusqu'à la moitié du cadran) et mettre en route le chauffage (variac sur le rail du passeur CTC PAL). Comme pour le four en or, augmenter progressivement l'intensité de chauffage jusqu'à atteindre une température de 180 °C environ. Maintenir cette température et ces conditions pendant 12 h au moins.

5.7.2 Vérification des niveaux de gaz

La technique analytique employée utilise plusieurs gaz (standards oxygène, azote, flux d'He). Il est important de contrôler régulièrement les niveaux de ces bouteilles. C'est de la plus haute importance dans le cas des bouteilles d'He qui alimentent le *GasBench* (si cette bouteille se vide, le filament de la chambre d'ionisation sera exposé à l'air ce qui peut avoir des conséquences très graves pour l'instrument). Cette bouteille est à gauche dans l'armoire de gauche (voir figure 5.12). Si une bouteille se vide il faut connecter l'autre (bouteille de secours).

La bouteille de gauche dans l'armoire de droite correspond aux débits d'He qui alimentent la ligne analytique (Nafion et *backflush*). En cas de fuite sur la ligne cette bouteille se vide rapidement.

5.7.3 Reconditionnement du four en or

Une fois par semaine il est nécessaire de balayer la surface du four en or avec de l'oxygène moléculaire pur, afin d'éliminer les traces de contamination (organique essentiellement) qui ont pour effet de diminuer son efficacité. Pour ce faire, il faut connecter

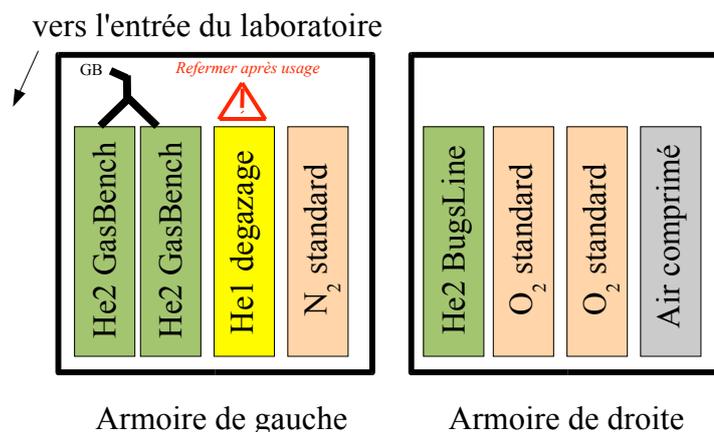


Figure 5.12 – Emplacement des bouteilles de gaz utilisées pour l’analyse isotopique au LGGE

la bouteille d’oxygène moléculaire au four et augmenter le débit jusqu’à 50 ml min^{-1} , ensuite seulement augmenter la température du four jusqu’à 800 °C . Pendant ce temps, la boucle de purification de l’He doit être chauffée à 180 °C pour éviter toute passivation due à l’absorption d’eau atmosphérique. Le débit d’oxygène doit être maintenu pendant 2 heures.

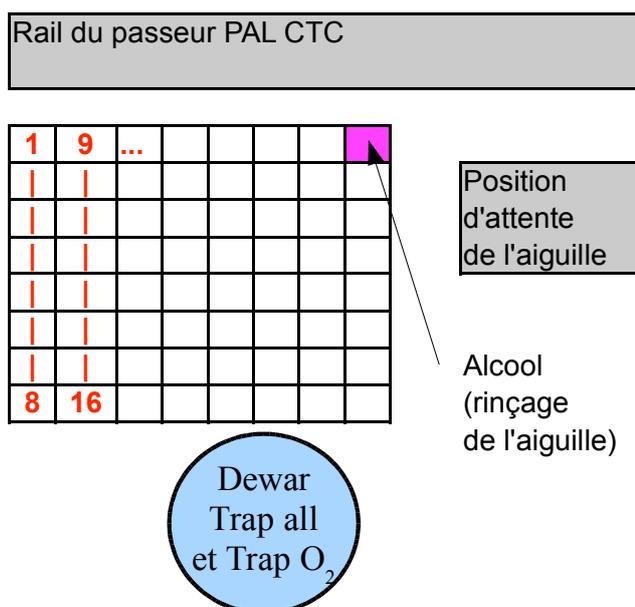
5.7.4 Préparation de la séquence d’analyse

La figure 5.13 indique la numérotation des vials sur le plateau du passeur. Noter qu’une position est toujours occupée par un vial sans septum, contenant de l’alcool, permettant de rincer la double aiguille entre chaque échantillon. L’alcool est changé entre chaque séquence.

Le premier échantillon de la séquence d’analyse est le test de qualité (réalisé à partir d’une bouteille de N_2O dilué dans de l’hélium), suivi d’un blanc d’hélium. Ensuite les vials sont disposés dans un ordre similaire à l’ordre qui suit : quelques standards (dans un ordre aléatoire), puis des échantillons (si répliqués, ils doivent être analysés successivement) dans un ordre aléatoire. Passer une série de standards A, C, E et Z tous les 15 vials d’échantillons environ (dans un ordre à chaque fois différent), pour vérifier qu’il n’y a pas de dérive au cours de la séquence.



(a) Photo du passeur



(b) Numérotation des échantillons sur le plateau du passeur

Figure 5.13 – Photo et schéma du passeur automatique d'échantillons

Quand les vials sont prêts à être analysés et que la séquence est entrée dans le logiciel Isodat (méthode : bugsN2-O2-no-gc.met), sélectionner les lignes correspondant à

des échantillons à analyser et cliquer sur Start. Il devrait y avoir un petit drapeau signalant que seules les lignes sélectionnées seront analysées - si ce n'est pas le cas, cliquer sur Annuler et resélectionner les lignes concernées. Sélectionner un dossier où les données seront enregistrées (dans le cas où un nouveau dossier est créé, il faut s'y reprendre à deux fois pour que le logiciel reconnaisse le nouveau dossier). Sélectionner les champs qui seront incorporés dans le nom des fichiers (par exemple : *date*, *analysis*, *identifier 1*, *identifier 2*). Supprimer le suffixe *Acquisition*.

5.7.5 Dépouillement des résultats

Au cours d'une séquence, il est possible d'accéder aux données en cours d'enregistrement en utilisant l'application *Workspace* (sur le bureau *Windows*). Par exemple, vérifier que les blancs conduisent à des valeurs de pics négligeables.

Après une séquence d'analyse, il est nécessaire d'exporter les données afin de pouvoir travailler avec ... Pour cela ouvrir l'application *Workshop* (sur le bureau *Windows*), et ouvrir le dossier contenant les chromatogrammes à exporter. Les sélectionner tous et, d'un clic-droit, choisir *Re-process*. Il faut choisir un *template* d'export (remonter de deux répertoires et choisir *bugs-export.wke*). Lancer l'export au format *Excel*.

Une fois l'export accompli, ouvrir le fichier *Excel* en question. Supprimer les lignes correspondant à des échantillons pour lesquels moins de 8 pics ont été détectés (blancs, typiquement). Aller dans *Tools, Macros*, et lancer la macro *orgaheader*, puis la macro *transferdatanoblank*, qui permettent de mettre sur la même ligne les données correspondant à chaque échantillon (alors que l'export conduit à une ligne par pic détecté).

Il est conseillé de copier dans des colonnes à la suite des données brutes les variables suivantes : surfaces de pic d'oxygène, rapports des surface de pic d'azote/pic d'oxygène, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ brutes. Vérifier que les tailles d'échantillons (via la surface de pic d'oxygène) sont comparables (à $\pm 10\%$) pour tous les échantillons. Les échantillons (et standards) de tailles trop basses et trop faibles ne seront pas pris en considération (masquer les lignes). Vérifier également que le rapport de taille de pic entre l'azote et l'oxygène est de l'ordre de 2–2.5. Si ce n'est pas le cas, soupçonner un problème avec

l'échantillon concerné.

Tableau 5.6 – Références et sources des consommables utilisés pour la technique de dénitrification bactérienne. La consommation correspond à deux séries d'analyse par semaine (mode 'normal intensif').

Fournisseur	Désignation	Conditionnement	Référence	P.U. (euro HT)	Utilisation	Conso.
Sodipro	Bandelette semi-quantitative nitrite 2-80mg	100	9129932	43.30	Test bactéries	16/sem
Fisher	Bouillon tripticase soja	2kg	W-1656H	164	Croissance bactéries	6 mois
Sodipro	Aiguille G21 x 1 1/2	100	9950305	11.20	Injection échantillons	10/sem
Sodipro	Aiguilles G26 0.45x12	100	DUT050101	3.90	He flush	120/sem
Sodipro	Aiguilles G22 0.7x38	100	DUT050105	3.90	He flush	120/sem
Sodipro	Flacons 20mL à sertir	1000	LPP20090796	180.00	Vial anal.	120/sem
Sodipro	Capsules aluminium	1000	LPP20030059	175.00	Vial anal.	120/sem
Goodfellow	Goodfellow, tube en or (diam 1mm, long. 500 mm)	1	AU0077150	748.00	Conversion N ₂ O	6 mois
Aldrich	Type F purge trap straight 30.5cm swagelock	1	20293	35.4	Piège VOC	6 mois
Air liquide	Alphagaz B50 He(2)	1		215.57	Gaz analytique	1 mois
VWR	Coulter 25mL + bouchonPLT	500	720-0812	14.85	Accuvettes	Variable

CHAPITRE 6

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS AU COURS DE CETTE THÈSE

Ce chapitre vise à présenter de manière succincte mes activités scientifiques ainsi que les autres activités qui m'ont occupé au cours de ces trois ans.

6.1 Projets scientifiques

Au cours de ma thèse j'ai écrit (ou participé à l'écriture) de plusieurs projets scientifiques, auxquels j'ai ensuite participé, en lien direct avec les problématiques abordées par cette étude sur le nitrate atmosphérique. En particulier, j'ai écrit l'essentiel des projets scientifiques suivant, en collaboration avec l'équipe à laquelle j'appartenais lors de cette thèse :

- OOTI 2005 - Barrow : Le projet *Out On The Ice* a servi de support aux mesures qui ont été effectuées à Barrow, Alaska. Il comportait deux objectifs : réaliser un prélèvement de nitrate atmosphérique à haute résolution temporelle pendant des événements de destruction de l'ozone à Barrow, et participer à des mesures de gaz trace ciblés lors des mêmes événements (BrO, mercure élémentaire gazeux). Cette deuxième partie avait pour objectif de s'effectuer en collaboration étroite avec l'équipe de J. Bottenheim (Environment Canada), avec qui j'avais travaillé lors d'une saison précédente à Alert en 2004, et de P. Shepson, avec qui je n'avais pas eu l'occasion de travailler jusqu'à présent. Le projet que nous avons déposé à l'IPEV, couvrant les frais associés à ma venue en Alaska et les dépenses scientifiques engendrées par l'acquisition de ces échantillons, était complémentaire d'une demande faite par P. Shepson auprès de la *National Science Foundation* (NSF, agence de moyen scientifique étasunienne). Le premier volet de cette campagne (mesures isotopiques) a donné lieu à trois communications dans des conférences scientifiques et une publication (Morin et al., 2007a). Le deuxième volet (chimie atmosphérique) a donné lieu à deux communications dans des conférences scien-

tifiques et une publication (Tackett et al., 2007).

- IOANA 2006 - Ny Ålesund : le projet *Investigation of the Oxygen Anomaly of Nitrate in the Arctic* a servi de support aux mesures qui ont eu lieu à Ny Ålesund, au printemps 2006. Il comportait pour objectif principal de réaliser des mesures couplées dans l'atmosphère et la neige de la composition isotopique du nitrate au cours de la transition jour/nuit. Le projet a été approuvé par l'IPEV pour une saison, et a impliqué le déplacement sur le terrain de deux chercheurs permanents (J. Savarino et F. Dominé) et de moi-même. Les principaux résultats de cette campagne sont présentés dans les chapitres 2 et 3 de cette thèse.
- NITRATLANTIK 2007 - Océan Atlantique : ce projet a été écrit afin de pouvoir accéder à la plateforme logistique que constitue le Polarstern, le brise-glace de l'*Alfred Wegener Institute*, au cours d'un transfert entre l'Antarctique et l'Arctique. C'est ainsi que, suite à l'acceptation de notre dossier scientifique, et l'octroi par le LGGE d'un financement spécifique, j'ai pu me rendre à bord de ce navire pour collecter des aérosols lors d'un transect depuis Le Cap (Afrique du Sud), jusqu'à Bremerhaven (Allemagne), en Avril 2007. Les principaux résultats de cette campagne sont détaillés dans les chapitres 3 et 4.

6.2 Publications scientifiques

Au cours de cette thèse j'ai participé à l'écriture de sept articles scientifiques parus ou acceptés à la date de soutenance de thèse, dont la liste figure ci-dessous (y compris un descriptif rapide de mon implication dans ces travaux) :

- **Morin, S.**, Savarino, J., Frey, M.M., Yan, N., Bekki, S., Bottenheim, J.W. and Martins, J.M.F. : Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate, *Science*, accepté, Septembre 2008. *Développement de partenariats pour l'obtention des échantillons, mesures isotopiques en laboratoire, interprétation et rédaction du manuscript.*
- **Morin, S.**, Marion, G.M., von Glasow, R., Voisin, D., Bouchez, J. and Savarino, J. : Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events : a status

- report, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 9035 – 9060, 2008. *Définition du sujet de recherche, recherche et développement de partenariats avec des chercheurs étrangers, rédaction du manuscrit.*
- Savarino, J., Bhattacharya, S.K., **Morin, S.**, Baroni, M., and Doussin, J.-F. : The NO + O₃ reaction : a triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly, *J. Chem. Phys.*, 128 (194303), doi :10.1063/1.2917581, 2008. *Participation à la mise en place des expériences de laboratoire, travail sur l'interprétation des données et sur la rédaction des implications atmosphériques de ce travail.*
 - **Morin, S.**, Savarino, J., Bekki, S., Cavender, A. E., Shepson, P. B., and Bottenheim, J. W. : Major influence of BrO on the NO_x budget in the Arctic spring, inferred from $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ measurements during Ozone Depletion Events., *Environ. Chem.*, 4(4), 238 – 241, 2007. *Acquisition des échantillons sur le terrain, mesures isotopiques en laboratoire, interprétation et rédaction du manuscrit.*
 - Savarino, J., Kaiser, J., **Morin, S.**, Sigman, D. M., and Thiemens, M. H. : Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1925 – 1945, 2007. *Participation à la préparation des échantillons, mise en forme des résultats et participation à leur interprétation.*
 - Tackett, P. J., Cavender, A. E., Keil, A. D., Shepson, P. B., Bottenheim, J.W., **Morin, S.**, Deary, J., Steffen, A., and Doerge, C. : A study of the vertical scale of halogen chemistry in the Arctic troposphere during Polar Sunrise at Barrow, Alaska, *J. Geophys. Res.*, 112 (D07306), 10.1029/2006JD007785, 2007. *Participation à l'acquisition des données de terrain - notamment les données de mercure élémentaire gazeux.*
 - **Morin, S.**, Savarino, J., Bekki, S., Gong, S., and Bottenheim, J. W. : Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1451 – 1469, 2007. *Mesures isotopiques en laboratoire, recherche de partenariats pour leur interprétation, interprétation et rédaction du manuscrit.*

Un autre article est en cours de révision (à la date de soutenance) :

- **Morin, S.**, J. Savarino, M. M. Frey, J. M. F. Martins, F. Domine, H.-W. Jacobi and L. Kaleschke : Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65°S to 80°N, *J. Geophys. Res.*

Trois autres articles sont également en cours de rédaction, à laquelle je prendrai une part active :

- M. M. Frey, **S. Morin**, J. M. F. Martins and J. Savarino : Isotopic constraints on the atmosphere/snow cycling of nitrate above Antarctica, en préparation pour soumission à *Atmos. Chem. Phys.*
- N. Yan, **S. Morin**, S. Bekki and J. Savarino : Modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ of atmospheric nitrate, en préparation.
- J.W. Bottenheim, S. Natcheva, **S. Morin**, J.-C. Gascard, et al. : Ozone in the boundary layer air over the Arctic ocean : measurements during the TARA expedition, en préparation.

Enfin, je participerai à la valorisation des résultats obtenus sur le puits de neige de 6m de profondeur (voir page 151) et de ceux obtenus sur la carotte de Vostok par J. Erbland, bien que la forme exacte que prendra cette valorisation n'est pas établie à la date de finalisation de ce manuscrit de thèse.

6.3 Congrès et conférences

Au cours de cette thèse, j'ai participé à plusieurs congrès et conférences internationales, dont la liste suit (ainsi que les contributions auxquelles j'ai participé) :

- *Seconde Journée Scientifique du CNFRA (Comité National Français de Recherches Arctiques et Antarctiques)*, Paris, Octobre 2005.
Morin, S. et J. Savarino, L'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate particulaire, une nouvelle approche de la chimie troposphérique arctique, présentation orale.
- *Secondes Journées des Jeunes Chercheurs de la SFIS (Société Française des Isotopes Stables)*, Paris, Octobre 2005.
Morin, S. et J. Savarino, L'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate parti-

culaire, une nouvelle approche de la chimie troposphérique arctique, présentation orale.

Prix de la meilleure présentation orale.

- *American Geophysical Union, Fall Meeting*, San Francisco, Décembre 2005.

Morin, S., J. Savarino, S.L. Gong et J.W. Bottenheim, Surface Ozone Depletion Meets Nitrate Isotopes, EOS Trans. AGU, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A13F-05, 2005, présentation orale.

Hönninger, G., R. Staebler, **S. Morin**, S. Netcheva, W. Simpson, J. Savarino and J.W. Bottenheim, OOTI (Out On The Ice), EOS Trans. AGU, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A12B-02, 2005, présentation orale.

Tackett, P., A. Cavender, **S. Morin**, J. Savarino, J. Deary, J. Bottenheim, A. Steffen and P. Shepson, Study of the Vertical Scale of Halogen Chemistry at Sunrise at Barrow, AK, EOS Trans. AGU, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A12B-06, 2005, présentation orale.

Savarino, J., **S. Morin**, J. Kaiser, M.H. Thiemens, A year-round isotopic survey of aerosol nitrate from a coastal Antarctic station, EOS Trans. AGU, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A21C-0886, 2005, poster.

- *Congrès Spectrométrie de Masse et Isotopes Stables*, Nantes, Septembre 2006.

Morin, S. et J. Savarino : New constraints on atmospheric nitrate budget in polar regions, as inferred from its isotopic composition ($\delta^{15}\text{N}$, $\Delta^{17}\text{O}$), communication orale invité.

- *American Geophysical Union, Fall Meeting*, San Francisco, Décembre 2007.

Morin, S., Frey, M.M., Grudzieu, A., Martins, J.M.F. and Savarino, J., Latitudinal variations of nitrogen and triple oxygen isotopic composition of nitrate in the marine boundary layer over the Atlantic Ocean, Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A11C-0599, 2007, poster.

Frey, M.M., **Morin, S.**, Martins, J.M.F. and Savarino, J., Nitrogen and triple oxygen isotopic composition of nitrate in surface snow in Antarctica, Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A53B-1140, 2007, poster.

Bottenheim, J.W., Netcheva, S., **Morin, S.**, Gascard, J.-C., Weber, M., de Mar-

- liave, C., Troublé, R., Ozone in the boundary layer air over the Arctic Ocean : Measurements during the TARA Expedition, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract U31C-0503, 2007, poster.
- *European Geosciences Union, General Assembly*, Vienne, Avril 2008.
Morin, S., Savarino, J., Frey, M.M., Dominé, F., Martins, J.M.F., Bekki, S. and Bottenheim, J.W., Isotopic constraints on the budget of atmospheric nitrate in the Arctic, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU2008-A-06058, 2008, poster.
 - Savarino, J., Morin, S. and Frey, M.M., Atmospheric nitrate and its isotopic composition, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU2008-A-01769, 2008, communication orale.
 - Yan, N., **Morin, S.**, Bekki, S. and Savarino, J., Simulation of the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of NO_x and nitrate during ozone depletion events in the Arctic boundary layer after polar sunrise, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU2008-A-07609, 2008, poster.
 - *SCAR/IASC IPY Open Science Conference*, St. Petersburg, Russie, Juillet 2008.
Morin, S., Savarino, J., Frey, M.M., Martins, J.M.F., Bekki, S. and Bottenheim, J.W., Isotopic constraints on the budget of atmospheric nitrate in the Arctic, communication orale.
Prix de la meilleure présentation orale réalisée par un jeune chercheur.
 - *IGAC 10th International Conference*, Annecy, Septembre 2008.
Morin, S., Savarino, J., Frey, M.M., Yan, N., Bekki, S., Bottenheim, J.W. and Martins, J.M.F., Tracing sources and sinks of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate, poster.

6.4 Écoles d'été

Au cours de cette thèse j'ai participé à l'école d'été ERCA (*European Research Course on Atmospheres*), à Grenoble, au mois de Janvier 2006 (5 semaines). J'ai également eu le privilège de participer à l'école d'été organisée par le programme internatio-

nal SOLAS (*Surface Ocean/Lower Atmosphere Studies*) à Cargèse, en Octobre 2007 (2 semaines).

6.5 Vulgarisation

En plus de mes activités au sein de l'association LaiTUE (membre du bureau, participation à l'organisation d'actions de vulgarisation scientifique et d'interventions dans des classes de lycée), j'ai au cours de cette thèse rédigé un article scientifique pour la revue *L'Actualité Chimique* :

Morin, S., et Savarino, J. : Chimie atmosphérique polaire : une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène, *Act. Chim.*, 303, 14 – 18, 2006.

6.6 Enseignement - encadrement

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance de travailler au contact direct d'étudiants motivés, intéressés et curieux :

- Aurélien Danvert (M1R STUE, UJF Grenoble) - 3 mois - 2007 (Analyse de la composition isotopique du nitrate d'eaux minérales)
- Amandine Grudzieu (L1, UJF Valence) - 1 mois - 2007 (Analyse de la composition isotopique du nitrate atmosphérique sur l'Océan Atlantique)
- Joseph Erbland (M2R, UJF Grenoble) - 5 mois - 2008 (Analyse de la composition isotopique du nitrate contenu dans la glace de la carotte de Vostok)
- Pierre Donnadieu (M1R, UJF Grenoble) - 3 mois - 2008 (Analyse de la composition isotopique du nitrate dans l'air et la neige Antarctique)

J'ai eu également l'occasion de me confronter (légèrement) à quelques aspects de la réalité de l'enseignement, via les quelques heures de TD de chimie atmosphérique que j'ai données dans le cadre du M1R TUE.

CHAPITRE 7

TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES DONNÉES ACQUISES LORS DE CETTE THÈSE

Dans ce chapitre annexe sont récapitulées les données principales acquises lors de cette thèse. Les données de teneurs en ozone et de température sont données en moyenne \pm l'écart type pendant chaque intervalle d'échantillonnage, dont la date médiane ainsi que la durée (Δt , en jours de pompage) sont données. Toutes les données sauf celle d'Alert - 2004 ont été mesurées à l'aide de la méthode de dénitrification bactérienne, au LGGE sauf DDU 2001 mesuré à Princeton par J. Kaiser et J. Savarino (Savarino et al., 2007).

Tableau 7.1 – Alert - printemps 2004. Les échantillons marqués d'une astérisque (*) ont été inclus dans la publication (Morin et al., 2007b). Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ sont de l'ordre de 3 et 1.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Température °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	Sulfate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰
0409SB	28/2/04	4.1	-34 ± 3	39 ± 4	66	506	66	72	30.3
0410S	3/3/04	2.9	-32 ± 3	41 ± 4	64	464	68	76	31.7
0410SB	6/3/04	4.2	-34 ± 4	39 ± 12	63	561	69	76	32.4
0411S	10/3/04	2.9	-34 ± 3	42 ± 5	81	514	75	83	32.9
0411SB	13/3/04	3.9	-33 ± 4	43 ± 3	67	450	72	79	32.6
0412S	17/3/04	2.9	-38 ± 2	36 ± 7	70	402	73	81	32.8
0412SB	20/3/04	4.1	-14 ± 13	36 ± 6	110	706	71	78	31.9
0413SB	27/3/04	4.0	-28 ± 4	38 ± 15	93	831	75	84	32.8
0414S *	31/3/04	3.0	-32 ± 3	10 ± 10	52	632	74	90	30.3
0414SB *	3/4/04	4.1	-28 ± 3	17 ± 16	106	624	74	83	31.9
0415S *	7/4/04	3.0	-30 ± 2	12 ± 9	120	763	75	85	33.3
0415SB *	10/4/04	4.0	-28 ± 4	31 ± 8	150	830	76	85	33.5
0416S *	14/4/04	3.8	-21 ± 2	17 ± 9	151	773	79	89	33.4
0416SB *	18/4/04	3.2	-22 ± 2	20 ± 9	136	761	79	88	34.1
0417S *	21/4/04	2.9	-12 ± 13	33 ± 9	132	445	80	88	35.0
0417SB *	24/4/04	4.1		31 ± 14	142	458	79	87	34.1
0418S *	28/4/04	3.9	-21 ± 2	9 ± 6	32	96	72	82	29.8
0418SB *	2/5/04	3.1	-21 ± 1	16 ± 9	155	698	75	84	32.4
0419S *	5/5/04	3.8	-20 ± 1	5 ± 2	110	461	70	78	30.3
0419SB *	9/5/04	3.2	-15 ± 2	18 ± 9	49	235			
0420S *	12/5/04	3.8	-13 ± 2	25 ± 8	105	857	81	92	33.9
0420SB *	16/5/04	3.9	-10 ± 2	33 ± 8	42	91			
0421S	20/5/04	2.9	-11 ± 1	29 ± 3	111	232	86	95	36.8
0421SB	23/5/04	3.1	-12 ± 1	23 ± 8	40	208	71	82	30.3
0422S	26/5/04	3.9	-10 ± 4	28 ± 9	73	200	74	81	32.2
0422SB	30/5/04	3.2	-6 ± 3	31 ± 7	59	119	75	85	31.4
0423SB	5/6/04	4.0	-3 ± 3	33 ± 7	150	476	65	72	28.3
0424S	9/6/04	3.8	-2 ± 1	31 ± 6	73	151	62	69	26.7

Tableau 7.2 – Ny Ålesund - printemps 2006. Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Température °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	Sulfate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
060215S	15/02/06	0.9	-20 ± 1	40 ± 0	65	1453				-10.0
060216S	16/02/06	1.0	-20 ± 0	41 ± 1	49	1214	80	86	35.1	-13.4
060217S	17/02/06	1.1	-17 ± 2	44 ± 0	47	1171	77	80	34.7	-12.4
060218S	18/02/06	1.0	-12 ± 1	42 ± 1	44	903	79	83	35.2	-15.6
060219S	19/02/06	0.9	-9 ± 1	44 ± 2	13	667				-11.3
060220S	19/02/06	0.8	-7 ± 1	38 ± 12	41	743				-19.1
060220SB	20/02/06	0.4	-1 ± 1	34 ± 13	48	616	82	90	35.1	-20.8
060221S	21/02/06	0.6	-2 ± 1	43 ± 0	136	719	84	89	37.3	-22.8
060222S	21/02/06	0.9	-2 ± 2	45 ± 2	180	572	81	86	36.4	-15.8
060223S	22/02/06	1.2	-13 ± 3	43 ± 2	48	978				-14.7
060224S	23/02/06	0.9	-14 ± 1	40 ± 2	95	913	80	85	35.7	-18.0
060225S	24/02/06	1.1	-15 ± 1	37 ± 3	58	925	76	81	33.7	-16.2
060226S	25/02/06	1.0	-17 ± 1	33 ± 1	142	1317	80	84	36.0	-19.1
060301S	28/02/06	2.1	-16 ± 1	38 ± 3	221	1152	77	82	34.4	-17.2
060303S	02/03/06	3.0	-14 ± 2	43 ± 1	150	1094	78	84	34.1	-8.0
060306S	05/03/06	4.2	-17 ± 1	41 ± 2	192	1723	81	87	35.8	-11.8
060310S	08/03/06	4.8	-13 ± 6	41 ± 2	85	1247	83	87	37.1	-13.0
060315S	12/03/06	5.0	-10 ± 5	40 ± 8	120	1405	84	89	37.1	-13.9
060320S	17/03/06	4.2	-16 ± 3	32 ± 16	128	1407	80	85	35.1	-15.4
060324S	22/03/06	3.7	-12 ± 3	38 ± 12	187	1694	80	84	36.1	-14.5
060328S	26/03/06	3.1	-12 ± 1	48 ± 6	281	1543	83	89	36.2	-9.6
060331S	29/03/06	4.0	-14 ± 1	50 ± 8	297	1707	85	94	36.2	-9.8
060404S	02/04/06	3.2	-8 ± 4	44 ± 4	100	876	83	90	36.3	-14.8
060407S	06/04/06	2.9	-1 ± 1	41 ± 13	91	735	79	85	34.4	-10.0
060410S	09/04/06	1.1	0 ± 1	48 ± 3	134	906	79	87	33.8	-15.0
060411S	11/04/06	1.1	-3 ± 1	42 ± 4	66	847	84	93	35.7	-22.5
060412S	12/04/06	1.1	-1 ± 1	48 ± 2	120	1420	83	89	35.7	-18.5
060413S	13/04/06	0.7	0 ± 1	49 ± 1	51	1464	78	85	33.0	-21.4
060414S	14/04/06	1.2	0 ± 0	50 ± 1	121	3544	79	87	33.6	-20.1
060415S	15/04/06	0.8	0 ± 1	51 ± 0	90	1051	78	87	32.7	-16.1
060416S	16/04/06	1.0	-1 ± 1	49 ± 2	126	3084	77	84	33.2	-16.3
060417S	17/04/06	1.0	-2 ± 1	50 ± 1	314	2559	82	89	35.1	-15.2
060418S	18/04/06	0.9	-1 ± 1	53 ± 1	217	1772	84	92	35.5	-15.9
060419S	19/04/06	1.0	-1 ± 1	50 ± 2	53	1288	86	94	36.6	-20.0
060420S	20/04/06	0.9	-3 ± 1	50 ± 2	166	3552	88	98	37.2	-21.9
060421S	21/04/06	1.2	-6 ± 2	51 ± 1	199	1731	87	95	37.0	-20.5
060422S	22/04/06	0.8	-3 ± 2	49 ± 2	65	1396	82	89	35.2	-17.7
060423S	23/04/06	1.1	2 ± 1	48 ± 1	106	2033	80	86	35.1	-13.5
060424S	24/04/06	0.9	2 ± 0	49 ± 1	17	1529				-14.0
060425S	25/04/06	1.0	3 ± 1	47 ± 9	167	952	74	80	32.5	-9.1
060426S	26/04/06	0.9	4 ± 0	52 ± 3	634	1807	78	84	33.6	-9.3
060427S	27/04/06	1.0	3 ± 1	61 ± 5	919	1241	71	78	30.8	-6.0

Tableau 7.3 – Alert - 2005-2006 (1/3). Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Température °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	Sulfate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
0514S	06/04/05	3.9	-31 ± 1.9	33 ± 14	209	3617	71	77	30.6	-26.6
0514SB	10/04/05	3.0	-26 ± 3.9	38 ± 10	144	2322	73	80	31.6	-20.1
0515S	13/04/05	4.0	-27 ± 1.8	13 ± 10	143	2734	73	82	30.8	-25.7
0515SB	17/04/05	3.1	-22 ± 2.0	21 ± 8	181	1620	75	81	32.1	-26.5
0516S	20/04/05	4.0	-16 ± 3.1	35 ± 12	156	1936	68	73	29.8	-22.1
0516SB	24/04/05	3.0	-24 ± 3.3	4 ± 3	274	1634	78	86	32.8	-33.2
0517S	27/04/05	4.0	-22 ± 1.7	5 ± 4	359	1965	76	84	32.3	-34.7
0517SB	01/05/05	3.1	-15 ± 3.5	38 ± 8	144	2017	73	80	31.3	-26.8
0518S	04/05/05	3.9	-12 ± 1.9	39 ± 6	205	1352	76	83	32.6	-24.7
0518SB	08/05/05	3.0	-13 ± 1.7	25 ± 7	255	668	83	91	35.0	-22.3
0519S	11/05/05	4.0	-15 ± 1.7	25 ± 7	127	522	81	90	33.9	-22.2
0519SB	16/05/05	5.0	-9 ± 2.6	29 ± 6	201	809	80	89	33.2	-17.2
0520S	19/05/05	2.0	-6 ± 1.9	32 ± 4	200	591	74	82	31.3	-15.8
0520SB	21/05/05	2.6	-4 ± 3.5	33 ± 9	187	798	71	79	30.0	-13.1
0521S	25/05/05	4.4	-6 ± 2.2	23 ± 6	35	160	74	84	30.5	-24.7
0521SB	29/05/05	3.0	-2 ± 2.7	29 ± 7	90	327	77	90	30.2	-8.2
0522S	01/06/05	4.0	-5 ± 0.8	22 ± 4	34	90	74	84	30.3	-41.6
0522SB	05/06/05	3.0	-1 ± 1.1	27 ± 5	80	98	63	71	25.7	-42.4
0523S	08/06/05	4.0	-1 ± 1.2	29 ± 2	43	109	61	69	25.4	-18.4
0523SB	12/06/05	3.0	0 ± 1.8	29 ± 2	38	129	61	69	25.0	-18.0
0524S	15/06/05	3.9	4 ± 0.9	32 ± 2	41	144	61	68	25.3	-7.6
0524SB	19/06/05	3.0	4 ± 2.2	29 ± 2	21	69	58	65	23.6	-14.1
0525S	22/06/05	4.0	-2 ± 0.6	30 ± 1	35	65	60	67	24.4	-15.3
0525SB	26/06/05	3.0	0 ± 1.1	29 ± 1	28	39	57	65	23.7	-11.0
0526S	29/06/05	4.1	0 ± 1.2	24 ± 3	63	91	67	79	26.3	-1.3
0526SB	03/07/05	2.9	4 ± 1.5	21 ± 3	82	94	63	72	25.3	-1.4
0527S	06/07/05	4.0	5 ± 3.4	23 ± 2	94	161	62	71	25.3	-4.0
0527SB	10/07/05	3.0	5 ± 3.5	20 ± 3	39	73	56	62	23.0	-4.1
0528S	15/07/05	7.0	2 ± 2.3	22 ± 3	28	135	64	75	25.3	-2.4
0529S	22/07/05	7.0	5 ± 3.7	17 ± 8	15	27	58	67	23.1	-0.5
0530S	29/07/05	7.2	2 ± 2.8	21 ± 4	24	59	60	67	24.7	1.8
0531S	03/08/05	6.8	5 ± 2.9	19 ± 4	86	77	65	75	25.5	-1.7
0532S	12/08/05	7.0	0 ± 2.0	21 ± 4	29	32	54	61	22.6	3.1
0533S	19/08/05	7.0	-2 ± 1.3	25 ± 3	18	72	68	77	27.2	-1.4

Tableau 7.4 – Alert - 2005-2006, suite (2/3). Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Température °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	Sulfate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
0534S	26/08/05	7.1	0 ± 1.8	24 ± 4	39	120	66	73	27.9	-0.2
0535S	02/09/05	6.9	-3 ± 2.6	26 ± 4	18	102	66	73	27.6	-3.2
0536S	09/09/05	7.1	-8 ± 5.3	25 ± 7	14	80	69	76	29.5	-2.8
0537S	16/09/05	7.1	-7 ± 1.9	28 ± 4	32	129	67	72	29.3	-0.6
0538S	23/09/05	6.9	-10 ± 3.3	38 ± 4	40	364	69	75	30.2	-2.4
0539S	30/09/05	6.9	-15 ± 3.3	35 ± 4	25	356	64	69	27.9	-5.0
0540S	07/10/05	7.0	-21 ± 2.4	32 ± 3	10	371	64	66	29.0	-8.7
0541S	14/10/05	7.1	-21 ± 4.1	35 ± 3	18	159	68	71	31.0	-9.6
0542S	21/10/05	7.0	-9 ± 3.7	34 ± 4	30	182	68	72	30.3	-8.6
0543S	28/10/05	7.0	-18 ± 4.6	37 ± 4	20	163	67	71	29.5	-7.9
0544S	04/11/05	6.9	-23 ± 3.5	33 ± 3	107	1064	72	75	32.2	-12.7
0545S	11/11/05	7.0	-25 ± 3.4	34 ± 3	31	205	72	75	32.3	-14.8
0546S	18/11/05	7.1	-23 ± 3.5	36 ± 3	61	342	70	74	31.3	-8.4
0547S	25/11/05	7.1	-20 ± 2.5	35 ± 3	104	352	59	60	28.0	-6.3
0548S	02/12/05	6.9	-24 ± 4.1	32 ± 3	157	1347	75	80	33.4	-19.7
0549S	09/12/05	7.0	-26 ± 2.8	32 ± 4	50	241	74	79	32.5	-13.8
0550S	16/12/05	7.0	-30 ± 3.3	32 ± 4	213	1322	71	76	31.4	-16.3
0551S	23/12/05	7.0	-25 ± 4.1	38 ± 4	77	391	72	77	31.8	-13.4
0552S	30/12/05	6.9	-29 ± 4.4	34 ± 4	160	1969	63	65	29.3	-11.7
0601S	06/01/06	8.2	-26 ± 2.9	38 ± 3	65	825	61	62	28.5	-14.5
0602S	14/01/06	8.2	-27 ± 2.6	37 ± 4	133	762	63	64	29.5	-9.1
0603S	21/01/06	4.7	-29 ± 3.1	39 ± 4	116	490	64	65	30.1	-13.4
0604S	27/01/06	7.1	-28 ± 5.1	40 ± 3	100	318	68	69	31.9	-15.7
0605S	03/02/06	8.0	-32 ± 4.0	39 ± 3	143	499	67	68	30.9	-13.7
0606S	10/02/06	6.0	-37 ± 2.3	35 ± 4	228	951	75	80	33.7	-14.2
0607S	15/02/06	3.9	-28 ± 3.1	40 ± 4	80	1101	69	72	31.3	-14.2
0607SB	19/02/06	3.0	-33 ± 4.4	42 ± 1	89	797	66	68	30.1	-13.5
0608S	22/02/06	3.1	-34 ± 5.9	42 ± 5	93	669	67	68	31.0	-12.2
0608SB	25/02/06	4.2	-26 ± 3.8	42 ± 6	90	567	70	73	31.7	-15.1
0609S	01/03/06	3.8	-15 ± 4.8	39 ± 7	123	406	69	73	30.7	-16.6
0609SB	05/03/06	2.9	-30 ± 3.5	32 ± 6	151	557	75	81	32.8	-15.0
0610S	08/03/06	3.9	-31 ± 4.6	41 ± 2	151	941	73	78	32.2	-11.8

Tableau 7.5 – Alert - 2005-2006, suite et fin (3/3). Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Température °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	Sulfate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
0610SB	12/03/06	3.2	-37 ± 3.4	22 ± 14	219	923	73	78	32.2	-11.8
0611S	15/03/06	3.8	-34 ± 4.2	34 ± 12	215	1852	66	71	29.2	-11.1
0611SB	19/03/06	3.2	-30 ± 2.0	39 ± 6	187	2104	73	78	32.0	-13.2
0612S	22/03/06	3.9	-20 ± 5.2	48 ± 6	168	1850	74	80	32.2	-9.5
0612SB	26/03/06	3.0	-19 ± 3.7	48 ± 2	163	1198	73	79	32.0	-11.6
0613S	29/03/06	3.9	-24 ± 2.9	44 ± 8	174	1006	79	87	34.2	-7.7
0613SB	02/04/06	3.0	-25 ± 2.7	39 ± 12	155	739	78	85	33.6	-13.4
0614S	05/04/06	3.9	-26 ± 2.7	38 ± 9	203	1285	82	91	34.3	-16.7
0614SB	09/04/06	3.2	-24 ± 2.9	46 ± 1	163	893	77	85	33.2	-16.2
0615S	12/04/06	4.1	-18 ± 3.0	42 ± 5	169	949	79	86	33.7	-20.3
0615SB	16/04/06	2.8	-23 ± 3.3	31 ± 10	235	889	82	90	35.1	-23.1
0616S	19/04/06	4.3	-22 ± 4.6	35 ± 9	202	1139	80	88	34.3	-25.4
0616SB	23/04/06	2.7	-18 ± 3.2	40 ± 7	127	789	80	87	34.4	-28.9
0617S	26/04/06	3.9	-12 ± 2.1	29 ± 10	93	1033	83	93	34.5	-29.2
0617SB	30/04/06	3.0	-12 ± 3.0	36 ± 5	195	565	80	88	33.8	-17.9
0618S	03/05/06	4.0	-15 ± 2.0	26 ± 13	206	645	80	89	33.5	-24.0
0618SB	07/05/06	3.1	-13 ± 3.2	31 ± 16	139	983	76	84	31.6	-20.8
0619S	10/05/06	3.9	-5 ± 2.0	41 ± 6	190	945	74	81	31.5	-14.0
0619SB	14/05/06	4.0	-8 ± 3.1	28 ± 9	127	406	79	88	32.7	-23.2
0620S	18/05/06	3.0	-3 ± 1.2	35 ± 9	135	600	72	82	29.5	-11.9
0620SB	21/05/06	3.2	-6 ± 1.3	29 ± 5	49	270	70	79	28.8	-12.0
0621S	24/05/06	3.8	-10 ± 1.7	8 ± 3	81	620	80	87	34.2	-20.4
0621SB	28/05/06	2.9	-6 ± 4.8	25 ± 13	108	525	74	83	30.6	-11.4
0622S	31/05/06	4.0	-5 ± 2.0	33 ± 2	94	410	69	77	28.1	-10.2
0622SB	04/06/06	3.0	-3 ± 2.7	32 ± 5	72	102	69	77	28.5	-22.6
0623S	07/06/06	4.2	-4 ± 1.6	24 ± 4	45	176	55	62	23.0	-20.6
0623SB	11/06/06	3.0	-2 ± 1.8	26 ± 4	41	171	62	70	25.2	-14.8
0624S	14/06/06	3.9	-2 ± 1.5	28 ± 4	40	154	62	70	25.9	-17.6
0624SB	18/06/06	3.0	-1 ± 1.9	27 ± 3	80	90	61	67	25.8	-13.5
0625S	21/06/06	4.1	1 ± 1.6	27 ± 3	60	234	62	68	26.2	-19.1
0625SB	25/06/06	2.8	3 ± 1.1	26 ± 2	43	230	61	70	24.8	-5.0
0626S	28/06/06	4.0	-1 ± 1.7	25 ± 4	7	56	59	65	24.9	-4.8
0626SB	02/07/06	4.1	2 ± 1.9	21 ± 6	25	75	59	65	24.7	-7.2
0627S	06/07/06	2.9	0 ± 0.9	8 ± 11	14	38	59	66	25.0	-4.9
0627SB	09/07/06	3.0	0 ± 0.8	21 ± 5	19	37	60	70	23.7	-2.3

Tableau 7.6 – Traverse DDU - Dôme C (échantillons de neige). Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 1 et 1 ‰, respectivement. La distance indiquée représente la distance à la côte.

Label	Lon. °E	Lat. °S	Altitude m	Distance km	Nitrate ng g ⁻¹	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
15	138	67	1648	129	299	68	74	29.4	-7
14	137	67	1902	175	208	80	91	33.2	-4.1
13	135	68	2213	244	181	74	84	30.3	-4.4
12	135	68	2371	287	138	72	80	29.8	-5.7
11	134	69	2570	370	170	70	72	29.5	-8.1
10	134	69	2570	431	181	72	75	33.1	-8.4
9	134	70	2650	500	112	74	78	33.1	37.1
8	133	70	2788	562	147	68	73	30.2	-13.2
7	132	71	2931	636	151	63	65	28.8	26.5
6	131	71	3022	698	141	68	71	30.4	3.5
5	130	72	3142	770	425	70	72	32.3	-5.3
4	129	72	3174	805	393	65	66	30.6	22.7
3	127	73	3190	892	293	69	66	35	33.6
2	126	73	3200	969	435	71	72	33.3	33.2
1	124	74	3230	1048	414	57	67	23.3	24.1

Tableau 7.7 – Dumont D’Urville - 2001. Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 0.9, 0.5 et 0.2 ‰, respectivement (voir Savarino et al., 2007).

Date	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
11/01/01	43	58	63	25.0	-20.4
23/01/01	14	56	63	23.0	-18.4
04/02/01	28	58	64	24.7	-22.3
14/02/01	22	54	60	22.5	-11.9
26/02/01	18	59	67	24.7	-16.6
16/03/01	10	52	62	20.0	-11.4
03/04/01	11	69	78	28.5	-6.7
14/04/01	17	76	85	31.7	-11.4
27/04/01	11	77	86	32.8	-7.6
10/05/01	16	78	86	33.3	0.5
23/05/01	10	69	75	30.1	0.0
09/06/01	9	66	71	28.7	0.5
27/06/01	12	73	78	32.9	0.7
12/07/01	22	66	70	29.3	5.0
26/07/01	14	95	103	41.1	9.9
05/08/01	55	88	98	37.3	6.4
14/08/01	23	101	112	43.0	10.0
01/09/01	49	101	111	43.1	10.8
19/09/01	36	91	101	38.6	-0.1
03/10/01	55	90	98	38.9	-12.3
16/10/01	59	85	91	37.4	-21.1
28/10/01	95	77	85	32.8	-28.9
09/11/01	84	68	75	29.0	-46.9
22/11/01	158	69	73	31.7	-36.0
06/12/01	165	68	74	29.7	-29.3
18/12/01	155	66	72	28.8	-28.9
25/12/01	101	65	71	28.3	-38.2

Tableau 7.8 – Dôme C - 2007. Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Temp. °C	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
070124	17/01/07	15	-31	28.5	61.79	63.22	29.08	13.02
070207	31/01/07	14	-36	2.2	69.65	74	31.56	4.01
070221	14/02/07	14	-43	2.2	62.97	65.81	28.91	7.31
070307	28/02/07	14	-51	13.5	58.19	61.57	26.31	2.54
070321	14/03/07	14	-43	2.1	61.15	66.74	26.57	-3.78
070404	28/03/07	14	-58	0.9				
070418	11/04/07	14	-64	1.2	81.73	91.89	34.12	-5.69
070502	25/04/07	14	-62	6.9	61.1	64.22	27.69	6.83
070530	23/05/07	14	-67	7.1	73.48	80.98	31.53	1.65
070613	06/06/07	14	-59	1.1	85.48	94.3	36.64	0.7
070627	20/06/07	14	-57	3.7	83.69	93.13	35.44	0.27
070711	04/07/07	14	-65	4.6	90.8	99.82	39.1	7.23
070725	18/07/07	14	-65	7.9	95.05	103.63	41.39	11.94
070808	01/08/07	14	-55	12.8	100.97	110.16	42.87	9.74
070822	15/08/07	14	-69	39.8				
070905	29/08/07	14	-69	6.1	78.88	85.54	34.58	5.61
070919	12/09/07	14	-65	50.1	104.56	117.35	43.79	3.18
071003	26/09/07	14	-57	49.5	80.23	89.23	34	-11.83
071031	24/10/07	14	-48	9.1	73.75	80.97	31.81	-35.11
071120	10/11/07	19	-44	5.7	72.07	76.99	32.43	-23.18
071127	24/11/07	5	-38	16.5	72.35	76.27	33.13	-13.36
071210	06/12/07	8	-37	142.3	62.95	63.98	29.28	-1.6
071217	12/12/07	5	-32	27.8	59.89	62.13	27.73	12.75
071224	20/12/07	7	-32	12	65.29	69.96	29.06	-3.95
071231	27/12/07	7	-31	119.9	65.54	66.86	30.36	-3.62
080106	03/01/08	6	-31	0.7	64.05	66.57	29.59	9.07
080115	12/01/08	6	-28	24	49.7	49.63	24.02	11.78
080122	18/01/08	7	-30	54.9	66.2	72.37	28.08	-7.19

Tableau 7.9 – Mer de Weddell - 2006. Données globales et météorologiques. Les concentrations et compositions isotopiques sont obtenues par moyenne pondérée (par leurs contributions massiques respectives) des classes de tailles analysées séparément. Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Lon. °E	Lat. °N	Temp. °C	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
060908S	07/09/06	2.0	-39	-59	-4	91	65	73	27.3	-11.0
060911S	10/09/06	3.0	-42	-61	-4	72	70	78	29.0	-5.1
060913S	12/09/06	2.0	-50	-60	-4	87	73	83	29.4	-1.8
060923S	20/09/06	5.8	-50	-60	-13	300	91	105	36.4	-14.9
060926S	25/09/06	2.9	-48	-60	-12	144	72	86	27.1	-27.0
060929S	28/09/06	2.9	-49	-62	-2	153				-12.3
061002S	01/10/06	3.3	-52	-63	-11	224	80	90	32.5	-22.7
061006S	04/10/06	3.6	-56	-65	-5	161	70	79	28.5	-26.6
061009S	08/10/06	3.4	-57	-65	-7	266	76	86	30.6	-28.9
061012S	11/10/06	2.9	-55	-65	-6	226				-13.1
061015S	14/10/06	3.1	-54	-63	-1	142	65	73	26.7	-12.6
061019S	17/10/06	3.5	-45	-60	-6	136	70	79	28.4	-42.8
061020S	20/10/06	1.5	-35	-58	-1	43	47	53	18.9	-14.9
061023S	22/10/06	2.7	-18	-55	-2	88	50	59	19.9	-15.6
061028S	25/10/06	4.7	6	-46	6	296	67	75	27.3	-4.5

Tableau 7.10 – Mer de Weddell - 2006. Données en fonction des tailles de particules.
Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.4 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Mode submicronique					Mode supermicronique				
	Nitrate ng m ⁻³	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰	Nitrate ng m ⁻³	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
060908S	49	65	73	27.2	-12.4	42	66	73	27.5	-9.2
060911S	38	67	75	28.2	-4.7	34	72	81	29.9	-5.6
060913S	31	69	78	27.8	-3.1	57	75	85	30.2	-1.1
060923S	114	90	104	35.5	-20.6	187	93	106	37.0	-11.4
060926S	44	77	89	30.7	-32.7	100	70	85	25.5	-24.5
060929S	25				-13.3	129	67	78	26.3	-12.0
061002S	86	76	85	31.5	-22.3	139	82	93	33.1	-23.0
061006S	49	64	72	26.4	-26.3	112	72	82	29.4	-26.7
061009S	93	75	86	29.6	-32.9	174	76	86	31.1	-26.7
061012S	35	64	73	25.3	-21.4	191				-11.6
061015S	21	51	58	20.7	-10.2	120	67	76	27.7	-13.0
061019S	46	68	78	27.5	-43.6	90	70	79	28.8	-42.3
061020S	10	33	37	13.9	-6.2	33	51	58	20.5	-17.6
061023S	17	40	47	15.6	-5.4	71	53	62	20.9	-18.1
061028S	40	57	65	23.2	-4.7	256	68	77	28.0	-4.5

Tableau 7.11 – Océan Atlantique - 2007. Données globales et météorologiques. Les concentrations et compositions isotopiques sont obtenues par moyenne pondérée (par leurs contributions massiques respectives) des classes de tailles analysées séparément. Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.5 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Date	Δt jour	Lon. °E	Lat. °N	Temp. °C	Ozone nmol mol^{-1}	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{E}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
070414S	13/04/07	1.0	12	-28	19.2	19.4	339	59	65	25.0	-6.5
070415S	15/04/07	1.0	8	-23	21.0	24.5	1212	64	69	28.4	-4.5
070416S	16/04/07	1.0	4	-19	22.3	22.6	556	67	75	27.3	-7.1
070417S	16/04/07	1.0	1	-15	23.4	21.0	1099	60	64	26.3	-1.6
070418S	17/04/07	1.0	-3	-10	25.2	20.9	744	69	80	26.6	-4.8
070419S	18/04/07	1.0	-6	-6	27.5	19.1	1028	65	76	25.0	-1.9
070420S	19/04/07	1.0	-9	-2	28.2	16.5	968	63	70	27.1	-2.6
070421S	20/04/07	1.0	-13	2	27.6	17.1	527	62	74	23.9	-3.7
070422S	21/04/07	1.0	-16	6	28.3	16.1	1940	61	68	24.7	-3.3
070423S	22/04/07	1.0	-19	9	24.5	45.0	1806	64	69	28.3	-4.4
070424S	23/04/07	1.0	-20	14	21.2	45.0	2479	67	74	29.1	-3.2
070425S	24/04/07	1.0	-21	19	20.0	47.5	2870	73	82	30.4	-6.4
070426S	25/04/07	1.0	-20	23	20.2	47.3	2735	69	74	30.3	-5.9
070427S	26/04/07	0.9	-17	27	18.9	53.5	3717	70	79	29.7	-3.6
070427SB	27/04/07	0.5	-15	28	18.7	32.6	771	59	65	25.3	-2.6
070428S	28/04/07	0.7	-15	30	17.6	54.3	2404	66	69	28.5	-3.0
070429S	29/04/07	1.0	-13	34	16.7	50.4	2169	72	79	30.4	-3.0
070430S	29/04/07	1.0	-12	39	14.5	51.6	599	82	92	33.7	-4.2
070501S	01/05/07	1.0	-10	43	12.2	50.9	517	67	75	27.5	-2.8
070502S	01/05/07	0.8	-7	47	12.5	47.4	3617	72	81	29.7	4.4
070503S	02/05/07	1.0	-2	50	12.3	46.6	6540	77	87	31.0	5.9
070504S	03/05/07	1.0	4	52	10.3	51.0	4858	68	76	28.6	0.5

Tableau 7.12 – Océan Atlantique - 2007. Données en fonction des tailles de particules.
Les incertitudes affectant $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont 2, 0.5 et 0.5 ‰, respectivement.

Label	Mode submicronique					Mode supermicronique				
	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰	Nitrate ng m^{-3}	$\delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}$ ‰	$\delta^{15}\text{N}$ ‰
070414S	23	40	43	17.4	-3.9	316	61	67	25.6	-6.6
070415S	69	53	59	22.5	-1.1	1143	65	70	28.8	-4.7
070416S	35	53	59	22.0	-1.5	521	68	76	27.7	-7.4
070417S	81	57	65	23.2	1.8	1017	60	64	26.6	-1.9
070418S	19	54	63	21.0	-3.0	725	69	81	26.7	-4.9
070419S	35	56	65	22.1	-1.9	993	65	76	25.1	-1.9
070420S	8	49	58	19.0	-3.5	960	64	70	27.2	-2.6
070421S	20	47	55	18.3	-1.8	508	63	74	24.1	-3.8
070422S	88	62	72	24.6	-2.7	1851	61	67	24.7	-3.3
070423S	84	61	68	25.1	-4.0	1723	64	69	28.4	-4.4
070424S	85	64	70	27.3	-4.0	2394	67	74	29.1	-3.2
070425S	68	67	75	27.8	-4.0	2802	74	82	30.5	-6.5
070426S	82	64	71	27.2	-4.7	2653	69	74	30.4	-5.9
070427S	148	57	64	23.9	4.4	3569	71	79	29.9	-3.9
070427SB	195	48	53	20.4	-1.8	576	63	69	26.9	-2.8
070428S	370	67	75	28.1	-3.7	2034	66	68	28.6	-2.9
070429S	176	77	90	30.4	-1.6	1994	71	78	30.4	-3.1
070430S	1	70	79	29.0	-4.3	601	81	91	33.5	-4.2
070501S	75	66	72	28.1	-3.9	443	67	76	27.3	-2.7
070502S	768	65	79	24.3	4.7	2849	73	81	31.1	4.4
070503S	1174	67	74	28.3	6.7	5366	79	90	31.6	5.8
070504S	900	61	71	24.1	0.7	3957	69	77	29.6	0.5

Les oxydes d'azote atmosphériques ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) sont des composés clefs en chimie de l'environnement, jouant un rôle central pour la capacité oxydante de l'atmosphère et le cycle de l'azote. La composition isotopique du nitrate atmosphérique (NO_3^- particulaire et HNO_3 gazeux), constituant leur puits ultime, renseigne sur leur bilan chimique. Le rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ donne une indication de leurs sources, alors que l'anomalie isotopique en oxygène ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) révèle la nature de leurs mécanismes d'oxydation.

Des études couplées de $\delta^{15}\text{N}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ d'échantillons de nitrate atmosphérique collectés dans l'Arctique, en Antarctique et dans l'atmosphère marine au dessus de l'Océan Atlantique, où le bilan des NO_x est souvent mal connu ont été effectuées. À ces fins, le défi que constitue la mesure simultanée des trois rapports isotopiques du nitrate ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) dans le même échantillon représentant moins d'une micromole a été relevé. La solution adoptée tire avantage des propriétés d'une bactérie dénitrifiante, utilisée pour convertir le nitrate en N_2O , dont la composition isotopique totale a été mesurée en utilisant un système automatisé de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse de rapport isotopique.

Les principaux résultats obtenus *via* les isotopes de l'oxygène permettent l'identification claire de transitions saisonnières entre voies d'oxydation des NO_x , y compris le rôle majeur des composés halogénés réactifs au printemps polaire en régions côtières. Les isotopes de l'azote ont quant à eux permis d'apporter de nouvelles contraintes sur le cycle de l'azote dans les régions polaires, grâce au fractionnement significatif induit par les phénomènes de remobilisation post-dépôt affectant le nitrate dans le manteau neigeux, et l'émission de NO_x qui en découle.

Mots clés: Isotopes stables, nitrate atmosphérique, ozone, anomalie isotopique, oxygène, azote

Atmospheric nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) are central to the chemistry of the environment, as they play a pivotal role in the cycling of reactive nitrogen and the oxidative capacity of the atmosphere. The stable isotopes of atmospheric nitrate (in the form of particulate NO_3^- or gaseous HNO_3), their main ultimate sinks, provide insights in chemical budget of NO_x : its nitrogen isotopes are almost conservative tracers of their sources, whereas NO_x sinks are revealed by its triple oxygen isotopic composition.

The long-awaited challenge of measuring all three stable isotope ratios of nitrate ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in a single sample at sub-micromolar levels has been resolved. The newly developed method makes use of denitrifying bacteria to quantitatively convert nitrate to a stable species (N_2O), whose isotope ratios are measured using an automated gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry analytical system. Dual measurements of $\delta^{15}\text{N}$ and the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) of atmospheric nitrate samples collected in the Arctic, the Antarctic and in the marine boundary layer of the Atlantic Ocean, have been used to derive the chemical budget of NO_x and atmospheric nitrate in these remote regions.

Main results from oxygen isotope measurements pertain to the identification of seasonal and latitudinal shifts in NO_x oxidative pathways in these environments (including the role of halogen oxides chemistry in polar regions during springtime), as a function of particle sizes. Nitrogen isotopes are found to provide strong constraints on the budget of reactive nitrogen in polar regions, due to the strong fractionation associated with snowpack photochemical loss of nitrate and its conversion to NO_x .

Keywords: Stable isotopes, atmospheric nitrate, ozone, isotope anomaly, oxygen, nitrogen.