



HAL
open science

Etude des variations passées du CO₂ atmosphérique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace : détermination du niveau pré-industriel, description de la transition âge glaciaire-holocène

Jean-Marc Barnola

► **To cite this version:**

Jean-Marc Barnola. Etude des variations passées du CO₂ atmosphérique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace : détermination du niveau pré-industriel, description de la transition âge glaciaire-holocène. Glaciologie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1984. Français. NNT : . tel-00693915

HAL Id: tel-00693915

<https://theses.hal.science/tel-00693915>

Submitted on 3 May 2012

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.

305 142
1534
116

Centre National de la Recherche Scientifique
LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET DE GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

205142
1984
116

ETUDE DES VARIATIONS PASSEES DU CO2 ATMOSPHERIQUE
A PARTIR DE L'ANALYSE DE L'AIR PIEGE DANS LA GLACE
DETERMINATION DE LA TENEUR "PRE-INDUSTRIELLE"
ETUDE DE LA TRANSITION DERNIER AGE GLACIAIRE - HOLOCENE

Thèse de 3 e cycle

J.M. BARNOLA



Laboratoire associé à l'Université Scientifique et Médicale de
GRENOBLE

Rue Molière - Domaine Universitaire - 38400 St-Martin-d'Hères - B.P. 53 - 38041 Grenoble Cedex

ETUDE DES VARIATIONS PASSEES DU CO2 ATMOSPHERIQUE
A PARTIR DE L'ANALYSE DE L'AIR PIEGE DANS LA GLACE
DETERMINATION DE LA TENEUR "PRE-INDUSTRIELLE"
ETUDE DE LA TRANSITION DERNIER AGE GLACIAIRE - HOLOCENE

Thèse de Troisième cycle de J.-M. BARNOLA

R E S U M E

L'objectif essentiel de ce travail est de déterminer les variations passées du CO_2 atmosphérique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace. Cette étude a été centrée sur deux époques du passé, à savoir :

- . l'époque récente couvrant en particulier les derniers siècles, afin de déterminer le niveau en CO_2 de l'atmosphère "pré-industrielle",
- . la fin de la dernière glaciation (vers 18 000 B.P.) et la transition âge glaciaire-Holocène afin de préciser les résultats obtenus précédemment.

Dans le premier chapitre, nous présentons les différents mécanismes conduisant au piégeage de l'air dans la glace et discutons les conditions à réunir pour que l'air analysé soit représentatif de l'atmosphère.

Dans le deuxième chapitre, nous discutons la partie expérimentale de notre travail, en présentant en particulier les tests que nous avons faits sur notre méthode d'analyse et les résultats positifs de la comparaison de notre méthode avec celle utilisée par l'Institut de Physique de Berne. Nous concluons que la précision relative de nos résultats est inférieure à 4% et qu'ils sont représentatifs des variations en CO_2 de l'atmosphère.

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
I - <u>LE GAZ DANS LA GLACE</u>	2
I.1. <u>TRANSFORMATION DE LA NEIGE EN GLACE</u>	2
I.1.1. Transformation de la neige jusqu'à la densité 0,55 -----	3
I.1.2. Evolution du névé entre la densité 0,55 et la transi- ----- tion névé-glace -----	5
I.2. <u>EVOLUTION DU VOLUME DES PORES FERMES DANS LE NEVE; AGE DU GAZ - AGE DE LA GLACE</u>	7
I.2.1. Mesures de laboratoire -----	7
I.2.2. Simulation de la fermeture des pores -----	11
I.2.3. Discussion -----	13
I.3. <u>EVOLUTION DES BULLES D'AIR DANS LA GLACE</u>	14
I.4. <u>CONDITIONS A REUNIR POUR RETROUVER DANS LA GLACE LES TENEURS EN CO₂ DE L'ATMOSPHERE AU COURS DU PASSE</u>	2
I.4.1. Fusion estivale -----	15
I.4.2. Fractures -----	16
I.4.3. Autres phénomènes -----	17
I.5. <u>CONCLUSION</u>	17

II - <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	19
INTRODUCTION	19
II.1. <u>DESCRIPTION DU MATERIEL</u>	19
II.1.1. <u>Porte-échantillon, broyeur</u>	19
II.1.2. <u>Ligne d'extraction et d'étalonnage</u>	20
II.1.3. <u>Chromatographe</u>	20
II.2. <u>PROTOCOLE EXPERIMENTAL</u>	23
II.2.1. <u>Préparation des échantillons</u>	23
II.2.2. <u>Extraction et analyse</u>	23
II.2.3. <u>Etalonnage et précision expérimentale</u>	25
II.3. <u>TESTS</u>	25
II.3.1. <u>Détermination et influence du taux de fuite de</u> <u>la vanne 4 voies</u>	26
II.3.2. <u>Gaz étalons</u>	27
II.3.3. <u>Gamelles</u>	29
II.3.3.1. Première série de tests	29
II.3.3.2. Deuxième série de tests	30
II.3.3.3. Conclusion de ces deux séries de tests	34
II.3.4. <u>Différence entre les gamelles</u>	34
II.3.5. <u>Conclusion : dispersion et précision des résultats</u>	37
II.4. <u>COMPARAISON AVEC L'INSTITUT DE PHYSIQUE DE BERNE</u>	38
II.4.1. <u>Le système d'analyse utilisé à Berne</u>	39

II.4.2. Résultats	41

II.4.2.1. Carotte de DOME C	41
II.4.2.2. Carotte de BYRD	45
II.4.3. Discussion	45

II.4.4. Conclusion	46

III - <u>DETERMINATION DU NIVEAU "PRE-INDUSTRIEL" DU CO₂ ATMOSPHERIQUE</u>	
<u>A PARTIR DE L'ANALYSE DE L'AIR PIEGE DANS LA GLACE</u>	47
III.1. <u>SITES DE PRELEVEMENT ET RESULTATS</u>	47
III.1.1. Dôme C	47

III.1.1.1. Caractéristiques du site	47
III.1.1.2. Résultats	48
III.1.2. Byrd	48

III.1.2.1. Caractéristiques du site	48
III.1.2.2. Résultats	49
III.1.3. Mont Logan	49

III.1.3.1. Caractéristiques du site	49
III.1.3.2. Résultats	50
III.1.4. D 57	52

III.1.4.1. Caractéristiques du site	52
III.1.4.2. Chronologie du carottage	52
III.1.4.3. Age de l'air piégé dans la glace	53
III.1.4.4. Résultats	56
III.2. <u>DISCUSSION</u>	62
III.2.1. <u>Synthèse de nos résultats</u>	62

III.2.1.1. Le profil de D 57	62
III.2.1.2. Les autres carottages	64
III.2.1.3. Conclusion	66

III.2.2.	Résultats obtenus par l'Institut de Physique de Berne	67
III.2.3.	Les autres méthodes permettant d'évaluer les teneurs en CO ₂ au cours du passé	68
III.2.3.1.	Les mesures directes	68
III.2.3.2.	Les analyses du spectre solaire	68
III.2.3.3.	Les isotopes du carbone des anneaux d'arbre	69
III.2.3.4.	Le CO ₂ dans les couches profondes des océans	69
III.2.4.	Conclusion : la "meilleure" estimation de la teneur en CO ₂ "pré-industrielle"	71
III.3.	<u>IMPLICATIONS DE CES RESULTATS POUR LES MODELES D'EVOLUTION DU CO₂ ET DE SES CONSEQUENCES CLIMATIQUES</u>	71
III.3.1.	Conséquences pour la modélisation du cycle du carbone et de l'évolution du CO ₂ atmosphérique	71
III.3.1.1.	Les réservoirs en présence	71
III.3.1.2.	Les modèles	73
III.3.1.3.	Origine et importance de la source biosphérique	74
III.3.2.	Impact climatique de l'augmentation des teneurs en CO ₂	74
III.3.2.1.	Les modèles climatiques	76
III.3.2.2.	Implication de nos résultats	76
III.4.	<u>CONCLUSION</u>	77
IV	<u>- VARIATIONS A LONG TERME DES TENEURS EN CO₂ DE L'ATMOSPHERE</u>	78
IV.1.	<u>LA CAROTTE DE DOME C</u>	78
IV.2.	<u>RESULTATS CONCERNANT DOME C</u>	80
IV.2.1.	L'Holocène (stade 1)	82
IV.2.2.	La fin de la dernière glaciation et la transition âge glaciaire- Holocène	82
IV.2.3.	Comparaison du profil des teneurs en gaz et de celui des teneurs en CO ₂	84

IV.2.4.	Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus ----- précédemment sur DOME C -----	86
IV.2.5.	Conclusion : le CO ₂ et les autres paramètres cli- ----- matiques à DOME C -----	88
IV.3.	<u>LES AUTRES SOURCES D'INFORMATION</u>	92
IV.3.1.	Les autres forages -----	92
IV.3.1.1.	Byrd	92
IV.3.1.2.	Camp Century	94
IV.3.2.	Le rapport ¹³ C/ ¹² C des sédiments marins -----	96
IV.4.	<u>SYNTHESE DES MESURES LONG TERME</u>	98
IV.4.1.	Le déphasage CO ₂ -climat au moment de la transition ----- âge glaciaire-Holocène -----	98
IV.4.2.	La transition âge glaciaire-Holocène -----	99
IV.4.3.	Evolution des teneurs en CO ₂ avant 18 000 ans B.P. -----	100
IV.5.	<u>INTERPRETATIONS POSSIBLES</u>	100
IV.5.1.	Les différents scenarii proposés pour expliquer ----- l'augmentation en CO ₂ entre l'âge glaciaire et ----- l'Holocène -----	100
IV.5.2.	Conséquences possibles des résultats obtenus ----- dans la glace -----	101
IV.6.	<u>CONCLUSION DE LA DESCRIPTION LONG TERME</u>	102
	<u>CONCLUSION ET PROSPECTIVE</u>	104
	<u>ANNEXE A</u> : Etalonnage et précision expérimentale	106
	<u>ANNEXE B</u> : Teneur en gaz par broyage à sec; efficacité du broyage	114
	<u>ANNEXE C</u> : Tableaux	119

I N T R O D U C T I O N

L'homme rejette dans l'atmosphère des quantités importantes et croissantes de gaz carbonique depuis le début de la révolution industrielle (~ 1860 A.D.). Une partie du CO_2 émis restant dans l'atmosphère, les concentrations de ce gaz dans l'air sont en augmentation constante. Le CO_2 absorbe une partie de l'infrarouge émis par la surface terrestre créant ainsi un "effet de serre". Les conséquences climatiques possibles de l'augmentation des teneurs en CO_2 peuvent donc être importantes. Afin de préciser cet impact climatique, il est nécessaire de connaître le niveau en CO_2 avant la perturbation humaine et de rechercher des corrélations CO_2 -climat au cours du passé.

L'analyse de l'air piégé dans la glace est la méthode la plus directe permettant de retrouver les teneurs en CO_2 passées de l'atmosphère. Notamment, elle a déjà permis de montrer (Delmas et al.1980 et Neftel et al.1982) que les teneurs en CO_2 étaient nettement plus faibles (~ 200 PPMV) à la fin de la dernière glaciation ($\sim 18\ 000$ ans B.P.) qu'actuellement (~ 340 PPMV).

Dans ce travail, nous montrons d'abord pourquoi la glace permet de décrire le plus directement possible l'évolution du CO_2 atmosphérique au cours du passé (chapitre 1), en utilisant une méthode analytique appropriée (chapitre 2). Puis, à partir de l'étude de plusieurs forages, nous déterminons les teneurs en CO_2 pour la période "pré-industrielle" (chapitre 3). Nous présentons enfin (chapitre 4) l'étude la plus détaillée de la transition âge glaciaire-Holocène, afin de préciser la relation CO_2 -climat pour cette période, en étudiant notamment le déphasage entre les deux paramètres CO_2 et température.

I - LE GAZ DANS LA GLACE

La neige fraîchement tombée dans les régions polaires constitue un matériau ayant une densité d'environ 0,4, ce qui correspond à une porosité de l'ordre de 55%, l'air contenu dans les pores étant en contact avec l'atmosphère. Progressivement, d'autres couches de neige venant se déposer, la neige s'enfoncé et sa densité augmente jusqu'à atteindre une valeur voisine de 0,83, c'est-à-dire une porosité d'environ 10%. La neige s'est alors transformée en glace et le gaz contenu dans les pores est complètement isolé de l'atmosphère. On voit donc que l'air est piégé après le dépôt de la précipitation à la surface de la calotte et le problème est alors de savoir quand commence le piégeage et comment il évolue.

Après avoir décrit les différents stades de la transformation de la neige en glace, nous présenterons les différents modèles de piégeage de l'air. Nous verrons enfin, dans quelles conditions l'air contenu dans la glace peut représenter l'atmosphère.

I.1. TRANSFORMATION DE LA NEIGE EN GLACE

Les analyses de CO₂ piégé dans les bulles d'air de la glace n'étant interprétables en terme de description de l'atmosphère que dans les zones où la fusion est absente (cf I.4.1), nous limiterons notre discussion des phénomènes de densification aux régions de neige sèche.

Le névé est la zone où la neige, milieu granulaire et perméable, se transforme en glace, milieu homogène et étanche. Cette transformation s'accompagne d'une diminution du volume d'air inclus dans le matériau et d'une augmentation de la densité.

On reconnaît généralement deux stades dans la densification du névé (Benson 1962), (Anderson et Benson 1963) :

. Le premier stade s'étend de la densité en surface qui est comprise entre 0,35 et 0,45 à la densité d'environ 0,55.

. Le deuxième stade s'étend de cette dernière valeur à la densité d'environ 0,83 à partir de laquelle les grains n'étant plus individualisés, on a de la glace contenant des bulles de gaz.

I.1.1. Transformation de la neige jusqu'à la densité 0,55

En surface, les flocons de neige se cassent et se transforment rapidement en s'arrondissant pour former des grains. Les premiers mètres du névé sont très perturbés par l'action des conditions météorologiques existant en surface. Les variations annuelles de température, qui ne deviennent négligeables que vers 10 mètres de profondeur, créent jusqu'à 2 - 3 mètres des gradients thermiques importants (jusqu'à environ 10°C par mètre). Ceux-ci, par des phénomènes d'évaporation-condensation, vont complètement modifier la structure initiale de la neige et peuvent former notamment du givre de profondeur qui provoque une anisotropie du névé; celui-ci a alors des pores connectés préférentiellement dans le plan vertical (T Yamanda 1978). De même le vent peut former des croûtes étanches de quelques millimètres d'épaisseur. L'étendue de ces croûtes de vent est supposée être insuffisante pour isoler de l'atmosphère, dès la surface, l'air situé en-dessous. Mais, en s'enfonçant, ces couches étant conservées, elles pourront peut-être isoler l'air du névé avant la fermeture complète des pores. Le résultat de ces perturbations est que les fluctuations de densité sont importantes en surface et s'estompent avec la profondeur.

La densification du névé, mis à part les phénomènes évoqués, se fait alors principalement par réarrangement mécanique des grains. Ceux-ci se tassent jusqu'au compactage maximum, tandis que la perméabilité de l'air dans le névé diminue rapidement. Les expériences de tassement réalisées en laboratoire sur des sphères ou du sable donnent une porosité minimale de 40%, soit pour la glace une densité de 0,55 (Anderson et Benson, 1963). Cette valeur est proche de la densité critique à partir de laquelle la vitesse de densification devient plus faible. Benson (1962) propose que cette densité critique, d_c , varie avec la température. Pour les deux forages présentés dans la figure 1, Dôme C et D 57, celle-ci serait égale respectivement à 0,505 et 0,53. Néanmoins, à la vue des fluctuations de densité qui affectent cette zone, nous avons préféré conserver la valeur de 0,55 pour marquer la fin du premier stade de densification de la neige.

Cette densité de 0,55 est généralement atteinte entre 10 et 20 mètres de profondeur, ce qui correspond à de la neige ayant un âge allant de quelques dizaines d'années à quelques centaines d'années, suivant la valeur d'accumulation du site.

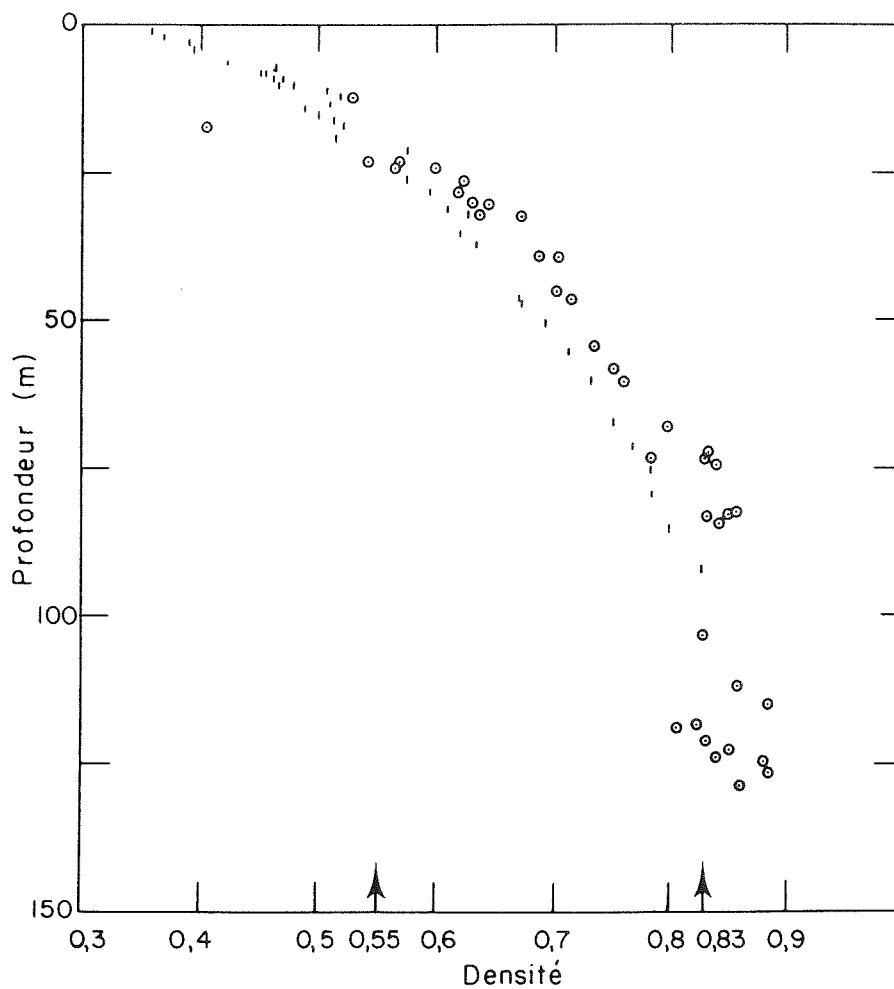


Figure 1 : Variation de la densité en fonction de la profondeur dans les deux principaux sites que nous avons étudiés : DOME C (•) et D 57 (⊙). Nous indiquons la densité critique (0,55) et la transition névé-glace (0,83).

I.1.2. Evolution du névé entre la densité 0,55 et la transition névé-

glace

En dessous de la profondeur correspondant à la densité critique $d_c = 0,55$, le névé peut être considéré comme isotherme et le tassement des grains maximum. La densification du névé ne peut alors se poursuivre que par déformation et recristallisation des grains. D'après Gow (1968), il y a une migration de matière des zones de haute pression, les joints des grains, vers les zones de basse pression, les pores. Le résultat de ce phénomène est une diminution du volume des vides et donc une augmentation de la densité. Les volumes vides resteront des zones de basse pression, tant qu'ils seront en contact avec l'atmosphère. Lorsqu'ils se fermeront, la pression de l'air augmentera et s'équilibrera progressivement avec la pression hydrostatique. Le mécanisme de densification proposé plus haut ne sera donc efficace que jusqu'à la fermeture complète des pores qui se produit lorsqu'on atteint une densité voisine de 0,83. Ainsi qu'on peut le voir dans la figure 1, la vitesse de densification devient plus faible à partir de cette densité de 0,83.

Gow (1968) note que vers la densité 0,72 les lames minces effectuées dans le névé changent d'allure et commencent à ressembler à des disques de glace percés. Cette densité est proche de celle de 0,73 à laquelle Maeno (1973) observe dans la carotte de Mizuho, une augmentation du taux de décroissance de la perméabilité de l'air. Yamada (1978) mesure dans la même carotte la différence entre la vitesse des ondes ultrasonores p dans la direction verticale et celle dans le plan horizontal et relie cette différence à l'anisotropie du milieu. Il conclut alors que l'anisotropie du névé, créé près de la surface par le givre de profondeur disparaît progressivement, le névé devenant isotrope autour de la densité 0,72.

Sur la figure 2, tirée de Maeno (1982), la densité du névé est portée en fonction de la charge pour les sites Mizuho et de Byrd. En dehors des densités 0,55 (A) et 0,83 (C), la densité 0,73 (B) apparaît comme une rupture dans le taux de densification. Nous avons réalisé le même travail à partir des données du carottage de Dôme C. Les résultats sont portés dans la figure 3. Le point (A) se situe à la densité 0,56, tandis que la point (B) apparaît à la densité de 0,725. Ne disposant pas de mesure au-delà du névé, la transition névé-glace n'apparaît pas dans la figure 3.

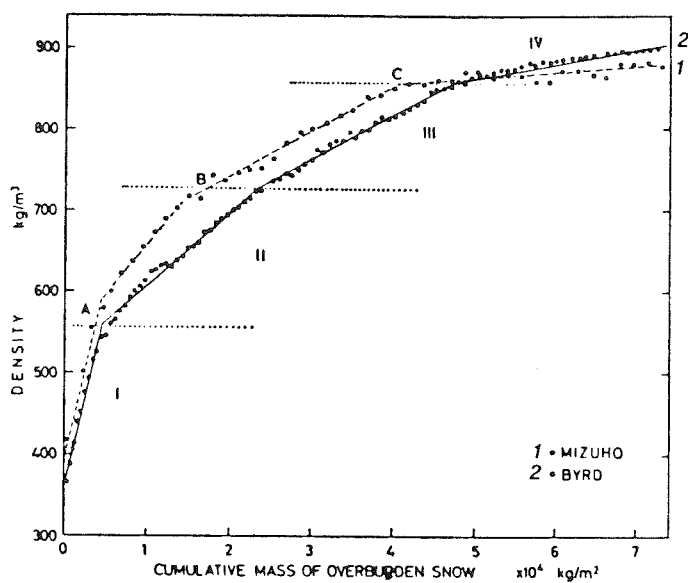


Figure 2

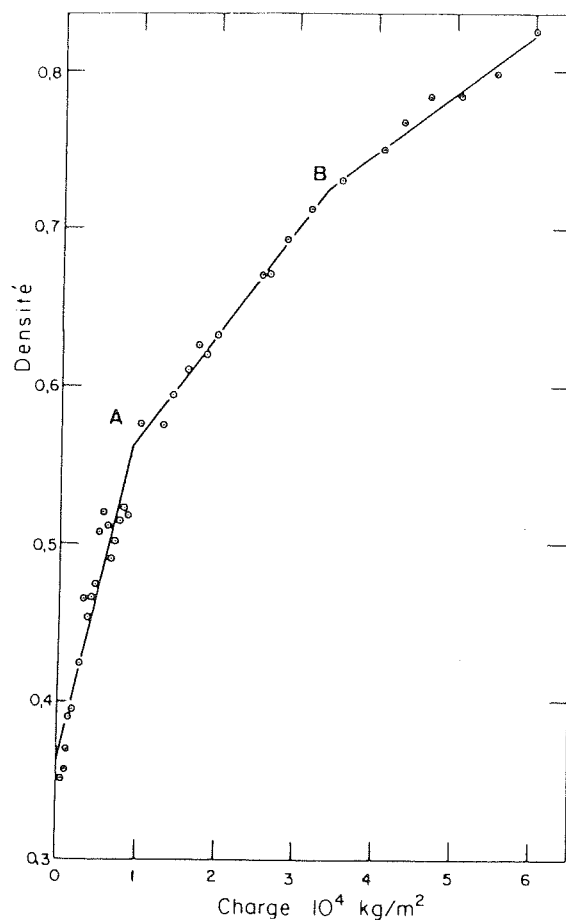


Figure 3

Figure 2 : Densité en fonction de la charge à Mizuho et à Byrd
Figure tirée de Maeno (1982)

Figure 3 : Densité en fonction de la charge à DOME C

Il semble donc qu'en plus des densités critiques 0,55 et 0,83, une densité proche de 0,72 doit être prise en compte dans la description des phénomènes de densification. Nous verrons dans le prochain paragraphe comment cette dernière semble se traduire pour ce qui est du piégeage de l'air dans le névé.

Nous avons dit que la transition névé-glace ou "close off" qui marque la fin du piégeage du gaz se situait à une densité voisine de 0,83. Cette transition se produit entre 50 mètres et 100 mètres de profondeur, cette profondeur dépendant de la température et de l'accumulation du site considéré. En terme d'âge, le "close off" est atteint de quelques centaines à quelques milliers d'années après le dépôt de la précipitation.

I.2. EVOLUTION DU VOLUME DES PORES FERMES DANS LE NEVE; AGE DU GAZ AGE DE LA GLACE

Nous avons vu que les pores sont complètement fermés au niveau du "close off" mais, cette fermeture ne pouvant être instantanée, il nous faut déterminer à partir de quand et suivant quelle cinétique le gaz est piégé. Nous supposons que l'air à l'intérieur du névé est en équilibre avec l'atmosphère tant qu'il est en contact avec elle et donc que la fermeture des pores est le seul mécanisme déterminant la durée du piégeage du gaz dans le matériau glace.

I.2.1. Mesures de laboratoire

Dôme C

Au cours du carottage effectué par le laboratoire de glaciologie à Dôme c (Antarctique de l'est) en 1978, la teneur en gaz piégé dans les occlusions fermées du névé a été mesurée par fusion des échantillons de névé sous kérozène.

Nous avons repris les résultats publiés par B. Lebel (1978) dans la figure 4, où se trouve porté en fonction de la profondeur, le rapport R de la teneur en gaz occlus dans le névé, V_N , sur la teneur en gaz occlus dans la glace, V_G . A partir de la courbe de densité de la figure 1, nous avons converti la profondeur en densité. Le résultat de cette conversion est présenté

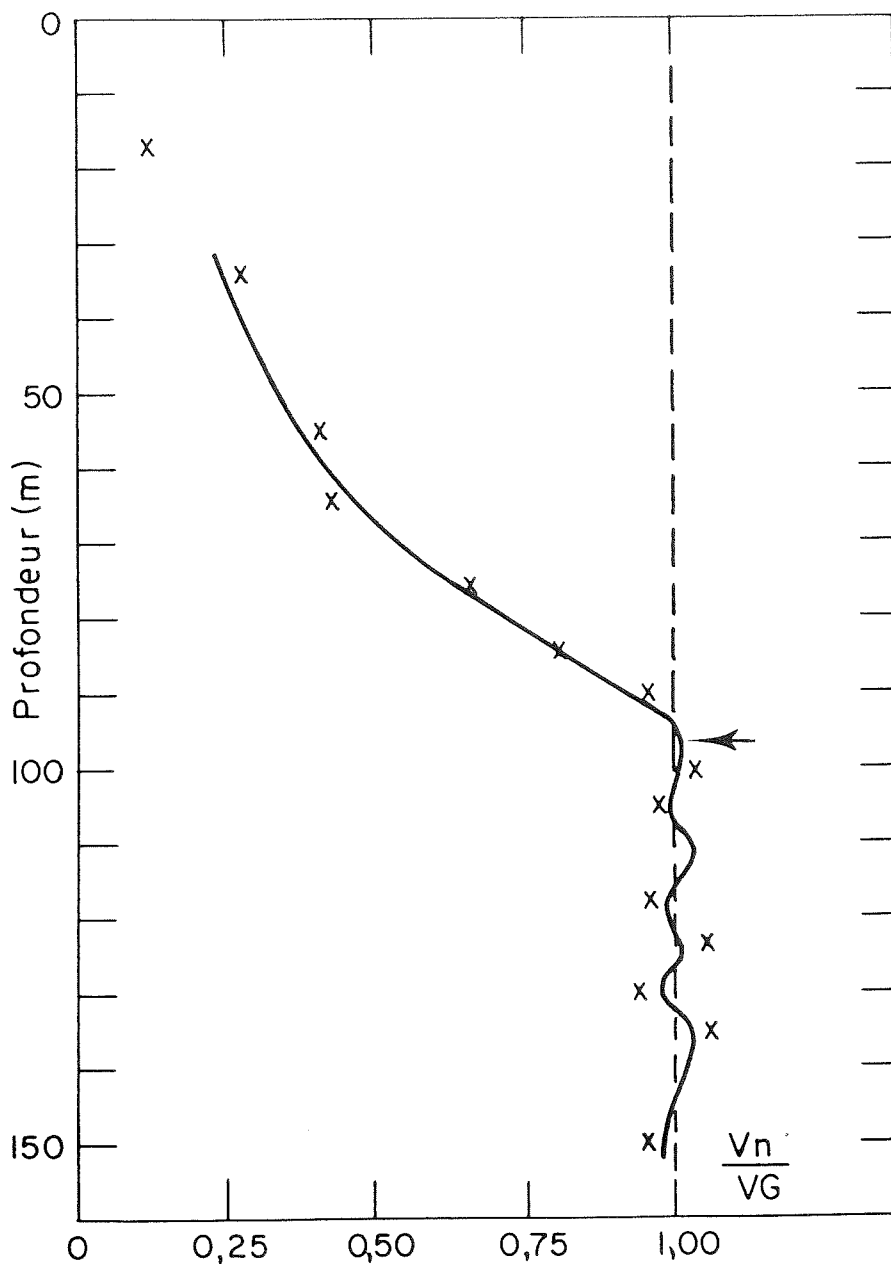


Figure 4 : Forage DOME C

Variation en fonction de la profondeur du rapport volume de gaz occlus dans le névé/volume de gaz occlus dans la glace.

La flèche indique la profondeur approximative de la transition névé-glace.

Tiré de Lebel 1978.

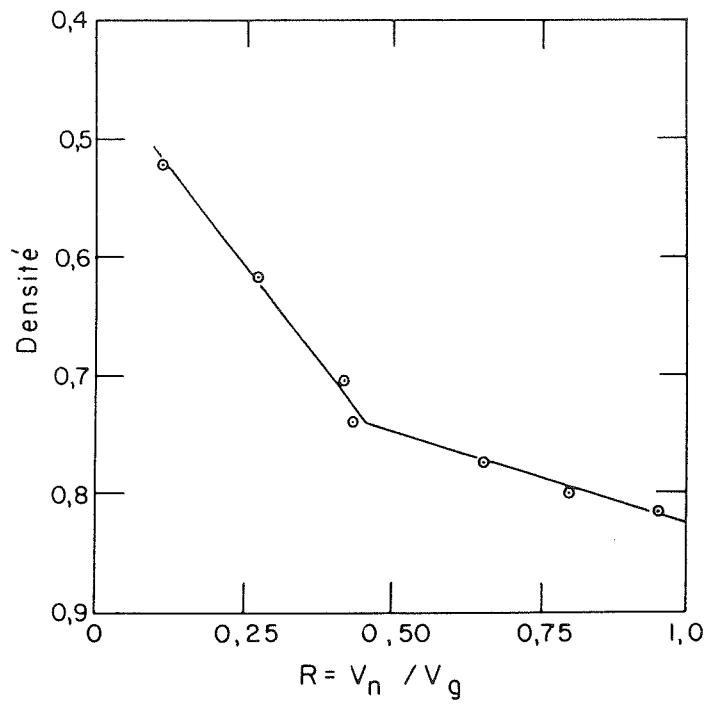


Figure 5 : Forage de DOME C

Variation en fonction de la densité du rapport du volume de gaz occlus dans le névé/volume de gaz occlus dans la glace.

dans la figure 5. Le névé peut être divisé en deux zones, limitées par la densité 0,74, dans lesquelles le rapport R augmente linéairement avec la densité. Dans ce cas, environ 45% du gaz contenu dans la glace a été piégé avant la densité 0,74, les 55 % restant l'ayant été entre la densité 0,74 et celle du "close off".

Il semble, d'après la figure 5, que le "close off" se situe à la densité 0,825. Cette valeur est inférieure à celle obtenue à partir de la mesure de la teneur en gaz qui est de 0,84. Cela suggère que ces résultats sont des limites supérieures de R.

La densité de 0,74 à partir de laquelle R augmente plus vite, est à rapprocher du point B des figures 2 et 3, tandis que globalement les résultats de la figure 5 sont en accord avec ceux de Maeno (1978). Celui-ci relie la perméabilité de l'air dans le névé, k , à la porosité, P , et au nombre, α , de canaux ouverts de rayon, r , par la relation :

$$k = \frac{\alpha P r^2}{32 \eta}$$

où η est la viscosité de l'air.

Maeno considère alors que la diminution de k est due, jusqu'à la densité 0,55 à une diminution de r , de 0,55 à 0,73 à une diminution de r et de α , tandis qu'entre 0,73 et 0,83 α est entièrement responsable de la décroissance de k . Seule une diminution de α pouvant entraîner une augmentation du volume d'air piégé, on doit s'attendre à une variation plus rapide de ce volume pour les densités supérieures à 0,73, ce qui est le cas à Dôme C.

North Central

Le volume d'air occlus dans le névé a été mesuré dans la carotte de North Central (B. Stauffer et al 1981), par fusion des échantillons de névé après avoir fait le vide sur ceux-ci, afin d'éliminer l'air contenu dans les pores ouverts.

Les résultats de ces mesures indiquent que la teneur en gaz occlus dans le névé reste sensiblement constante et égale à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ jusqu'à la profondeur de 35 mètres d'équivalent-glace, profondeur correspondant à une densité de 0,8. En dessous de cette profondeur, la teneur en gaz augmente pour atteindre $0,086 \text{ cm}^3/\text{g}$ au niveau du "close off" qui se produit à la densité de 0,84. Compte tenu de ces valeurs, le rapport R est égal à environ 1,7% jusqu'à la densité 0,8 et atteint l'unité à la densité 0,84. Dans ce cas, on peut con-

sidérer que tout le gaz piégé dans la glace l'a été entre ces deux valeurs de densité (B. Stauffer communication personnelle).

Compte tenu des caractéristiques du site de North Central (température moyenne égale à $-31,7^{\circ}\text{C}$, altitude d'environ 2700 m), la teneur en gaz occlus dans la glace devrait être nettement plus élevée (Raynaud et al 1979). Cela suggère que, en pompant sur les échantillons, une partie des pores fermés ont été ouverts. Les valeurs de R obtenues par cette méthode doivent donc être des limites inférieures des valeurs réelles.

I.2.2. Simulation de la fermeture des pores

Pour essayer de voir comment les pores pouvaient se fermer, nous avons simulé l'évolution d'un "névé" à deux dimensions constitué de carrés de glace séparés par des canaux ouverts ou fermés. La probabilité pour qu'un canal soit fermé augmente avec la profondeur, l'air étant finalement piégé à l'intersection des canaux fermés.

Le "névé" de notre expérience est divisé en 20 couches comprenant 100 canaux horizontaux et 100 verticaux. Ceux-ci sont tous ouverts dans la première couche et la probabilité pour qu'un canal soit fermé augmente linéairement avec le numéro de la couche, de manière à ce qu'ils soient tous fermés au vingtième niveau. La fermeture des canaux a été programmée sur notre intégrateur SP 4100, tandis que le décompte des pores fermés a été fait manuellement.

Nous présentons dans les figures 6 et 7 les résultats de cette simulation. Dans la figure 6 on peut constater que le piégeage de l'air débute lorsqu'environ 40% des canaux sont fermés et qu'il est complet lorsque 80% des canaux sont fermés. Dans la figure 7 on peut voir que les pores se ferment par groupes, ce qui est qualitativement compatible avec l'observation de lames minces faites près du "close off".

La simulation réalisée suggère une fermeture rapide des pores, mais ne peut indiquer la densité du névé réel à laquelle cette fermeture commence. Néanmoins, l'interprétation que fait Maeno (1978) des mesures de perméabilité de l'air dans le névé (cf § I.2.1.), permet de penser que l'évolution des canaux prévue par notre simulation est plus proche de la réalité pour les densités supérieures à 0,73 que pour les valeurs inférieures à cette dernière.

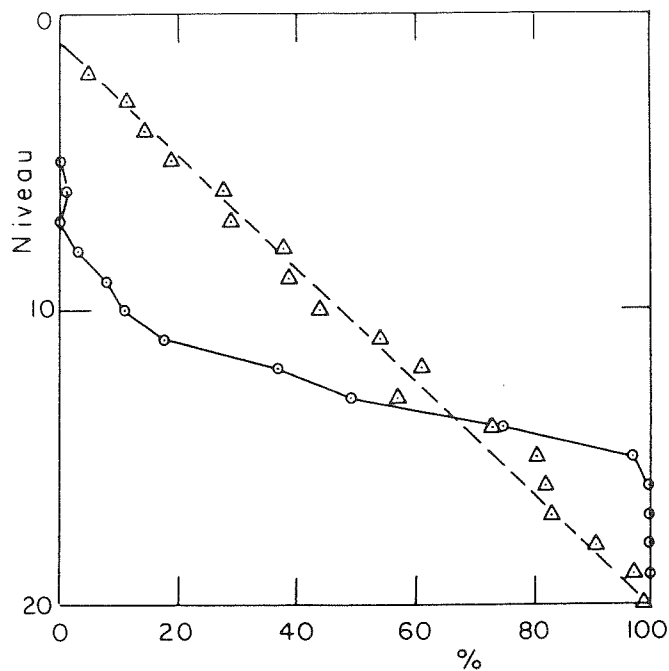


Figure 6 : Simulation de la fermeture des pores.
Pourcentage des canaux Δ et des pores \circ fermés en fonction des niveaux. La droite en pointillés représente la fermeture théorique des canaux.

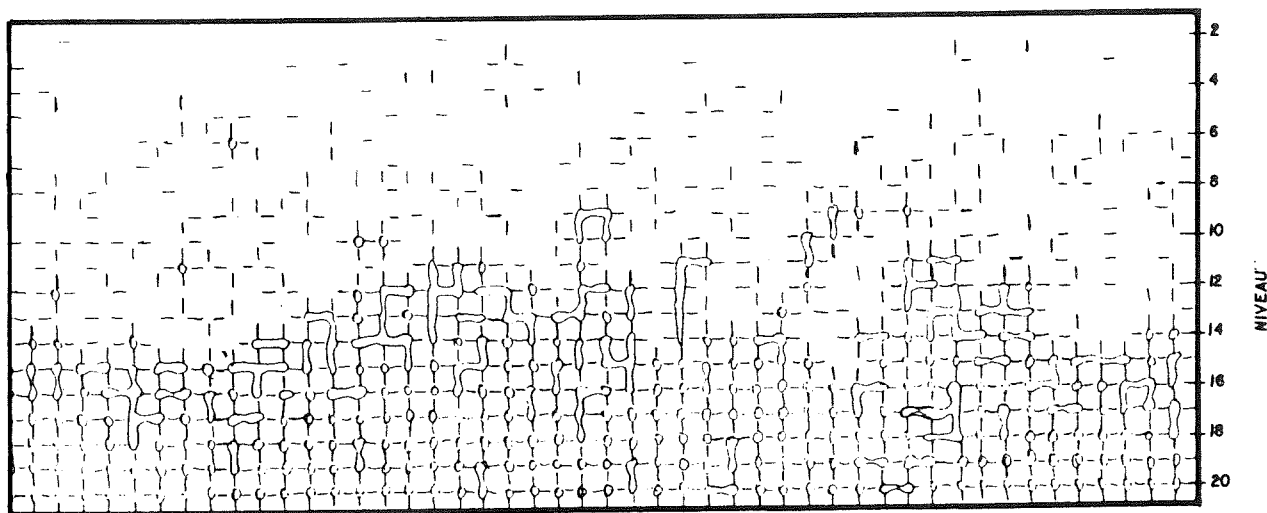


Figure 7 : Aspect du "névé" résultant de notre simulation de la fermeture des pores. Les traits représentent les canaux fermés.

I.2.3. Discussion

A la vue des résultats des différentes mesures de teneur en gaz occlus dans le névé, il y a deux modèles "limites" possibles de piégeage du gaz :

. un piégeage lent suggéré par les mesures effectuées à Dôme C. Ce modèle indique que 45% du gaz est emprisonné entre les densités 0,55 et 0,73, le reste entre 0,73 et 0,83.

. Un piégeage rapide entre les densités 0,8 et 0,84, suggéré par les mesures réalisées à North Central. La densité au "close off" généralement admise étant de 0,83, nous préférons prendre cette dernière valeur pour marquer la fin du piégeage de l'air.

Dans le tableau 1 nous avons reporté pour les deux principaux sites que nous avons étudiés le temps écoulé depuis le dépôt de la neige jusqu'aux densités citées précédemment. Pour Dôme C, les temps indiqués ont été calculés à partir de la figure 3 et de l'accumulation qui est de $34 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{an}$ (C.Lorius et al 1979). Pour D 57, nous donnons les âges aux densités critiques indiquées pour notre modèle d'écoulement pour le premier niveau analysé (cf tableau 10 et figure 19).

Densité	Temps écoulé depuis le dépôt de la neige	
	Dôme C	D 57
0,55	255 ans	30 ans
0,73	1045 ans	84 ans
0,8	1590 ans	119 ans
0,83	1810 ans	136 ans

Tableau 1 : Temps mis par la neige pour atteindre les densités caractéristiques des différents modèles de fermeture des pores, dans les deux principaux sites étudiés.

Si l'air dans le névé est en équilibre avec l'atmosphère, l'âge du gaz à un niveau donné sera plus jeune que celui de la glace et égal à l'âge de la glace moins le temps mis pour atteindre la profondeur où l'air a été piégé.

A Dôme C, dans l'hypothèse du piégeage lent, celui-ci commence 255 ans après le dépôt et dure 1555 ans, tandis que l'âge moyen du gaz est inférieur de 1032 ans à celui de la glace. Dans l'hypothèse d'un piégeage rapide, ces chiffres sont respectivement de 1590 ans, 220 ans et 1700 ans.

A D 57, où l'accumulation est beaucoup plus élevée, avec un piégeage lent, les chiffres sont 30 ans, 106 ans et 83 ans. Pour un piégeage rapide, celui-ci commence 119 ans après le dépôt, dure 17 ans seulement et l'air est en moyenne plus jeune que la glace de 127 ans.

On peut constater que le début du piégeage et sa durée varient d'un facteur 6-7 suivant le modèle de fermeture des pores choisi. En l'absence de données véritablement fiables à ce sujet il nous est difficile de choisir l'un ou l'autre modèle. Tout ce que nous savons est que la méthode de fusion sous kérozène tend à maximiser la teneur en gaz occlus dans le névé, alors que cette dernière semble sous-estimée lorsqu'on fait le vide sur les échantillons de névé. Néanmoins, certains indices, comme notre simulation par exemple, semblent indiquer une fermeture rapide et tardive des pores.

Tout ce que nous avons dit sur l'âge du gaz par rapport à celui de la glace n'est valable que si l'air interstitiel du névé est en équilibre avec l'atmosphère, c'est-à-dire si une perturbation, comme une modification de la teneur en CO_2 de l'atmosphère, se propage rapidement dans le névé. Il est possible qu'en dessous d'une certaine profondeur la faible valeur de la perméabilité de l'air autorise des gradients de pressions partielles et donc, que la propagation d'une perturbation soit stoppée. Ce phénomène devrait réduire l'écart entre l'âge du gaz et l'âge de la glace.

I.3. EVOLUTION DES BULLES D'AIR DANS LA GLACE

Au moment du "close off" l'air est complètement isolé de l'atmosphère. Le volume des vides donné par la densité est alors d'environ $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ alors que le volume d'air occlus dépend de l'altitude et de la température du site considéré (Raynaud et al 1979).

Plus en profondeur, le volume des pores diminue de manière à ce que la pression de l'air contenu dans ces vides s'équilibre avec la pression hydrostatique. Parallèlement, la densité du matériau augmente jusqu'à la densité de la glace pure. Les bulles ont alors complètement disparu, les différentes molécules d'air ayant diffusé dans la glace ou s'étant associées avec des molécules d'eau pour former des clathrates. Cette disparition s'effectue à Byrd vers 1100 m de profondeur sans variation de la teneur en gaz (Gow 1975).

Après un carottage, on observe une relaxation de la glace. Gow (1975) note que, dans le cas de Byrd, la pression dans les bulles d'air, 3 ans après le prélèvement, augmente en fonction de la profondeur et se stabilise aux alentours de 15 bars. Cette pression correspond à celle régnant initialement vers 200 mètres de profondeur. La relaxation de la glace s'accompagne de l'apparition de cracks de pression, petites fractures planes coupant les bulles. Ces cracks ont une étendue très limitée et ne modifient pas la teneur en gaz du matériau.

I.4. CONDITIONS A REUNIR POUR RETROUVER DANS LA GLACE LES TENEURS EN CO₂ DE L'ATMOSPHERE AUX COURS DU PASSE

L'air occlus dans la glace n'est représentatif de l'atmosphère que dans certaines conditions. Nous discutons ci-dessous les facteurs pouvant modifier la composition du gaz piégé et les moyens de s'en affranchir.

I.4.1. Fusion estivale

Lorsque la température dépasse fréquemment 0°C, la neige fond puis regèle en piégeant, au moins en partie, l'air dissous dans l'eau. Ce phénomène modifie de façon très importante la composition de l'air piégé dans la glace. En effet, la teneur en gaz carbonique de l'air dissous dans l'eau à 0°C est d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ PPMV alors que dans l'atmosphère elle se situe autour de 300 PPMV (Stauffer 1982). Il est donc nécessaire que l'échantillon de glace dont on extrait le gaz ne soit pas passé, au cours de son histoire, par la phase liquide.

Pour s'affranchir de ce phénomène, il faut choisir des sites suffisamment froids, pour qu'il n'y ait pas de fusion estivale. Il existe un enregistrement de la température sur une période de 20 ans pour la station de Byrd (Antarctique de l'ouest). La température n'y a été supérieure à 0°C qu'une seule fois alors que la moyenne annuelle est de - 28 °C. Il semble donc que lorsque la température moyenne annuelle est inférieure à - 28°C on soit à peu près sûr qu'il n'y a pas de fusion estivale.

I.4.2. Fractures

Il arrive souvent que les carottes de glace prélevées en profondeur soient fracturées. Ces fractures peuvent se refermer au cours du stockage et piéger ainsi de l'air contemporain du forage.

L'observation des échantillons permet de distinguer trois sortes de fractures :

- 1 - Les cracks de pression provoqués par la décompression des bulles d'air. Comme on l'a vu dans le § I.3. ces cracks ne modifient pas la teneur en gaz et ainsi ne contaminent pas a priori l'air piégé dans la glace.
- 2 - Le feuilletage des échantillons, qui apparait lorsqu'on utilise un carottier thermique. La carotte prend alors l'aspect d'un millefeuille et il y a une perte importante de gaz (cf annexe B). Ces fractures sont très fines et sont supposées se refermer rapidement de sorte que la contamination introduite est faible, voire nulle.
- 3 - Les fractures proprement dites, généralement mécaniques, qui sont plus larges que le feuilletage et qui n'ont pas de formes bien définies. Dans ce cas, la teneur en gaz peut être supérieure ou inférieure à la normale et le gaz a de grandes chances d'être contaminé.

Le dernier type de fractures est le seul modifiant clairement la composition de l'air piégé dans la glace. Il faut noter que la contamination introduite est nettement plus faible que celle due à la fusion estivale. Seule une observation détaillée des échantillons permet de s'affranchir ou de prendre conscience de ce problème.

I.4.3. Autres phénomènes

On a longtemps suspecté que l'adsorption sélective du gaz carbonique sur la poudre de glace formée lors du broyage (cf § II.1.1.) pouvait fausser le résultat de nos analyses. Il semble maintenant bien établi que ce phénomène introduirait un appauvrissement des teneurs en CO₂ inférieur à 0,5% (M. Bonneton 1983), ce qui peut être négligé.

Stauffer (sous presse) suggère la possibilité d'un enrichissement en CO₂ à partir de l'air dissous dans l'eau en surfusion ayant conduit à la formation des flocons de neige. Cet air se trouverait piégé dans les microbulles à l'intérieur des différents cristaux de glace formant les flocons de neige. Il nous semble que ce phénomène doit être négligeable, cet air devant être chassé des cristaux lors de la recristallisation des grains dans le névé.

I.5. CONCLUSION

Il semble donc que, lorsqu'on dispose d'échantillons non fracturés et prélevés dans un site suffisamment froid, l'air occlus dans la glace puisse représenter fidèlement l'atmosphère à l'époque où le gaz a été piégé.

Deux questions se posent encore afin de déterminer précisément l'âge du gaz :

1 - Où et comment se ferment les pores ?

On a vu que les expériences faites à ce sujet conduisent à deux modèles de piégeage radicalement différents : un piégeage lent entre les densités 0,55 et 0,83, ou un piégeage rapide entre les densités 0,8 et 0,83. Ces deux modèles doivent être des limites supérieures et inférieures de l'intervalle de piégeage, mais il nous semble que le modèle de piégeage rapide doit être plus proche de la réalité.

Le désaccord entre les résultats obtenus provient sans doute de l'utilisation de méthodes mal adaptées à ce problème. La mesure de la teneur en gaz occlus dans le névé reste donc à faire et ceci en utilisant l'air comme fluide mais sans faire le vide sur les échantillons. Ceci semble réalisable

en mesurant des rapports de détente d'une enceinte contenant l'échantillon, dans une enceinte vide de faible volume.

2 - L'air intersticiel est-il en équilibre "instantané" avec l'atmosphère ?

Ce problème semble plus délicat à résoudre, car le prélèvement, par le haut, de gaz dans le névé ne peut se faire sans perturber le milieu. Il faudra sans doute aborder cette question de manière théorique.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Le protocole expérimental a été mis au point en tenant compte des résultats obtenus auparavant, notamment par J.M. Ascencio (Raynaud et al 1982 et Delmas et al 1980) qui préconise une méthode d'extraction sèche afin de s'affranchir des interactions entre les particules carbonatées et l'eau de fusion qui conduisent, dans le cas d'une extraction des gaz par fusion de la glace, à une contamination en CO₂ des échantillons. Les tests effectués, en particulier sur le système de broyage, montrent les limites de notre méthode. Le bon accord des résultats obtenus sur les mêmes échantillons à Grenoble et à l'Institut de Physique de Berne renforce la validité de nos mesures.

II.1. DESCRIPTION DU MATERIEL

II.1.1. Porte-échantillon, broyeur

Le porte-échantillon est une gamelle en inox d'environ 150 cm³ dont le couvercle est muni d'une vanne à soufflet.

L'étanchéité est assurée par un joint d'indium posé entre le couvercle et le corps de la gamelle. Les conditions de serrage du joint d'indium étant capitales pour assurer une bonne étanchéité de l'ensemble, on effectue celui-ci à l'aide d'une clef dynamométrique avec un couple de serrage d'environ 3 mN. La gamelle contient des billes en inox (5 de Ø 0,8 cm et 3 de Ø 1,2 cm) qui vont casser la glace lors du broyage.

Le broyeur anime la gamelle d'un mouvement vertical à la cadence de plusieurs centaines de coups par minute. La glace est alors broyée par les chocs contre la paroi et les billes.

Au bout d'une minute et trente secondes de broyage on obtient une poudre ayant une surface spécifique d'environ 0,6 m²/g (J.Ocampo, communication personnelle) et quelques morceaux de glace non broyés. L'augmentation du temps de broyage ne permet pas d'éliminer entièrement ceux-ci. Environ 90% du gaz contenu dans la glace est récupéré (cf annexe B).

II.1.2. Ligne d'extraction et d'étalonnage

La ligne est composée de deux parties (cf.figure 8) :

1 - Une ligne d'étalonnage en inox permettant d'introduire le gaz étalon, isolée par la fermeture d'une vanne lors de la détente du gaz extrait de la glace. Deux bouteilles de gaz étalon sont branchées sur cette ligne, l'une servant à faire les étalonnages, l'autre étant utilisée pour contrôler la pureté du gaz de la première bouteille (cf.§ II.3.2.)

2 - Une ligne d'extraction en verre (\emptyset intérieur = 3 mm) dont le volume mort a été progressivement réduit. Dans sa configuration actuelle elle a un volume total de 23 cm^3 dont $2,6 \text{ cm}^3 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ pour la boucle d'injection du gaz dans le chromatographe et 5 cm^3 pour le capteur de pression "Barocel".

Le vide est réalisé par une pompe primaire "ALCATEL" un piège à azote liquide piégeant la vapeur d'eau.

La pression dans la ligne est contrôlée par deux capteurs :

- Une jauge "Pirani" contrôle la qualité du vide
- Un capteur capacitif "Barocel" (0 - 1000 mbar) permet de mesurer la pression dans la ligne jusqu'à environ 5.10^{-2} mbars avec une précision de 0,2% à 10 mbars. Ce capteur est venu remplacer un manomètre anéroïde "Leybold-Heraus", moins précis ($\sim 2\%$) et surtout ayant un volume mort de 410 cm^3 au lieu de 5 cm^3 pour le "Barocel". Les mesures effectuées au début de ce travail l'ont été en utilisant le manomètre anéroïde.

II.1.3. Chromatographe

Le chromatographe utilisé est un appareil TBT. AL9 équipé d'une colonne de porapak T de 4 m séparant le CO_2 de l'air.

Le détecteur est un détecteur à décharge haute fréquence dans de l'hélium. Le signal de sortie est le courant traversant la bobine d'excitation qui est modifié lors du passage des différents gaz.

Le gaz vecteur est de l'hélium N55. La température du four (paramètre prépondérant pour la séparation des pics) et le débit du gaz vecteur sont ajustés de manière à avoir la meilleure réponse pour le CO_2 .

Les conditions chromatographiques sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

- Chromatographe : TBT AL9
- Colonne : Porapak T 50 - 80 mesh, longueur 4 m, \emptyset 6 mm, température $\sim 35^{\circ}\text{C}$
- Détecteur : décharge haute fréquence dans l'hélium
- Gaz vecteur : Hélium N55 (impuretés $< 0,0005\%$)
débit ~ 4 l/h
pression à l'entrée de la colonne : 1,9 bar
pression à la sortie du détecteur : 1 bar

Temps de rétention des différents gaz dans ces conditions

- Air : 1 mn 20 (N_2 et O_2 ne sont que très partiellement séparés)

- CO_2 : 3 mn

Autres gaz détectés :

- H_2 : 1 mn 09

- CO ou CH_4 : 1 mn 83

- inconnu : 7 mn 20

- H_2O : 15 mn

Des chromatogrammes sont présentés dans la figure 9.

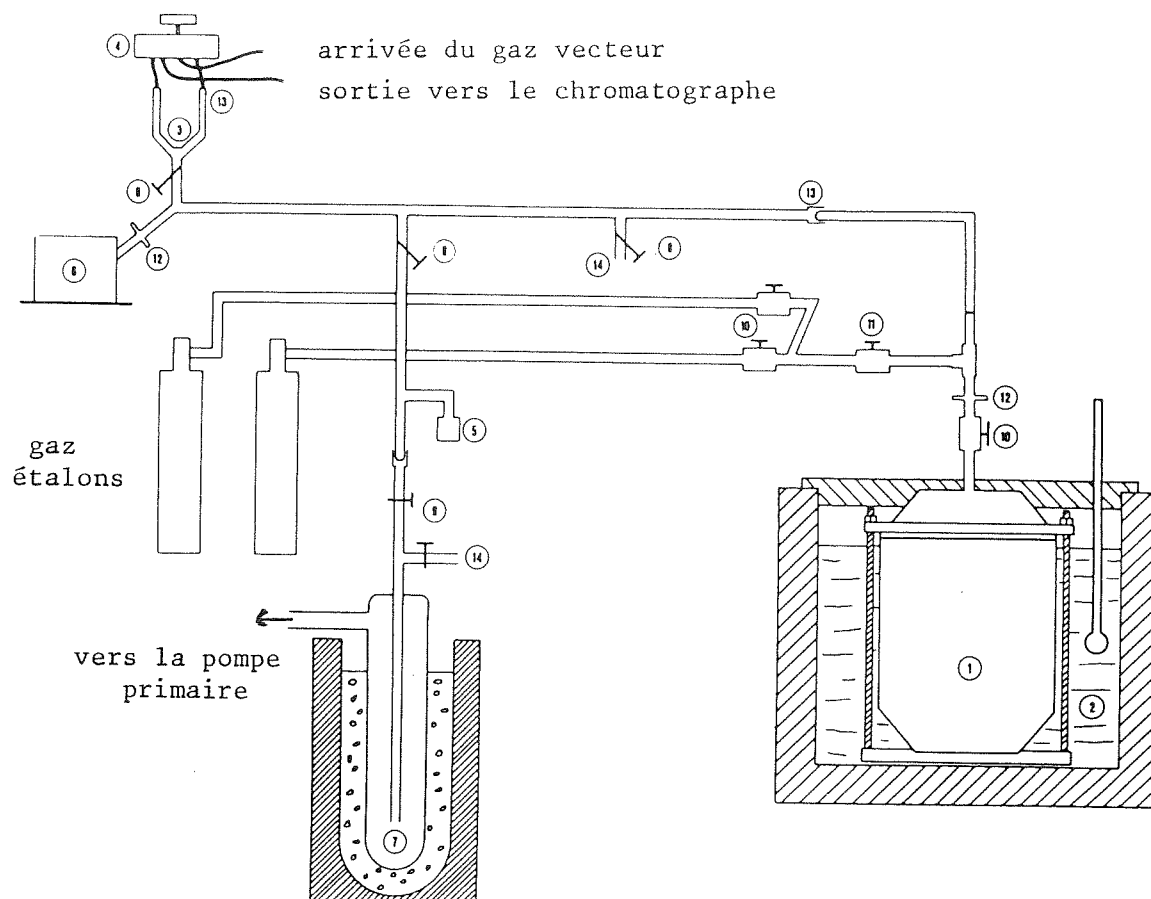


Figure 8 : Schema de la ligne

- 1 - Porte-échantillon
- 2 - Bain d'alcool
- 3 - Boucle d'injection
- 4 - Vanne d'injection 4 voies
- 5 - Capteur de pression "Pirani"
- 6 - Capteur de pression "Barocel" (ou "Leybold-Heraus")
- 7 - Piège à azote liquide
- 8 - Robinets à soufflet "SVT"
- 9 - Robinets rodés en verre
- 10 - Vannes d'arrêt
- 11 - Vanne de réglage du débit de gaz étalon
- 12 - Raccord "Leybold"
- 13 - Raccord "Rotulex"
- 14 - Prises d'air

II.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.2.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons se fait en chambre froide. Après avoir observé l'état de la carotte, notamment les éventuelles fractures, les croûtes de vent ou les traces de fusion, on découpe l'échantillon dans la partie centrale de la carotte à l'aide d'une scie à ruban. Afin de conserver une trace de l'échantillon, une lame verticale d'environ 1 cm d'épaisseur est découpée le long de celui-ci et stockée.

L'échantillon est ensuite pesé avec une précision de l'ordre du milligramme, sa masse étant d'environ 30 à 40 g; puis on le place dans la gamelle. Celle-ci est à la même température que la chambre froide afin d'éviter la formation de givre sur les parois et surtout sur les surfaces de portées du joint d'indium.

On pose alors le joint d'indium et la gamelle est fermée à l'aide de quatre écrous avec une clef dynamométrique. Le couple de serrage est d'environ 3 mN.

La gamelle contenant l'échantillon est ensuite mise dans un congélateur à une température comprise entre -45°C et -50°C , pendant un minimum de deux heures.

II.2.2. Extraction et analyse

Les numéros (n) de ce paragraphe correspondent à ceux de la figure 8.

La gamelle est ensuite placée dans un bain d'alcool dont la température est celle du congélateur ($-45^{\circ}\text{C} > T > -50^{\circ}\text{C}$). Ce bain d'alcool permet de maintenir la gamelle et l'échantillon à une température inférieure à -35°C lors de l'extraction.

La gamelle est branchée sur la ligne d'extraction. La température du bain d'alcool est alors inférieure à -45°C . Puis on pompe l'air contenu dans la gamelle pendant environ 15 mn. Le vide dynamique, contrôlé avec la jauge "Pirani" (5), est inférieur à 5.10^{-2} mbars.

On teste alors l'étanchéité de la gamelle et de la ligne en arrêtant le pompage et en regardant l'évolution de la pression avec le capteur "Barocel" (6) pendant 5 mn. La pression dans la ligne doit se stabiliser à la pression saturante de vapeur d'eau pour la température de la gamelle. Une stabilisation à une pression supérieure indique la présence d'alcool dans la gamelle ou dans la ligne, alors qu'une dérive continue de la pression indique une fuite dans le système.

L'étape suivante consiste à pomper de nouveau sur la gamelle pendant 10 mn puis celle-ci est fermée et transportée dans son bain d'alcool en chambre froide pour effectuer le broyage. La température du bain d'alcool est alors d'environ - 43°C.

Le broyage dure 1 mn 30 s, le serrage du joint d'indium est contrôlé avec la clef dynamométrique après 15 s, 30 s, 1 mn et 1 mn 30 s de broyage. La gamelle est ensuite remise dans le bain d'alcool et rebranchée sur la ligne. On observe une élévation de la température du bain d'alcool de 2°C à 3°C pendant les 10 mn que dure cette opération.

Durant le broyage, la boucle d'injection (3) est fermée sur le "Barocel" (6) afin de contrôler l'étanchéité de cette partie de la ligne (cf. § II.3.1.).

Une fois la gamelle rebranchée sur la ligne, on fait le vide dans celle-ci pendant 15 mn puis on effectue un test de tenue du vide statique pour contrôler le raccord gamelle-ligne (12). On pompe de nouveau environ 5 mn sur la ligne, puis on arrête le pompage et on ouvre la gamelle. La température du bain d'alcool est alors comprise entre - 40°C et - 35°C.

Le gaz se détend dans la partie haute de la ligne et en particulier dans la boucle d'injection. On attend que la pression, lue au "Barocel", soit stabilisée (3mn). Celle-ci est d'environ 20 mbars lorsqu'on utilise le capteur "Barocel" alors qu'elle est de l'ordre de 6 mbars avec le manomètre anéroïde. On note cette pression ainsi que la température de la pièce et celle du bain d'alcool (afin de connaître la pression de vapeur d'eau).

La boucle d'injection (3) est ensuite fermée et le gaz injecté dans le chromatographe en manoeuvrant la vanne 4 voies (4). Simultanément, on met en

route l'enregistreur, un intégrateur "SP4100", pour avoir le tracé des pics.

Pendant l'analyse on ferme la gamelle et on évacue la ligne ainsi que la boucle, puis on redétend le gaz de la gamelle afin de faire une nouvelle injection. Ainsi chaque échantillon est analysé deux fois, ce qui améliore la fiabilité de nos mesures. Le principe de ces deux détentes a été adopté au cours de notre étude, ce qui explique que les premiers niveaux n'ont été mesurés qu'une fois.

II.2.3. Etalonnage et précision expérimentale

Un étalonnage est fait lors du passage de chaque échantillon en injectant avant celui-ci du gaz étalon dans la gamme des pressions partielles de CO₂ attendues. Après le passage de l'échantillon, quelques points sont refaits de manière à centrer l'étalonnage sur la pression partielle en CO₂ de l'échantillon et à s'assurer que la réponse du système n'a pas varié (cf. Annexe A).

La précision expérimentale est déterminée à partir de la dispersion de l'étalonnage (cf. Annexe A pour le détail du calcul). La précision a évolué au cours du temps et on peut distinguer trois étapes :

- . Précision de 20 PPMV à 30 PPMV lorsqu'on travaillait avec le manomètre anéroïde "Leybold-Héroux".
- . Précision de 3 à 8 PPMV jusqu'au mois de juillet 1982 avec le capteur "Barocel".
- . Précision de 6 à 12 PPMV à partir de septembre 1982 avec le capteur "Barocel".

L'augmentation du volume de gaz injecté est la cause principale de la différence de précision observée lors de l'abandon du manomètre anéroïde. Après l'arrêt du chromatographe au cours de l'été 1982, nous n'avons pu retrouver la même réponse du détecteur, ce qui a entraîné une baisse de la précision.

II.3. TESTS

Au cours de son DEA, JM. Ascencio a testé certains points de la méthode d'extraction sèche (Raynaud et al 1982). Il a notamment testé l'efficacité du

broyage et montré que les teneurs en CO₂ du gaz extrait des échantillons sont indépendantes du pourcentage de gaz extrait de la glace.

Nous présentons ici les résultats des tests que nous avons faits sur des points sensibles de l'ensemble de notre système d'analyse. Ces tests portent sur la ligne d'extraction ainsi que sur le comportement des gamelles lors du broyage.

II.3.1. Détermination et influence du taux de fuite de la vanne 4 voies

La vanne d'injection chromatographique (cf. figures 8, 4) est constituée d'un disque en teflon graphité plaqué sur un siège en inox ayant 4 trous. Le disque a sur sa face inférieure deux rainures en forme de banane mettant en communication les différentes voies.

Lorsqu'on teste l'étanchéité de la ligne d'extraction, il s'avère qu'une fuite se produit au niveau de la vanne d'injection, les autres parties de la ligne étant étanches. Cette fuite a les caractéristiques suivantes :

- . Elle diminue fortement lorsqu'on serre le disque en teflon sur le siège de la vanne,
- . Le gaz résultant de la fuite est un mélange d'hélium (gaz vecteur) et d'air. La concentration en CO₂ du mélange est de l'ordre de 40 PPMV.

Pour déterminer le taux de fuite, on laisse la boucle et le "Barocel" en vide statique. On observe alors une dérive de la pression à une vitesse comprise entre 0,2 mbar/mn et 0,02 mbar/mn.

Le taux de fuite, \mathcal{C} , exprimé en atm.cm³/s est tel que :

$$\frac{\mathcal{C} + P_{atm}}{T_N} = \frac{P_f - V_D}{t - T_P}$$

où :

- P_{atm} est la pression atmosphérique 1013 mbars,
- T_N et T_P la température normale 273° K et la température de la pièce,
- P_f la pression lue au "Barocel" au bout du temps t, exprimé en secondes,
- V_D le volume dans lequel la fuite se détend, c'est-à-dire le volume de la boucle, 2,6 cm³, plus le volume compris entre la boucle et le "Barocel", 5,2 cm³, plus le volume du "Barocel", 5 cm³, soit au total environ 13 cm³.

Le taux de fuite, ξ , ainsi déterminé, est compris entre 4.10^{-5} et 4.10^{-6} atm.cm³/s. Lors des analyses, le temps d'équilibre est de 3 mn, donc le volume de gaz contaminant est inférieur à 7.10^{-3} cm³. Ce gaz détendu dans la ligne et la gamelle contenant la glace, soit dans un volume d'environ 120 cm³, donnera une pression due à la fuite, P_f de 6.10^{-2} mbars et une pression partielle de CO₂, P_{fCO_2} de $2,410^{-6}$ mbars. Si, lors d'une analyse, la pression totale, $P + P_f$, lue au "Barocel" est de 20 mbars, la pression P due au gaz extrait de la glace est de 19,94 mbars. De plus, si la concentration en CO₂ du mélange du gaz de la fuite et du gaz extrait de la glace est de 250 PPMV, la pression partielle du CO₂, $P_{CO_2} + P_f CO_2$ est égale à 5.10^{-3} mbars. La pression partielle du CO₂ dans le gaz extrait de l'échantillon, P_{CO_2} , est alors de $4,9976.10^{-3}$ mbars, ce qui correspond à une teneur en CO₂ de 250,6 PPMV.

La fuite de la vanne d'injection a donc pour effet d'abaisser les teneurs en CO₂ d'une valeur inférieure à 0,6 PPMV. Cet effet est très inférieur à la précision expérimentale et peut donc être négligé. De plus, lorsqu'on injecte deux fois l'air extrait d'un échantillon, la deuxième injection est plus contaminée que la première; or la différence de concentration, $C_2 - C_1$, calculée sur 93 échantillons est de 0,3 PPMV avec σ_{N-1} égale à 10 PPMV alors qu'elle devrait être négative si l'influence de la fuite de la vanne d'injection était notable.

II.3.2. Gaz étalons

On dispose de 3 mélanges d'air préparés par l'Air Liquide. Les teneurs en CO₂ qu'ils donnent sont de 224 PPMV \pm 4 PPMV, 290 PPMV \pm 10 PPMV et 132 PPMV \pm 5 PPMV.

Pour les étalonnages, nous utilisons le gaz à 224 PPMV. Le mélange à 290 PPMV est en permanence branché sur la ligne, bouteille fermée. Ainsi, nous estimons qu'il n'est pas contaminé et il ne sert qu'à contrôler le gaz à 224 PPMV. Celui-ci, étant utilisé quotidiennement, peut être pollué par de petites fuites de la ligne d'étalonnage qui l'enrichiront en CO₂. Le contrôle du gaz d'étalonnage à 224 PPMV s'effectue en analysant le mélange à 290 PPMV après avoir soigneusement purgé la ligne, l'étalonnage ayant été fait avant cette purge. Une contamination du gaz d'étalonnage se traduira par un résultat d'analyse inférieur à 290 PPMV.

Ces contrôles ont été faits régulièrement depuis le branchement du deuxième gaz étalon sur la ligne. Les résultats sont donnés dans le tableau 3. L'ensemble des analyses (32) nous donne une concentration moyenne de 298,5 PPMV avec une dispersion σ_{N-1} , de 6,3 PPMV. Cette valeur, supérieure à celle donnée par l'Air Liquide (290 PPMV), a été confirmée, comme nous allons le voir, par les analyses effectuées à Berne.

Date	Teneur calculée PPMV	ΔC PPMV	Nombre de mesures
22/12/81	299,5	15	3
19/01/82	299	15	3
09/11/82	300,5	8	11
06/01/83	297	7	3
24/01/83	296	10	2
15/02/83	292	10	2
01/03/83	297	6	3
06/05/83	298	10	3

Tableau 3 : Vérification du gaz étalon à 224 PPMV

Analyse du gaz à 290 PPMV (Air Liquide)

Lors de la comparaison de notre méthode avec celle de l'équipe de Berne (voir § II.4.) nos gaz étalons ont été analysés avec leur système. Ces analyses étaient intéressantes, car l'Institut de Physique de Berne utilise des étalons fournis par la Scripps Institution of Oceanography (La Jolla, USA). Cet institut américain prépare les gaz étalons pour des laboratoires mesurant actuellement le CO_2 dans l'atmosphère (Mauna Loa, Pôle Sud, etc...). Les résultats obtenus à Berne sont donc directement comparables à ceux de ces laboratoires tandis que les nôtres, avant ce contrôle, pouvaient être entachés d'une erreur systématique. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 4.

C CO ₂ Air Liquide PPMV	C CO ₂ Berne PPMV
224 ± 4	223,6 ± 2
290 ± 10	301,8 ± 3
132 ± 5	137 ± 4

Tableau 4 : Analyses de nos gaz étalons à Berne

(Analyses faites le 28/11/82 avec des gaz étalons fournis par le Scripps Institute)

Nous considèrerons à partir de maintenant que les teneurs réelles de nos gaz étalons sont celles données après comparaison avec ceux de la Scripps (valeurs de la deuxième colonne du tableau 4). Le fait que les résultats du tableau 3 ne montrent pas de dérive en fonction du temps de concentration du gaz analysé indique que la bouteille de gaz à 224 PPMV a conservé sa teneur en CO₂ initiale.

II.3.3. Gamelles

Deux séries complémentaires de tests ont été faites sur le comportement des gamelles au cours du broyage.

II.3.3.1. Première série de tests

Lors de la première série, nous avons testé le protocole expérimental en introduisant du gaz étalon à 224 PPMV dans la gamelle et en effectuant le "broyage" sans glace. Le gaz était ensuite détendu dans la ligne et analysé. Nous utilisions à l'époque le manomètre anéroïde et de ce fait la précision des résultats était de l'ordre de 10%.

L'utilisation d'un détecteur de fuite nous a permis de mettre en évidence une fuite au cours du broyage de l'ordre de 10^{-6} atm.cm³/s, cette fuite pouvant

ne pas s'arrêter à la fin du broyage. Pour y remédier, nous avons décidé de contrôler au cours du broyage le serrage du joint d'indium comme cela a été dit plus haut (cf § II.2.2.).

Les résultats de ces tests sont résumés dans le tableau 5.

Conditions	C calculée (PPMV)	σ (PPMV)	Nombre de tests
Serrage du joint sans contrôle	252	24	9
Serrage contrôlé avec la clef dynamométrique	231	8	6

Tableau 5 : Résultats de la première série de tests

(pression du gaz à 224 PPMV dans la gamelle : ≈ 18 mbars)

Nous avons attribué l'écart de 7 PPMV entre la teneur théorique (224 PPMV) et la teneur en CO_2 observée à un problème de contamination. En effet, nous stockions le gaz dans le volume mort du manomètre durant le pompage sur la ligne et la gamelle. La deuxième série de tests montre que cette explication n'était sûrement pas la bonne et nous permet d'en proposer une autre.

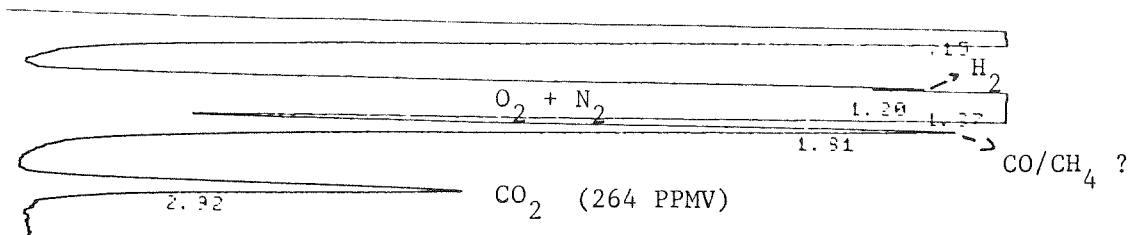
II.3.3.2. Deuxième série de tests

Lors de cette deuxième série, nous avons modifié la procédure d'introduction du gaz étalon dans la gamelle afin de s'affranchir des problèmes de fuites. Ces tests ont été faits en utilisant le capteur "Barocel" et sont donc plus précis. Ils portent sur les deux gamelles utilisées.

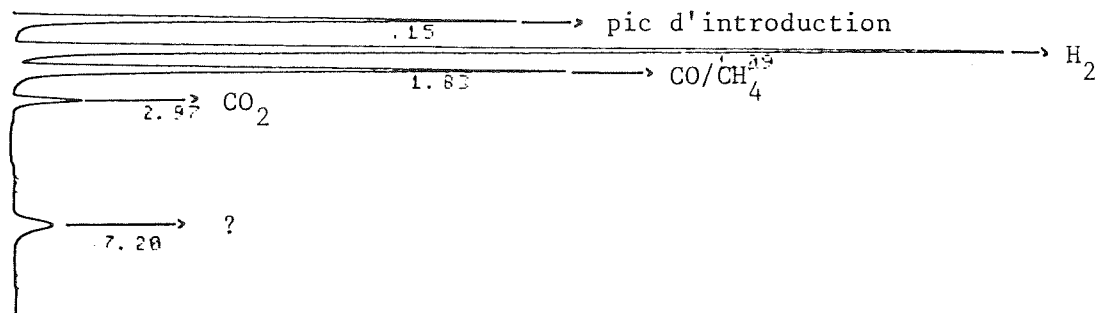
Plusieurs tests différents ont été réalisés :

1 - "Broyage" de 1 mn 30 s, sans glace mais avec du gaz étalon à 224 PPMV, à température ambiante et à environ -40°C . Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 6 et un chromatogramme est donné dans la figure 9 (a).

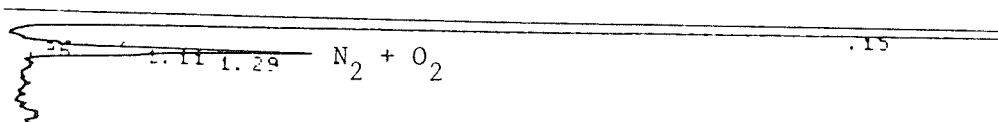
a) 2 mn de broyage sans glace avec du gaz à 224 PPMV et à T ambiante



b) 10 mn de broyage à vide et à T ambiante



c) 1 mn 30 de broyage de glace sans bulles et à T = - 40°C



d) échantillon réel DOME C 574 m. P = 21,72 mbars

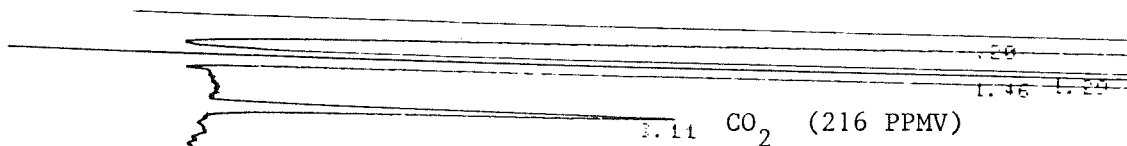


Figure 9 : Chromatogrammes types des différents tests de broyage réalisés.

Les chiffres indiquent les temps de rétention des différents pics.

On constate que si à - 37°C le gaz est à peine enrichi en CO₂, à la température ambiante les teneurs en CO₂ sont nettement plus élevées. De plus, des pics supplémentaires apparaissent sur les chromatogrammes (cf figure 9(a)).

N° de gamelle	T broyage (°C)	Pression du gaz dans la gamelle	Concentration (PPMV)
2	20	24,1	270
2	20	24,5	280
2	- 37	23,4	229
1	- 37	25,3	226

Tableau 6 : Résultat des tests de "broyage" du gaz étalon (224 PPMV)

2 - "Broyage" de durée variable sans gaz étalon ni glace, à température ambiante et à - 40° C. Sur le chromatogramme de figure 9 (b), le pic d'azote ($t_r \approx 1$ mn 20 s) n'apparaît pas. On peut donc exclure l'hypothèse d'une fuite au cours du broyage. Il s'agit donc d'un dégazage des parois du porte-échantillon.

La figure 10 met en évidence l'influence du temps de broyage et de la température sur le dégazage du CO₂. On note en particulier que l'émission de CO₂ est réduite d'un facteur 10 lorsque la température au moment du broyage passe de 20°C à -40°C. La dépendance du dégazage en fonction de la température permet d'expliquer en grande partie les résultats des tableaux 5 et 6. Dans le tableau 7 nous avons corrigé ces résultats en utilisant la figure 10. Les concentrations obtenues sont alors beaucoup plus conformes à ce que l'on est en droit d'attendre.

C Observée PPMV	P Totale mbars	P CO ₂ (10 ⁻³ mbars)	T Broyage (°C)	P CO ₂ dégazagé (10 ⁻³ mbars)	C Corrigée (PPMV)
231	18	4,16	- 40	< 0,13	224 < C < 231
229	23,4	5,36	- 37	< 0,13	223 < C < 229
226	25,3	5,72	- 37	< 0,13	221 < C < 226
270	24,1	6,5	20	0,75 < P CO ₂ < 1,1	224 < C < 239
280	24,5	6,86	20	0,75 < P CO ₂ < 1,1	235 < C < 249

Tableau 7 : Résultats des différents tests corrigés du dégazage du porte-échantillon.

Les autres gaz apparaissant sur les chromatogrammes de la figure 9 ont un comportement analogue au CO_2 en fonction de la température et du temps de broyage. Le pic à 1 mn 9 s est de l'hydrogène, celui à 1 mn 83 s est du CO et/ou du CH_4 , quant à celui à 7 mn 20 s nous n'avons pu l'identifier. Les pics identifiés l'ont été en comparant leur temps de rétention avec ceux de différents gaz injectés dans le chromatographe.

3 - "Broyage" de glace sans bulle pendant 1 mn 30 s. Cette glace est fabriquée à partir d'eau propre dégazée, par croissance lente sous vide d'un germe monocristallin. Le résultat est un cylindre composé de un ou deux cristaux. La teneur en gaz de cette glace, déterminée à partir de la pression d'air recueillie après broyage est égale à moins de 0,5% de la teneur en gaz de l'eau à 0°C.

Les résultats des deux broyages de glace sans bulle que nous avons faits sont identiques et montrent que les pics dûs au dégazage et en particulier celui du CO_2 sont absents (voir figure 9 (c)). Nous pensons que la présence de glace diminue l'énergie des chocs des billes contre les parois de la gamelle, réduisant ainsi le dégazage de ces parois.

II.3.3.3. Conclusion de ces deux séries de tests

La première série de tests a montré la nécessité de contrôler le serrage du joint d'indium pendant le broyage, tandis que la deuxième série a mis en valeur les problèmes de dégazage liés au choc des billes contre les parois. En effet, les pics dûs au dégazage (H_2 , CO_2 , CO et/ou CH_4) n'apparaissent pas lorsqu'on laisse la gamelle en vide. Ce dégazage, important à température ambiante, est fortement réduit lorsqu'on abaisse la température et l'étuvage de la gamelle ne permet pas de l'éliminer totalement.

La présence de glace amortissant le choc des billes sur les parois réduit le dégazage à un niveau inférieur au seuil de détection du chromatographe. La contamination introduite est donc inférieure à 5.10^{-5} mbars de CO_2 , soit environ 1% du CO_2 récupéré (20 mbars de gaz contenant 250 PPMV de CO_2).

L'effet de ce dégazage sera donc d'augmenter les teneurs en CO_2 des échantillons analysés d'une valeur inférieure à 1%. On pourra donc le négliger.

II.3.4. Différence entre les gamelles

A la vue de l'ensemble de nos mesures il semble que les résultats obtenus avec la gamelle 1 soient plus élevés que ceux obtenus avec la gamelle 2 (voir annexe C Tableau II.1.).

Sur la figure 11 chaque point représente un niveau de glace analysé avec en ordonnée la moyenne des résultats obtenus avec la gamelle 1 et en abscisse celle obtenue avec la gamelle 2. On peut constater que les points semblent se situer au-dessus de la droite $C_1 = C_2$.

Les concentrations moyennes calculées sur 26 niveaux sont :

$$\begin{aligned} \text{Gamelle 1} & : \bar{C}_1 = 253,8 \text{ PPMV} \\ \text{Gamelle 2} & : \bar{C}_2 = 249,2 \text{ PPMV} \end{aligned} \quad \Delta C = 4,6 \text{ PPMV}$$

L'écart entre les deux gamelles est donc en moyenne de 5 PPMV.

Pour voir si cet écart est significatif, nous avons utilisé la loi de Student.

Après avoir calculé les différences $y_i = C_{1i} - C_{2i}$ on calcule t , la valeur numérique de la fonction discriminante telle que :

$$t = \frac{\sum y_i}{\sqrt{\frac{n-1}{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}}}$$

où n est le nombre de couples (C_{1i}, C_{2i}) considérés. Puis on compare t à $t_{n-1, 1-\alpha/2}$

la variable de Student à $n-1$ degrés de liberté pour le risque α . Les résultats seront alors différents de manière significative suivant les critères du test si t est supérieure à la variable de Student.

Dans notre cas, pour le risque, α , égal à 0,05 la variable du Student $t_{0,975}^{25}$ est égale à 2,06. La valeur de t est de 1,868 et donc elle est inférieure à celle de la variable de Student. La différence entre les deux gamelles n'est alors pas significative suivant les critères du test et le risque choisi, 0,05.

Si on exclut les résultats de DC 472,5 m (point (1) de la figure 11) et de DC 453,5 m (non représenté dans la figure 11) qui sont les niveaux les plus élevés et les plus dispersés de Dôme C (voir III.3.1.) on obtient pour 24 niveaux :

$$\begin{aligned} \text{Gamelle 1} & : \bar{C}_1 = 246,4 \text{ PPMV} \\ \text{Gamelle 2} & : \bar{C}_2 = 241,7 \text{ PPMV} \end{aligned} \quad \Delta C = 4,7 \text{ PPMV}$$

$$t = 2,217;$$

$$t_{0,975}^{23} = 2,069$$

t est supérieur à la variable de Student. La différence entre les deux gamelles de-

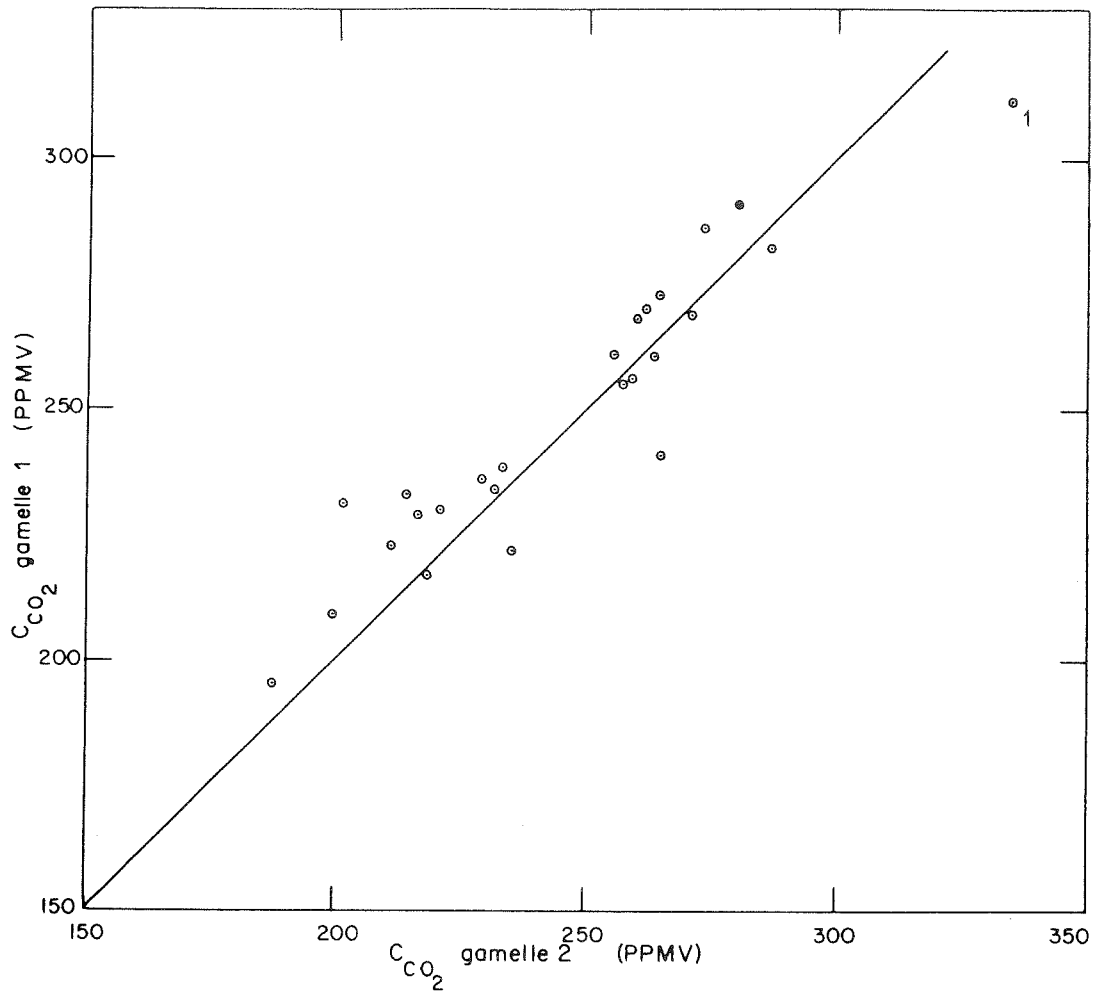


Figure 11 : Comparaison entre les deux gamelles.
La droite est : $C_1 = C_2$

vient significative suivant les critères du test de Student, la probabilité pour que cette conclusion soit juste étant égale à 0,95.

Dans la présentation finale des résultats, nous avons décidé de tenir compte de cet écart de 5 PPMV. La comparaison de nos résultats avec ceux de l'Institut de Physique de Berne ayant été faite exclusivement avec la gamelle 1, nous avons majoré de 5 PPMV tous les résultats obtenus avec la gamelle 2. Cette correction a été faite bien que le résultat du test de Student ne soit pas réellement décisif.

Les raisons de cet écart ne sont pas très claires. Les seules différences entre les deux gamelles sont les vannes qui ont des coefficients de passage différents et, peut-être, l'état des surfaces internes des gamelles, l'une d'elle ayant plus travaillé que l'autre. Dans la première hypothèse des conditions d'équilibre différentes des gaz dans la ligne après détente pourraient être la cause de l'écart observé. Dans la deuxième hypothèse le dégazage des parois pourrait en être responsable. On peut noter que dans ce cas la gamelle 1 doit dégazer plus que la gamelle 2. Ceci n'est pas visible dans la figure 10, où au contraire la gamelle 2 semble dégazer légèrement plus que la gamelle 1.

On peut faire remarquer que la correction apportée ne change les résultats finaux que de 5 PPMV dans les cas les plus défavorables et que les variations d'un niveau à l'autre sont conservées.

II.3.5. Conclusion : Dispersion et précision des résultats

L'ensemble de ces tests nous permet de mieux cerner l'origine de la dispersion des résultats. En plus de l'erreur expérimentale aléatoire due à l'étalonnage et qui est en général comprise entre 6 et 12 PPMV (cf § II.2.3.), il faut prendre en compte :

- la fuite de la vanne 4 voies dont l'effet sera d'abaisser les concentrations en CO_2 d'environ 0,3%
- le dégazage des gamelles qui conduira à des teneurs en CO_2 plus élevées, mais cet effet est inférieur à 1%
- les petites contaminations du gaz d'étalonnage qui auront comme conséquences de diminuer les teneurs en CO_2 calculées. La dispersion des résultats des analyses du mélange à 290 PPMV (Air Liquide) est de 6,3 PPMV (cf § II.3.2.), ce qui correspond à une erreur (2σ) de 13 PPMV environ. Dans cette erreur est comprise

l'erreur expérimentale qui est en moyenne de 10 PPMV (cf tableau 3). L'erreur introduite par la pollution du gaz d'étalonnage est donc d'environ 3 PPMV soit 1% de la concentration en CO_2 mesurée. Il faut noter de plus, que la teneur en CO_2 du gaz étalon est connue à 1% près depuis les analyses faites à Berne. Cette erreur n'augmente pas la dispersion des résultats mais il faut en tenir compte lorsqu'on veut déterminer des valeurs absolues.

- la différence de 5 PPMV observées entre les gamelles. Cet effet qui n'est pas établi de façon définitive est, s'il s'avère réel, le principal obstacle pour la détermination précise de valeurs absolues.

En conclusion, on peut raisonnablement négliger les effets dûs à la fuite de la vanne 4 voies et au dégazage des gamelles. En effet, ces effets sont très faibles ($< 1\%$) et se compensent. L'erreur sur nos résultats proviendra donc de l'erreur expérimentale comprise entre 6 PPMV et 12 PPMV et des contaminations du gaz d'étalonnage qui introduit une erreur d'environ 3 PPMV. L'erreur finale devrait être comprise entre 9 PPMV et 15 PPMV pour les valeurs relatives et entre 12 PPMV et 18 PPMV pour les valeurs absolues.

En considérant que l'erreur sur une mesure est 2σ , la dispersion, σ , des résultats obtenus sur un même niveau devra être inférieure à environ 8 PPMV, si les teneurs en CO_2 de l'air piégé dans la glace sont homogènes.

Les carottes provenant de D 57 sont celles où l'on peut espérer avoir les teneurs en CO_2 les plus homogènes (absence de fracture et de fusion, possibilité d'échantillonner loin des bords). Les résultats rassemblés en annexe C, tableaux III.2. et suivants donnent une dispersion inférieure à 10 PPMV. Cela suggère que l'on peut estimer que les teneurs en CO_2 de l'air piégé dans la glace sont homogènes à quelques PPMV près.

Nous ne pouvons estimer l'erreur absolue introduite par les différentes gamelles dont nous ne connaissons que l'écart (5 PPMV). Néanmoins, les résultats obtenus en commun avec l'Institut de Physique de Berne présentés dans le paragraphe suivant, suggèrent que l'erreur systématique introduite est faible.

II.4. COMPARAISON AVEC L'INSTITUT DE PHYSIQUE DE BERNE

Les mesures du CO_2 de l'air piégé dans la glace sont actuellement effectuées en deux endroits : Berne et Grenoble. Il était donc souhaitable de vérifier qu'il n'existait pas de différence systématique entre les résultats des deux labo-

ratoires. La comparaison que nous avons effectuée a porté sur les gaz étalons (cf § II.3.2.) et sur des échantillons de glace. L'ensemble de ce travail a été présenté dans Barnola et al (1983).

II.4.1. Le système d'analyse utilisé à Berne

A l'Institut de Physique de Berne le gaz est extrait de la glace par une technique d'extraction sèche et analysé par spectrométrie infra-rouge à laser. L'ensemble de leur système d'analyse est décrit dans Zumbrum et al (1982), d'où est tirée la figure 12.

La ligne utilisée (cf figure 12 (b)) comprend, montés en série, les bouteilles de gaz étalon, le broyeur maintenu à -20°C , un piège à vapeur à -80°C , la cellule d'absorption et un capteur de pression. L'ensemble est relié à un groupe de pompage permettant d'obtenir un vide dynamique inférieur à 10^{-3} Torr.

Dans le broyeur (figure 12 (a)), l'échantillon de glace (1 g à 2 g) est placé entre deux réseaux d'aiguilles montés sur des pistons. Après avoir fait le vide dans l'ensemble du système, les deux pistons sont projetés l'un vers l'autre. La glace est alors brisée en morceaux par les aiguilles. La surface spécifique de la "poudre" formée est d'environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{g}$. Le gaz ainsi libéré se détend dans la ligne et en particulier dans la cellule d'absorption.

La cellule d'absorption est traversée par un faisceau infra-rouge, émis par un laser, de largeur, $\Delta \nu = 30$, égale à 30 cm^{-1} autour de ν_0 égale à 2350 cm^{-1} . Un monochromateur balaye à la sortie de la cellule les fréquences autour de ν_0 . Pour ν_0 l'intensité du signal transmis, I , est atténué et :

$$I = I_0 \cdot C^{-\alpha C P l}$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident

α le coefficient d'absorption pour ν_0

C la teneur en CO_2 du gaz à analyser

P la pression total du gaz

l la longueur de la cellule d'absorption

α , qui dépend de la pression et de la température, est déterminé lors de l'étalonnage du système. Celui-ci est fait avant et après le passage de l'échantillon. La connaissance de α , P et l permet de déduire la teneur en CO_2 du gaz contenu dans la cellule.

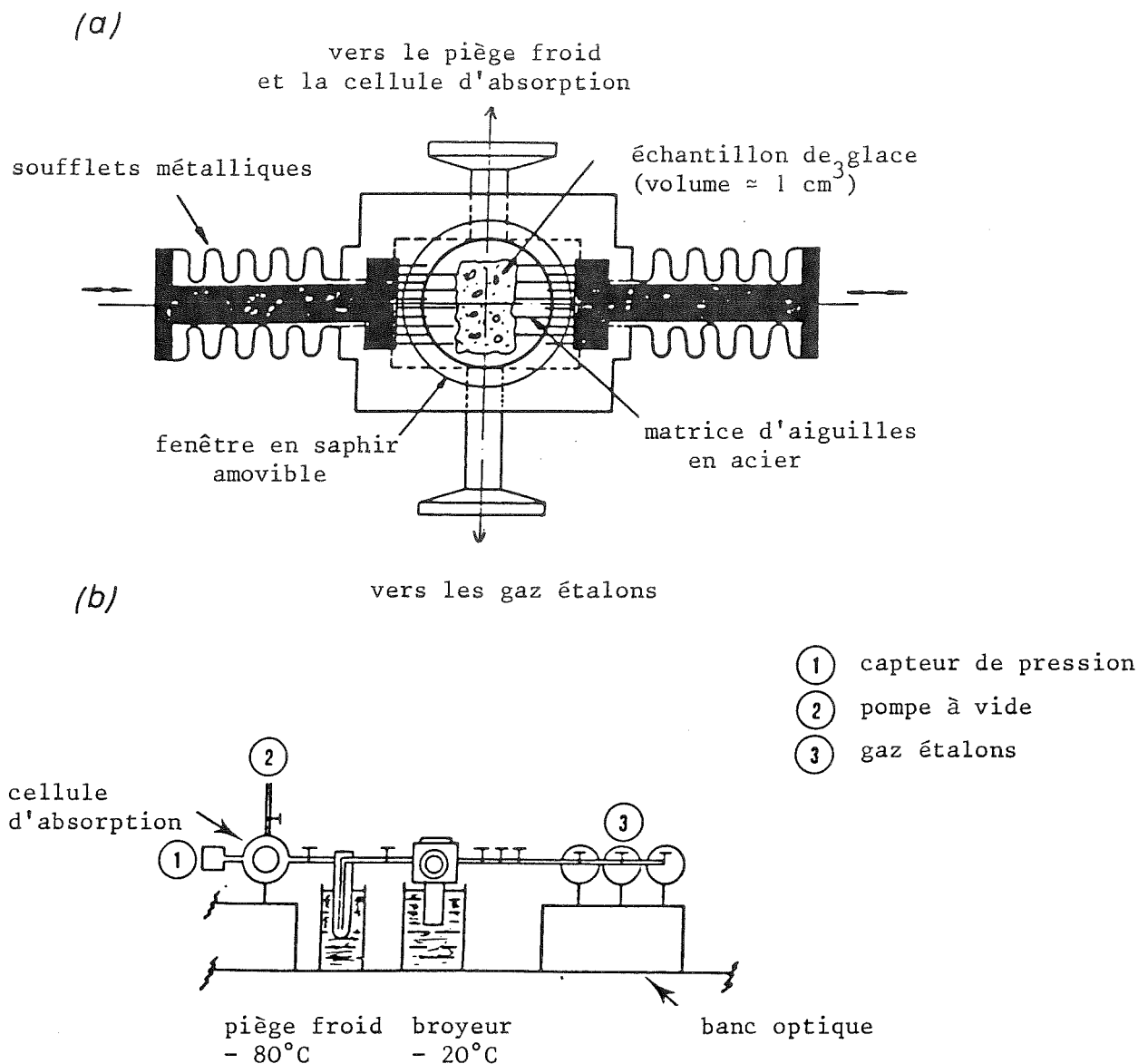


Figure 12 : Système d'analyse utilisé à Berne

a) broyeur

b) ligne d'extraction et d'analyse

Figure tirée de Zumbrum et al. (1982)

Le tableau 8 résume les principales caractéristiques des deux méthodes (Grenoble et Berne). On voit que le principal avantage de la méthode utilisée à Berne est sa rapidité. Le fait de travailler sur de petits échantillons est intéressant pour certaines études, notamment pour voir l'influence des couches de fusion, mais oblige à multiplier les mesures sur des niveaux voisins lorsqu'on veut réaliser un profil le long d'un carottage. De plus, on peut constater que, même si la technique utilisée à Berne semble plus sophistiquée que la nôtre, les précisions expérimentales obtenues sont comparables.

II.4.2. Résultats

Pour comparer les résultats obtenus avec les deux méthodes, deux carottes, une provenant de Dôme C, l'autre de Byrd, ont été coupées verticalement en deux et analysées séparément dans les deux laboratoires. Un schéma de découpe est présenté dans la figure 14.

II.4.2.1. Carotte de Dôme C

Nous avons sélectionné une carotte prélevée entre 132,9 m et 133,2 m de profondeur lors du carottage de 905 m effectué à Dôme C (voir les caractéristiques de ce site dans le § III.1.1.). Cette carotte, prélevée avec un carottier électromécanique n'était pas feuilletée et ne présentait ni fractures ni cracks de pression visibles.

A Grenoble, 7 niveaux représentant une épaisseur de 3- 4 cm ont été analysés en utilisant le manomètre anéroïde (figure 13 - a - série 1). La précision de ces mesures est de l'ordre de 10%. Deux mesures supplémentaires ont été réalisées avec le capteur capacitif "Barocel" (figure 13 - a - série 2) avec une précision de 3%. Ces deux mesures moyennent plusieurs niveaux précédemment analysés. La concentration moyenne en CO₂ de l'ensemble des niveaux analysés est de 258 PPMV et la dispersion de 12 PPMV.

A Berne, 31 échantillons représentant 16 niveaux de 1,5 cm d'épaisseur ont été analysés avec une précision de 3%. La teneur moyenne en CO₂ est de 258,5 PPMV et la dispersion de 8 PPMV.

	G r e n o b l e	B e r n e
. Système de broyage (extraction sèche)	Broyeur à billes	Broyeur à aiguilles
. Masse de l'échantillon	30 / 40 g	1 / 2 g
. Temps de broyage	90 secondes	1 seconde
. Efficacité du broyage	90% \pm 5%	75 % \pm 15 %
. Surface spécifique de la poudre de glace	0,6 m ² /g	2.10 ⁻² m ² / g
. Température de broyage	- 43°C \pm 3°C	- 20 °C \pm 3°C
. Température d'extraction	- 37°C \pm 3°C	- 20° C \pm 3°C
. Temps écoulé entre le broyage et l'analyse	30 mn	30 s
. Technique de détection du CO ₂	Chromatographie en phase gazeuse	Spectrométrie infra-rouge à laser
. Volume de gaz utilisé pour l'analyse (volume T.P.N.)	- 0,01 cm ³ avec le manomètre anéroïde - 0,06 cm ³ avec le "Barocel"	0,04 cm ³
. Gaz étalons	224 PPMV \pm 4 PPMV Air Liquide	321 PPMV, 342 PPMV, 384 PPMV \pm 0,1 PPMV (WMO Provisional Scale 1974)
. Précision	10 % avec le manomètre anéroïde 3% avec le "Barocel"	3 %

Tableau 8 : Principales caractéristiques des deux méthodes d'analyse

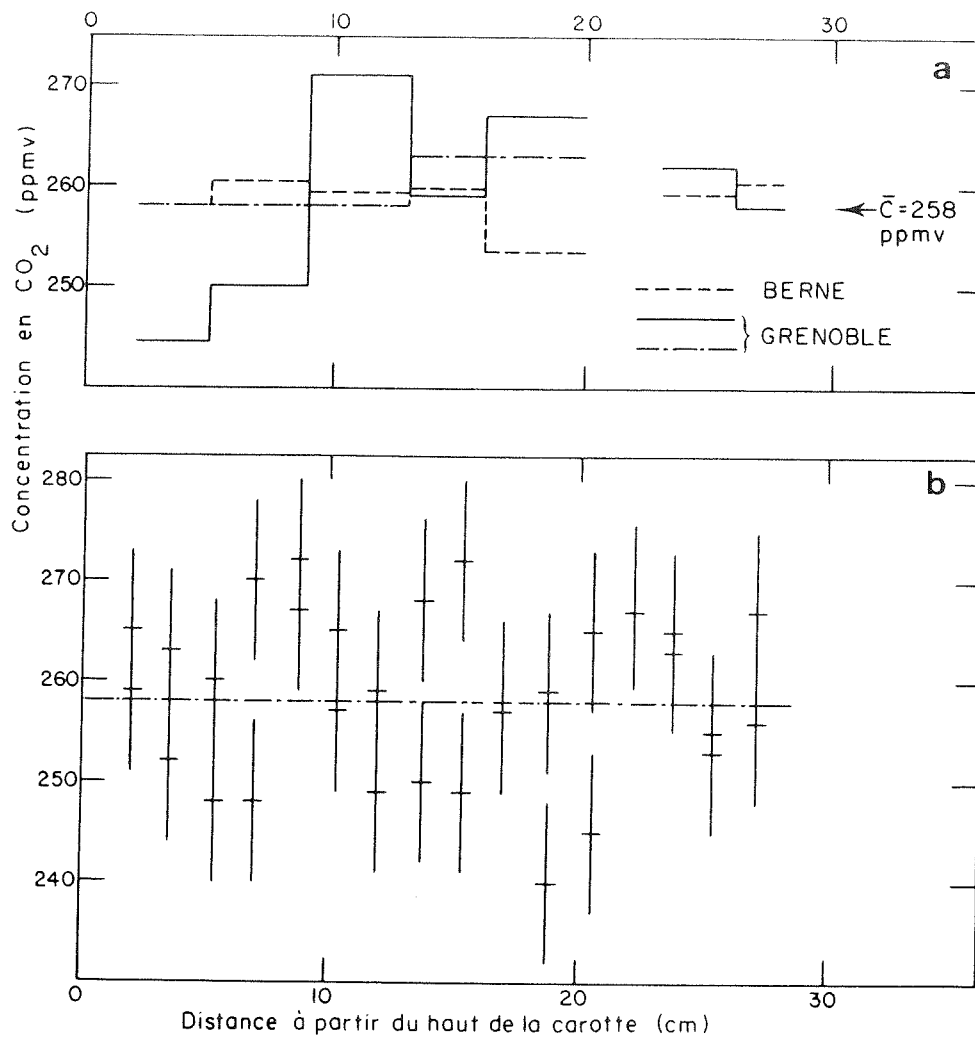


Figure 13 : DOME C

Résultats de l'intercomparaison entre Berne et Grenoble

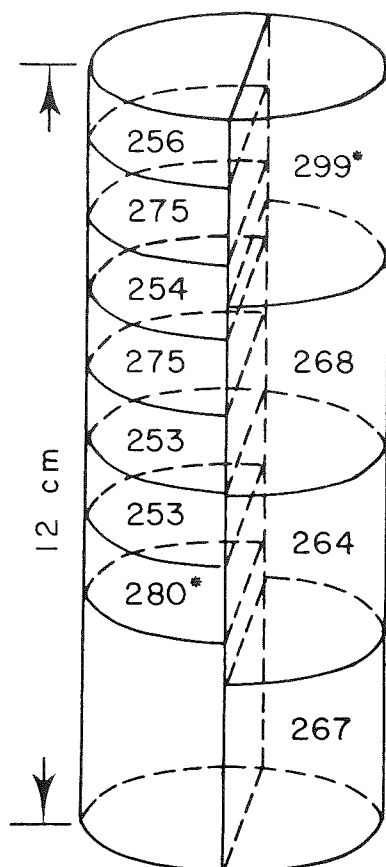
a) résultats comparatifs

précision : Berne 3%

Grenoble . Série 1 10%

. Série 2 3%

b) résultats individuels obtenus à Berne sur des tranches d'environ 1,5 cm d'épaisseur avec les barres d'erreurs expérimentales.



* présence de fractures

Figure 14 : Byrd

Résultats de l'intercomparaison et schéma de la découpe de la carotte

d'après Barnola et al.(1983)

Ces résultats sont présentés dans la figure 13 et le tableau II.2. qui se trouve en annexe C;

II.4.2.2. Byrd

Une deuxième série d'analyses en commun a été effectuée sur une carotte de 12 cm de long provenant de Byrd et prélevée à une profondeur de 401,5 m (ce site est décrit au § II.1.2.).

Quatre niveaux dont un visiblement fracturé ont été analysés à Grenoble avec une précision de 3%. A Berne, 7 niveaux dont 1 fracturé ont été analysés avec la même précision. Les teneurs moyennes sont, en excluant les niveaux fracturés, de 261 PPMV à Berne et de 266 PPMV à Grenoble.

Ces résultats sont présentés dans la figure 14 et le tableau II.3. qui se trouve en annexe C.

II.4.3. Discussion

Pour comparer niveau par niveau les résultats obtenus dans les deux laboratoires, nous avons, dans la figure 13 - a, porté la moyenne, sur les tranches analysées à Grenoble, des mesures effectuées à Berne. En tenant compte de la précision des analyses, les résultats obtenus sont identiques niveau par niveau d'un laboratoire à l'autre.

Dans la figure 13 b, nous avons porté les résultats des mesures individuelles faites à Berne. Sur les 15 tranches où deux échantillons ont été analysés, 5 présentent des écarts que l'erreur expérimentale n'explique pas totalement. Cela suggère que de faibles variations des teneurs en CO₂ peuvent exister dans la glace lorsqu'on travaille sur des échantillons de petite taille (ici, environ 1,5 cm de côté). La cause de ces fluctuations n'est pas très claire, mais, hormis des causes expérimentales toujours possibles, on peut évoquer la présence de petites fractures ou d'hétérogénéités dans le piégeage du gaz.

Dans la figure 14 nous présentons les résultats obtenus sur la carotte de Byrd. On peut noter que les teneurs en CO₂ les plus élevées ont été dans les deux laboratoires trouvées dans les échantillons fracturés (notés d'une "X" dans la figure 14). Les teneurs moyennes en CO₂ sont de 261 PPMV à Berne et de 266 PPMV à Grenoble. Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut considérer que ces deux valeurs sont identiques.

L'identité des valeurs moyennes obtenues dans les deux laboratoires indique que les différences dans le traitement des échantillons entre Berne et Grenoble (voir tableau 8) n'influent pas sur les résultats des analyses et donc que les concentrations obtenues sont avec un grand degré de confiance celles de l'air piégé dans les bulles. Cela confirme aussi les résultats des expériences faites à Grenoble, montrant que l'adsorption sélective du CO_2 sur la poudre formée est négligeable et que les teneurs en CO_2 mesurées sont indépendantes de l'efficacité du broyage.

II.4.4. Conclusion

A l'issue de ce travail de comparaison, on peut affirmer que les résultats obtenus dans les deux laboratoires sont identiques tant en valeurs absolues qu'en précision. Les mesures ayant été calées sur la même référence (WMO 1974 Provisional Scale) que celle utilisée pour l'étude en continu de l'évolution actuelle du CO_2 dans l'atmosphère, les mesures réalisées dans la glace, à Grenoble comme à Berne, sont directement comparables à celles faites actuellement dans l'atmosphère.

----- oOo -----

III - DETERMINATION DU NIVEAU "PRE-INDUSTRIEL" du CO₂ ATMOSPHERIQUE A PARTIR
DE L'ANALYSE DE L'AIR PIEGE DANS LA GLACE

Le premier volet de notre étude a consisté à préciser le niveau pré-industriel en CO₂ de l'atmosphère. Ce niveau est une donnée de base pour les modèles visant à décrire l'évolution récente et future du CO₂ et son impact climatique. Après avoir présenté nos résultats, nous les comparerons aux estimations données par les autres méthodes et verrons les implications possibles des résultats obtenus.

III.1. SITES DE PRELEVEMENT ET RESULTATS

Pour déterminer ce niveau, nous avons utilisé les résultats obtenus sur les échantillons de Dôme C et de Byrd (Antarctique) ayant servi à comparer notre méthode avec celle de l'Institut de Physique de Berne et ceux obtenus sur deux autres carottages, D57 (Antarctique) et Mont Logan (Canada).

III.1.1. Dôme C

III.1.1.1. Caractéristiques du site

Le site de Dôme C se trouve en Antarctique (74°39'S, 124°10'E) à 3240 m d'altitude, la température moyenne annuelle est de - 53,5 °C (Lorius et al 1979). Durant la campagne 1977/1978 un carottage de 905 m y a été effectué par le laboratoire de glaciologie de Grenoble. Les 150 premiers mètres ont été forés à l'aide d'un carottier mécanique, le reste du forage étant réalisé grâce à un carottier thermique.

L'extrapolation de la courbe de densité de la figure 1 indique que la densité au close off (0,83) est atteinte à environ 95 mètres de profondeur, soit l'équivalent de 67 mètres de glace d'après J.P. Benoist (1983). L'épaisseur du névé, exprimée en mètres de glace étant inférieure d'environ 30 mètres à l'épaisseur réelle, nous avons effectué la conversion des mètres réels en mètres de glace en retranchant 30 mètres aux profondeurs réelles.

Nous rappelons les temps caractéristiques des différents modèles de piégeage de l'air qui ont été donnés dans le tableau 1 (cf § I.2.3.). Dans le cas

d'une fermeture progressive des pores, c'est-à-dire entre les densités 0,55 et 0,83, le piégeage du gaz commence 255 ans après le dépôt pour se terminer 1810 ans après celui-ci. Il dure donc 1555 ans et l'âge moyen de l'air est inférieur à celui de la glace de 1032 ans. Dans le cas d'une fermeture rapide des pores entre les densités 0,8 et 0,83, le piégeage du gaz commence 1590 ans après le dépôt et ne dure que 220 ans. L'âge moyen de l'air est alors inférieur à celui de la glace de 1700 ans.

III.1.1.2. Résultats

La présentation de ces résultats ayant été faite dans le § II.4.2.1., nous nous bornerons à les rappeler et à assigner une fourchette d'âge au gaz analysé.

La teneur moyenne en CO_2 de l'air piégé dans cette carotte est de 258 PPMV valeur identique dans les deux laboratoires de Berne et de Grenoble. La dispersion des résultats obtenus à Berne est de 8 PPMV. Nous retiendrons cette valeur car leur précision était à l'époque de ces mesures meilleure que la nôtre.

Les échantillons analysés ont été prélevés à 133 mètres de profondeur, soit l'équivalent de 103 m de glace. Compte tenu de l'accumulation à Dôme C qui est de 3,7 cm de glace par an (C.Lorius et al 1979), l'âge de la glace est de 2824 ans. Dans l'hypothèse d'un piégeage lent, l'air analysé date en moyenne de 186 ans A.D., alors que dans le cas d'une fermeture rapide des pores il date en moyenne de 854 ans A.D. On peut constater que ces âges sont assez éloignés de la période qui nous intéresse (1800-1850 A.D.), néanmoins on peut faire remarquer que :

. Les conditions climatiques étant restées à peu près constantes on peut penser qu'il y a eu peu de changement dans les échanges entre les différents réservoirs et donc que cette valeur est proche de la teneur "pré-industrielle" du CO_2 atmosphérique.

. Cette valeur de 258 PPMV est représentative de la teneur moyenne en CO_2 de l'atmosphère durant environ 200 ans ou 1500 ans suivant le modèle de piégeage choisi. Elle n'est donc pas influencée par les variations naturelles à court terme des teneurs en CO_2 de l'atmosphère.

III.1.2. Byrd

III.1.2.1. Caractéristiques du site

La station de Byrd ($80^{\circ}01'S, 119^{\circ}32'W$) est située en Antarctique à une altitude d'environ 1500 m. La température moyenne annuelle y est de -28°C et l'ac-

cumulation de $15,7\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$, soit 17,2 cm de glace par an (Gow 1968). D'après Maeno (1982) les densités 0,55, 0,8 et 0,83 sont atteintes à 11 m, 58 m et 70 m, soit en mètres de glace 5,5 m, 41 m et 53 m. Compte tenu de la valeur de l'accumulation, ces densités sont atteintes respectivement 32 ans, 238 ans et 308 ans après le dépôt.

Dans le cas d'un piégeage lent, celui-ci commence donc 32 ans après la précipitation et dure 276 ans, alors que dans le cas d'un piégeage rapide celui-ci débute 238 ans après le dépôt et dure 70 ans. L'air piégé dans la glace est plus jeune que celle-ci en moyenne de 170 ans ou 273 ans, suivant le modèle de fermeture adopté.

III.1.2.2. Résultats

La carotte analysée en commun avec l'Institut de Physique de Berne a été prélevée à 401,5 mètres de profondeur, soit environ 384 mètres de glace. L'âge de la glace calculé à partir de Neftel et al (1982) est de 2230 ans. Dans l'hypothèse d'un piégeage lent, le gaz date en moyenne de 92 B.C. alors que dans le cas d'une fermeture rapide des pores l'air date en moyenne de 11 A.D. Ces échantillons contiennent de l'air "moyennant" l'atmosphère pendant 273 ans ou 70 ans suivant le modèle de piégeage adopté.

La teneur moyenne en CO_2 des échantillons non fracturés, analysés à Berne et à Grenoble est de 263 PPMV, la dispersion, σ_{N-1} , calculée sur 9 échantillons étant de 9 PPMV.

Nous pouvons faire la même remarque que celle faite au sujet de Dôme C, quant à l'âge du gaz analysé, avec la différence que, dans le cas de Byrd, le temps de piégeage est beaucoup plus court. La valeur de 263 PPMV est donc peut-être moins significative de la teneur "pré-industrielle" moyenne que celle de 258 PPMV trouvée à Dôme C.

III.1.3. Mont Logan

III.1.3.1. Caractéristiques du site

En 1973, les canadiens ont réalisé un carottage au Mont Logan (Canada $60^\circ 35' \text{ N}$, $140^\circ 30' \text{ W}$) à 5340 mètres d'altitude. La température moyenne annuelle y est de $-28,4^\circ\text{C}$ et l'accumulation en surface de $44\text{ g}/\text{cm}^2/\text{an}$ (Holdsworth, 1979).

La densité 0,55 est atteinte à environ 17 mètres de profondeur (Holdsworth 1979) soit 20 ans après la dépôt et la densité du "close off" à 70 mètres, soit 180 ans après le dépôt (Holdsworth communication écrite). Le piégeage du gaz com-

mence donc, dans le cas d'une fermeture lente des pores, 20 ans après la précipitation et dure 160 ans. Nous ne disposons pas de la courbe de densité qui nous permettrait de déterminer la profondeur à laquelle la densité 0,8 est atteinte. Cette profondeur, qui marque le début de la fermeture des pores dans le cas où celle-ci est rapide, doit être sensiblement la même qu'à Byrd, l'épaisseur du névé et la température moyenne annuelle étant identiques dans les deux sites. Dans ce cas, la densité 0,8 serait atteinte à 58 mètres (cf § III.1.2.1.), soit 124 ans après la précipitation. Dans l'hypothèse d'un piégeage rapide, celui-ci commence donc 124 ans après le dépôt et dure 56 ans. L'air est alors en moyenne plus jeune que la glace de 152 ans tandis que dans le cas d'une fermeture progressive des pores cet écart est de 100 ans.

III.1.3.2. Résultats

Deux quarts de carottes non fracturées et prélevées à 96 mètres et 100,3 mètres de profondeur ont été analysés. L'âge de la glace de ces deux carottes est respectivement de 410 ans et 477 ans (Holdsworth, communication écrite). Donc l'air étudié a été piégé entre environ 1588 A.D. et 1748 A.D. et entre 1521 A.D. et 1681 A.D. dans l'hypothèse d'un piégeage lent du gaz. Dans le cas d'une fermeture rapide des pores, l'air analysé est représentatif des périodes comprises respectivement entre 1692 A.D. et 1748 A.D. et entre 1625 A.D. et 1681 A.D.

Les résultats détaillés de ces analyses sont rassemblés en annexe C dans les tableaux III.1. et III.2. et présentés dans les figures 15 et 16.

La carotte D 106.1, prélevée à 96 mètres, a une teneur moyenne en CO_2 de 283 PPMV avec $\sigma_{N-1} = 14$ PPMV. Ne disposant que de quarts de carotte, nous n'avons pu découper les échantillons loin des bords et ainsi éliminer totalement la contamination superficielle possible due à des micro-fractures refermées ou à une légère fusion à la surface de la carotte. Cela peut expliquer la dispersion importante des résultats (14 PPMV) ainsi que les teneurs élevées (303 PPMV - 302 PPMV) trouvées dans certains échantillons. En excluant les deux niveaux les plus élevés la teneur moyenne en CO_2 est de 277 PPMV et la dispersion de 10 PPMV.

La carotte D 111.5, prélevée à 100,3 mètres de profondeur, a une teneur moyenne en CO_2 de 268,2 PPMV avec $\sigma_{N-1} = 8$ PPMV. Ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles trouvées dans la carotte prélevée à 96 mètres. Comme on peut le voir dans les tableaux III.1. et III.2., en annexe C, les échantillons analysés dans cette carotte sont plus petits que ceux de la carotte précédente. Ils ont peut-être été prélevés de manière plus centrale et seraient donc moins contaminés.

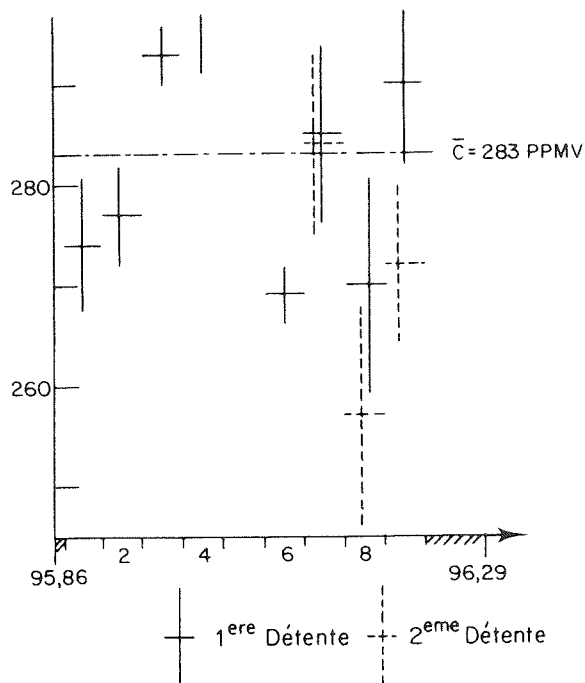


Figure 15 : Mont Logan D 106-1

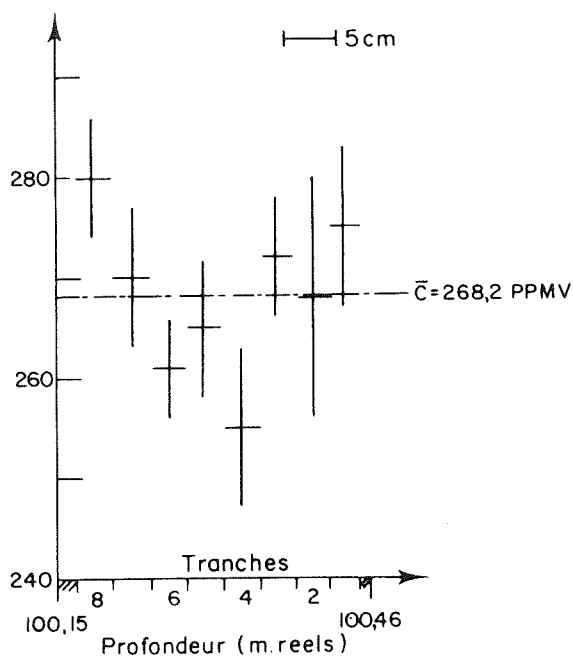


Figure 16 : Mont Logan D 111-5

Nous indiquons en fonction de la profondeur de l'échantillon les résultats et les précisions expérimentales des analyses

Le gaz analysé dans ces deux carottes est représentatif de l'air de l'hémisphère nord durant les XVIème et XVIIème siècles si le gaz est piégé lentement et de celui du XVIIème siècle si l'air est piégé rapidement. La teneur en CO₂ de l'atmosphère était donc d'après nos mesures comprise entre environ 268 PPMV et 283 PPMV, la valeur de 268 PPMV étant la plus fiable.

III.1.4. D 57

III.1.4.1. Caractéristiques du site

Durant la campagne 1980-1981 un forage électromécanique de 203 mètres de profondeur a été réalisé par le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement en Antarctique de l'est, à D 57 (68° 11' S, 137° 33' E). Ce site se trouve sur l'axe Dumont d'Urville-Dôme C à 203 km de la côte à une altitude d'environ 2050 mètres. La température moyenne annuelle de - 32 °C exclut la présence de fusion estivale. Néanmoins, on observe dans certains échantillons de fines strates de glace bleue. Ces strates, identifiées comme étant des croûtes de vent, ne sont pas toujours horizontales et sont très inégalement réparties dans les carottes.

III.1.4.2. Chronologie du carottage

La meilleure estimation de l'accumulation en surface à D 57 est donnée par la mesure des β. Calculée sur les 17 ans précédant 1980, elle est de 41,4 g/cm²/an ± 9 g/cm²/an (M. Pourchet communication personnelle), mais on ne peut raisonnablement se servir de cette valeur pour dater l'ensemble du carottage de D 57. En effet, D 57 est situé dans une région où l'écoulement est important (la vitesse horizontale en surface y est de l'ordre de 50 m/an). Il nous faut alors considérer les valeurs de l'accumulation en amont de D 57. Ainsi qu'on peut le voir dans le tableau 9 et la figure 16, celles-ci sont très variables.

Site	Distance, x, en amont de D57 (X10 ³ m)	accumulation λ (m de glace/an)	λ(x) = a x + b	
			a(10 ⁻⁶ an ⁻¹)	b (m/an)
D 57	0	0,451 ± 0,1	- 13,5	0,451
D 58	10	0,316 ± 0,16	- 54,4	0,86
D 58 (S)	15	0,044 ± 0,01	109	- 1,59
D 59 (O)	16	0,153 ± 0,08	46,2	- 0,59
D 59	20	0,338 ± 0,06	4,1	0,42
R 60	33	0,284 ± 0,08		

Tableau 9 : Valeurs de l'accumulation en amont de D57 et coefficients des droites d'interpolation entre les différents points de mesure. (Toutes les valeurs d'accumulation nous ont été fournies par M. POURCHET.)

Nous avons donc construit un modèle très simple d'écoulement afin de préciser l'origine et l'âge de la glace trouvée en profondeur à D 57.

Dans ce calcul, nous considérons que :

- . La vitesse horizontale, V , de 50 m/an mesurée en surface à D 57 reste constante en amont de ce point et en profondeur jusqu'au fond du forage (203 m). Cette dernière hypothèse doit être proche de la réalité car le carottage de 203 m ne représente que 10% de l'épaisseur, H , de la calotte qui est à D 57 d'environ 2100 m.
- . L'accumulation, λ , varie linéairement entre les points où elle a été mesurée. Les coefficients des différentes droites sont indiqués dans le tableau 9. Nous supposons en outre que λ est indépendante du temps.
- . L'amincissement des couches est négligeable.

Avec ces hypothèses, un grain de neige tombé à une distance x de D 57 aura, après un temps dt avancé vers D 57 d'une distance $dx = Vdt$. Dans le même temps, il se sera enfoncé d'une profondeur dh égale à λdt . On peut alors écrire :

$$dh = \frac{\lambda(x)}{v(x)} dx$$

$$\text{A D 57, on aura } h = \int_0^x \frac{\lambda(x)}{V(x)} dx$$

$V(x)$ étant une constante et $\lambda(x)$ une fonction linéaire de x par intervalles, il est donc facile de calculer en fonction de la profondeur l'origine de la glace du forage de D 57. L'âge de la glace t sera alors égal à x/V .

Le résultat de ce calcul est présenté dans la figure 18, dans laquelle nous donnons les chronologies obtenues en utilisant les accumulations λ , $\lambda - \sigma$ et $\lambda + \sigma$ données dans le tableau 9 et la figure 16. Les profondeurs sont indiquées en mètres de glace, la conversion des mètres réels en mètres de glace s'effectuant à partir de la figure 17 tirée de F. Zanolini (1982).

Une chronologie plus élaborée, tenant compte notamment de variations de la vitesse horizontale et de l'amincissement des couches a été développée par C. Ritz et D. Raynaud. La faible différence d'âge (20 ans environ au fond du forage, D. Raynaud communication personnelle) entre les deux calculs nous encourage à utiliser celui décrit ci-dessus pour dater le carottage.

III.1.4.3. Age de l'air piégé dans la glace

Ainsi qu'on peut le voir dans la figure 1, les densités 0,55, 0,8 et 0,83 sont atteintes respectivement à environ 20 mètres, 68 mètres et 76 mètres qui équivalent, d'après la figure 17 à 10 mètres, 45 mètres et 52 mètres de glace.

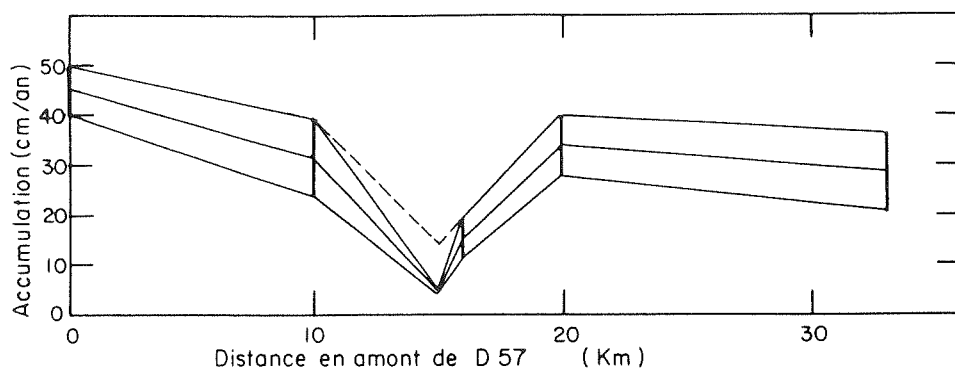


Figure 16 : Variations de l'accumulation en amont de D 57.
Les barres représentent l'incertitude de mesure (1σ) due à l'intervalle de temps sur lequel on mesure l'accumulation.

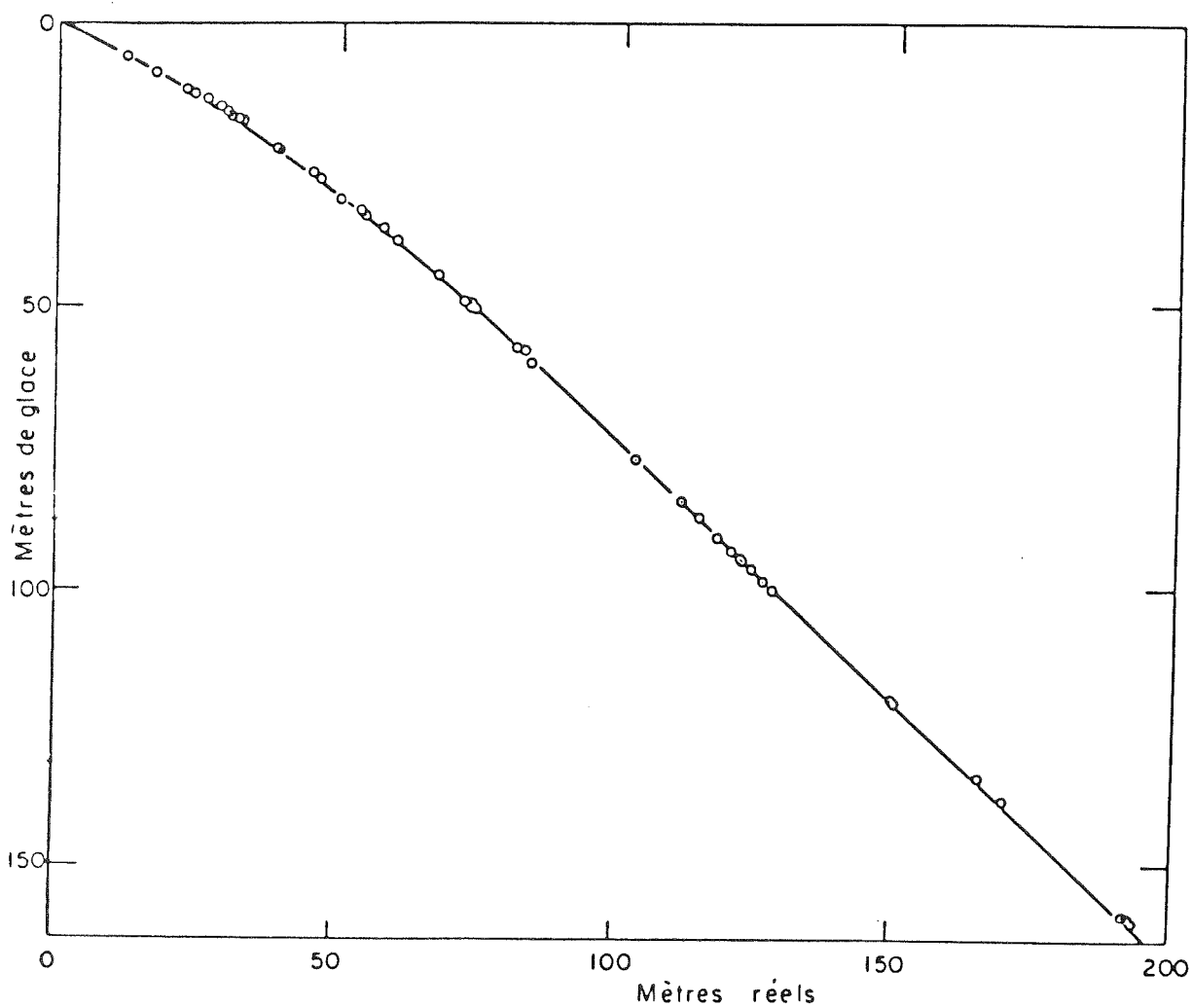


Figure 17 : Conversion des mètres réels en mètres de glace.
Tiré de Zanolini 1982.

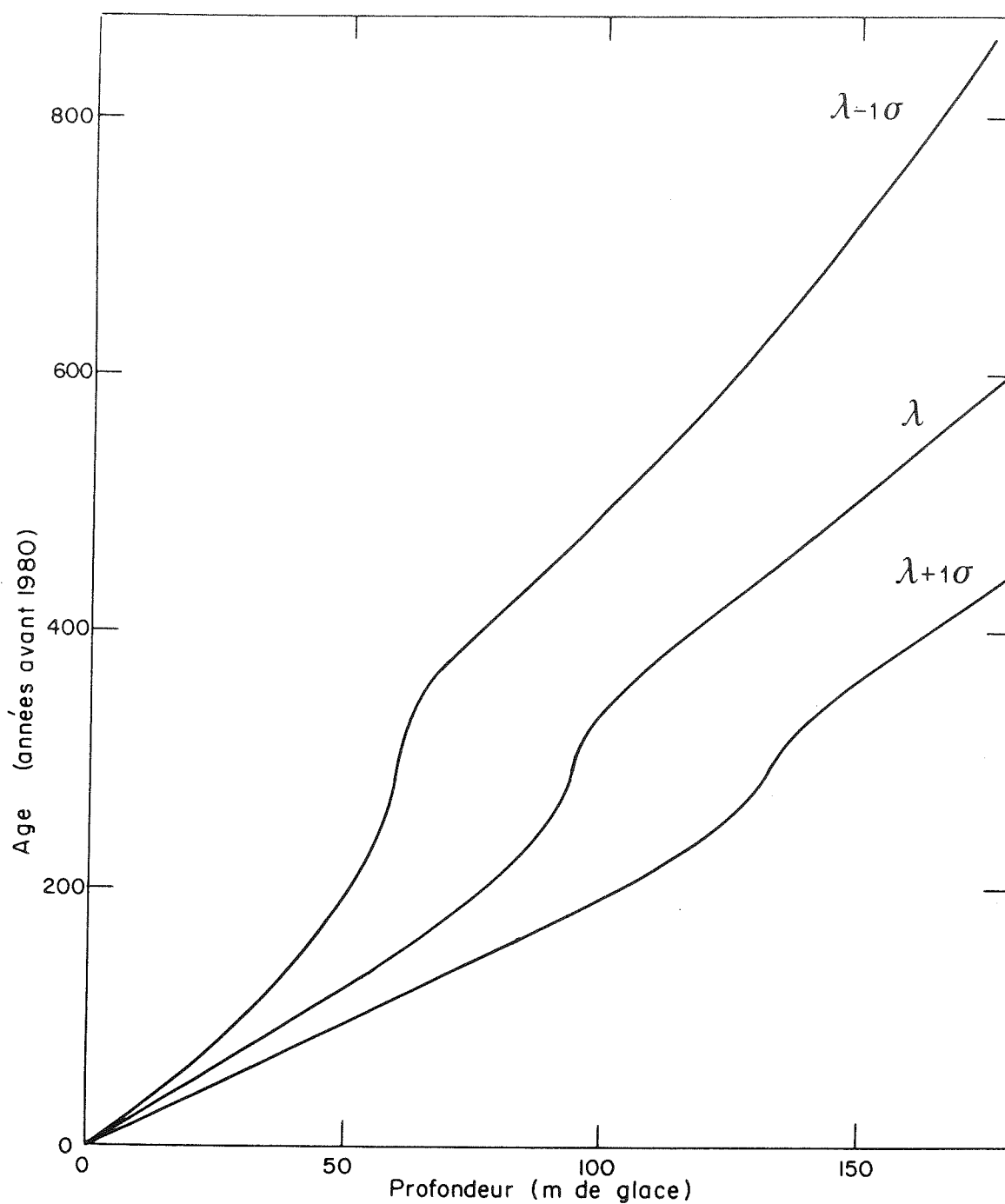


Figure 18 : Chronologies du carottage de D 57 d'après notre modèle d'écoulement.

On donne les courbes $\hat{a}ge = f(h)$ pour différentes valeurs de l'accumulation $\lambda(x)$

En supposant que tous les pores se ferment à la densité de 0,83, l'air à un niveau donné a le même âge que la glace située 52 mètres plus haut (on ne tient pas compte de l'amincissement des couches). Il suffit donc, pour avoir l'âge du gaz, de décaler la chronologie en trait plein de la figure 19 de 52 mètres.

Les courbes en pointillés de la figure 19 sont le résultat de cette opération pour les niveaux critiques 0,55, 0,8 et 0,83, en considérant que les profils de densité en fonction de la profondeur sont identiques en amont de D 57 à celui de la figure 1. Compte tenu des variations d'accumulation et de température mesurées en amont de D 57, cette hypothèse n'est sûrement pas vérifiée. Les indications disponibles sur la profondeur du "close off" en fonction des paramètres cités nous font penser que l'épaisseur du névé pourrait être inférieure d'environ 10 mètres, soit environ 7 mètres de glace, dans la zone à faible accumulation. Dans ce cas, l'écart maximum entre l'âge du gaz et celui de la glace serait d'environ 200 ans au lieu de 240 dans l'hypothèse où le névé a une épaisseur constante. En l'absence de données fiables sur les profils de densité en amont de D 57, nous préférons conserver cette dernière hypothèse pour dater l'air emprisonné dans le forage de D 57.

La durée du piégeage varie suivant l'origine et donc la profondeur à D 57, celle-ci étant nettement plus longue lorsque le gaz est piégé dans la zone à faible accumulation. Cette zone se retrouve à D 57 entre 100 m et 150 m de profondeur (mètres de glace) dans le cas où les pores se ferment entre les densités 0,55 et 0,83, et entre 135 et 150 m dans l'hypothèse d'une occlusion rapide de l'air (entre 0,8 et 0,83).

III.1.4.4. Résultats

Huit carottes réparties le long du forage ont été analysées, chacune d'elle représentant entre 5 et 13 échantillons d'une épaisseur comprise entre 2 et 4 cm. Ces analyses ayant été réalisées pendant toute la durée de notre thèse, certains échantillons n'ont été mesurés qu'une fois alors que sur d'autres deux injections du gaz extrait ont été effectuées (cf § II.2.2.).

Les résultats détaillés de cette étude sont rassemblés en annexe C, dans les tableaux III.3. à III.10 et présentés dans les figures 20 à 22.

Dans ces figures les échantillons fléchés contenaient des croûtes de vent. On peut constater que la présence de ces couches n'influe pas sur les teneurs en

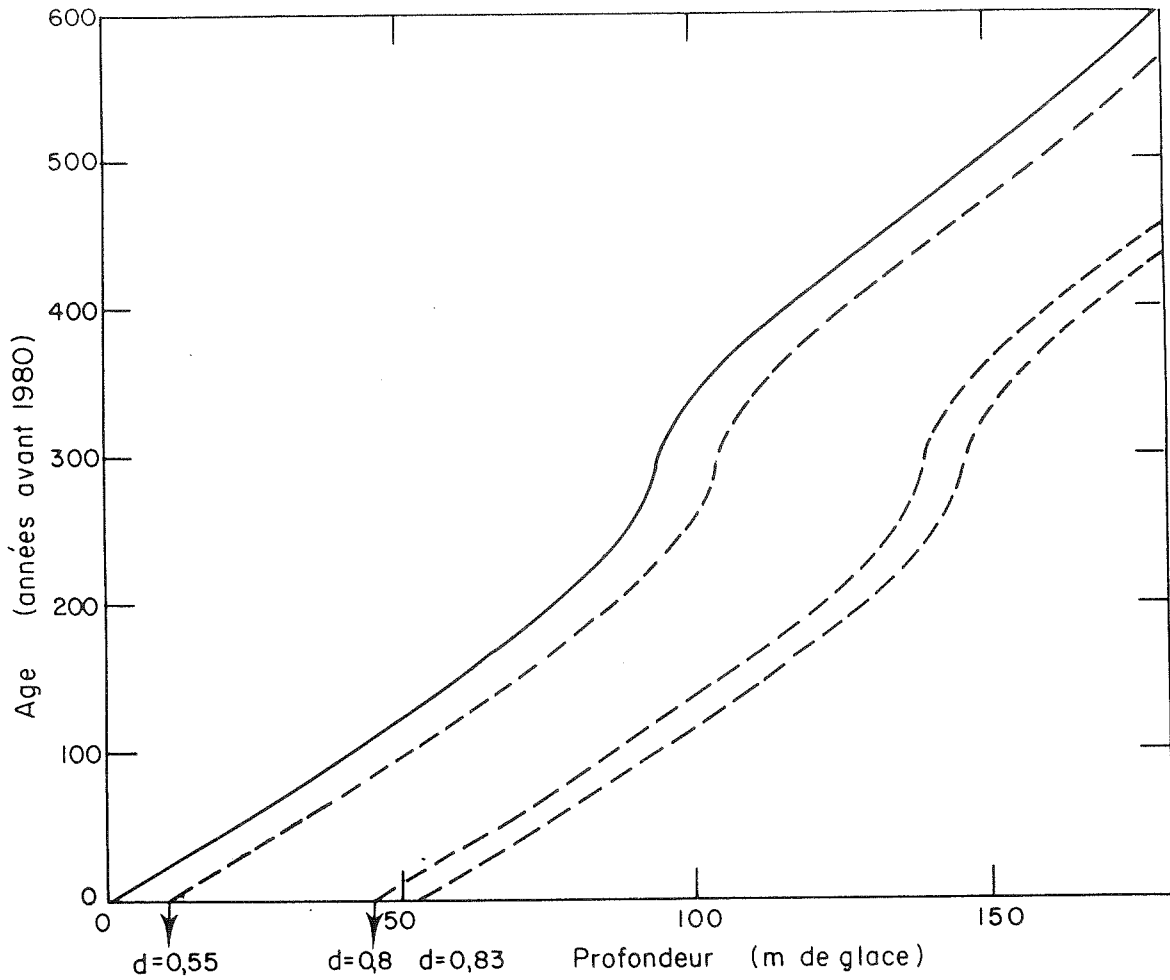


Figure 19 : Chronologie du carottage de D 57 adopté pour dater l'air piégé ($\lambda(x) = \bar{\lambda}(x)$).

L'âge de la glace est donné par la courbe en trait plein alors que les courbes en pointillés indiquent l'âge du gaz piégé aux densités 0,55, 0,8 et 0,83.

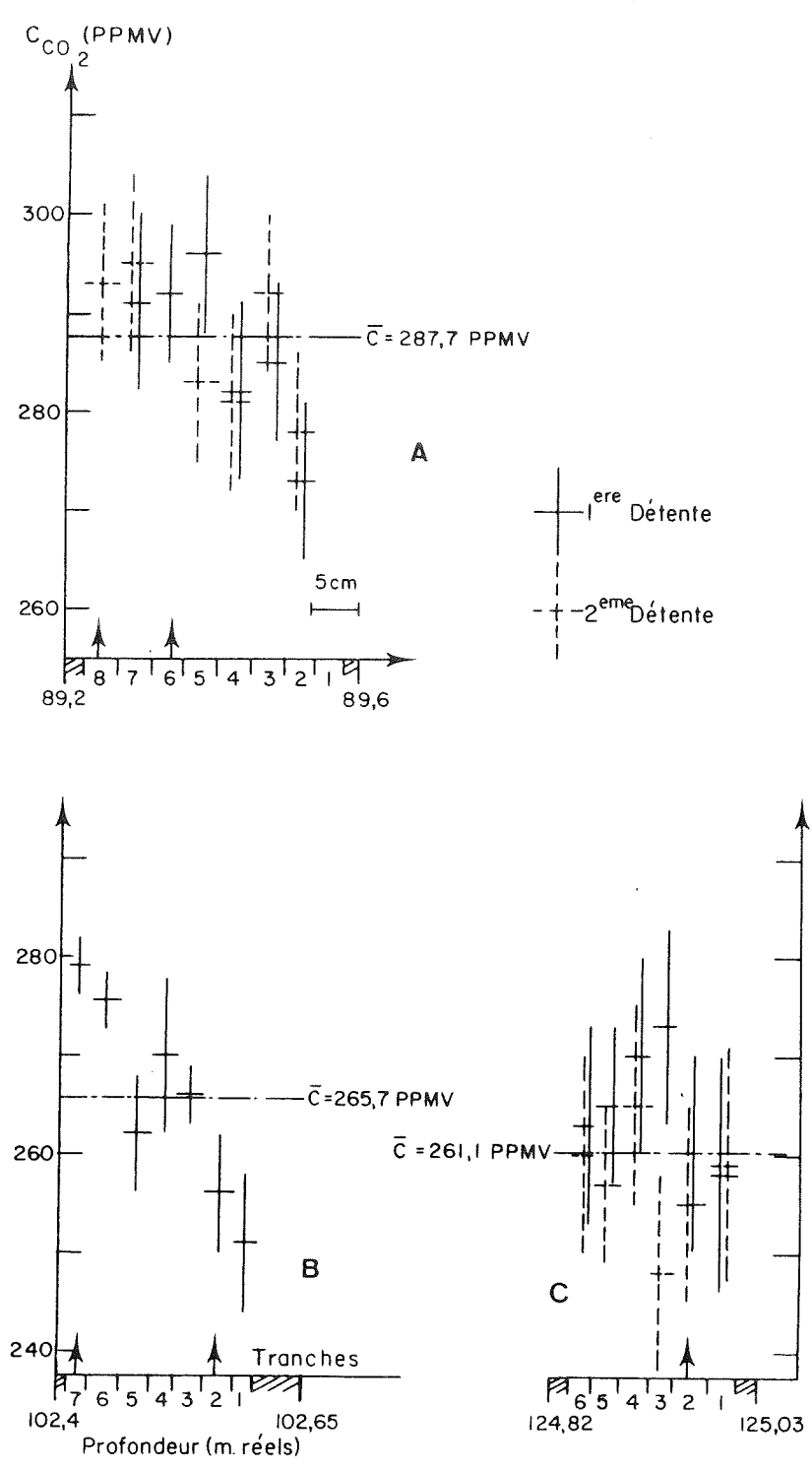


Figure 20 : Résultats de D 57
 a) P 85 - b) P 97 - c) P 130
 Les niveaux fléchés contenaient des croûtes de vent.
 Les barres indiquent la précision expérimentale (2σ).

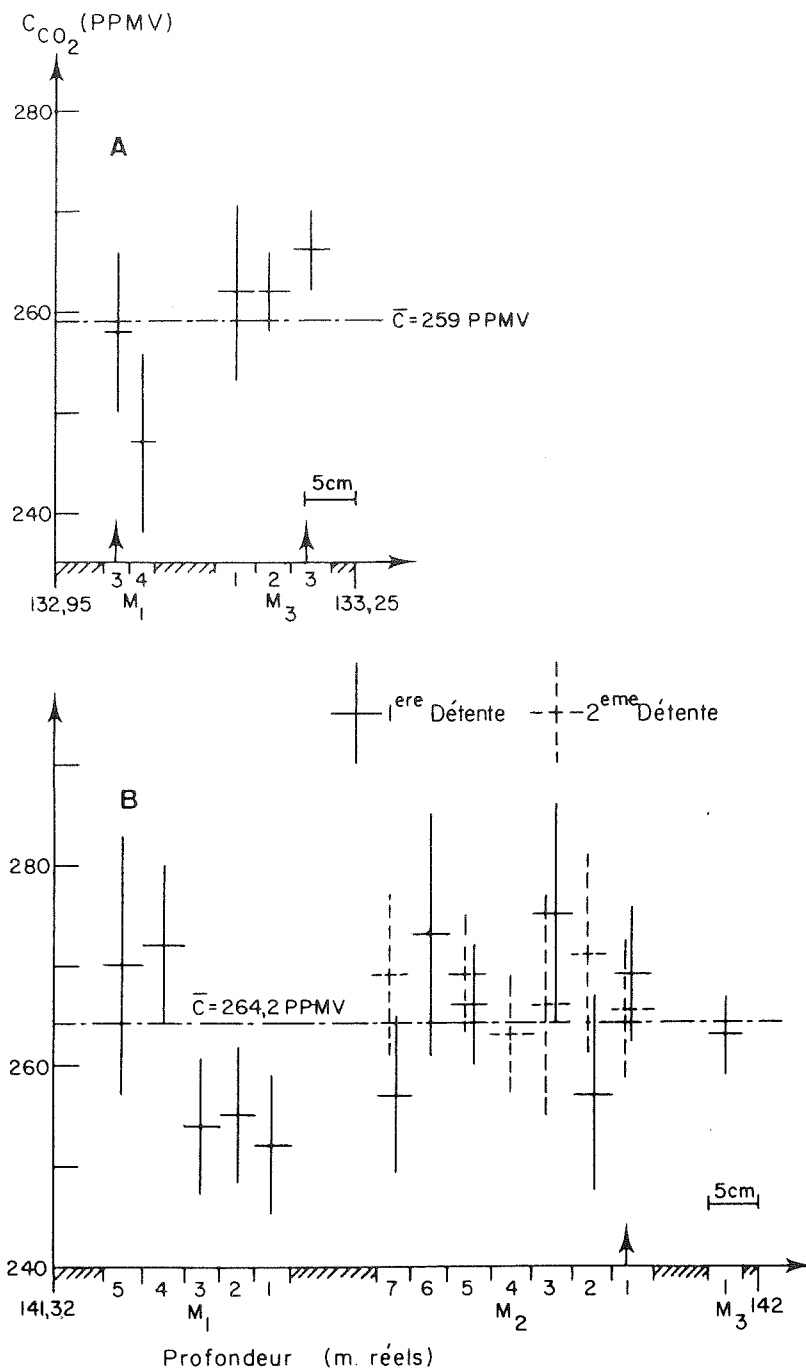


Figure 21 : Résultats de D 57

a) P 138 - b) P 150

Les niveaux fléchés contenaient des croûtes de vent.

Les barres verticales indiquent la précision expérimentale (2σ).

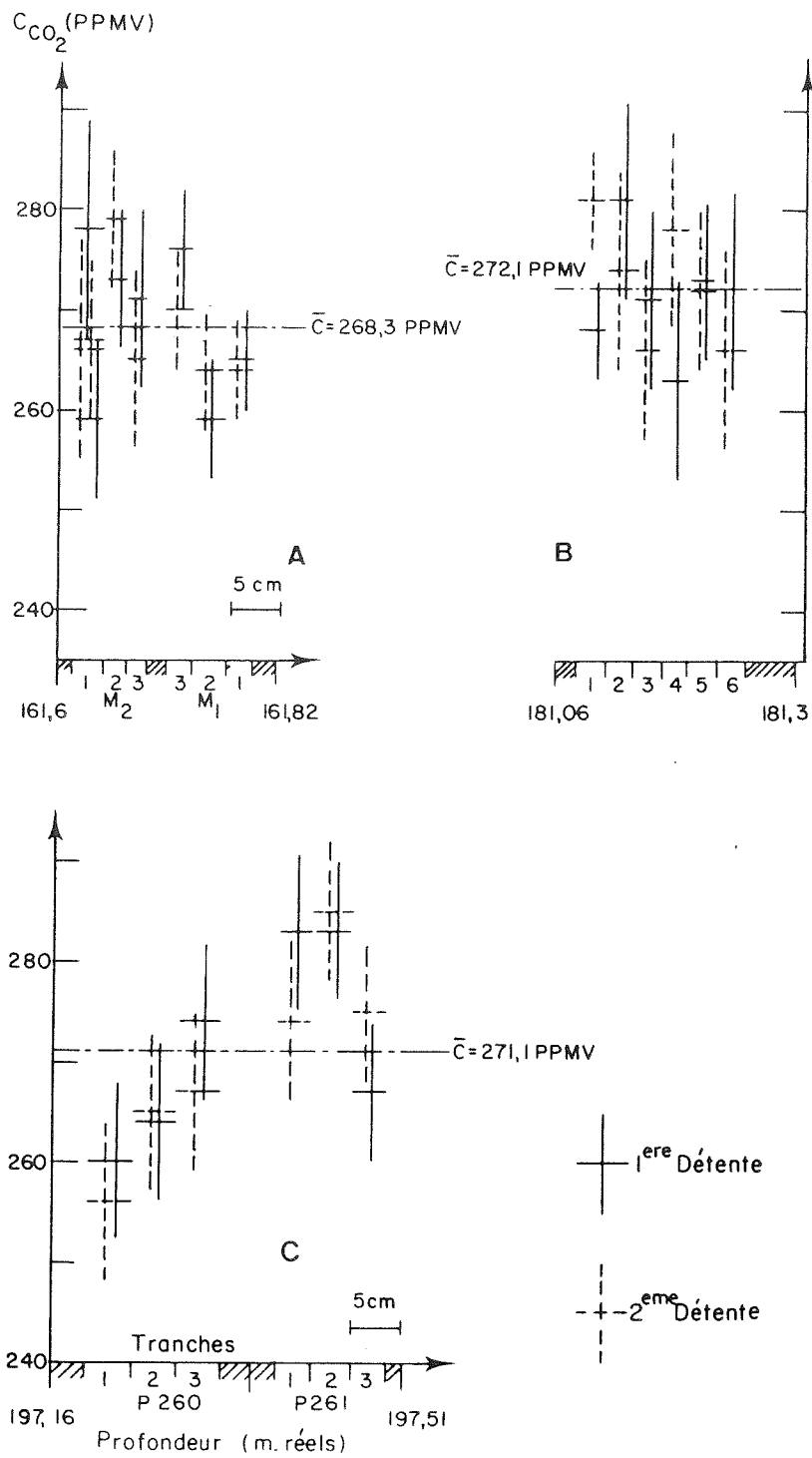


Figure 22 : Résultats de D 57

a) P 191 - b) P 231 - c) P 260-261

Les barres verticales indiquent la précision expérimentale (2σ).

CO₂ observées. De même, nous avons remarqué des cracks de pression dans les échantillons des passes 260 et 261 prélevées à 197 mètres. Là encore, en comparant ces résultats avec ceux obtenus sur la passe 231 prélevée à 181 mètres (voir tableau 10) on peut conclure que ces cracks ne modifient pas la composition de l'air piégé.

Numéro de passe	Profondeur		âge (années A.D.)				Teneur en CO ₂ (PPMV)	σ _{N-1} (PPMV)
	m réels	m glace	glace	d=0,55	d= 0,8	d= 0,83		
85	89,5	64,5	1816	1846	1935	1952	287,7	6,8
97	102,5	76	1782	1812	1906	1924	265,7	10,2
130	125	97	1658	1740	1852	1872	261,1	3,5
138	133	104,5	1620	1680	1830	1852	259	7,3
150	141,5	112	1594	1630	1808	1830	264,2	6,4
191	161,7	131	1536	1566	1746	1772	268,3	5,5
231	181,2	149	1480	1512	1622	1658	272,1	3,5
260/261	197,3	164	1432	1464	1572	1594	271,1	9,3

Tableau 10 : Résultats obtenus sur la carotte de D 57

Nous donnons l'âge du gaz piégé aux densités limites des deux modèles de fermeture des pores : 0,55 et 0,83 pour un piégeage lent, 0,8 et 0,83 pour un piégeage rapide.

Comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus, la dispersion des résultats est, si on exclut la passe 97, toujours inférieure à 10 PPMV. Elle semble donc entièrement explicable par les erreurs expérimentales. Les résultats obtenus sur les passes 85 et 97 montrent une dérive des concentrations en CO₂ (cf figure 20 a et b). On peut voir dans le tableau 20 que la fin du piégeage de l'air contenu dans ces passes s'est effectué au cours du XXème siècle, c'est-à-dire à une époque où les teneurs en CO₂ devaient être en augmentation. Un piégeage inhomogène du gaz a pu alors entraîner la dérive observée. Cette idée est renforcée par la présence de croûte de vent dans certains échantillons de ces deux carottes.

Pour s'assurer que la hausse de 12,1 PPMV des teneurs en CO₂ entre les passes

138 et 260-261 n'était pas un artefact, les passes 130 et 231 ont été analysées en parallèle. On constate dans le tableau 10 que la différence entre ces deux niveaux (11 PPMV) est identique à celle observée entre les passes précédemment citées. Cet effet n'est donc pas dû à une variation dans le temps des conditions expérimentales.

III.2. DISCUSSION

III.2.1. Synthèse de nos résultats

III.2.1.1. Le profil de D 57

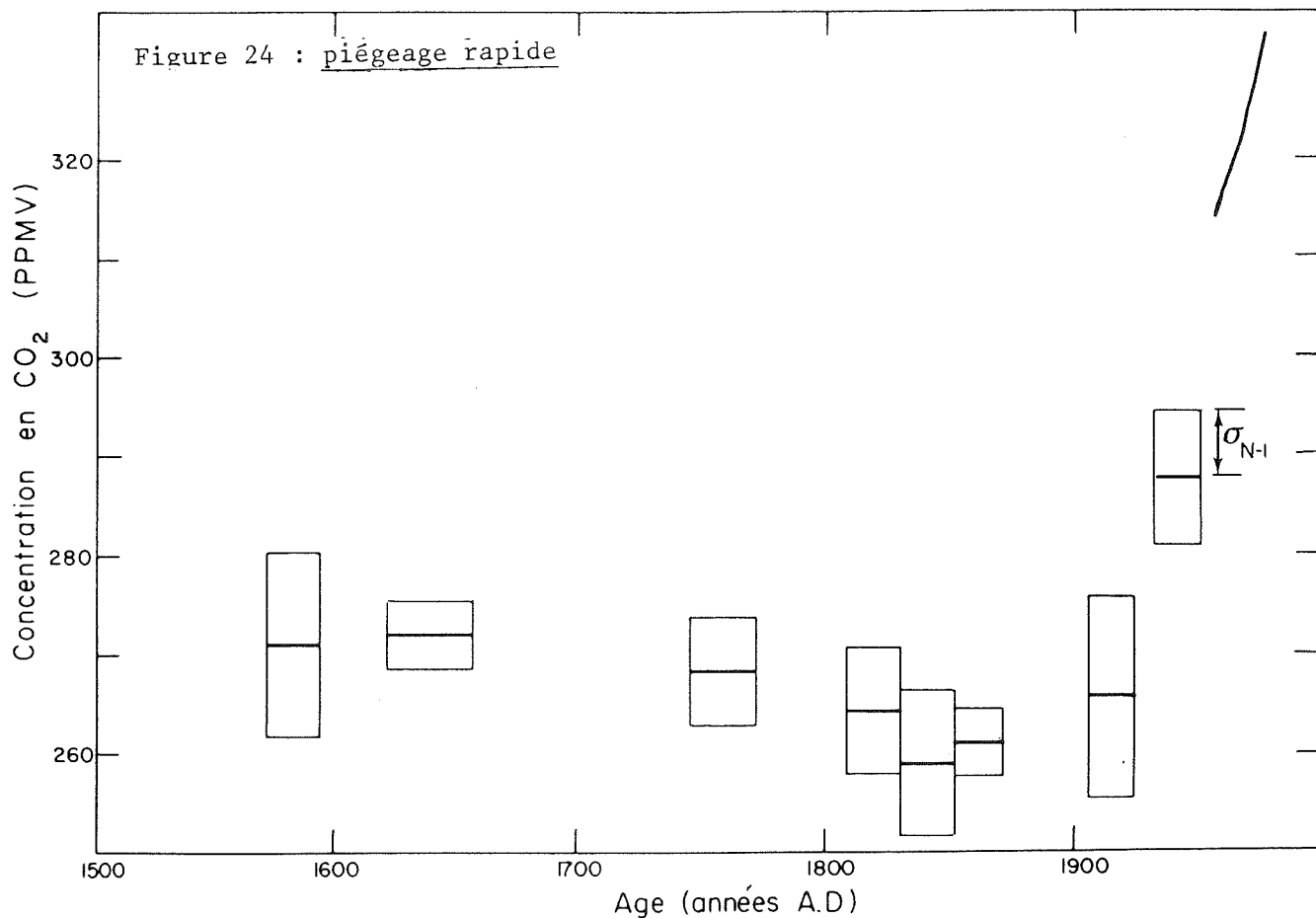
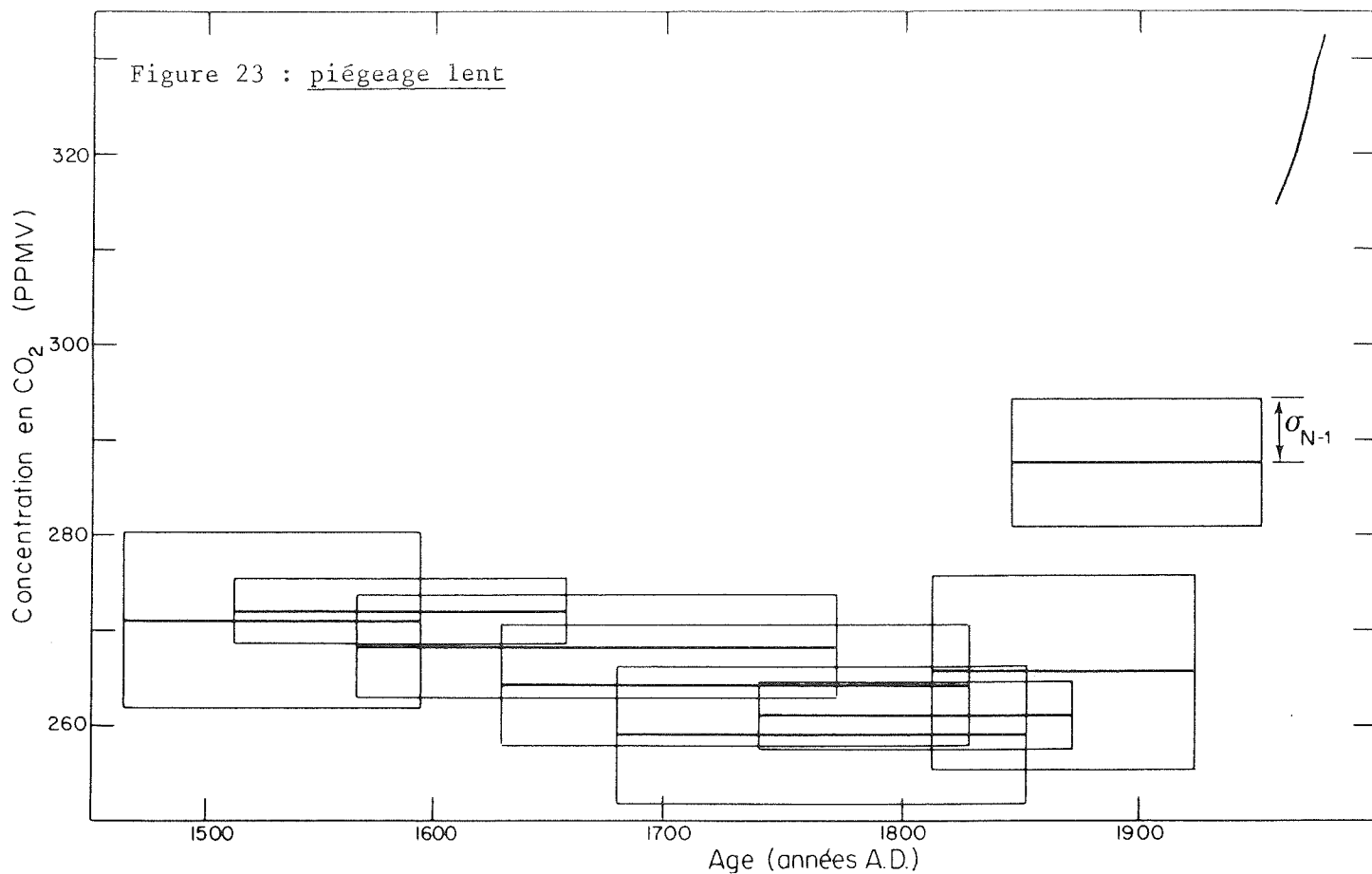
Les figures 23 et 24 rassemblent les résultats de D 57 présentés dans le tableau 10. De plus, nous avons porté les teneurs en CO₂ de l'atmosphère enregistrées entre 1958 et 1978 au pôle sud (Rotty 1981). Dans la figure 23, nous avons supposé une fermeture progressive des pores entre les densités 0,55 et 0,83, alors que dans la figure 24 l'air a été piégé entre les densités 0,8 et 0,83.

Dans les deux cas, on observe que les teneurs en CO₂ baissent d'environ 10 PPMV entre le XVIème et le début du XIXème siècle.

La droite de régression que l'on peut calculer sur les 5 niveaux les plus anciens, soit 37 mesures, a pour pente $- 0,05 \pm 0,03$ PPMV/an (au seuil de confiance de 95%).

En supposant une fermeture progressive des pores (figure 23), les teneurs en CO₂ les plus faibles, 259 ± 15 PPMV (2σ) et 261 ± 7 PPMV, ont été trouvées dans de l'air piégé en moyenne respectivement vers 1766 et 1806. L'air du niveau suivant (266 ± 20 PPMV) date en moyenne de 1868 et la dispersion importante de ce niveau reflète peut-être, comme on l'a vu dans le § III.1.4.4., l'augmentation des teneurs en CO₂ de l'atmosphère durant le piégeage. Ainsi, d'après notre chronologie et en supposant une fermeture rapide des pores, il semble que les teneurs en CO₂ ont augmenté avant 1870, soit avant le début de la révolution industrielle.

Le niveau le plus récent (288 PPMV ± 14 PPMV) est représentatif de l'atmosphère entre 1846 et 1952. L'extrapolation des mesures faites au Pôle Sud entre 1958 et 1978 nous permet d'évaluer à environ 310 PPMV la teneur en CO₂ de l'atmosphère en 1952. Il est intéressant de noter qu'en supposant arbitrairement une augmentation linéaire du CO₂ entre 1850 (260 PPMV) et 1952 (310 PPMV), la teneur moyenne en CO₂ durant cette période est de 285 PPMV, valeur identique à celle donnée par la glace à D 57.



Figures 23 et 24 : Variations du CO₂ atmosphérique piégé dans la glace à D 57 et variations mesurées à Pôle Sud entre 1958 et 1978.

En admettant une fermeture rapide des pores (figure 24) les teneurs en CO_2 sont minimales en 1841 (259 PPMV) et 1862 (261 PPMV). Le niveau suivant (266 PPMV) date en moyenne de 1915. On peut donc considérer que, dans ce cas, l'augmentation des teneurs en CO_2 de l'atmosphère débute au cours de la seconde moitié du XIX^{ème} siècle ou au début du XX^{ème} siècle.

Les deux niveaux les plus récents contiennent de l'air piégé entre 1906 et 1924, et entre 1935 et 1952. En faisant les mêmes hypothèses que précédemment sur l'évolution des teneurs en CO_2 entre 1850 et 1952, celles-ci devaient être d'environ 290 PPMV et 305 PPMV pendant les deux périodes considérées. Ces estimations sont supérieures d'environ 20 PPMV en moyenne aux valeurs données par la glace de D 57 qui sont de $266 \text{ PPMV} \pm 20$ et $288 \text{ PPMV} \pm 14 \text{ PPMV}$.

Si on conserve l'hypothèse d'un piégeage rapide de l'air dans le névé entre les densités 0,8 et 0,83, cet air étant en équilibre avec l'atmosphère deux causes pourraient expliquer les différences observées :

1 - La chronologie adoptée est mauvaise et l'air analysé est plus vieux; pour rendre compatible les mesures de D 57 et notre estimation, il faudrait que l'air piégé en moyenne en 1943 l'ait été vers 1910. Pour cela on est conduit à adopter dans notre modèle d'écoulement une accumulation moyenne de 23 cm de glace par an jusqu'à 3 - 4 km en amont de D 57. Cette valeur est incompatible avec la courbe de la figure 16. Il nous semble donc très improbable que la chronologie adoptée soit la cause des écarts observés.

2 - Il existe un écart systématique de 10 à 20 PPMV entre nos mesures et les teneurs en CO_2 de l'atmosphère: l'écart de 5 PPMV observé entre les deux gamelles (cf § II.3.4.) peut être le reflet d'une erreur systématique dans nos mesures, légèrement différente suivant le porte échantillon utilisé. Nous pensions que l'identité de nos résultats avec ceux de l'Institut de Physique de Berne permettait de conclure que l'erreur introduite était faible (cf § II.3.5.) Cette conclusion est peut-être fautive et dans ce cas tous nos résultats devraient être augmentés de 10 à 20 PPMV.

II.2.1.2. Les autres carottages

Le tableau 11 rassemble les résultats obtenus sur les échantillons provenant de Dôme C, Byrd et du Mont Logan, ainsi que les âges de ces échantillons dans les deux hypothèses de piégeage.

Site	A G E D E L ' A I R		Teneur en CO ₂ (PPMV)	σ _{N-1} (PPMV)
	piégeage lent (0,55<d<0,83)	Piégeage rapide (0,8<d<0,83)		
Dôme C	591 B.C. - 964 A.D.	744 A.D. - 964 A.D.	258	8
Byrd	230 B.C. - 46 A.D.	24 B.C. - 46 A.D.	263	9
MtLogan	1588 A.D. - 1748 A.D.	1692 A.D. - 1748 A.D.	283	14
	1521 A.D. - 1681 A.D.	1625 A.D. - 1681 A.D.	268	8

Tableau 11 : Teneurs en CO₂ "pré-industriel"

Valeurs données par différents forages étudiés dans ce travail, à l'exception de D 57.

On constate que, en excluant un niveau (283 PPMV) très dispersé ($\sigma = 14$ PPMV) du Mont Logan, les teneurs en CO_2 observées sont comprises dans l'intervalle 260 PPMV - 270 PPMV trouvé à D 57. Les mesures présentées couvrent, très inégalement, les trois derniers millénaires. La bonne homogénéité des résultats suggère que les teneurs en CO_2 de l'atmosphère ont peu varié durant cette période.

Les résultats du Mont Logan, qui est situé dans l'hémisphère nord, semblent pouvoir être directement comparés aux analyses des forages antarctiques. En effet, si actuellement les concentrations en CO_2 mesurées aux latitudes élevées de l'hémisphère nord sont plus fortes d'environ 4 PPMV que celles enregistrées en Antarctique, cet écart est essentiellement attribué à la source anthropogène plus importante dans l'hémisphère nord. En l'absence de cette source, les teneurs en CO_2 devaient être identiques dans les deux hémisphères (WMO 1983).

Nous avons vu dans le § 1.3.2. que le niveau du Mont Logan contenant 283 PPMV de CO_2 semblait contaminé. Néanmoins, ce résultat, même s'il est élevé n'est pas incompatible avec les résultats de D 57, dans l'hypothèse d'un piégeage rapide. Le deuxième niveau du Mont Logan (268 ± 16 PPMV) est équivalent aux teneurs en CO_2 trouvées à D 57 durant les XVIème et XVIIème siècles.

III.2.1.3. Conclusion

L'ensemble des mesures réalisées indique que les teneurs en CO_2 de l'air piégé dans la glace entre 1000 B.C. et 1850 A.D. étaient comprises entre 260 PPMV et 270 PPMV. Les résultats obtenus à D 57 suggèrent que ces teneurs ont pu fluctuer entre les deux valeurs citées, celles-ci variant de 270 PPMV au XVIème siècle à 260 PPMV au début du XIXème siècle.

La concentration "pré-industrielle" en CO_2 serait donc d'après nos mesures de 260 PPMV vers 1800 - 1850. Cependant, si l'air est piégé rapidement dans la partie inférieure du névé, hypothèse qui semble la plus réaliste, cet air étant en équilibre "instantané" avec l'atmosphère, nos résultats pourraient être inférieurs de 10 à 20 PPMV aux teneurs en CO_2 mesurées dans l'atmosphère. Dans ce cas, le niveau "pré-industriel" serait compris entre 270 PPMV et 280 PPMV vers 1800- 1850.

III.2.2. Résultats obtenus par l'Institut de Physique de Berne

Les principaux résultats de ce laboratoire ont été obtenus sur des échantillons provenant de Byrd et de North Central (Groenland). Grâce au travail réalisé en commun sur les carottes de Dôme C et de Byrd (cf § II.4.), nous pouvons directement comparer les résultats des deux laboratoires.

A North Central, 22 échantillons prélevés à 103 mètres de profondeur ont été analysés (A. Neftel et al, 1982). Le gaz étudié a été piégé entre 1650 A.D. et 1800 A.D. dans l'hypothèse d'une fermeture rapide des pores et entre 1350 A.D. et 1800 A.D. si cette fermeture est progressive. La teneur moyenne en CO₂ de l'air analysé est de 271 PPMV, la dispersion (1σ) des résultats étant de 9 PPMV. Cette valeur est identique à celle donnée par les mesures de D 57 pour la période antérieure à 1800 A.D.

A Byrd, on peut considérer que les quatre premiers niveaux du profil couvrant les 40 000 dernières années (A. Neftel et al 1982) sont représentatifs de l'atmosphère "pré-industrielle". Les valeurs numériques des teneurs en CO₂ tirées de H. Oeschger et al (1982) ainsi que l'âge de l'air analysé sont portés dans le tableau 12.

Profondeur (en mètres)	A G E D U G A Z		Teneurs en CO ₂ (PPMV)
	piégeage lent	piégeage rapide	
101	1413 A.D. - 1689 A.D.	1619 A.D. - 1689 A.D.	269
201,7	827 A.D. - 1103 A.D.	1033 A.D. - 1103 A.D.	280
297,5	270 A.D. - 546 A.D.	476 A.D. - 546 A.D.	263
401,5	230 B.C. - 46 A.D.	24 B.C. - 46 A.D.	269,5

Tableau 12 : Teneurs en CO₂ "pré-industrielles" d'après les résultats de L'Institut de Physique de Berne obtenus sur la carotte de Byrd

(d'après H. Oeschger et al 1982).

La précision des résultats est de 2%, soit environ 5 PPMV.

Les âges ont été calculés à partir de la chronologie de A. Neftel et al (1982)

Les teneurs en CO₂ données par ces analyses sont comprises entre 263 PPMV et 280 PPMV. Ceci renforce l'idée que les teneurs en CO₂ de l'atmosphère ont peu varié durant la période couverte par ces mesures (230 B.C. - 1689 A.D.).

III.2.3. Les autres méthodes permettant d'évaluer les teneurs en CO₂

au cours du passé

Mises à part les analyses de l'air piégé dans la glace, les teneurs en CO₂ de l'atmosphère peuvent être reconstituées, soit directement, en examinant les données recueillies durant le dernier siècle, soit indirectement, par l'analyse des différents isotopes du carbone dans les anneaux d'arbres ou par des mesures du CO₂ dans les couches profondes des océans.

La synthèse de ces méthodes est tirée de WMO (1983).

III.2.3.1. Les mesures directes

L'exploitation des mesures réalisées dans l'atmosphère à la fin du XIX^{ème} siècle est délicate. En effet, les conditions de prélèvement et les protocoles expérimentaux sont mal connus. Les résultats obtenus peuvent donc ne pas être représentatifs du niveau moyen atmosphérique au moment des mesures.

Callendar (1958) concluait après une sélection de données européennes, que la teneur en CO₂ de l'atmosphère était en 1900 de 290 PPMV \pm 3 PPMV. Des mesures réalisées entre 1876 et 1910 à l'Observatoire du parc Montsouris, donnent des valeurs moyennes annuelles de 285 \pm 10 PPMV entre 1891 et 1893 (Stanhill, 1982).

Müntz et Aubain (1886) ont publié des mesures effectuées dans l'hémisphère sud au début des années 1880. Elles indiquent une décroissance des teneurs en CO₂ de 280 PPMV à l'équateur à 256 PPMV près du Cap Horn. Ce gradient de 24 PPMV est très surprenant et met en doute ces résultats. En effet, il est très supérieur à celui observé actuellement qui ne dépasse jamais 3 PPMV.

III.2.3.2. Les analyses du spectre solaire

Afin de mesurer la constante solaire des spectres solaires ont été enregistrés entre 1902 et la fin des années 1950 en plusieurs lieux du globe. L'analyse des documents disponibles semble permettre de retrouver la teneur moyenne en CO₂ de la colonne d'air située à la verticale du lieu d'observation. Les premiers résultats obtenus avec une précision de \pm 15 PPMV indiquent

des teneurs en CO_2 de 312 PPMV en 1935 et 316 PPMV en 1941. On peut noter que ces valeurs sont très proches de la teneur de 314 PPMV enregistrée au Pôle Sud en 1958 (cf figure 24).

III.2.3.3. Les isotopes du carbone des anneaux d'arbres

L'émission de CO_2 par la combustion d'énergies fossiles appauvrit l'atmosphère en ^{13}C et ^{14}C . En effet, le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du CO_2 d'origine fossile ou biosphérique est plus faible d'environ 18% à celui du CO_2 atmosphérique, tandis que le ^{14}C est absent du carbone fossile. La mesure des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans les anneaux d'arbres, associée à la modélisation des échanges entre les différents réservoirs de carbone, permet d'évaluer indirectement les teneurs en CO_2 de l'atmosphère au moment de la formation de l'anneau considéré.

Les valeurs déduites par le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans des arbres de la côte pacifique varient d'environ 30 PPMV autour de 276 PPMV pendant l'intervalle 235 A.D. - 1850 A.D. Des arbres européens et de l'est des Etats-Unis donnent, quant à eux, suivant le modèle associé, un niveau de 242 PPMV ou 230 PPMV autour de 1800 A.D. La grande variabilité de ces résultats est liée, semble-t-il, à l'environnement de l'arbre ou à la dépendance du fractionnement isotopique lors de la photosynthèse à des paramètres climatiques.

Le volume des émissions de carbone fossile nécessaire dans les modèles pour rendre compte de l'évolution du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est à 10% près égal à celui calculé à partir des données de production d'énergie. La teneur "pré-industrielle" en CO_2 déduite par ces mêmes modèles est de 294 PPMV.

Dans la figure 25, nous avons rassemblé des courbes de l'évolution des isotopes ^{13}C (figure 25-a) et ^{14}C (figure 25-b) enregistrée dans des anneaux d'arbres. Il nous semble important de faire remarquer que la décroissance du ^{14}C liée à l'utilisation des combustibles fossiles débute vers 1890 alors que celle du ^{13}C , liée à l'émission de carbone biosphérique fossile ou non, commence avant 1850. Ceci suggère l'existence d'une source biosphérique non fossile à partir du milieu du XIXème siècle.

III.2.3.4. Le CO_2 dans les couches profondes des océans

La mesure de la pression partielle du CO_2 dans l'eau de mer permet, après correction des effets de la dissolution des carbonates et de l'activité biologique, d'évaluer les teneurs en CO_2 de l'atmosphère au moment où cette eau était en contact avec l'atmosphère.

La teneur en CO_2 "pré-industrielle" d'après cette méthode devrait être supérieure à 258 PPMV tandis qu'une teneur de 290 PPMV semble très improbable.

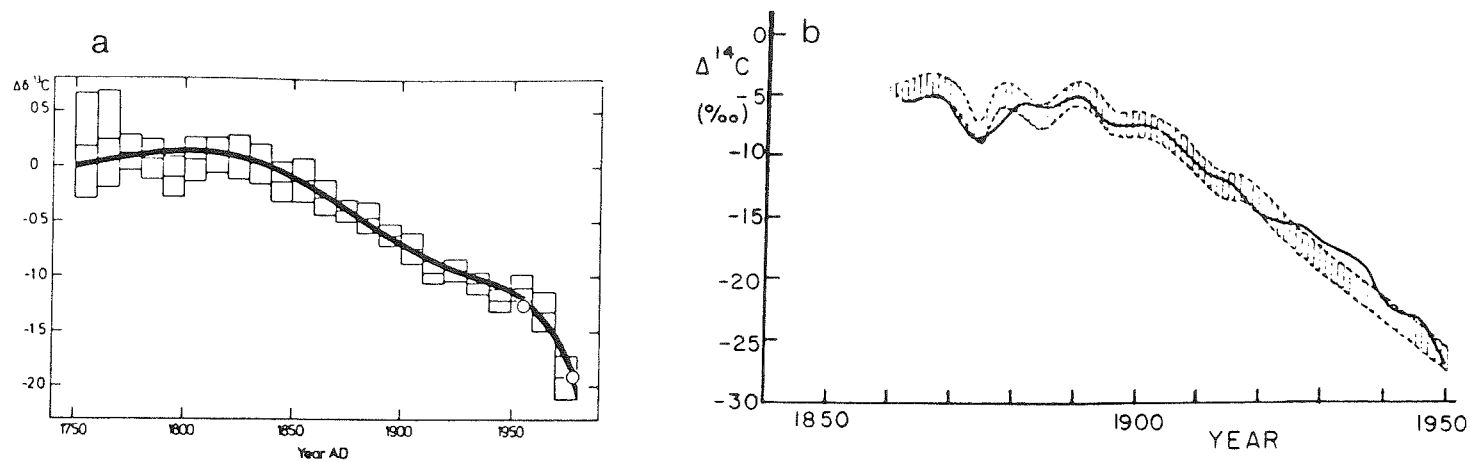


Figure 25 : Evolution récente des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (a) et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (b) en δ ‰

a) Moyennes décennales du $\Delta\delta^{13}\text{C}$ dans des anneaux d'arbres de l'hémisphère nord.

Les barres verticales donnent l'intervalle de confiance (à 95%) des mesures.

(tirée de H.D.Freyer et al, 1982)

b) $\delta^{14}\text{C}$ de chênes allemands et hollandais et résultat d'un modèle (trait plein). La bande hachurée représente la dispersion (1σ) des résultats expérimentaux, qui ont été lissés par une fonction spline.

(tirée de Stuiver M., 1982)

III.2.4. Conclusion: La "meilleure" estimation de la teneur en CO₂

"pré-industrielle"

La seule méthode directe permettant d'estimer l'évolution des teneurs en CO₂ de l'atmosphère avant 1850 est l'analyse de l'air piégé dans la glace. Ces mesures semblent directement comparables à celles effectuées actuellement dans l'atmosphère (cf § II.4.4.) et donner ainsi des valeurs absolues.

Toutes les analyses d'air piégé entre environ 1500 A.D. et 1850 A.D. indiquent des teneurs en CO₂ comprises entre 272 PPMV et 259 PPMV. Le profil de D 57 suggère, de plus, une baisse des concentrations en CO₂ de - 0,05 PPMV/an ± 0,03 PPMV/an entre les deux dates citées. Dans ce cas, la "meilleure" estimation de la concentration en CO₂ de l'atmosphère en 1850 serait de 260 PPMV. Néanmoins, la possibilité d'une erreur systématique de 10 à 20 PPMV ne pouvant être totalement exclue (cf § III.2.1.1.), on peut considérer que la teneur en CO₂ de l'atmosphère en 1850 environ était comprise entre 260 et 280 PPMV.

Cette estimation précise celle donnée par les autres méthodes, toutes indirectes, qui aboutissent à un niveau "pré-industriel" compris entre 250 et 290 PPMV.

Pour terminer, on peut noter que le profil de D 57 fait apparaître l'augmentation des teneurs en CO₂ de l'atmosphère au cours de la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, mais l'incertitude sur l'âge de l'air analysé ne permet pas de préciser quand cette augmentation a commencé.

III.3. IMPLICATIONS DE CES RESULTATS POUR LES MODELES D'EVOLUTION DU CO₂ ET DE SES CONSEQUENCES CLIMATIQUES

III.3.1. Conséquences pour la modélisation du cycle du carbone et de l'évolution du CO₂ atmosphérique

III.3.1.1. Les réservoirs en présence

Lorsqu'on compare les émissions de CO₂ dues à la consommation d'énergie fossile entre 1959 et 1978 (70 GT de carbone, Rotty, 1981) et l'augmentation de 19 PPMV (soit 40 GT de carbone) enregistrée à Mauna Loa, on s'aperçoit que 57%

du CO₂ émis est resté dans l'atmosphère, le reste ayant été absorbé dans d'autres réservoirs.

Réservoirs	Masse du carbone stocké (GT de carbone)			Temps de résidence (années) (1)
	(1)	(2)	(3)	
Atmosphère	690	690	690	6
Biosphère Continentale	830	450	560	30
Sols	1100	700	1200	300
Biosphère marine	2	7	1000	< 1
Détritus marins	1700	3000		3400
Océan (surface)	1200	40000	670	10
Océan (profond)	34600		36730	1500

Tableau 13 : Les réservoirs naturels de carbone en interaction avec l'atmosphère

(1) d'après Kester et al (1977)

(2) " The chemistry of the atmosphere and oceans (1978)

(3) " Watts (1982)

La masse de carbone contenue dans l'atmosphère correspond à 325 PPMV de CO₂. On peut noter les écarts importants entre les différentes estimations des réservoirs biosphériques.

Les principaux réservoirs de carbone en interaction avec l'atmosphère et les temps de résidence du carbone dans ces réservoirs sont indiqués dans le tableau 13. On peut constater que l'océan est le réservoir de loin le plus important. Il semble donc pouvoir être le régulateur principal des teneurs en CO₂ de l'atmosphère. En considérant qu'à la surface des océans les pressions

partielles du CO_2 dans l'air et dans l'eau sont en équilibre, toute augmentation du CO_2 dans l'atmosphère entraînera une sous saturation de l'eau en surface et donc un transfert du CO_2 atmosphérique dans l'eau; le carbone sera ensuite réparti dans l'ensemble de l'océan. Celui-ci contenant environ 60 fois plus de carbone que l'atmosphère, il pourra absorber, après un certain temps, la plus grande partie du CO_2 émis dans l'air.

III.3.1.2. Les modèles

En mettant en interaction l'atmosphère et l'océan, les modèles tentent de reconstituer l'évolution du CO_2 atmosphérique à partir, par exemple, des émissions de carbone dues à la combustion d'énergie fossile.

Dans ces modèles, l'atmosphère est considérée comme un réservoir homogène. L'océan est généralement divisé en un océan de surface homogène et un océan profond où les teneurs en CO_2 varient suivant la profondeur suivant des équations de diffusion. Des versions plus sophistiquées prennent en compte la plongée d'eaux froides aux hautes latitudes (Siegenthaler, 1983). Dans certains modèles (H. Oeschger et al, 1975) la biosphère est prise en compte comme un réservoir temporaire de carbone.

Les modèles doivent permettre de :

- retrouver l'évolution des teneurs en CO_2 de l'atmosphère depuis 1958, soit donner la fraction, R, de CO_2 émis par la combustion d'énergie fossile et restant dans l'atmosphère,
- retrouver les variations en fonction de la profondeur dans l'océan du ^{14}C injecté dans l'atmosphère lors des essais nucléaires.

Les modèles ainsi validés permettent de calculer, à partir des données disponibles sur la consommation d'énergie d'origine fossile depuis 1880, un niveau "pré-industriel" en CO_2 de 294 PPMV (WMO, 1983). Cette valeur semble confirmée par le fait qu'ils rendent compte de l'évolution du ^{14}C dans les anneaux d'arbres (cf § III.2.3.3.).

Le niveau "pré-industriel" ainsi calculé est supérieur à celui donné par la glace qui est compris entre 260 et 280 PPMV. L'écart entre les deux estimations est compris entre 14 et 34 PPMV.

Il faut donc prendre en compte une source supplémentaire de CO_2 . La figure 25 suggère que celle-ci doit être appauvrie en ^{13}C mais pas en ^{14}C et qu'elle ait démarré peu après 1850. La biosphère continentale semble pouvoir remplir ce rôle, il s'agit maintenant de voir comment elle a pu être une source dans la deuxième moitié du XIXème siècle.

III.3.1.3. Origine et importance de la source biosphérique

Au cours de la seconde moitié du XIXème siècle, on a assisté à un développement rapide de l'agriculture, principalement en Amérique du Nord, en Afrique du Sud et en Australie, réduisant ainsi les terrains vierges, forêts et prairies. La mise en culture d'une terre vierge réduit non seulement la quantité de carbone stockée sous forme végétale, mais réduit aussi d'un facteur 2-3 la quantité de carbone organique fixée dans le sol (Bohn, 1978).

A partir de données sur l'évolution des surfaces cultivées, Bohn (1978) considère que 150 GT de carbone ont été émises au cours des 100 dernières années par la mise en valeur de nouvelles terres agricoles. Woodwell (1983) estime que cette source a émis entre 135 GT et 228 GT de carbone depuis 1860.

Schlesser (1981), à partir d'expériences de laboratoires, montre que, lorsque la température s'élève, la vitesse de dégradation du carbone organique augmente tandis que la quantité de carbone fixé dans les sols diminue. Schleser estime que ce phénomène a pu être une source de 60 GT de carbone entre 1860 et 1940 et un puits à partir de cette dernière date.

Ces chiffres sont du même ordre de grandeur que ceux déduits par Wilson (1978) pour rendre compte de l'évolution du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans les anneaux d'arbres. Cet auteur estime que 110 GT de carbone biosphérique ont dû être émises depuis 1860, 90 GT l'ayant été entre 1860 et 1890. De même pour reproduire une augmentation linéaire des teneurs en CO_2 entre 265 PPMV en 1820 et 314 PPMV en 1958, il est nécessaire d'admettre dans les modèles une source d'environ 158 GT de carbone. Cette source est alors maximum en 1900 et décroît jusqu'à des émissions pratiquement nulles en 1970 (WMO, 1983).

Il semble donc que les modifications des réservoirs biosphériques, végétation et sols, dues au développement de l'agriculture et aux variations de températures, aient émis entre 100 GT et 200 GT de carbone depuis le milieu du XIXème siècle. Ces chiffres sont à comparer aux 60 GT de carbone rejetées entre 1880 et 1950 par la combustion des énergies fossiles. L'existence de cette source permet de réconcilier au moins qualitativement les résultats des modèles et ceux donnés par la glace.

III.3.2. Impact climatique de l'augmentation des teneurs en CO_2

Le gaz carbonique a plusieurs bandes d'absorption dans l'infrarouge, en particulier dans la fenêtre comprise entre 7 μm et 14 μm qui transmet le rayon-

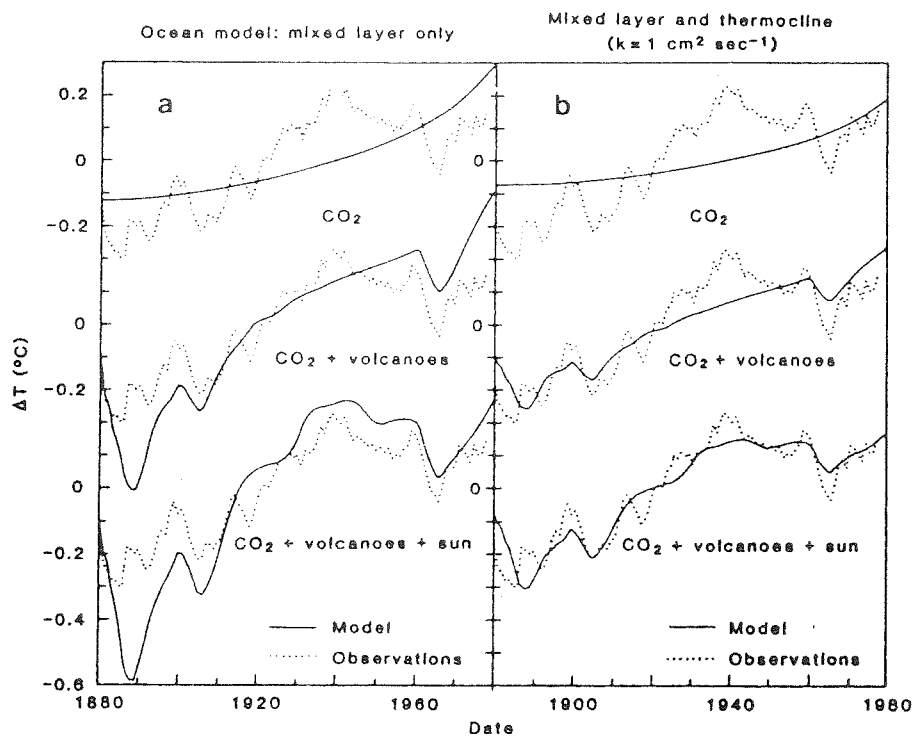


Figure 26 : Tendance globale de la température depuis 1880 obtenue par un modèle climatique et comparaison avec celle observée. (tirée de J. Hansen et al. 1981)

On a tenu compte du CO_2 , des volcans, de la variabilité possible de la luminosité solaire et de deux modèles d'océans.

nement thermique émis par la surface de la terre (J. Hansen et al 1981). L'augmentation des teneurs en CO_2 tend à fermer cette fenêtre, réduisant ainsi les pertes thermiques de la terre. En l'absence d'effet rétroactif, l'effet de serre ainsi produit réchauffe la basse atmosphère tandis que la haute atmosphère est refroidie.

III.3.2.1. Les modèles climatiques

Pour quantifier ce phénomène de nombreux modèles ont été élaborés. La majorité d'entre eux indiquent une élévation de la température d'équilibre de la terre comprise entre 1,5 et 3°K lorsque les teneurs en CO_2 passent de 300 PPMV à 600 PPMV (Clark et al 1982). Quand ils tiennent compte de la latitude, ces calculs montrent un réchauffement plus sensible aux pôles qu'à l'équateur. Si les valeurs précédemment citées sont acceptées par une grande majorité d'auteurs, certains prévoient un effet beaucoup plus faible comme Ellsaesser (1983) ou Idso (1980) qui aboutit à un réchauffement moyen inférieur à 0,26°K. De même, on peut noter que Choudhury et al (1979) estiment qu'une augmentation des teneurs en CO_2 conduit à un refroidissement des surfaces enneigées.

La figure 26, tirée de Hansen et al (1981), présente les résultats d'un modèle qui tente de reconstituer l'évolution de la température depuis 1880, à partir des teneurs en CO_2 , de l'influence des poussières volcaniques et de variations possibles de la constante solaire. Ce modèle est basé sur une teneur de 293 PPMV de CO_2 en 1880 et une augmentation de la température d'équilibre de l'atmosphère de 2,8°K pour un doublement des teneurs en CO_2 (de 300 à 600 PPMV). Dans la figure 26-a, il est tenu compte de l'absorption de chaleur dans les premiers 100 mètres de l'océan, alors que dans la figure 26-b la chaleur absorbée diffuse jusqu'à 1000 mètres de profondeur. On peut noter l'importance du modèle d'océan choisi et l'influence des autres paramètres climatiques.

Les modèles basés sur les projections de la consommation d'énergies fossiles, prévoient que l'influence du CO_2 sur la température devrait devenir significative avant la fin de ce siècle.

III.3.2.2. Implication de nos résultats

Une teneur en CO_2 comprise entre 260 et 280 PPMV en 1850, au lieu de 295 PPMV semble suggérer soit que :

- la température d'équilibre pour un doublement des teneurs en CO_2 est plus faible que celle adoptée dans les modèles du type de celui présenté dans la figure 26,
- l'effet tampon de l'océan est plus important que celui pris en compte dans la figure 26.

Nos résultats suggèrent une source biosphérique non négligeable, l'évolution future des teneurs en CO_2 dépendra de l'utilisation des énergies fossibles mais aussi de celle de la biosphère qui jusqu'à présent n'était pas prise en compte. De plus, le phénomène décrit par Schleser (1982) produit un flux de CO_2 en provenance des sols, plus important lorsque la température augmente. Il pourrait ainsi créer un effet rétroactif positif sur les teneurs en CO_2 et la température.

III.4. CONCLUSION

Les analyses d'air piégé dans la glace indiquent que la concentration en CO_2 de l'atmosphère avant 1850 était comprise entre 260 et 280 PPMV. Il semble que ce niveau pourrait être mieux précisé, une partie de l'incertitude sur sa détermination provenant d'une erreur systématique possible de l'ordre de 15 PPMV.

Un tel niveau est inférieur d'environ 25 PPMV à celui déduit à partir de la consommation d'énergie fossile qui est de 295 PPMV. Cet écart semble confirmer l'existence d'une source biosphérique non négligeable à partir du milieu du XIX^{ème} siècle, suggéré par l'évolution du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans les anneaux d'arbres. Cette source paraît être liée à l'accroissement des surfaces cultivées et d'après certains travaux à la variation de la vitesse de dégradation du carbone organique des sols en fonction de la température.

Les résultats de D 57 suggèrent de plus l'existence, avant 1850, de variations des teneurs en CO_2 d'au moins 10 PPMV en quelques siècles. Il nous semble que l'étude de ces variations devrait être entreprise en relation avec les fluctuations de températures et du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des anneaux d'arbres, afin de préciser l'origine de ces variations.

IV - VARIATIONS A LONG TERME DES TENEURS EN CO₂ DE L'ATMOSPHERE

Les premières mesures fiables des concentrations en CO₂ de l'air piégé dans la glace ont montré que celles-ci étaient nettement plus basses à la fin de la dernière glaciation que durant l'Holocène (Delmas et al 1980 et Nef-tel et al 1982).

Afin de confirmer ces mesures et de préciser le comportement du CO₂ atmosphérique lorsque les conditions climatiques varient, nous avons analysé finement la transition entre le dernier âge glaciaire et l'Holocène sur des échantillons provenant du carottage de 905 mètres effectué à DOME C (les caractéristiques de ce site sont décrites dans le § III.1.1.1.).

Après avoir présenté nos résultats et les données disponibles pour cette étude, nous discuterons les différents scénarii proposés pour expliquer les variations observées.

IV.1. LA CAROTTE DE DOME C

Dans la figure 27, tirée de Petit et al (1981), sont présentés quelques-uns des paramètres climatiques qui ont été étudiés sur ce carottage. Les informations les plus importantes dans le cadre de cette étude sont données par la composition isotopique de la glace ($\delta^{18}O$ ‰) qui fournit des indications sur la température, et la teneur en microparticules ou en aluminium qui nous renseigne sur la force des vents. Les profondeurs sont indiquées en mètres de glace et la chronologie est celle proposée par Lorius et al (1979).

On peut distinguer quatre stades le long du carottage :

- 1 - L'Holocène caractérisé par une teneur isotopique "chaude" de la glace, jusqu'à la profondeur de 381 mètres.
- 2 - La transition climatique marquant le passage de l'âge glaciaire à l'Holocène, entre 381 mètres et 510 mètres.
- 3 - La dernière partie de l'âge glaciaire, caractérisée par une teneur isotopique particulièrement "froide" et de fortes teneurs en microparticules et en aluminium, entre 510 mètres et 687 mètres.
- 4 - La partie la plus profonde du carottage entre 687 mètres et 905 mètres, qui appartient aussi au dernier âge glaciaire et où les teneurs en microparticules et en aluminium sont plus faibles que dans le stade 3.

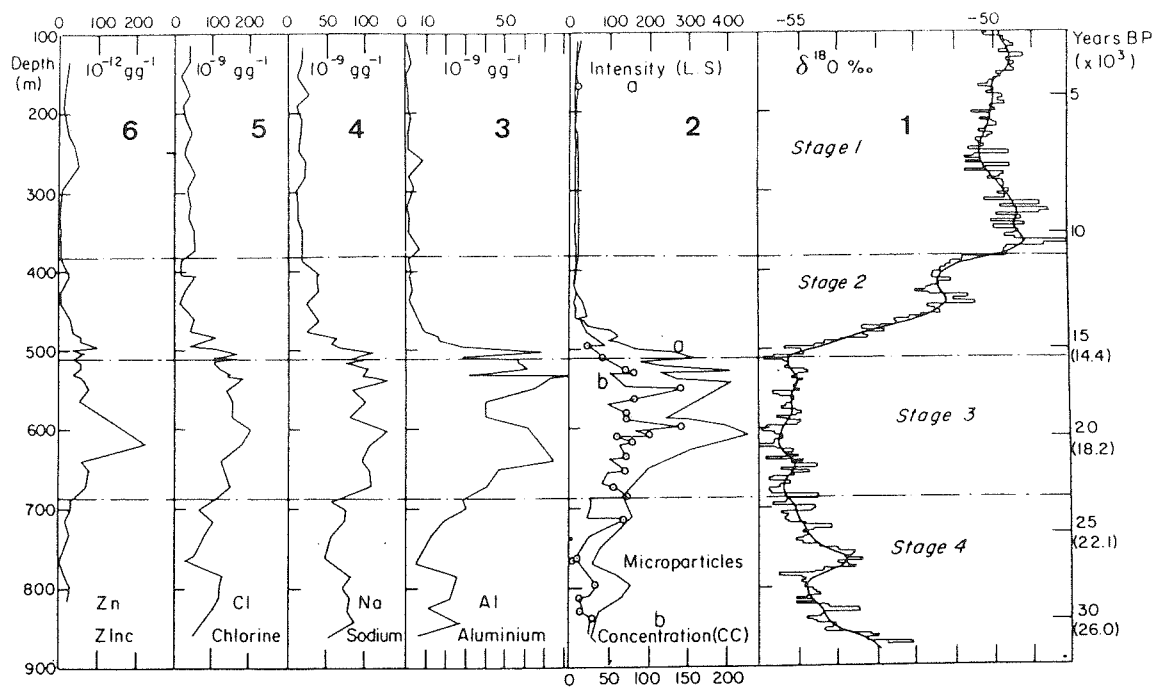


Figure 27 : Différents paramètres climatiques enregistrés par la carotte de DOME C (Petit et al.1981)

- 1 - Teneur isotopique de la glace
- 2 - Microparticules mesurées par : a) coulter counter
b) diffusion de la lumière

Indicateurs d'origine des éléments-trace

- 3 - continental (Al)
- 4 et 5 - marin (Na et Cl)
- 6 - volcanique (Zn)

Le début et la fin de la transition ont été datés respectivement à 15500 ans BP et 10500 ans BP. Cela a été réalisé en particulier en comparant le signal isotopique de DOME C et celui enregistré dans des carottes de sédiments marins dont l'âge est donné par le ^{14}C . On peut donc considérer que la chronologie proposée dans la figure 27 est fiable jusqu'à la profondeur de 510 mètres. Entre 510 mètres et le fond du forage, les âges ont été calculés par un modèle d'écoulement de la glace prenant en compte des variations possibles de l'accumulation. L'âge à 905 mètres est alors compris entre 32000 ans BP et 26000 BP suivant que l'accumulation varie ou non (Lorius et al 1979). La valeur la plus communément admise étant de 32000 ans (accumulation variable), c'est celle que nous adopterons.

A partir de 150 mètres de profondeur, les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un carottier thermique. Ils sont tous feuilletés et on constate qu'il y a eu une perte importante de gaz (cf §IV.2.3.). En effet, la teneur en gaz obtenue par la méthode de fusion-regel est d'environ $0,082 \text{ cm}^3/\text{g}$ dans la partie non feuilletée, alors qu'elle est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des échantillons feuilletés (D. Mazaudier, communication personnelle). En dehors de ce feuilletage, les échantillons analysés n'étaient pas ou très peu fracturés. Le degré de fracturation des carottes est indiqué dans les tableaux IV.1. et suivants, en annexe C. On ne peut exclure a priori une contamination de l'air analysé liée à ces fines fractures. Cependant, comme nous le verrons plus loin, on peut penser que lorsque la perte de gaz due au feuilletage n'a pas été trop importante, la contamination introduite est négligeable.

IV.2. RESULTATS CONCERNANT DOME C

Pour cette étude, nous avons analysé 23 niveaux comprenant 3 échantillons chacun. En comptant le niveau ayant servi à comparer nos résultats avec ceux de l'équipe de Berne, les profondeurs analysées se répartissent inégalement entre 103 mètres et 769,5 mètres (équivalent-glace). En effet, nous avons centré notre échantillonnage sur la fin de la dernière glaciation et la transition, c'est-à-dire entre 370 mètres et 769,5 mètres.

Les résultats détaillés de ces analyses sont rassemblés dans les tableaux IV.1. et suivants de l'annexe C, dans le tableau 14 et dans la figure 28. Dans cette figure, nous avons représenté en fonction de la profondeur les

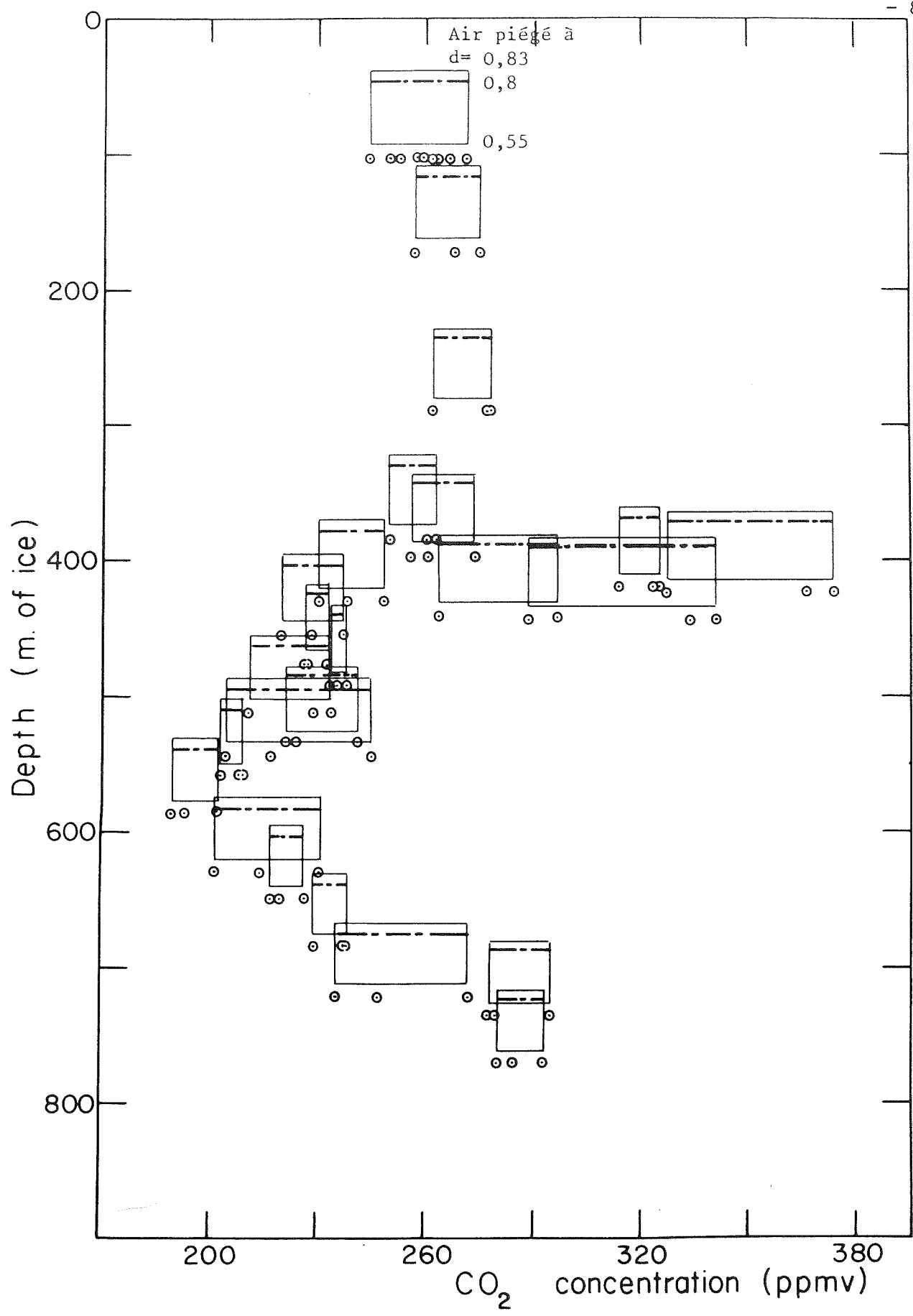


Figure 28 : Concentration en CO₂ de l'air piégé à DOME C.

Les ⊙ représentent la concentration en CO₂ à la profondeur des échantillons alors que les rectangles indiquent l'intervalle de temps du piégeage du gaz dans les deux hypothèses extrêmes.

résultats obtenus. La largeur maximum des rectangles donne l'intervalle de temps du piégeage de l'air dans l'hypothèse d'une fermeture progressive des pores, entre les densités 0,55 et 0,83. Dans ce cas, le temps de piégeage de l'air est de 1555 ans pendant l'Holocène et augmente au moment de la transition pour atteindre 2073 ans au cours de la dernière glaciation. Ceci est uniquement dû à une accumulation durant la dernière glaciation supposée égale à 0,75 fois la valeur mesurée en surface. Si on adopte le modèle de piégeage rapide, il faut réduire la largeur des rectangles vers le haut ainsi qu'on l'a fait dans la figure 28. Les temps de piégeage sont alors de 220 ans pendant l'Holocène et de 293 ans durant la période froide.

Nous allons maintenant regarder en détail, les résultats obtenus en fonction des différentes périodes climatiques.

IV.2.1. L'Holocène (stade 1)

Seuls 3 niveaux de cette période ont été analysés. Ils suggèrent que la teneur en CO₂ de l'atmosphère était stabilisée entre environ 250 PPMV et 280 PPMV, mais le faible nombre de résultats obtenus pour cette époque interdit toute conclusion certaine. On peut néanmoins faire remarquer que la glace analysée en commun avec l'équipe de Berne et prélevée à 103 mètres de profondeur (mètres de glace) n'était pas feuilletée, alors que celle prélevée à 173 mètres l'était. La similitude des résultats obtenus, respectivement 258 PPMV et 266 PPMV, semble indiquer que le feuilletage n'est pas ou très peu contaminant.

IV.2.2. La fin de la dernière glaciation et la transition âge glaciaire/Holocène

Cette période est couverte par 21 niveaux analysés, entre 383,7 mètres et 769,5 mètres (équivalent-glace). Notre profil fait apparaître des variations importantes du gaz carbonique, dont les grands traits sont les suivants :

1 - Une baisse des teneurs en CO₂, qui passent de 284 PPMV à 735,6 mètres à 195 PPMV à 617 mètres de profondeur.

Profondeur (m de glace)	Glace	Ages (années BP)		Concentration en CO ₂ (PPMV)
		piégeage lent	piégeage rapide	
102,9	2824	1792	1124	258
173	4799	3766	3099	266
290	8192	7160	6492	272
383,7	11005	9967	9296	258
397	11419	10353	9664	262
418,8	12125	11011	10291	320
423,5	12285	11157	10430	358
429,7	12492	11353	10616	239
441	12882	11716	10961	280
442,5	12936	11765	11007	321
455,2	13391	12186	11407	228
476,5	14189	12924	12105	229
491,4	14775	13463	12615	235
511,8	15618	14244	13356	224
534,8	16596	15222	14333	227
544	16989	15615	14727	221
558,6	17616	16242	15354	206
587	18845	17471	16582	195
630	20729	19355	18466	215
650,4	21633	20259	19370	221
684	23137	21762	20874	235
722	24860	23486	22597	251
735,6	25482	24108	23220	284
769,5	27048	25674	24786	286

Tableau 14 : Teneurs moyennes en CO₂ à DOME C

Les âges sont calculés d'après les données de Lorius et al (1979).

On donne l'âge moyen de l'air dans les deux modèles de piégeage, lent (entre $d = 0,55$ et $0,83$) et rapide (entre $d = 0,8$ et $0,83$) en considérant que l'épaisseur du névé est constante et égale à celle observée aujourd'hui à DOME C.

2 - Une remontée entre cette dernière profondeur et 383,7 mètres où la teneur en CO_2 est de 258 PPMV. Cette remontée semble se passer en deux temps, séparés par un plateau à environ 230 PPMV entre 534,8 et 485,2 mètres.

3 - Deux pics très fins, situés à 442,5 mètres et 423 mètres où les concentrations atteignent respectivement 321 PPMV et 358 PPMV, se superposent à la remontée lente du gaz carbonique. A la vue de la dispersion des résultats obtenus sur ces niveaux, il est tentant d'attribuer ces valeurs élevées à une contamination des échantillons. Pourtant, comme on peut le voir dans les tableaux IV.1. et suivants (annexe C), l'état des carottes analysées ne permet pas de mettre en doute ces résultats plus que les autres. Ces deux pics, espacés de 19 mètres, sont séparés par une valeur de 239 PPMV à 429,7 mètres. Les teneurs en CO_2 auraient donc varié de 119 PPMV en 6,2 mètres de glace soit, à cette profondeur, en environ 200 ans en moyenne.

Dans le modèle de piégeage lent, adopté dans la figure 28, chaque niveau représente l'état moyen de l'atmosphère pendant environ 1600 ans. Le fait de trouver des variations si rapides indique que, si elles sont réelles, les teneurs instantanées en CO_2 de l'atmosphère ont dû varier de façon encore plus importante. Ceci ne semble pas très réaliste et cela suggère que les variations enregistrées sont dues à un problème lié au carottage ou bien que le piégeage de l'air dans le névé est plus rapide.

On peut aussi remarquer (cf. figure 28) que la dispersion des résultats semble plus importante durant les périodes où le CO_2 varie que lorsque celui-ci est stable.

IV.2.3. Comparaison du profil des teneurs en gaz et de celui des teneurs

en CO_2

Dans la figure 29 nous présentons le profil de teneur en gaz, obtenue en extrayant le gaz de la glace par broyage (voir annexe B), en fonction de la profondeur. Dans la partie non feuilletée du carottage, nous avons mesuré le volume spécifique du gaz extrait sur seulement 2 échantillons prélevés à 103 mètres de profondeur. La teneur en gaz y est voisine de $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$, alors qu'elle n'est que de $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 173 mètres, où les échantillons sont feuilletés, et de $0,034 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les échantillons les plus profonds.

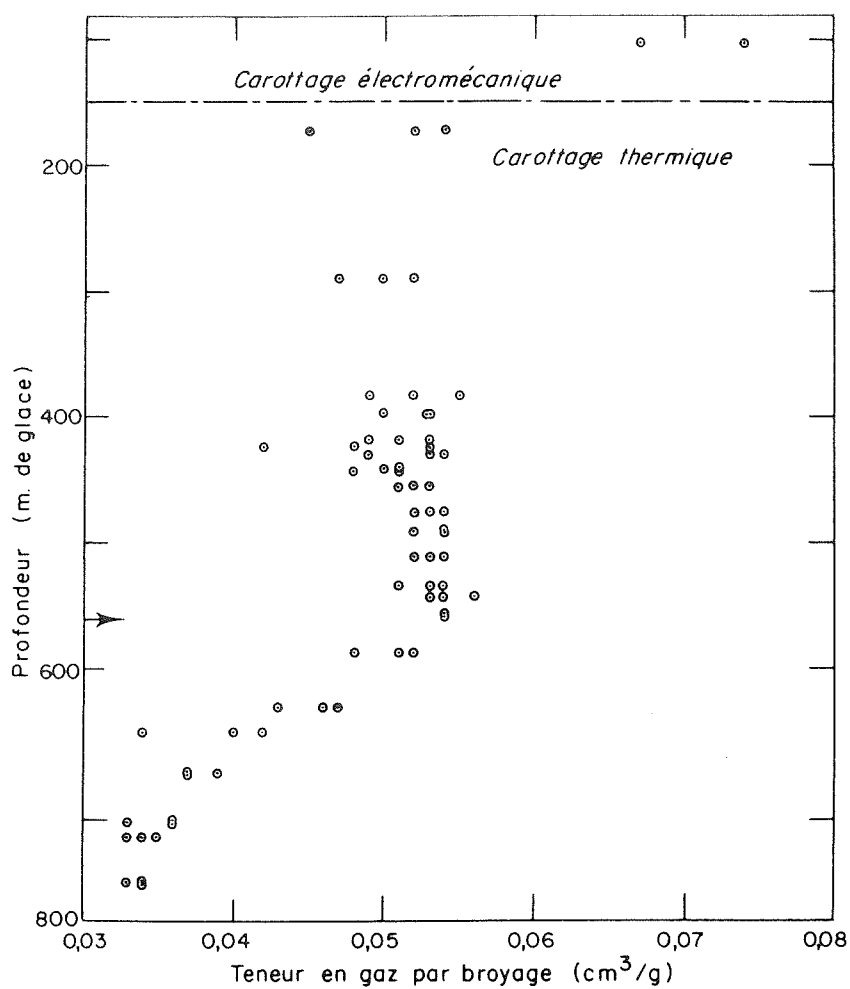


Figure 29 : Teneur en gaz obtenue en extrayant le gaz par broyage de la glace en fonction de la profondeur à DOME C.

On constate donc que le feuilletage introduit une perte de gaz variant entre environ 30 % et 50 % suivant la profondeur. Une autre particularité remarquable de ce profil est la baisse de la teneur en gaz entre 587 mètres et 735,6 mètres, celle-ci passant d'environ 0,05 cm³/g à des valeurs proches de 0,034 cm³/g. Les teneurs en CO₂ de l'air restant piégé dans la glace passent quant à elles de 195 PPMV à 284 PPMV entre ces deux profondeurs. On pourrait attribuer cette variation des teneurs en CO₂ à un fractionnement sélectif du CO₂ lié à la perte de gaz, mais on constate que l'augmentation du gaz carbonique s'effectue principalement entre 684 mètres (235 PPMV) et 735,6 mètres (284 PPMV) alors que la teneur en gaz a déjà fortement diminué. Il est donc possible que la perte importante de gaz ne soit qu'en partie responsable des niveaux élevés en gaz carbonique, et que les teneurs réelles aient varié, mais de façon moins importante.

Pour les profondeurs inférieures à 587 mètres, la perte de gaz a été à peu près constante. Il semble donc raisonnable de penser que les variations relatives des teneurs de CO₂ enregistrées à DOME C sont réelles, les valeurs absolues pouvant être légèrement modifiées.

IV.2.4. Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus précédemment

sur DOME C

Au cours de son DEA, JM. Ascencio avait analysé sur la carotte de DOME C 22 échantillons répartis sur 17 niveaux entre 103 mètres et 893 mètres de profondeur. Ces résultats sont présentés dans la figure 30 tirée de Delmas et al (1980). Nos mesures confirment globalement celles de cette figure, à savoir des teneurs en CO₂ plus faibles à la fin de la dernière glaciation que pendant les autres époques. On peut remarquer que les résultats obtenus dans l'Holocène sont très dispersés. La précision des mesures (10%) peut être en grande partie responsable des fluctuations observées.

Dans le tableau 15, nous comparons les résultats obtenus sur des niveaux séparés de moins de 0,5 mètre. Il semble que, à l'exception des échantillons prélevés à 722 mètres; nos résultats soient systématiquement plus élevés que ceux obtenus précédemment par JM. Ascencio. Plusieurs raisons, liées, soit aux méthodes d'analyse, soit à une évolution des carottes, peuvent expliquer cet écart. Ne pouvant reproduire le protocole expérimental de suivi par JM. Ascencio, on ne peut aller plus loin dans la recherche des causes des écarts constatés.

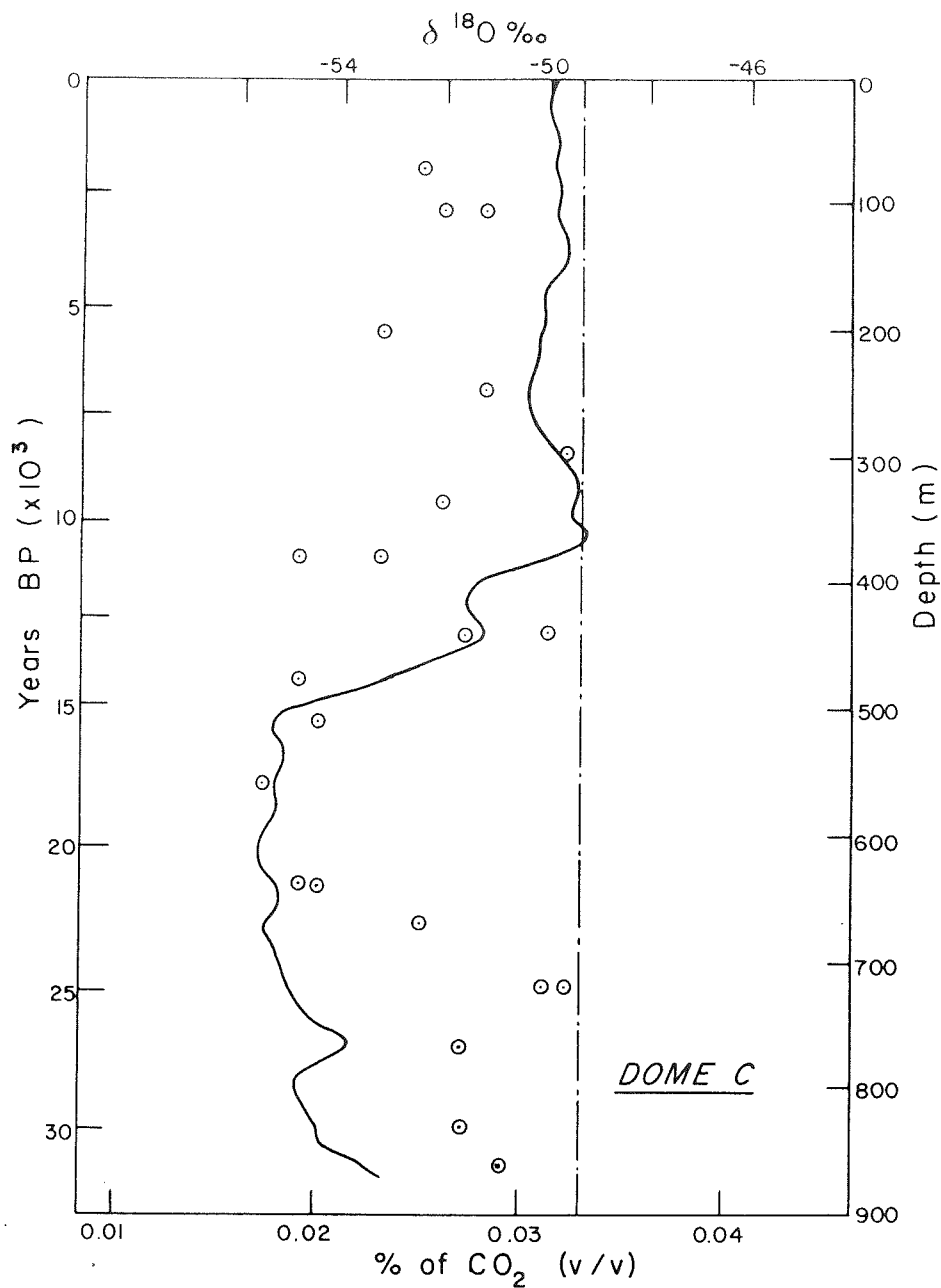


Figure 30 : Teneurs en CO₂ de l'air piégé à DOME C et mesurées préalablement à ce travail, Delmas et al. (1980). Il n'a pas été tenu compte du déphasage entre l'âge du gaz et l'âge de la glace.

Néanmoins, le résultat positif de notre intercalibration avec l'équipe de Berne nous permet de penser que les différences observées ne sont pas dues à notre méthode d'analyse.

Profondeur (m de glace)	^C CO ₂ (P P M V)	
	Résultats Ascencio	Nos résultats
442,5	290	321
476,5	190	229
511,8	200	224
558,6	170	206
722	315	251
769,5	270	286

Tableau 15 : Comparaison de nos résultats avec ceux publiés dans Delmas et al (1980) (Concentrations moyenne)

Nos résultats sont en moyenne plus élevés de 13 PPMV.

IV.2.5. Conclusion : Le CO₂ et les autres paramètres climatiques

à DOME C

Afin d'obtenir des informations sur la façon dont sont liés les différents paramètres climatiques et le CO₂ atmosphérique, il est notamment intéressant de comparer, au moment de la transition âge glaciaire-Holocène, les différents profils : CO₂ teneurs isotopiques de la glace et teneurs en aluminium.

Dans les figures 31 et 32, nous donnons le profil isotopique, ¹⁸O, mesuré à DOME C (Lorius et al. 1979), les teneurs en aluminium (Petit et al. 1981) et le profil des teneurs en CO₂. Les niveaux de CO₂ sont portés aux profondeurs correspondant à l'âge moyen de l'air dans l'hypothèse d'un piégeage lent, figure 31, et dans celle d'une fermeture rapide des pores, figure 32.

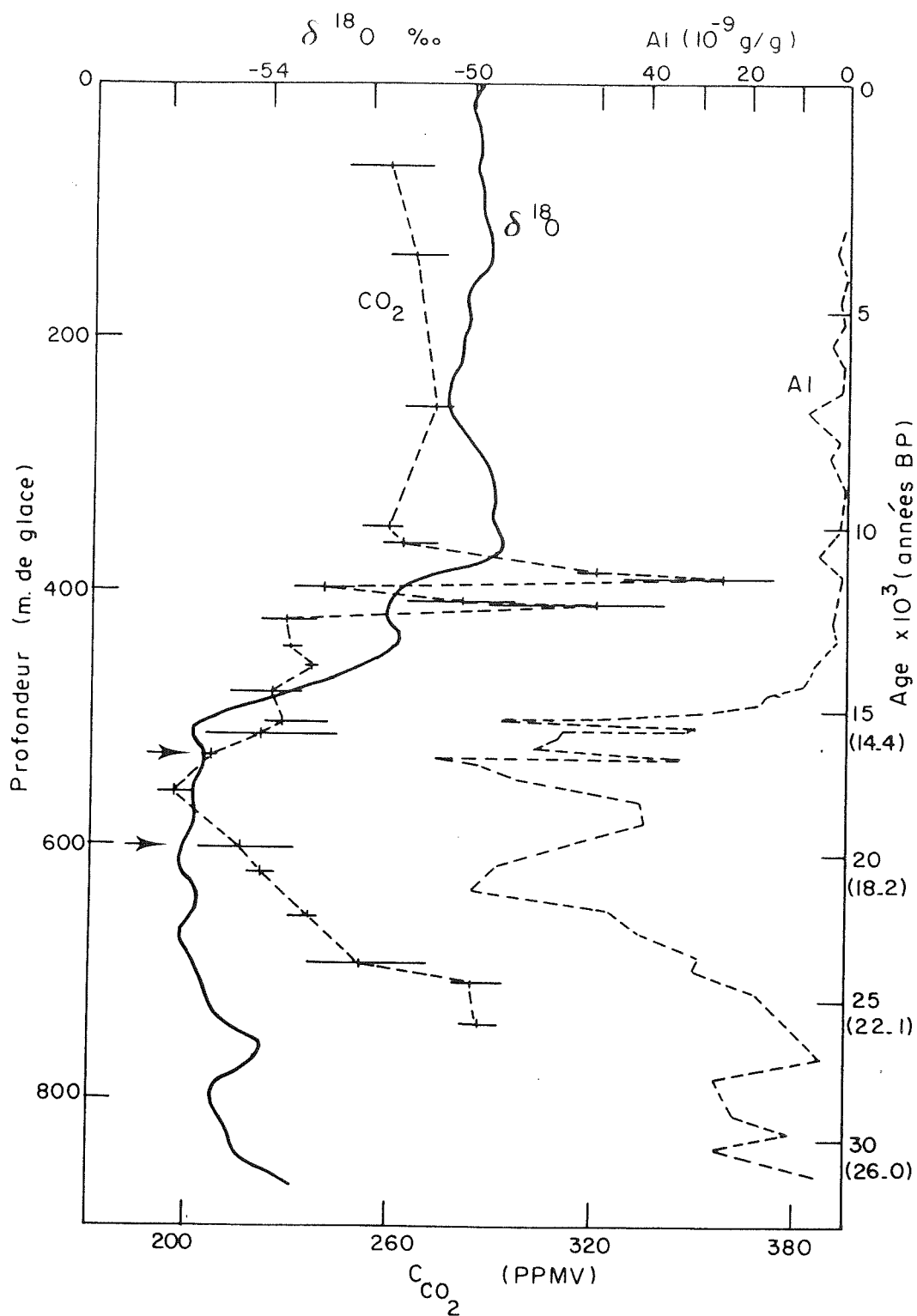


Figure 31 : DOMÉ C Profil des teneurs en CO_2 (piégeage lent) et les autres paramètres climatiques (aluminium et $\delta^{18}O$ Petit et al. 1981; Lorius et al. 1979)

Les barres correspondent aux valeurs extrêmes trouvées sur chaque niveau, tandis que la courbe passe par les points moyens.

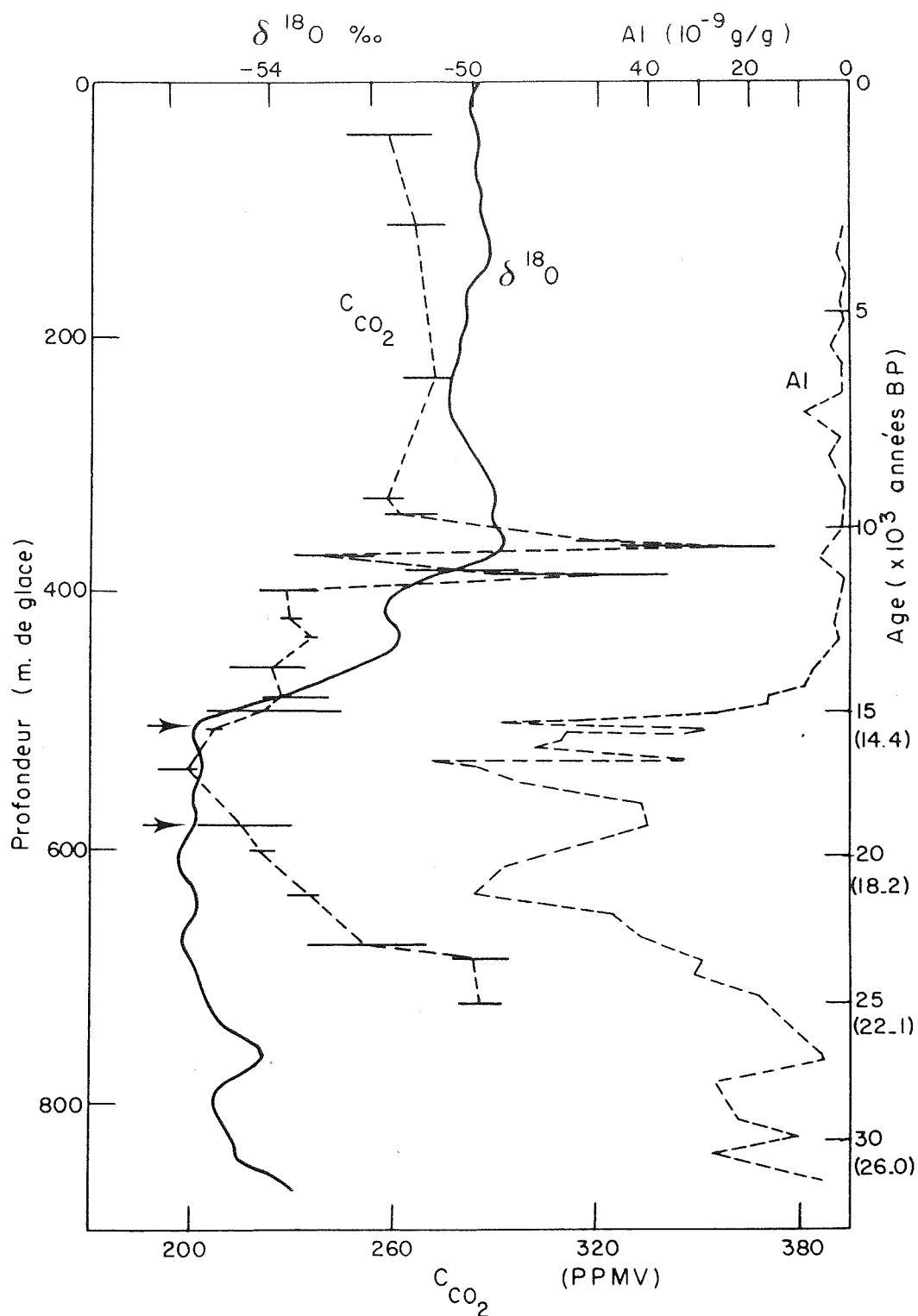


Figure 32 : DOME C Profil des teneurs en CO_2 (piégeage rapide) et les autres paramètres climatiques (aluminium et $\delta^{18}O$ Petit et al.1981, Lorius et al. 1979)

Les barres correspondent aux valeurs extrêmes trouvées sur chaque niveau, tandis que la courbe passe par les points moyens.

La transition isotopique débute à 510 mètres de profondeur, soit 15540 ans B.P., alors que la teneur minimum en CO_2 (195 PPMV) a été trouvée sur des échantillons prélevés à 587 mètres. Mais, pour comparer les deux courbes, il nous faut tenir compte non seulement de la différence entre l'âge de l'air et celui de la glace, mais aussi de la discontinuité des mesures de CO_2 . Nous considèrerons donc que le minimum des teneurs en CO_2 se situe entre les deux valeurs encadrant la valeur la plus faible enregistrée. Sur les figures 31 et 32, les flèches repèrent ces deux niveaux et sont portées aux profondeurs correspondant à l'âge moyen du gaz dans les deux modèles de piégeage.

Dans le cas d'un piégeage lent (figure 31) le minimum des teneurs en CO_2 se trouve entre 529,6 mètres et 601,5 mètres, ce qui correspond d'après le tableau 14 à des âges du gaz de 1624 ans B.P. et 1355 ans B.P. Dans ce cas, le CO_2 augmenterait donc sensiblement avant l'isotope et le déphasage serait compris entre 3800 ans et 700 ans.

En admettant une fermeture rapide (figure 32) des pores, le minimum des teneurs en CO_2 se situe entre 507 mètres et 581,5 mètres, soit entre 200 ans après le début de la remontée isotopique et 2900 ans avant celle-ci.

Il semble donc d'après nos résultats que les teneurs en CO_2 remontent avant ou en même temps que l'isotope, le déphasage entre les deux paramètres étant inférieur à 3800 ans. La détermination précise de cet écart est limitée essentiellement par le manque de données sur le piégeage du gaz dans le névé.

En ce qui concerne le reste du profil, on peut faire les remarques suivantes :

- le plateau à 230 PPMV semble coïncider avec la fin du pic d'aluminium et se terminerait vers 12000 ans B.P. au moment où le rapport S^{18}O se remet à croître dans la transition climatique. Ce plateau est suivi par les deux pics très fins qui semblent précéder l'optimum climatique post-glaciaire, marqué par un maximum des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. Nous rappelons que ces pics ne peuvent être représentatifs de l'atmosphère que si la durée du piégeage de l'air est courte.
- les faibles teneurs en CO_2 semblent associées aux valeurs élevées en aluminium. Mais, comme nous l'avons vu dans le § IV.2.3., un fractionnement de l'air des échantillons prélevés dans le bas du forage n'est pas totalement à exclure. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur la carotte de Byrd (cf § IV.3.1.2.) suggère que seuls les deux derniers niveaux de notre profil (284 PPMV et 286 PPMV) pourraient être contaminés.

IV.3. LES AUTRES SOURCES D'INFORMATIONS

IV.3.1. Les autres forages -----

Les teneurs en CO₂ de l'air piégé dans la glace au cours de la phase terminale de la dernière glaciation, ont été mesurées sur plusieurs carottages réalisés tant en Antarctique (D.10 et Byrd) qu'au Groënland (Camp Century et Dye 3).

Toutes ces analyses indiquent que les teneurs en CO₂ étaient de l'ordre de 190 - 200 PPMV à la fin de la dernière glaciation.

Nous avons choisi de comparer nos résultats avec ceux obtenus par l'équipe de l'Institut de Physique de Berne, sur les carottages de Byrd et de Camp Century.

IV.3.1.1. Byrd

Les caractéristiques du site de Byrd étant indiquées dans le § III.1.2.1., nous nous bornerons à rappeler que le gaz est actuellement en moyenne plus jeune que la glace d'environ 170 ans dans l'hypothèse où le piégeage de l'air est progressif et de 273 ans en supposant une fermeture rapide des pores entre les densités 0,8 et 0,83. La résolution de ce profil qui couvre sur 2100 mètres de glace environ les 40 000 dernières années, est d'un niveau tous les 100 mètres, soit, au moment de la transition, un niveau tous les 2500 ans environ. La précision de ces mesures est d'environ 2% (Neftel et al. 1982, et Oeschger et al. 1982).

Le profil réalisé est présenté dans la figure 33, dans laquelle les valeurs numériques des teneurs en CO₂ ont été tirées de Oeschger et al. (1982). La courbe isotopique provient de Johnsen et al. (1972) et la chronologie est celle adoptée dans Neftel et al. (1982).

Dans cette figure, nous avons considéré que l'air est plus jeune que la glace de 273 ans et avons corrigé les profondeurs des points de mesure en conséquence. De plus, nous avons exclu deux niveaux situés à 503,8 mètres et 700,9 mètres qui contenaient du fluide de forage et donc ont pu être contaminés. Les teneurs en CO₂ trouvées dans ces échantillons sont très dispersées et leurs valeurs moyennes sont respectivement de 412 PPMV et 323 PPMV (Neftel et al. 1982).

Ce profil est globalement indentique à celui obtenu à partir de la carotte de DOME C : à savoir, des teneurs en CO₂ de l'ordre de 270 PPMV durant

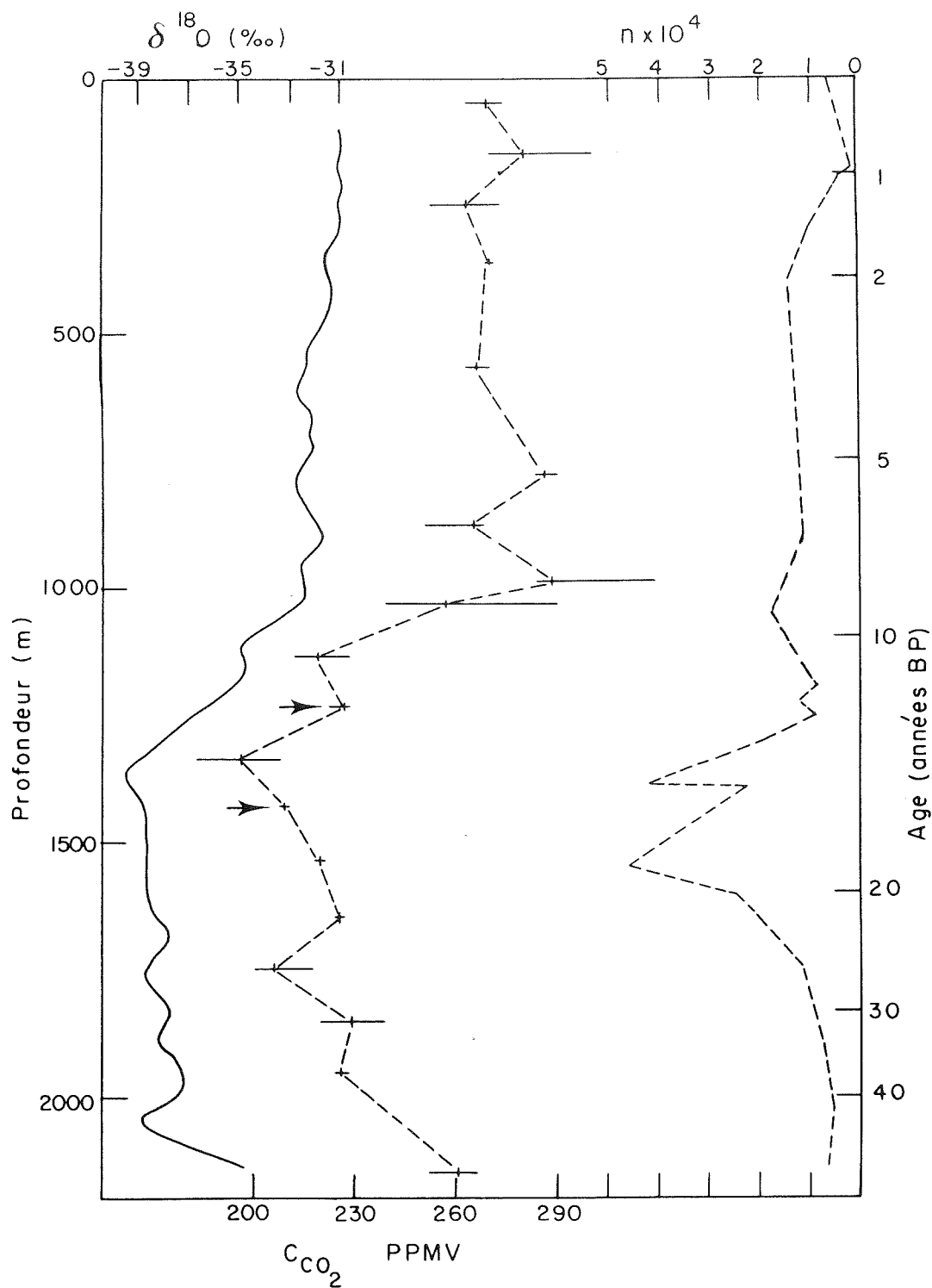


Figure 33 : BYRD Teneurs en CO_2 d'après Oeschger et al.(1982)

- profil isotopique d'après Johnsen et al.(1972)

- nombre de particules par $500 \mu l$, n , supérieures à $0,65 \mu m$ d'après Thompson (1977)

La chronologie présentée est celle adoptée par Naftel et al. (1982).

l'Holocène et d'environ 200 PPMV à la fin de la dernière glaciation. On peut noter que :

- La fin de la transition est marquée par un niveau ayant une teneur relativement élevée en CO_2 (288,5 PPMV) et une grande dispersion des résultats obtenus sur les deux niveaux correspondant à cette période. L'intervalle temporel séparant les niveaux analysés (environ 2500 ans) est sans doute trop important pour faire apparaître les deux pics trouvés à DOME C, ceux-ci se traduisant alors à Byrd par une grande dispersion des résultats.
- La teneur minimum en CO_2 (196 PPMV) se trouve à une profondeur équivalant à 1333 mètres, soit 32 mètres en dessus du début de la transition climatique qui se situe à 1365 mètres. Pour déterminer la profondeur marquant le début de l'augmentation des teneurs en CO_2 , nous adopterons les critères choisis pour DOME C. La différence d'âge du gaz entre les deux modèles de piégeage étant faible (100 ans), nous ne ferons pas de distinction entre les deux modèles et adopterons celui où les pores se ferment rapidement. Dans ces conditions, les teneurs en CO_2 augmentent entre les deux niveaux fléchés sur la figure 33, soit entre 1429 mètres et 1233 mètres de profondeur, c'est-à-dire entre 1400 ans avant et 2300 ans après le début de la transition isotopique. Les données obtenues à Byrd ne permettent donc pas de déterminer une relation d'antériorité entre les variations des deux paramètres, CO_2 et isotope, observées à la fin de la dernière glaciation.
- Dans la figure 33, nous avons porté le profil des teneurs en particules tiré de Thompson (1977). La zone où les teneurs en particules sont élevées à Byrd doit correspondre à celle où les teneurs en aluminium sont importantes à DOME C. On peut constater que le palier à environ 230 PPMV pendant la transition semble correspondre, comme à DOME C, à la fin du pic en particules. Par contre, en excluant le niveau à 2150 mètres, les teneurs en CO_2 restent de l'ordre de 230 PPMV alors que les teneurs en particules sont faibles, ce qui n'est pas le cas à DOME C.

IV.3.1.2. Camp Century

L'équipe de l'Institut de Physique de Berne a aussi analysé l'air piégé dans la carotte de 1400 mètres provenant de Camp Century (Groënland, 77°11'N - 61°08'W) (Neftel et al. 1982). La température moyenne de ce site est de - 24°C, ce qui n'exclut pas la présence de fusion estivale. L'accumulation est de 40 cm de glace par an et le "close off" est atteint à 68 mètres, soit environ 125 ans après le dépôt (Gow, 1975).

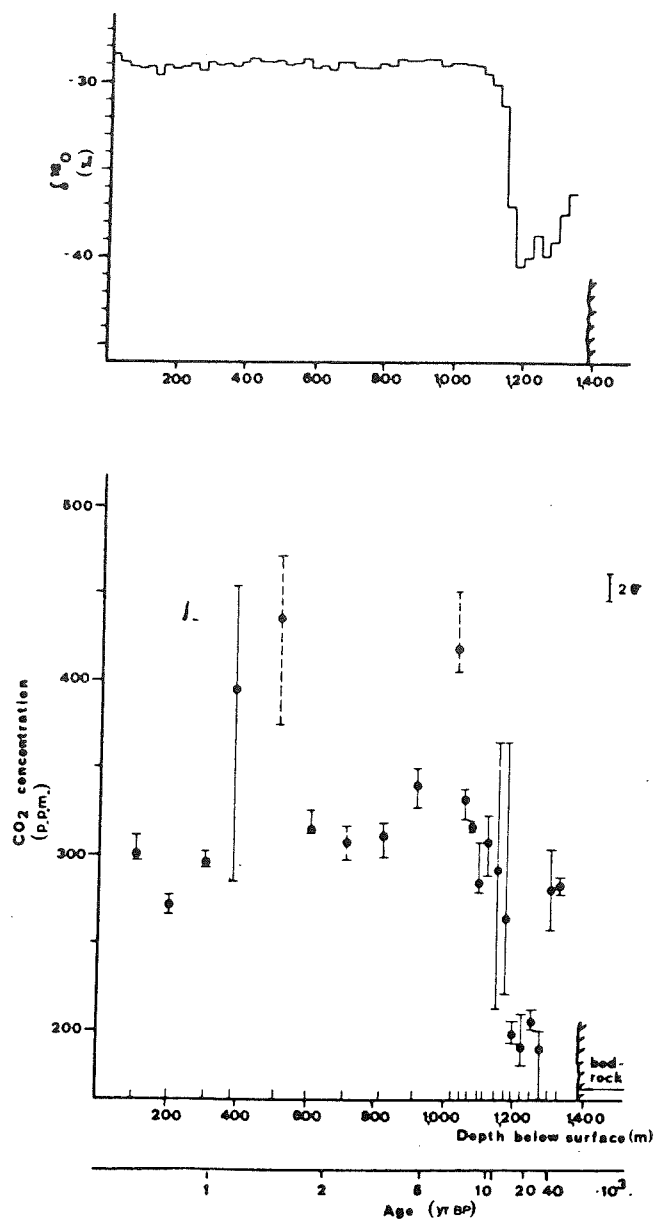


Figure 34 : CAMP CENTURY Teneurs en CO₂ et teneur isotopique en fonction de la profondeur. Les niveaux en pointillés contenaient du fluide de forage .

Tiré de Neftel et al. (1982).

Le profil des teneurs en CO_2 est présenté dans la figure 34, tirée de Neftel et al.(1982). Les concentrations en CO_2 sont de l'ordre de 200 PPMV à la fin de la dernière glaciation et d'environ 300 PPMV durant l'Holocène. Cette valeur relativement élevée peut être liée à la présence de couches de fusion estivale.

Il est difficile, à Camp Century, d'aborder la question du déphasage entre les variations des teneurs en CO_2 et celles de l'isotope au début de la transition âge glaciaire/Holocène. En effet, celle-ci se situe à 1200 mètres de profondeur, soit 200 mètres en dessus du socle. L'amincissement des couches annuelles est très important et il ne nous est pas possible de connaître précisément l'épaisseur correspondant à l'écart entre l'âge du gaz et l'âge de la glace, qui est en surface de 125 ans. Néanmoins, les valeurs encadrant le minimum en CO_2 se trouvant à 1197,5 mètres et 1248,8 mètres (Oeschger, 1982), il semblerait que l'augmentation des teneurs en CO_2 précède la remontée isotopique.

Vers 1300 mètres de profondeur, on observe des teneurs en CO_2 de l'ordre de 280 PPMV. Mais, là encore, le laminage des couches annuelles rend toute datation hasardeuse et interdit la comparaison de ces valeurs à celles obtenues dans le bas des forages de DOME C ou de Byrd.

IV.3.2. Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des sédiments marins

Récemment, Shackleton et al. (1983) ont mesuré le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des carbonates de foraminifères planctoniques et benthiques le long d'une carotte de sédiments marins prélevée dans le Pacifique (V 19-30, $3^{\circ}23'S - 83^{\circ}21'W$). En utilisant le modèle de Broecker (voir § IV.5.1.) ils interprètent la différence entre les deux profils en terme de variations du CO_2 atmosphérique.

Les résultats obtenus, qui couvrent les derniers 150 000 ans, soit l'ensemble du dernier cycle climatique, sont présentés dans la figure 35, tirée de Shackleton et al.(1983). Pour convertir la différence du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ entre les espèces planctoniques et benthiques en teneurs en CO_2 atmosphériques, Shackleton suppose que la concentration pré-industrielle en CO_2 était de 280 PPMV.

Les teneurs en CO_2 ainsi déduites semblent étroitement liées aux variations du volume des glaces polaires, ou au niveau des océans reflétées par le rapport isotopique de l'oxygène mesuré dans les espèces benthiques (figure 34-a) on note que les concentrations en CO_2 seraient restées inférieures au niveau de l'Holocène pendant toute la période glaciaire (115 000 B.P. - 15 000 B.P.),

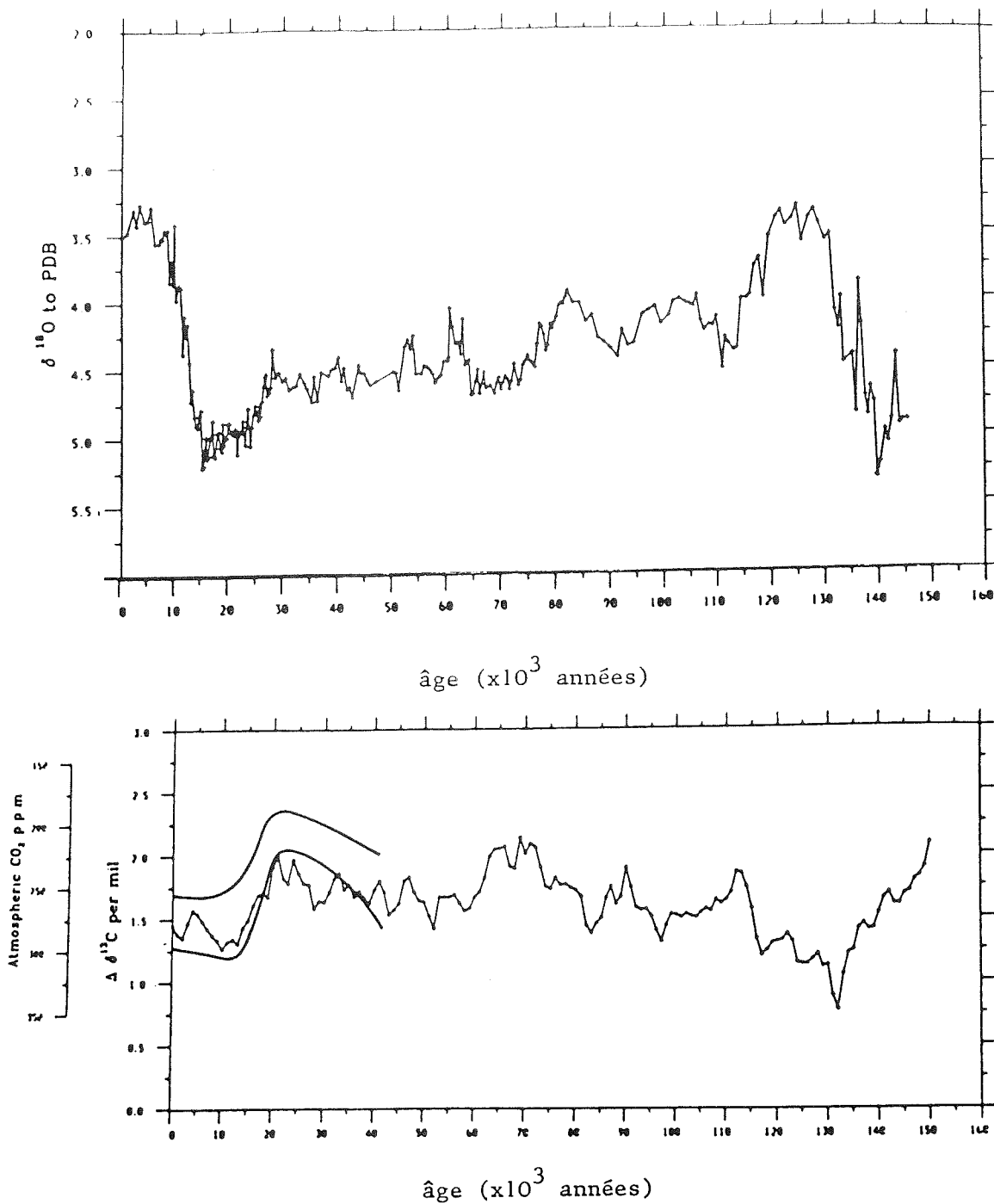


Figure 35 : $\delta^{18}\text{O}$ et teneurs en CO_2 dans la carotte V 19-30

- a) rapport isotopique de l'oxygène mesuré sur des foraminifères benthiques.
- b) différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ enregistré dans des foraminifères planctoniques et benthiques.

La conversion en teneur en CO_2 a été réalisée en considérant un niveau pré-industriel de 280 PPMV.

L'enveloppe lissée est adaptée de Neftel et al. (1982)

(Tiré de Shackleton et al. 1983)

les plus faibles valeurs étant associées aux épisodes les plus froids (18 000 B.P., 65 000 B.P. - 75 000 B.P., 90 000 B.P., 113 000 B.P. et 145 000 B.P.) On remarque de plus que pendant le précédent interglaciaire, les teneurs en CO₂ (350 PPMV) ont pu être supérieures au niveau pré-industriel.

Pour la période couverte par les mesures faites dans la glace (0 - 40 000 B.P.) on peut noter que :

- L'écart entre les deux niveaux, pré-industriel et 18 000 ans B.P., est identique à celui obtenu à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace.
- L'augmentation en CO₂ entre 20 000 ans B.P. et 10 000 ans B.P. précède la transition isotopique qui ne commence que vers 15 000 ans B.P. Mais le rapport $\delta^{18}\text{O}$, mesuré dans les espèces benthiques est un indicateur du niveau marin alors que celui mesuré dans la glace est un indicateur de température. Ces deux paramètres ne devant pas être en phase, il nous semble délicat de comparer le déphasage CO₂ - isotope enregistré dans les sédiments à celui enregistré dans la glace.

Si cette méthode a permis de confirmer le niveau 18 000 ans B.P. donné par la glace, les valeurs antérieures à cette date peuvent être inexactes. Il s'agit en effet d'une méthode très indirecte basée sur les seuls mécanismes proposés par Broecker. D'autres mécanismes ont pu jouer et n'ont pas été pris en compte dans la reconstruction proposée. Parmi ceux-ci, on peut citer des variations possibles des flux de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan, liés à des modifications de la circulation océanique ou à des variations de la vitesse du vent à la surface de la mer (voir § IV.5.2.).

IV.4. SYNTHESE DES MESURES LONG-TERME

A partir des analyses de CO₂ réalisées sur les carottes de glace, il est de plus en plus évident que les teneurs en CO₂ dans l'atmosphère il y a 18 000 ans étaient inférieures d'environ 60 à 80 PPMV à la teneur pré-industrielle. L'ensemble des mesures et en particulier la description fine de la transition âge glaciaire/Holocène réalisée à DOME C dans le cadre de ce travail ainsi que la comparaison de nos résultats avec ceux de l'Institut de Physique de Berne nous permettent de préciser plusieurs points.

IV.4.1. Le déphasage CO₂-climat au moment de la transition âge glaciaire/Holocène

Nous avons vu, dans le § IV.2.5. qu'à DOME C les teneurs en CO₂

augmentent entre 3800 ans et 700 ans avant la "remontée" isotopique dans le cas d'un piégeage lent de l'air du névé et entre 2900 ans avant l'isotope et 200 ans après celui-ci dans le cas d'une fermeture rapide des pores. A Byrd, (voir § IV.3.1.) les teneurs en CO_2 augmentent entre 1400 ans avant l'isotope et 2300 ans après celui-ci, ces valeurs ne dépendant que très peu (environ 100 ans) du modèle de piégeage adopté.

Il semble donc que les deux séries de mesures soient plus compatibles en admettant une fermeture rapide des pores. Dans ce cas, on peut estimer que les teneurs en CO_2 augmentent avant ou en même temps que l'isotope, le déphasage entre les deux paramètres étant inférieur à 1400 ans. Si on conserve l'hypothèse d'une fermeture progressive des pores, le déphasage serait compris entre 1400 ans et 700 ans.

IV.4.2. La transition âge glaciaire/Holocène

Le travail que nous avons réalisé sur la carotte de DOME C nous permet de penser que l'augmentation des teneurs en CO_2 au moment de la transition âge glaciaire/Holocène s'effectue en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, les teneurs en CO_2 augmentent d'environ 30 PPMV passant de 200 PPMV il y a environ 16 000 ans à un niveau proche de 230 PPMV il y a 14 500 ans (chronologie de DOME C et piégeage rapide).

Cette hausse est suivie d'une période, entre 14 500 B.P. et 11 500 B.P., où les teneurs en CO_2 restent sensiblement constantes et égales à environ 230 PPMV.

A ce plateau succède une période qui semble caractérisée par des variations importantes des teneurs en CO_2 . Les fluctuations visibles à DOME C ne paraissent être réelles que si l'air a été piégé dans un laps de temps court. Dans ce cas, les teneurs en CO_2 auraient pu varier avec des vitesses équivalentes à celles observées actuellement dans l'atmosphère, soit d'environ 1 PPMV/an. Deux pics, datés à 11 000 ans B.P. et 10 400 ans B.P. où les teneurs atteignent respectivement environ 320 PPMV et 360 PPMV apparaissent sur le profil de DOME C. N'ayant pas fait l'étude détaillée de l'Holocène, nous ne pouvons dire jusqu'à quelle époque ces fluctuations ont pu exister. Néanmoins, cette période semble se prolonger, d'après les mesures faites à Byrd, durant l'Holocène jusqu'à environ 3000 ans B.P.

IV.4.3. Evolution des teneurs en CO₂ avant 18 000 ans B.P.

Les deux profils de DOME C et de Byrd indiquent que, à la fin de la dernière glaciation, les teneurs en CO₂ de l'atmosphère décroissaient. En effet, ils montrent que celles-ci sont passées d'environ 230 PPMV il y a 20 000 ans, à 200 PPMV juste avant la transition.

Les deux séries de mesures sont en désaccord avant 20 000 ans B.P. A Byrd, les teneurs en CO₂ restent inférieures à 230 PPMV jusqu'à 40 000 ans B.P. (d'après la datation adoptée par Neftel et al. 1982), alors qu'à DOME C, elles passent de 230 PPMV il y a 20 000 ans B.P. à environ 285 PPMV il y a 23 000 ans et semblent, d'après les mesures de J.M. Ascencio rester constantes entre cette date et 30 000 ans B.P. Les pics en particules, à Byrd, et en aluminium, à DOME C, paraissent simultanés avec les chronologies adoptées dans les figures 31, 32 et 33. Cela suggère que, jusqu'à 30 000 ans B.P., les erreurs possibles de datation ne sont pas la cause du désaccord entre les deux forages. Nous avons vu dans le § IV.2.3. que les valeurs élevées trouvées à DOME C pourraient être expliquées au moins en partie par une perte de gaz due au feuilletage de la glace, plus importante dans le bas du forage. Pourtant, le temps séparant deux niveaux étant important à Byrd, on ne peut exclure la possibilité de variations rapides des teneurs en CO₂ pouvant rendre compatible les deux profils. Il apparaît donc souhaitable d'effectuer des analyses de CO₂ dans la période 20 000 ans B.P. - 30 000 ans B.P. sur d'autres carottages afin de confirmer l'un ou l'autre profil.

IV.5. INTERPRETATIONS POSSIBLES

Pour expliquer les variations du CO₂ atmosphérique à la fin de la dernière glaciation, il faut tenir compte des modifications qu'ont subi, durant la transition climatique, les différents réservoirs de carbone en interaction avec l'atmosphère. Après avoir présenté les explications qui ont été proposées pour rendre compte des précédents résultats obtenus dans la glace et les sédiments marins, nous verrons les conséquences possibles du présent travail.

IV.5.1. Les différents scénarii proposés pour expliquer l'augmentation en CO₂ entre l'âge glaciaire et l'Holocène

Tous les scénarii proposés font intervenir des modifications dans la chimie de l'océan. En effet, l'océan contient environ 60 fois plus de carbone que l'atmosphère et toute variation durable du CO_2 atmosphérique doit être causé par un changement du contenu en carbone du réservoir océanique. De plus, le réservoir biosphérique continental était pendant la dernière glaciation environ 2 fois moins important qu'aujourd'hui; il a dû jouer le rôle d'un puits au moment de la dernière transition climatique.

Le première idée venant à l'esprit est que l'océan était plus froid et donc que la pression partielle de CO_2 était plus élevée. Mais Broecker (1982) fait remarquer que ce phénomène est compensé par le fait que l'océan ayant un volume plus faible la salinité était plus forte. L'effet final est alors très faible par rapport à la variation observée dans la glace.

Broecker (1981) propose que durant l'élévation du niveau marin, un taux de sédimentation des matières organiques plus élevé sur les shelves continen-taux a diminué la teneur en phosphore de l'océan de surface. Le phosphore étant un élément nutritif essentiel aux plantes marines, l'activité biologique en surface a été réduite. La pression partielle du CO_2 dans les couches de surface de l'océan a ainsi augmenté, entraînant une élévation des teneurs en CO_2 de l'atmosphère. Broecker (1982) présente un scénario légèrement différent, qui met en jeu une modification du rapport carbone/phosphore des détrit. organiques réduisant l'activité biologique marine au moment de la transition climatique. Keir et al.(1983) estiment que ce mécanisme a pu augmenter les teneurs en CO_2 de l'atmosphère d'environ 54 PPMV. De même, ils concluent que cette augmentation aurait dû avoir lieu 1000 ans environ après l'élévation du niveau marin.

Ces deux mécanismes faisant intervenir l'activité biologique à la surface des océans, l'écart entre le rapport $\delta^{13}\text{C}$ des espèces pélagiques et celui des espèces benthiques doit être modifié lorsque les teneurs en CO_2 de l'atmosphère varient. C'est à partir de cette idée que Shackleton et al.(1984) (cf § IV.3.2.), ont reconstruit les teneurs en CO_2 de l'atmosphère durant le dernier cycle climatique.

Berger (1982) propose un scénario basé sur une augmentation de l'activité coralligène au moment de l'élévation du niveau marin. Les coraux, en convertissant les bicarbonates en solution en carbonates solides relâchent du CO_2 dans l'océan et de là dans l'atmosphère.

IV.5.2. Conséquences possibles des résultats obtenus dans la glace

Les scénarii proposés semblent pouvoir décrire globalement l'augmenta-

tion des teneurs en CO_2 de l'atmosphère au moment de la transition âge glaciaire/Holocène. Pourtant, nous devons noter que :

- d'après les mesures faites dans la glace (cf § IV.4.1.), les teneurs en CO_2 commencent à augmenter à la fin de la dernière glaciation avant ou en même temps que la transition isotopique enregistrée dans la glace, ce dont les scénarii impliquant des variations du niveau marin ne peuvent rendre compte.
- les fluctuations importantes des teneurs en CO_2 qui pourraient avoir eu lieu à la fin de la transition paraissent être trop rapides (1 PPMV/an) pour être dues à des modifications de la chimie océanique.

Il semble donc que d'autres phénomènes que ceux liés à l'élévation du niveau marin ont dû avoir une influence non négligeable sur les variations du CO_2 atmosphérique à la fin de la dernière glaciation.

Parmi les mécanismes pouvant être responsables de la première hausse de 30 PPMV ayant eu lieu avant ou simultanément à la transition isotopique, on peut citer une modification de la circulation océanique et/ou une circulation atmosphérique plus intense. Ce dernier phénomène, révélé par les hautes teneurs en microparticules dans les glaces antarctiques entre environ 13 000 B.P. et 26 000 B.P. (Petit et al.1981), a pu augmenter la vitesse de transfert du CO_2 atmosphérique dans l'océan. En effet, cette vitesse de transfert à l'interface air-eau semble liée à la vitesse du vent (l. Merlivat, 1983). La connaissance précise des variations des teneurs en CO_2 avant 26 000 ans B.P. permettrait d'évaluer l'importance de ces phénomènes.

Les fluctuations rapides du CO_2 qui auraient pu avoir lieu à la fin de la transition climatique paraissent devoir être reliées, si elles sont réelles, aux modifications des réservoirs biosphériques continentaux, végétaux et sols, ou à l'océan de surface. En effet, ces réservoirs semblent être les seuls pouvant réagir assez rapidement pour expliquer les fluctuations observées.

IV.6. CONCLUSION DE LA DESCRIPTION LONG-TERME

Ce travail confirme et précise les importantes variations du CO_2 atmosphérique au cours des 25 000 dernières années, mises en évidence par les études antérieures. Ces variations sont liées à des modifications naturelles des réservoirs de carbone associées aux grands changements climatiques.

L'étude fine de la transition âge glaciaire/Holocène révèle que l'élévation des teneurs en CO_2 commence simultanément ou avant le début de la transition climatique. Cela implique que le changement de température n'a pas été la cause première de la variation de CO_2 observée. De plus, cette augmentation s'effectue

en deux temps, cela suggère que plusieurs mécanismes ont dû provoquer l'augmentation du CO_2 atmosphérique. La fin de la transition climatique a pu être caractérisée, d'après nos résultats, par des fluctuations très rapides des teneurs en CO_2 . Ces teneurs auraient pu alors atteindre plusieurs fois le niveau actuel.

L'ensemble de ces résultats suggère que la circulation océanique et/ou atmosphérique peuvent jouer un rôle important sur les teneurs en CO_2 de l'atmosphère.

CONCLUSION ET PROSPECTIVE

A la fin de chaque chapitre, nous nous sommes efforcés de faire ressortir les conclusions essentielles que nous résumons ici en ajoutant quelques éléments de prospective.

Il semble que l'air occlus dans la glace peut représenter fidèlement l'atmosphère à l'époque où le gaz a été piégé. La détermination précise de cette époque pose encore certains problèmes. Pour aller plus loin dans la description fine des variations passées du CO₂ atmosphérique, il sera nécessaire d'approfondir l'étude du piégeage de l'air dans le névé, afin de mieux préciser l'âge du gaz par rapport à celui de la glace et la représentativité temporelle de l'air analysé.

La technique d'analyse est maintenant suffisamment fiable et précise pour que nos résultats soient interprétables en terme de CO₂ atmosphérique. Cette idée est confirmée par la comparaison de nos mesures avec celles réalisées à l'Institut de Physique de Berne. La précision des valeurs absolues devrait pouvoir être encore améliorée par une étude plus poussée de l'influence des porte-échantillons sur les teneurs en CO₂ mesurées.

Nos analyses d'air piégé dans la glace indiquent que la concentration en CO₂ de l'atmosphère durant la première moitié du XIXe siècle était d'environ 260 PPMV. Cependant, nous ne pouvons totalement exclure l'existence d'une erreur systématique qui reviendrait à sous-estimer la valeur réelle d'au maximum 20 PPMV. Quoi qu'il en soit, le niveau observé est inférieur à celui déduit à partir de la consommation d'énergie fossile qui est de 295 PPMV. Cela semble confirmer l'existence d'une source biosphérique de CO₂ non négligeable à partir du milieu du XIXe siècle. Les résultats de D 57 suggèrent de plus l'existence de variations des teneurs en CO₂ d'au moins 10 PPMV au cours des siècles précédant 1850. Il semble donc particulièrement intéressant de poursuivre cette étude en l'étendant à une période de temps plus longue (2-3 derniers millénaires).

L'étude de la transition âge glaciaire-Holocène a permis d'obtenir une description détaillée de l'évolution du CO_2 atmosphérique au cours d'une modification climatique importante : la fin d'une glaciation. Ce travail confirme et précise les études antérieures et montre :

- . que l'élévation des teneurs en CO_2 précède ou est simultanée à l'augmentation de la température,
- . que l'augmentation des teneurs en CO_2 s'effectue en deux temps,
- . que la fin de la transition a pu être caractérisée par des fluctuations importantes des teneurs en CO_2 .

Ces informations sont importantes pour la compréhension des mécanismes régissant le cycle du carbone. Elles suggèrent que le changement de température n'a pas été la cause première de l'augmentation des teneurs en CO_2 et que la circulation océanique et/ou atmosphérique peuvent jouer un rôle important dans la régulation des teneurs en CO_2 de l'atmosphère.

L'extension de ce genre d'étude à l'ensemble d'un cycle climatique devra permettre, en particulier dans la recherche de relation CO_2 -climat, d'aborder un nouveau type de transition: l'entrée dans une période froide. Cette étude devrait aider à mieux comprendre l'influence des différents paramètres climatiques sur les teneurs en CO_2 de l'atmosphère.

A N N E X E A

A N N E X E A

ETALONNAGE ET PRECISION EXPERIMENTALE

Lors d'une analyse, la pression de l'air introduit dans le chromatographe, P_1 , est lue au capteur de pression et on mesure la hauteur du pic de CO_2 , h_o . La courbe d'étalonnage associe à h_o une pression P_o qui nous permet d'en déduire la pression partielle en CO_2 , $P_{CO_2} = P_o \cdot C_{\text{étalon}}$, et la concentration en CO_2 de l'échantillon :

$$C = \frac{P_{CO_2}}{P_1} = \frac{P_o}{P_1} \cdot C_{\text{étalon}}$$

L'erreur sur C est :

$$\Delta C = C \left[\frac{\Delta P_o}{P_1} + \frac{\Delta P_1}{P_1} + \frac{\Delta C_{\text{étalon}}}{C_{\text{étalon}}} \right]$$

où :

ΔP_1 est l'erreur faite sur la lecture de la pression totale. Elle est de 0,02 mbar, P_1 étant comprise entre 10 et 20 mbars, $\frac{\Delta P_1}{P_1} \leq 0,2 \%$

$\Delta C_{\text{étalon}}$ est l'erreur due aux microcontaminations du gaz étalon. Au cours d'un étalonnage, c'est une erreur systématique qui n'augmentera pas la dispersion des points de cet étalonnage et donc n'influera pas sur la précision expérimentale.

ΔP_o est l'erreur provenant de l'étalonnage et de la mesure de la hauteur du pic de CO_2 . Cette erreur est estimée par la méthode de Student décrite ci-dessous.

I - HYPOTHESES

. La pression du gaz étalon injecté est connue exactement. Ceci n'est pas le cas, mais, en fait, l'erreur sur la pression, P, introduit une erreur sur la hauteur du pic de CO₂, h, qui est prise en compte.

. La variation de h à P fixée suit une loi normale.

. La variance résiduelle de h est indépendante de P. Cette condition est assurée car on travaille dans une gamme réduite de pression (< 5 mbars).

. La moyenne de h à P fixée est une fonction linéaire de P. Comme on peut le voir sur la figure A-1 la courbe d'étalonnage réalisée avec 13 points entre 4,89 mbars et 28,3 mbars n'est pas linéaire. Elle est représentée de façon satisfaisante par une parabole : $a P^2 + b P + c$ avec :

$$a = 0,00144 \text{ cm/mbar}^2$$

$$b = 0,24885 \text{ cm/mbar}$$

$$c = 0,28 \text{ cm}$$

On peut constater que le terme en P^2 est environ 200 fois plus faible que le terme en P et donc que si on travaille dans une plage restreinte de pression l'hypothèse de linéarité de l'étalonnage est vérifiée.

II - CALCUL DE L'ERREUR EXPERIMENTALE

Moyennant ces hypothèses, la droite d'étalonnage peut s'écrire, à partir des N couples (P_i, H_i) d'injection d'étalon :

$$h = a P + b \quad \text{ou} \quad h = a(P - \bar{P}) + \bar{h}$$

avec :

$$\bar{P} = \frac{\sum P_i}{N} \quad \text{et} \quad \bar{h} = \frac{\sum h_i}{N}$$

$$a = \frac{\sum (P_i - \bar{P}) (h_i - \bar{h})}{\sum (P_i - \bar{P})^2} = \frac{N \sum P_i h_i - \sum P_i \sum h_i}{N \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2}$$

La variance totale $S_h^2 = \frac{\sum (h_i - \bar{h})^2}{N - 1}$ peut se décomposer en :

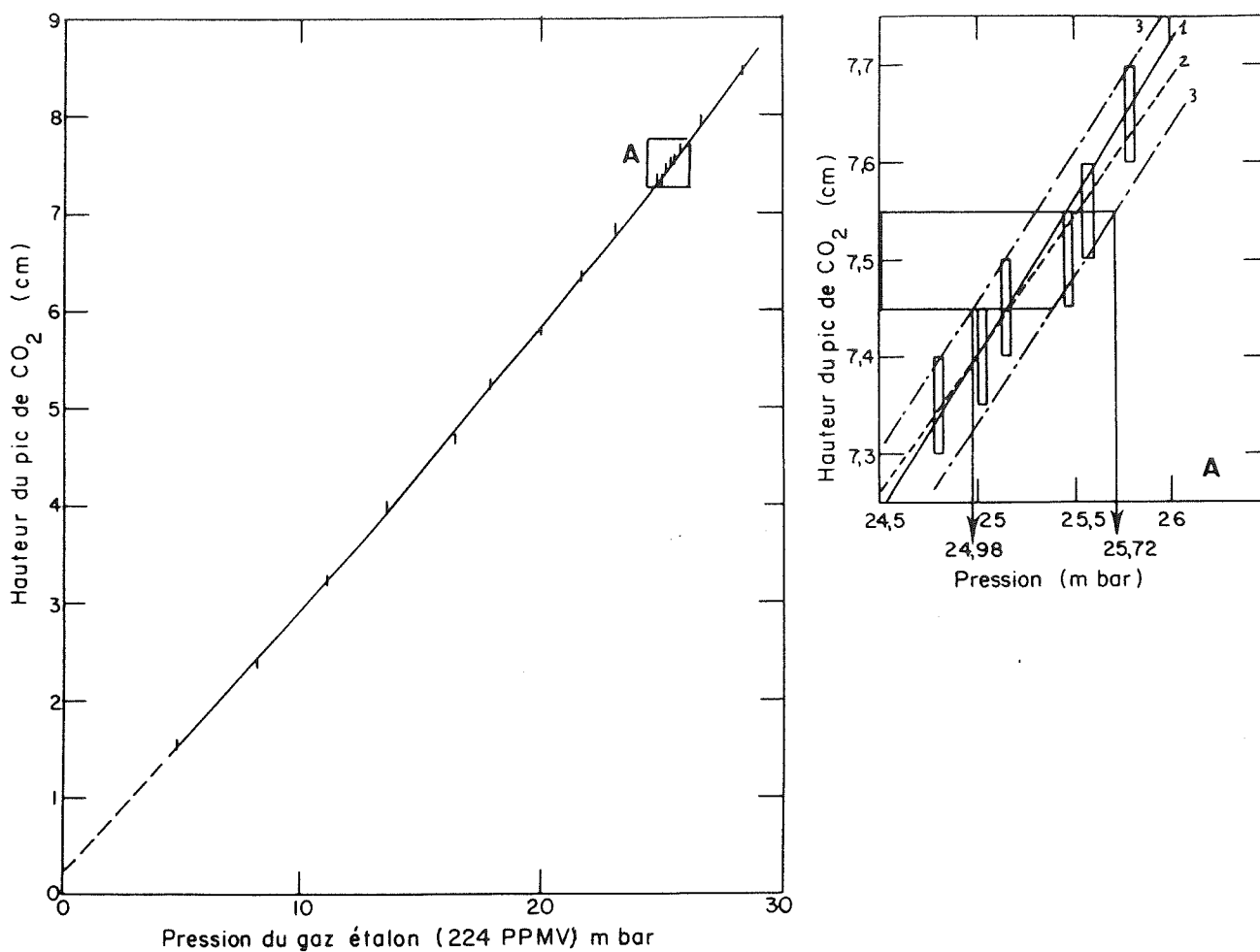


Figure A-1 : exemple d'étalonnage

. La variance due à la régression qui est estimée par :

$$S_1^2 = a^2 \cdot \Sigma(P_i - \bar{P})^2 = \Sigma(h_i^1 - \bar{h})^2$$

h_i^1 étant la hauteur donnée par la régression pour la pression P_i

. La variance résiduelle due à la chaîne de mesure. Celle-ci est estimée par :

$$S_2^2 = \frac{\Sigma(h_i - h_i^1)^2}{N - 2} = \frac{\Sigma(h_i - \bar{h})^2 - a^2 \Sigma(P_i - \bar{P})^2}{N - 2}$$

Pour un échantillon à la hauteur h_o la droite de régression associe une pression P_o . L'erreur sur P_o vient de :

. L'erreur sur la détermination de la droite de régression dont la variance est estimée par :

$$S_{h_o}^2 = S_2^2 \left[\frac{1}{N} + \frac{(P_o - \bar{P})^2}{\Sigma(P_i - \bar{P})^2} \right]$$

Le terme en $\frac{1}{N}$ représente l'erreur faite sur \bar{h} et le terme en $\frac{1}{\Sigma(P_i - \bar{P})^2}$

l'erreur sur la pente, a , de la droite de régression.

. L'erreur faite sur la lecture de h_o à laquelle on associe la variance S_2^2 .

La variance de P_o est alors estimée par :

$$S_{P_o}^2 = \frac{S_2^2}{a^2} \left[1 + \frac{1}{N} + \frac{(P_o - \bar{P})^2}{\Sigma(P_i - \bar{P})^2} \right]$$

L'intervalle de confiance de P_o au niveau $1 - \alpha$, 95% dans notre cas, est :

$$\Delta P_o = S_{P_o} \cdot t_{1-\alpha/2}^{N-2} \quad \text{ou} \quad t_{1-\alpha/2}^{N-2} \quad \text{est la variable de Student à}$$

$N - 2$ degré de liberté.

L'erreur expérimentale faite sur le calcul de la concentration est alors :

$$\Delta C = \left[\frac{S_{P_0} \cdot t_{1-\alpha}^{N-2}}{P_0} + \frac{\Delta P_1}{P_1} \right]$$

On pourra en général négliger le terme $\frac{\Delta P_1}{P_1}$ celui-ci étant inférieur à 0,2%, alors que le premier terme est de l'ordre de 3%.

III - EXEMPLE D'ETALONNAGE

Cet étalonnage est celui du 15/6/82 ayant servi à l'analyse d'un échantillon de Byrd. Les couples (P_i et h_i) sont donnés dans le tableau A-1.

Pression (mbar)	Hauteur du pic de CO ₂ (cm)	Pression	Hauteur du pic de CO ₂ (cm)
23,05	6,85	<u>25,57</u>	<u>7,55</u>
26,6	7,95	11,20	3,25
28,31	8,45	17,95	5,25
<u>24,79</u>	<u>7,35</u>	21,71	6,35
20,04	5,8	<u>25,15</u>	<u>7,45</u>
8,27	2,4	<u>25,47</u>	<u>7,5</u>
16,48	4,7	<u>25,03</u>	<u>7,4</u>
13,65	4	<u>25,79</u>	<u>7,65</u>
4,89	1,55		

Tableau A-1 : Données des différents étalonnages du 15/6/82
(échantillon B 216 - T 3).

Les données soulignées ont été utilisées pour calculer la droite de régression.

La pression, P, du gaz extrait de l'échantillon était de 21,55 mbars et la hauteur du pic de CO₂, h, de 7,5 cm.

En utilisant la régression du deuxième degré, calculée avec les 13 premiers points du tableau A-1 :

$$h = 0,00144 \times P^2 + 0,24885 \times P + 0,28$$

on obtient P₀ = 25,31 mbars.

La concentration C est alors égale à :

$$C = \frac{P_0}{P_1} \times C_{\text{étalon}} \quad \text{soit} \quad \underline{C = 263,1 \text{ PPMV}}$$

La droite de régression, calculée à partir des 6 couples du tableau A-1 est :

$$h = a P + b$$

avec $a = 0,284 \text{ cm/mbar}$ $r = 0,981$

$$b = 0,3 \text{ cm} \quad S_2^2 = 0,000528$$

pour h₀ = 7,5 cm P₀ = 25,36 mbars

$$S_{P_0} = 0,088 \quad t_{0,975}^4 = 2,776$$

$$\text{Donc } \Delta P_0 = S_{P_0} \cdot t_{0,975}^4 = 0,244 \text{ mbar}$$

La concentration C est alors égale à :

$$\underline{C = 263,6 \text{ PPMV} \pm 3 \text{ PPMV}}$$

Dans la figure A-1(a) nous avons représenté, entre 24,5 mbars et 26 mbars, la régression du deuxième degré (1), la droite de régression (2) et les deux droites extrêmes (3), établies visuellement. Pour tracer ces deux droites, nous avons estimé que l'erreur faite sur la hauteur du pic était de 0,05 cm et l'erreur sur la précision de 0,025 mbar.

Pour h₀ = 7,5 cm ± 0,05 cm, on trouve :

$$24,98 \text{ mbars} \leq P_0 \leq 25,72 \text{ mbars}$$

$$\text{soit } 259,7 \text{ PPMV} \leq C \leq 267,3 \text{ PPMV}$$

$$\text{Donc } \underline{C = 263,5 \text{ PPMV} \pm 3,8 \text{ PPMV}}$$

Cette valeur est identique à celle calculée à partir de la droite de régression. De même l'erreur calculée avec la méthode de Student est sensiblement identique à celle que nous avons estimée à partir des deux droites "limites" d'étalonnage.

IV - CONCLUSION

La hauteur du pic de CO_2 n'est pas tout à fait une fonction linéaire de la quantité de CO_2 injectée. Entre 5 et 30 mbars, elle est bien représentée par un polynôme $h = a P^2 + b P + C$. Néanmoins, le terme en P^2 étant environ 200 fois plus faible que le terme en P , lorsque l'étalonnage couvre une plage réduite de pression, on peut utiliser une droite de régression.

L'erreur expérimentale calculée par la méthode de Student est identique à celle estimée graphiquement. Le calcul de la droite de régression, ainsi que le calcul de la concentration en CO_2 et de l'erreur expérimentale ont été programmés sur notre intégrateur et sont donc faits automatiquement.

---- oOo ----

A N N E X E B

TENEUR EN GAZ PAR BROYAGE A SEC - EFFICACITE DU BROYAGE

La teneur en gaz, V (cm^3/g de glace), des glaces polaires est un indicateur de l'altitude de formation de la glace (Raynaud and Lebel, 1979). La mesure de ce paramètre a permis d'estimer les variations d'altitude de certaines régions des calottes polaires au cours de la transition âge glaciaire-Holocène (Raynaud 1976 et Raynaud and Whillans, 1982).

Le volume d'air occlus dans les échantillons est mesuré par fusion de la glace puis regel de façon à éliminer l'air dissous dans l'eau de fusion. Lors de nos analyses de CO_2 , nous avons mesuré la teneur en gaz par broyage, afin d'estimer l'efficacité du broyage en comparant nos résultats avec ceux obtenus par la méthode de fusion-regel. Ces derniers nous ont été communiqués par D. Mazaudier.

I - CALCUL DU VOLUME DE GAZ EXTRAIT

Lorsqu'on détend, après le broyage, le gaz extrait de la glace dans la ligne, on mesure la pression, P , régnant dans le volume de la ligne, V_L , plus le volume de la gamelle, V_G , moins le volume de la glace et celui des billes. Le volume de l'échantillon broyé est calculé à partir de sa masse, m , et de la masse volumique de la glace, ρ , prise égale à $0,91 \text{ g/cm}^3$. La connaissance de la température de la ligne, T_L , et de celle de la gamelle, T_G , permet grâce à la loi des gaz parfaits, d'écrire :

$$P \cdot \left[\frac{V_L}{T_L} + \frac{1}{T_G} \cdot \left(V_G - \frac{m}{\rho} \right) \right] = \frac{P_N}{T_N} \cdot v$$

où v est le volume de gaz extrait, ramené aux conditions normales de température et de pression, T_N et P_N .

La teneur en gaz, V, exprimée en cm³/g est alors :

$$V = \frac{P}{m} \cdot \left[\frac{V_L}{T_L} + \frac{1}{T_G} \left(V_G - \frac{m}{\rho} \right) \right] \cdot \frac{T_N}{P_N}$$

Nous donnons dans le tableau B.1. les différents volumes V_G et V_L. On peut noter qu'ils sont différents de ceux donnés dans le § II.1.1. et II.1.2. En effet, dans le calcul de V, V_G est le volume des gamelles moins celui des billes et V_L le volume de la ligne plus celui compris entre le raccord ligne-gamelle, plus celui de la vanne du porte-échantillon.

	Gamelle 1	Gamelle 2
V _L	27,7 cm ³	24,3 cm ³
V _G	146 cm ³	145 cm ³

Tableau B.1. : Volumes de la ligne et des gamelles

Les teneurs en gaz obtenues par cette méthode ont été calculées pour tous les échantillons analysés. Les valeurs sont données dans les tableaux III.1. à III.10. et IV.1. à IV.3. en annexe B. De plus, nous avons présenté dans la figure 29 (cf § IV.2.3.) ces résultats en fonction de la profondeur obtenus sur la carotte de DOME C.

II - EFFICACITE DU BROYAGE

Pour connaître le pourcentage de gaz récupéré par la méthode d'extraction sèche, nous avons calculé le rapport, R, de la teneur en gaz que nous calculions, V_B, sur celle obtenue par fusion-regel, V_{f-r}, lorsque cette dernière avait été mesurée sur des échantillons proches des nôtres. Les niveaux utilisés ainsi que les teneurs en gaz moyennes obtenues par les différentes méthodes sont rassemblés dans le tableau B.2.

Dans la figure B.1., nous avons porté le pourcentage de gaz récupéré en fonction de la masse de l'échantillon. On peut voir que l'efficacité du broyage dépend de ce dernier paramètre. Entre 23 g et 41 g, la droite de régression que l'on peut calculer est :

$$R (\%) = - 0,753.m + 106,6 \quad (1)$$

où R est le pourcentage de gaz récupéré et m la masse de l'échantillon.

Niveau	Teneur en gaz (cm ³ /g)					
	V _{f-r}	σ _{N-1}	V _B	σ _{N-1}	V _B [*]	σ _{N-1}
D 57 P 85			0,081	0,005	0,106	0,008
D 57 P 97	0,097	0,002	0,085	0,004	0,100	0,002
D 57 P 130			0,081	0,002	0,102	0,002
D 57 P 138	0,099	0,003	0,082	0,003	0,097	0,003
D 57 P 150	0,103	0,003	0,086	0,003	0,102	0,003
D 57 P 191			0,085	0,004	0,106	0,002
D 57 P 231			0,079	0,002	0,103	0,004
D 57 P 260-261	0,109	0,003	0,086	0,002	0,108	0,003
Mt Logan D106-1			0,058	0,002	0,074	0,001
Mt Logan D111-5	0,072	0,001	0,059	0,0005	0,071	0,001

Tableau B.2. : Teneurs en gaz moyennes obtenues par fusion-regel V_{f-r}, par broyage V_B et par broyage après correction V_B^{*}

A l'aide de la relation (1) nous avons corrigé de l'effet de masse les mesures de teneurs en gaz effectuées par broyage sur les échantillons de D 57 et du Mont Logan. Les résultats ainsi corrigés, V_B^{*}, sont alors identiques, à la précision des mesures près, à ceux obtenus par fusion-regel.

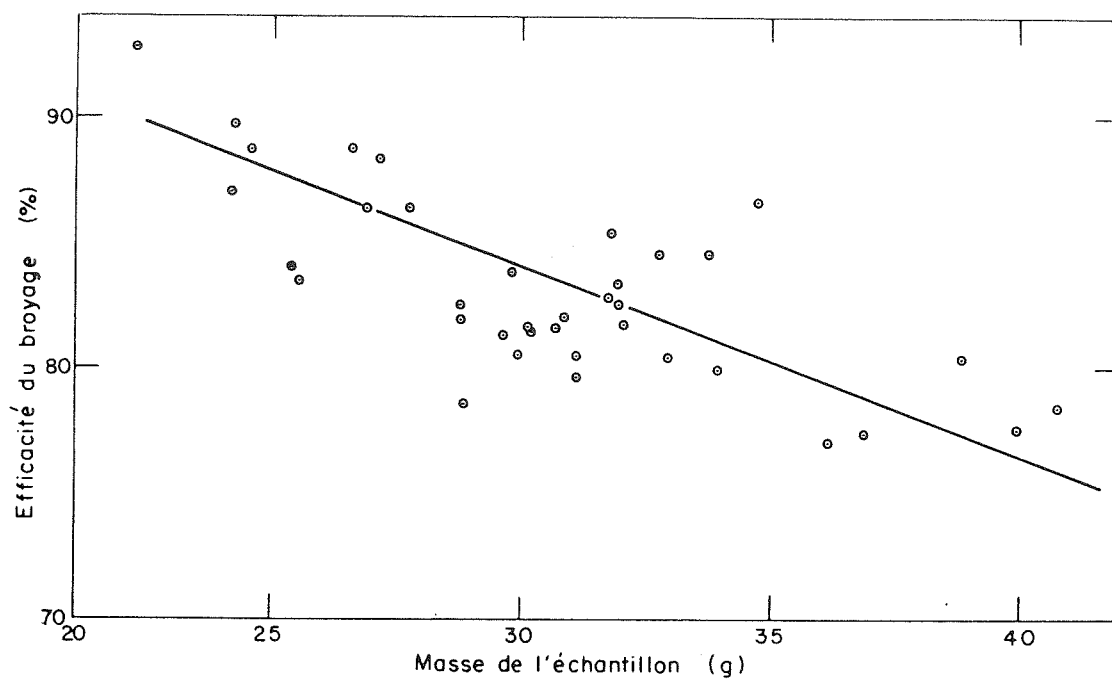


Figure B.1. : Efficacité du broyage en fonction de la masse des échantillons.

A N N E X E C

Niveau	n	Concentrations en CO ₂ (PPMV)					
		\bar{C}	σ	\bar{C}_1	\bar{C}_2	$\bar{C}_1 - \bar{C}_2$	\bar{C}^*
D 57 P 85	7	284,86	8,4	291,17	280,13(4)	11,04	287,72
D 57 P 130	6	259,42	4,5	261,25	255,75(2)	5,5	261,08
D 57 P 150	11	263	5,85	260,75	263,83(3)	-3,08	264,2
D 57 P 191	7	265,43	6,75	269,83	262,13(4)	7,7	268,28
D 57 P 231	6	270,42	5,3	273,75	264,75(2)	8,5	272,08
DC 564	3	227	7,5	222,75	235,5 (1)	-12,75	228,67
DC 574	3	218,17	20,3	217	218,75(2)	- 1,75	221,5
DC 680	3	218,83	7,52	222,75	211 (1)	11,75	220,5
DC 541	3	220,67	13,2	229	216,5 (2)	12,5	224
DC 506	3	227,17	6,01	230,25	221 (1)	9,25	228,84
DC 413	3	256	5,1	255,5	257 (1)	- 1,5	257,67
DC 521	3	233,83	4,5	236	229,5 (1)	6,5	235,5
DC 588	3	202,83	6	209	199,75(1)	9,25	206,16
DC 765	3	282	11	286,25	273,5 (1)	12,75	283,67
DC 459	3	235,3	9,2	238,5	233,75(2)	4,75	238,63
DC 660	3	211,5	18	231	201,75(2)	29,25	214,83
DC 320	3	270,5	7,8	269,75	271 (1)	- 1,5	271,67
DC 617	3	193	7,8	195,75	187,5 (1)	8,25	194,67
DC 427	3	258,1	4,7	256,5	259 (2)	- 2,5	261,43
DC 714	3	235,5	4,6	234	232,5 (1)	1,5	235,17
DC 203	3	262,6	10,11	268	260 (2)	8	265,93
DC 752	3	249,2	15	241,25	265 (1)	-23,75	250,87
DC 799	3	284	3,3	282,5	287 (1)	- 4,5	285,67
DC 472,5	3	319,2	26,5	311,25	335 (1)	-23,5	320,87
DC 453	3	354,5	23,1	374	344,75(2)	30	357,83
DC 485	3	226,67	11,8	237	214 (1)	19	228,34

Tableau II.1. : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES DIFFERENTES GAMELLES

Dans ce tableau, nous indiquons :

- . le nombre, n, d'échantillons analysés dans chaque niveau
- . la teneur moyenne en CO₂, \bar{C} , et la dispersion, σ , des résultats
- . les teneurs moyennes \bar{C}_1 et \bar{C}_2 trouvées avec les gamelles 1 et 2.
Le nombre d'échantillons analysés avec la gamelle 2 est indiqué entre parenthèses.
- . la différence $\bar{C}_1 - \bar{C}_2$ et la teneur moyenne en CO₂ corrigée, \bar{C}^* .
On a ajouté 5 PPMV aux résultats obtenus avec la gamelle 2.

Tableau II.2. : RESULTATS OBTENUS A BERNE ET A GRENOBLE SUR LA CAROTTE DE DOME C
(133 m)

Les profondeurs sont données en mètres réels et les concentrations en PPMV.

Analyses effectuées à Berne

- 1 - Profondeur des échantillons
- 2 - Résultats individuels
- 3 - Moyennes par tranche (découpage de Berne)
- 4 - Moyennes par tranche (découpage de Grenoble)

Analyses effectuées à Grenoble

- 5 - Profondeur des échantillons
- 6 - Résultats (série a)
- 7 - Résultats des analyses des chutes (série b). La masse de chaque chute est indiquée entre parenthèses.

DOME C 77 - 78 : 132,9 m - 133,2 m

BERNE				GRENOBLE		
1	2	3	4	5	6	7
132,912	259-265	262		132,92		
132,929	263-252	257,5	258,2		244,5 (244-245)	→ (14,72 g)
132,945	248-260	254		132,95		
132,962	248-270	259	260,4		250	258
132,979	267-272	269,5				→ (15,26 g)
132,996	257-265	261		132,99		
133,012	259-249	254	259,3		271 (281-261)	→ (17,21 g)
133,029	268-250	259		133,03		
133,046	249-272	260,5	259,7		259	→ (16,18 g)
133,063	257-258	257,5		133,06		263
133,079	259-240	249,5	253,6		267	→ (12,51 g)
133,096	245-255	250		133,10		
133,113	267	267	(259,6)			
133,130	265-263	264		133,13		
133,146	255-253	254	259,3		262	
133,163	256-267	261,5	260,4	133,16		
133,18					253	
				133,19		

τ	258,5			258	
σ_{N-1}	8,3	5,6	2,2	11,6	
Précision sur chaque résultat (2σ)	3 %			10 %	3 %

Tableau II.2. : Résultats obtenus à Berne et à Grenoble sur la carotte de DOME C (133 m)

Tableau II.3. : RESULTATS OBTENUS A BERNE ET A GRENOBLE SUR LA CAROTTE DE BYRD
(401,5 m)

Analyses effectuées à Berne

- 1 - Distance à partir du haut de la carotte en cm
- 2 - Résultats en PPMV

Analyses effectuées à Grenoble

- 3 - Distance à partir du haut de la carotte en cm
- 4 - Résultats en PPMV

Les * indiquent la présence de fracture dans les échantillons.

BERNE		GRENOBLE	
1	2	3	4
0,1	256	0,1	299 *
1,5	275		
2,9	254	3,1	268
4,3	275		
5,7	253	6,2	264
7,1	253		
8,5	280 *	9,4	267
9,9		12,4	

\bar{C} (PPMV)	263,7		274,5
σ_{N-1} (PPMV)	12,3		16,4
précision sur chaque résultat	3 %		3 %

Tableau II.3. : BYRD 401,5 mètres de profondeur

Tableaux III.1. à III.10

Résultats obtenus sur les carottes du Mt Logan et de D 57

Pour chaque échantillon, nous indiquons :

- . son numéro, indexé d'un (1) lorsqu'il contenait une croûte de vent
- . sa masse et sa teneur en gaz, V
- . le numéro de la gamelle utilisée
- . Les teneurs en CO₂, C₁ et C₂ et l'erreur expérimentale, ΔC, trouvées lors de l'analyse de l'air de la première détente et de la deuxième détente, ainsi que la moyenne des deux détentes, $\frac{C_1 + C_2}{2}$
- . la concentration en CO₂ corrigée de l'effet de gamelle, C*. On a ajouté 5 PPMV au résultat lorsque la gamelle 2 avait été utilisée.

Pour chaque carotte, nous donnons les teneurs moyennes en CO₂ corrigées, \bar{C}^* , ou non, \bar{C} , de l'effet de gamelle ainsi que les dispersion, σ , des résultats. De même, nous donnons la teneur moyenne en gaz, \bar{V} , et la dispersion σ .

Tableau III.1. Mt Logan D 106-1 Profondeur : 95,86 m - 96,29 m

Echantillon	Masse (g)	V (cm ³ /g)	Gamelle	C _{CO2} (P P M V)				
				C ₁	C ₂	(C ₁ +C ₂)/2	C *	ΔC
T ₁	35,32	0,06	1	274		274	274	7
T ₂	36,65	0,059	1	277		277	277	5
T ₃	36,87	0,057	1	293		293	293	3
T ₄	35,8	0,058	1	303		303	303	12
T ₅	36,11	0,059	1	302		302	302	3
T ₆	35,67	0,058	1	269		269	269	3
T ₇	41,03	0,056	1	285	284	284,5	284,5	9
T ₈	35,93	0,060	2	265	252	258,5	263,5	11
T ₉	40,35	0,055	1	290	272	281	281	8

$\bar{C} = 282,4$ PPMV

$\bar{C}^* = 283$ PPMV

$\bar{V} = 0,058$ cm³/g

$\sigma = 14,9$ PPMV

$\sigma = 14$ PPMV

$\sigma = 0,002$ cm³/g

Tableau III.2. Mt Logan D 111-5 Profondeur 100,15 m - 100,46 m

T ₁	25,41	0,06	1	275				8
T ₂	28,8	0,059	1	268				12
T ₃	29,67	0,059	1	272				6
T ₄	29,82	0,06	1	255				8
T ₅	30,16	0,059	1	265				7
T ₆	30,22	0,059	1	261				5
T ₇	32,07	0,059	1	270				7
T ₈	31,74	0,06	1	280				6

$\bar{C} = 268,2$ PPMV

$\bar{V} = 0,0594$ cm³/g

$\sigma = 7,9$ PPMV

$\sigma = 0,0005$ cm³/g

Tableau III.3.

D 57 - P 85

Profondeur : 89,30 m - 89,6 m
64,5 m de glace

Echantillon	Masse (g)	V(cm ³ /g)	Gamelle	C _{CO₂} (P P M V)				
				C ₁	C ₂	(C ₁ +C ₂)/2	C *	ΔC
T ₁	32,37	0,078	1	gaz	étalon	contaminé		
T ₂	34,747	0,08	2	268	273	270,5	275,5	8
T ₃	45,52	0,078	1	285	292	288,5	288,5	8
T ₄	38,87	0,088	2	277	276	276,5	281,5	9
T ₅	39,574	0,089	2	291	278	284,5	289,5	8
T ₆ (1)	40,248	0,085	1	292		292	292	7
T ₇	41,933	0,077	2	286	290	289	294	9
T ₈ (1)	44,874	0,074	1		293	293	293	8

$$\bar{C} = 284,9 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 8,4 \text{ PPMV}$$

$$\bar{C}^* = 287,7 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 6,8 \text{ PPMV}$$

$$\bar{V} = 0,081 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\sigma = 0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tableau III.4.

D 57 - P 97

Profondeur : 102,41 m - 102,6 m
76 m de glace

T ₁	24,22	0,087	1	251				7
T ₂ (1)	23,22	0,09	1	256				6
T ₃	34,72	0,084	1	266				3
T ₄	24,53	0,086	1	270				8
T ₅	32,75	0,082	1	262				6
T ₆	38,84	0,078	1	276				3
T ₇ (1)	26,60	0,086	1	279				3

$$C = 265,7 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 10,2 \text{ PPMV}$$

$$V = 0,085 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\sigma = 0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tableau III.5. D 57 - P 130 Profondeur: 124,82 m - 125,03 m 97 m de glace

Echantillon	Masse (g)	V(cm ³ /g)	Gamelle	C _{CO₂} (P P M V)				
				C ₁	C ₂	(C ₁ +C ₂)/2	C *	ΔC
T ₁	38,38	0,08	1	258	259	258,5	258,5	12
T ₂ (1)	34,368	0,081	1	260	255	257,5	257,5	10
T ₃	32,167	0,083	2	268	243	255,5	260,5	10
T ₄	36,511	0,079	1	270	265	267,5	267,5	10
T ₅	35,72	0,082	2	260	252	256	261	8
T ₆	38,718	0,082	1	263	260	261,5	261,5	10

$$\begin{aligned} \bar{C} &= 259,4 \text{ PPMV} & \bar{C}^* &= 261,1 \text{ PPMV} & \bar{V} &= 0,081 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \sigma &= 4,5 \text{ PPMV} & \sigma &= 3,5 \text{ PPMV} & \sigma &= 0,002 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

Tableau III.6. D 57 - P 138 Profondeur: 132,97 m - 133,75 m 104,5 m de glace

M ₁ T ₃ (1)	28,87	0,078	1	258				8
M ₁ T ₄	24,175	0,086	1	147				9
M ₃ T ₁	32,93	0,080	1	262				9
M ₃ T ₂	31,09	0,081	1	262				4
M ₃ T ₃ (1)	31,95	0,083	1	266				4

$$\begin{aligned} \bar{C} &= 259 \text{ PPMV} & \bar{V} &= 0,082 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \sigma &= 7,3 \text{ PPMV} & \sigma &= 0,003 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

Echantillon	Masse (g)	V(cm ³ /g)	Gamelle	C _{CO₂} (P P M V)				
				C ₁	C ₂	(C ₁ +C ₂)/2	C *	ΔC
M ₁ T ₁	31,08	0,082	1	252		252	252	7
M ₁ T ₂	31,97	0,085	1	255		255	255	7
M ₁ T ₃	33,75	0,087	1	254		254	254	7
M ₁ T ₄	34,84	0,084	1	272		272	272	8
M ₁ T ₅	38,57	0,08	1	270		270	270	13
M ₂ T ₁ (1)	25,54	0,086	1	269	266	267,5	267,5	7
M ₂ T ₂	30,69	0,084	1	257	271	264	264	10
M ₂ T ₃	27,15	0,091	2	270	261	265,5	270,5	11
M ₂ T ₄	27,75	0,089	1		263	263	263	6
M ₂ T ₅	31,79	0,088	1	266	269	267,5	267,5	6
M ₂ T ₆	26,89	0,089	2	268		268	273	12
M ₂ T ₇	29,913	0,083	2	252	264	258	263	8
M ₃ T ₁	28,82	0,085	1	263		263	263	4

$$\bar{C} = 263 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 6,4 \text{ PPMV}$$

$$\bar{C} * = 264,2 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 6,9 \text{ PPMV}$$

$$\bar{V} = 0,086 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\sigma = 0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tableau III.8.

D 57 - P 191

Profondeur 161,6 m - 161,82 m 131 m de glace

M ₁ T ₁ (1)	36,02	0,083	2	260	259	259,5	264,5	5
M ₁ T ₂	29,05	0,088	1	259	264	261,5	261,5	6
M ₁ T ₃	30,84	0,09	2	271	265	268	273	5
M ₂ T ₁ (1)	33,72	0,087	2	254	262	258	263	8
M ₂ T ₁ '(1)	33,61	0,086	1	278	266	272	272	11
M ₂ T ₂	41,84	0,08	1	279	273	276	276	7
M ₂ T ₃	41,19	0,078	2	266	260	263	268	9

$$\bar{C} = 265,4 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 6,7 \text{ PPMV}$$

$$\bar{C} * = 268,3 \text{ PPMV}$$

$$\sigma = 5,5 \text{ PPMV}$$

$$\bar{V} = 0,085 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\sigma = 0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tableau III.9. D 57 - P 231 Profondeur : 181,06 m - 181,3m 149 m de glace

Echantillon	Masse (g)	V(cm ³ /g)	Gamelle	C _{CO₂} (P P M V)				
				C ₁	C ₂	(C ₁ +C ₂)/2	C *	ΔC
T ₁	44,640	0,08	1	268	281	274,5	274,5	5
T ₂	41,63	0,077	1	281	274	277,5	277,5	10
T ₃	35,47	0,079	1	271	266	268,5	268,5	9
T ₄	37,10	0,078	2	258	273	265,5	270,5	10
T ₅	38,75	0,078	1	273	272	272,5	272,5	8
T ₆	38,166	0,083	2	267	261	264	269	10

$$\begin{aligned} \bar{C} &= 270,4 \text{ PPMV} & \bar{C}^* &= 272,1 \text{ PPMV} & \bar{V} &= 0,079 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \sigma &= 5,3 \text{ PPMV} & \sigma &= 3,5 \text{ PPMV} & \sigma &= 0,002 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

Tableau III.10 D 57 -P 260-261 Profondeur: 197,16 m - 197,51 m 164 m de glace

P260 T ₁	33,932	0,088	2	255	251	253	258	8
P260 T ₂	36,896	0,085	1	264	265	264,5	264,5	8
P260 T ₃	39,95	0,085	1	274	267	270,5	270,5	8
P261 T ₁	30,86	0,088	1	283	274	278,5	278,5	8
P261 T ₂	40,72	0,084	1	283	285	284	284	7
P261 T ₃	36,128	0,083	1	267	275	271	271	7

$$\begin{aligned} \bar{C} &= 270,2 \text{ PPMV} & \bar{C}^* &= 271,1 \text{ PPMV} & \bar{V} &= 0,086 \text{ cm}^3/\text{g} \\ \sigma &= 10,8 \text{ PPMV} & \sigma &= 9,3 \text{ PPMV} & \sigma &= 0,002 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

Tableaux IV.1. à IV.3.

Résultats obtenus sur le forage de Dôme C pour étudier les variations à long terme de CO₂ atmosphérique

Nous indiquons la profondeur des niveaux analysés en mètres réels et, entre parenthèses, en mètres de glace.

Pour chaque échantillon, nous donnons :

- . sa masse et sa teneur en gaz, V. Le degré de fracturation, feuilletage exclu, de l'échantillon est estimé par les "+" "+" indique la présence d'une fracture visible tandis que "++" indique qu'il y avait plusieurs fractures dans l'échantillon.
- . le numéro de la gamelle utilisée
- . les teneurs en CO₂, C₁ et C₂ et l'erreur expérimentale ΔC, trouvée lors de chaque détente, ainsi que la moyenne de chaque détente, $\frac{C_1+C_2}{2}$.
- . la concentration en CO₂ corrigée de l'effet de gamelle, C*. On a ajouté 5 PPMV au résultat lorsque la gamelle 2 avait été utilisée.

Pour chaque niveau, la teneur en CO₂ moyenne \bar{C} * est celle corrigée de l'effet de gamelle.

Profondeur en m	Masse (g)	V (cm ³ /g)	Gamelle	Concentration en CO ₂ (PPMV)					
				C ₁	C ₂	$\frac{C_1+C_2}{2}$	C*	ΔC	\bar{C}^*
203 (173)	++ 45,9	0,052	2	274	264	269	274	9	266
	++ 50,23	0,045	1		268	268	268	9	
	++ 47,21	0,054	2	254	248	251	256	11	
320 (290)	+ 44,81	0,050	1	263	261	262	262	10	272
		0,047	2	262	280	271	276	10	
		0,052	1	278	277	277,5	277,5	10	
413,7 (383,7)	+ 45,5	0,052	1	261	260	260,5	260,5	10	258
		0,049	1	254	247	250,5	250,5	8	
		0,055	2	259	255	257	262	15	
427 (397)	++ 47,64	0,053	2	259	268	263,5	268,5	8	262
	++ 47,62	0,053	1	249	264	256,5	256,5	9	
	++ 48,15	0,050	2	256	253	254,5	259,5	11	
448,8 (418,8)	49,99	0,049	2	312	323	317,5	322,5	6	320
	+ 44,35	0,053	2	309	307	308	313	7	
	+ 47,74	0,051	2	324	314	319	324	9	
453,5 (423,5)	++ 46,68	0,053	2	332	326	329	334	8	358
	+ 47,16	0,048	1	364	384	374	374	9	
	+ 49,82	0,042	2	358	363	360,5	365,5	9	
459,7 (429,7)	++ 46,64	0,053	2	223	227	225	230	20	239
	++ 49,22	0,054	1	241	236	238,5	238,5	12	
	+ 50,49	0,049	2	243	242	242,5	247,5	11	

Tableau IV.1.

Profondeur en m	Masse (g)	V(cm ³ /g)	Gamelle	Concentration en CO ₂ (PPMV)					
				C ₁	C ₂	$\frac{C_1+C_2}{2}$	C *	ΔC	\bar{C} *
471 (441)	+ 37,24	0,051	2	254	262	258	263	7	280
	+ 44,87								
472,5 (442,5)	++ 48,09	0,051	1	332	336	334	334	9	321
	47,96	0,048	2	331	339	335	340	8	
	+ 47,45	0,051	1	296	281	288,5	288,5	8	
485,2 (455,2)	++ 50,05	0,051	1	224	233	228,5	228,5	10	228
	+ 43,5	0,052	2	213	215	214	219	15	
	+ 46,22	0,053	1	240	235	237,5	237,5	8	
506,5 (476,5)	+ 49	0,052	1	219	236	227,5	227,5	8	229
	+ 42,62	0,054	2	222	220	221	226	9	
	+ 46,03	0,053	1	241	225	233	233	6	
521,4 (491,4)	+ 48,69	0,052	1	230	237	233,5	233,5	10	235
	+ 49,91	0,054	2	235	224	229,5	234,5	8	
	+ 51,04	0,054	1	240	237	238,5	238,5	6	
541,8 (511,8)	+ 53,39	0,053	2	204	207	205,5	210,5	9	224
	+ 54,3	0,054	1	225	233	229	229	12	
	++ 46,9	0,052	2	227	228	227,5	232,5	13	
564,8 (534,8)	+ 46,19	0,053	1	217	226	221,5	221,5	13	227
	+ 43,94	0,054	2	244	217	230,5	235,5	14	
	+ 40,19	0,051	1	224		224	224	12	
574 (544)	+ 46,11	0,056	2	195	202	198,5	203,5	8	221
	+ 48,53	0,053	1	216	218	217	217	8	
	+ 40,19	0,054	2	239	239	239	244	8	

Tableau IV.2.

Profondeur en m	Masse	V(cm ³ /g)	Gamelle	Concentration en CO ₂ (PPMV)					
				C ₁	C ₂	$\frac{C_1 + C_2}{2}$	C *	ΔC	\bar{C} *
588,6 (558,6)	+ 44,72	0,054	2	195	199	197	202	12	206
	+ 54,14		1	208	210	209	209	8	
	+ 43,98		2	204	201	202,5	207,5	10	
617 (587)	+ 49,55	0,051	1	179	200	189,5	189,5	10	195
	++ 45,84	0,052	2	200	175	187,5	192,5	14	
	++ 47,34	0,048	1	186	218	202	202	14	
660 (630)	+ 44,86	0,043	2	214	202	208	213	9	215
	+ 44,96	0,046	1	230	232	231	231	8	
	+ 50,04	0,047	2	195	196	195,5	200,5	10	
680,4 (650,4)	50,73	0,04	1	214	225	219,5	219,5	10	221
	49,6	0,042	2	203	220	211,5	216,5	15	
	58,6	0,034	1	234	218	226	226	11	
714 (684)	+ 47,8	0,037	1	224	235	229,5	229,5	12	235
	++ 47,33	0,039	2	225	240	232,5	237,5	14	
	+ 45,05	0,037	1	230	247	238,5	238,5	13	
752 (722)	+ 49,21	0,036	1	247	248	247,5	247,5	12	251
	+ 47,31	0,036	2	266	264	265	270	12	
	+ 49,4	0,033	1	240	230	235	235	16	
765,6 (735,6)	+ 47,03	0,033	2	279	268	273,5	278,5	13	284
	+ 47,87	0,034	1	292	297	294,5	294,5	11	
	+ 50,14	0,035	1	278	278	278	278	8	
799,5 (769,5)	+ 49,31	0,034	1	283	278	280,5	280,5	14	286
	+ 48,98	0,034	2	289	285	287	292	9	
	+ 48,51	0,033	1	279	290	284,5	284,5	11	

Tableau IV.3.

B I B L I O G R A P H I E

- ANDERSON, D.L., and BENSON (1963) : The densification and diagenesis of snow. Ice and snow kingery W.D. editor, p. 391-411, MIT Press
- BARNOLA, J.M., D. RAYNAUD, A. NEFTEL and H. OESCHGER (1983) : Comparison of CO₂ measurements by two laboratories on air from bubble in polar ice. Nature 303, 410-413
- BENOIST, J.P., J. JOUZEL, C. LORIUS, L. MERLIVAT and M. POURCHET (1982) : Isotope climatic record over the last 2500 years from DOME C (Antarctica) ice core Annals of Glaciology 3, 17-22
- BENSON, C.S. (1962) : Stratigraphic studies in the snow and firn of the Greenland ice sheet. SIPRE Research Report 70
- BERGER, W.H., (1982): Increase of carbon dioxide during deglaciation : the coral reef hypothesis. Naturwissenschaften 69, 87-88
- BOHN, H.L., (1978) : On organic soil carbon and CO₂. Tellus 30, 472-475
- BONNETON, M., (1983) : Contribution à l'étude de l'adsorption du dioxyde de carbone à faible pression et métamorphisme, dans le cas de la neige artificielle. D.E.A. Université de Grenoble (non publié).
- BROECKER, W.S., (1981) : Glacial to interglacial changes in ocean and atmosphere chemistry. Climatic variations and variability : facts and theory. A. Berger Editor, p. 111-121, Reidel Publ. CO.
- BROECKER, W.S. (1982) : Ocean chemistry during glacial time. Geochimica and Cosmochimica acta 46, 1689-1705
- CALLENDAR, G.S. (1958) : On the amount of carbon dioxide in the atmosphere. Tellus 10, 243-248
- CHOUDHMURY B., and G. KUKLA (1979) : Impact of CO₂ on cooling of snow and water surfaces. Nature 280, 668-671
- CLARK, W.C., K.H. COOK, G. MARLAND, A.M. WEINBERG, R.M. ROTTY, P.R. BELL, L.J. ALLISON and C.L. COOPER (1982) : The carbon dioxide question : perspectives for 1982. Carbon dioxide review 1982, W.C. CLARK ed, Clarendon Press Oxford.
- DELMAS, R.J., J.M. ASCENCIO and M. LEGRAND (1980) : Polar ice evidence that atmospheric CO₂ 20 000 years B.P. was 50% of present. Nature 284, 155-157.

- ELLSAESSER, H.W. (1984) : The climatic effect of CO₂ : a different view. Atmospheric environment 18, 431-434
- FREYER, M.D., and N. BELACY (1982) : ¹³C/¹²C records in northern hemispheric trees during the past 500 years. Anthropogenic impact and Climatic superpositions. Journal of Geophysical Research 88, 6844-6852.
- GOW, A.J. (1968) : Deep core studies of the accumulation and densification of snow at Byrd station and Little America V, Antarctica. CRREL Research Report 197
- GOW, A.J., and T. WILLIAMSON (1975) : Gas inclusions in antarctic ice sheet and their glaciological significance. Journal of Geophysical Research 80, 5101-5108
- GOW, A.J. (1975) : Time-temperature dependence of sintering in perennial isothermal snowpacks. IAHS 114, 25-41
- HANSEN, J., D. JOHNSON, A. LACIS, S. LEBEDEFF, P. LEE, D. RING and G. RUSSEL (1981) : Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. Science 213, 957-966
- HOLDSWORTH, G. (1979) : Mount Logan (Yukon Territory) Field Report 1978. Department of environment Ottawa (non publié)
- HOLLAND, H.D. (1978) : The chemistry of the atmosphere and oceans p.269 Wiley interscience publication.
- IDSO, S.B. (1980) : The climatological significance of a doubling of earth's atmospheric carbon dioxide concentration. Science 207, 1462-1463.
- JOHNSEN, S.J., W. DANSGAARD, H.B. CLAUSEN, C.C. LANGWAY (1972) : Oxygen isotope profiles through the Antarctic and Greenland ice sheets. Nature, 235, 429-434.
- KEIR, R.S., and W.H. BERGER (1983) : Atmospheric CO₂ content in the last 120000 years : the phosphate extraction model. Journal of Geophysical Research 88, 6027-6038.
- KESTER, D.R., and R.M. PYTKOWICZ (1977) : Natural and anthropogenic changes in the global carbon dioxide system. Global chemical cycles and their alterations by man ed W. Stum, p.99-120.

- LEBEL, B. (1978) : Porosité et teneur en gaz de la glace polaire récente; applications à l'étude des carottes prélevées en profondeur. Thèse de troisième cycle. Université de Grenoble.
- LORIUS, C., L. MERLIVAT, J. JOUZEL and P. POURCHET (1979) : A 30 000 years isotope climatic record from antarctic ice. Nature 280, 644-648.
- MAENO, N., M. NARITA and K. ARAOKA (1978) : Measurements of air permeability and elastic modulus of snow and firn drilled at Mizuho station East Antarctica. Memors of National Institute of Polar Research. Special Issue 10, 62-76
- MAENO, N. (1982) : Densification rates of snow at polar glaciers. Memors of National Institute of Polar Research. Special Issue 24, 204-211.
- MERLIVAT, L. (1983) : Le problème de l'environnement à l'échelle planétaire. Une composante océanique du cycle du CO₂. Image de l'environnement, suppl. au n° 52 du courrier du CNRS p.21-25.
- NEFTEL, A., H. OESCHGER, J. SCHWANDER, B. STAUFFER and R. ZUMBRUM (1982) : Ice core sample measurements give atmospheric CO₂ content during the past 40 000 years. Nature 295, 220-223.
- OESCHGER, H., U. SIEGENTHALER, U. SCHOTTERER and A. GUGELMANN (1975) : A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature. Tellus 27, 168-192.
- OESCHGER, H., B. STAUFFER, A. NEFTEL, J. SCHWANDER and R. ZUMBRUM (1982) : Atmospheric CO₂ content in the past deduced from ice core analysis. Annals of Glaciology 3, 227-232.
- PETIT, J.R., M. BRIAT and A. ROYER (1981) : Ice age aerosol content from East Antarctic ice core and past wind strength. Nature 293, 391-394.
- RAYNAUD, D. (1976) : Les inclusions gazeuses dans la glace de glacier; leur utilisation comme indicateur du site de formation de la glace polaire; applications climatiques et rhéologiques. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Grenoble
- RAYNAUD, D. and B. LEBEL (1979) : Total gaz content and surface elevation of polar ice sheets. Nature 281, 289-291.
- RAYNAUD, D. and I. Whillans (1982) : Air content of the Byrd core and past changes in the West Antarctic ice sheet. Annals of Glaciology 3, 269-273.

- RAYNAUD, D., R. DELMAS, J.M. ASCENCIO and M. LEGRAND (1982) : Gas extraction from polar ice cores : a critical issue for studying the evolution of atmospheric CO₂ and ice-sheet surface elevation. Annals of Glaciology 3, 265-268
- Report (10) of the W.M.O. (CAS) meeting of experts on the CO₂ concentrations from pre-industrial times to IGY. Boulder USA, 22-25 June 1983.
- ROTTY, R.M. (1981) : Data for global CO₂ production from fossil fuels and cement. SCOPE 16 Carbon cycle modelling, B. Bolin ed. p. 103-112, Willey and sons.
- SHACKLETON, N.J., M.A. HALL, J. LINE and CANG SHUXI (1983) : Carbon isotope data in core V 19-30 confirm reduced carbon dioxide concentration in the ice age atmosphere. Nature 306, 319-322.
- SCHLESER, G.H. (1982) : The response of CO₂ evolution from soils to global temperatures changes Z. Natfurforsch 37, 287-291.
- SIEGENTHALER U (1983) : Uptake of excess CO₂ by an outcrop diffusion model of ocean. Journal of Geophysical Research 88, 3599-3608.
- STANHILL, G. (1982) : The Montsouris series of carbon dioxide concentration measurements, 1877-1910. Climatic change 4, 221-237
- STAUFFER, B., W. BERNER, H. OESCHGER and J. SCHWANDER (1981) : Atmospheric CO₂ history from ice core studies: Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie 17, 1-15
- STAUFFER, B., H. HOFER, H. OESCHGER, J. SCHWANDER and U. SIEGENTHALER : Atmospheric CO₂ concentration during the last glaciation. Evanston Juin 1983.
- STAUFFER, B., A. NEFTEL, H. OESCHGER and J. SCHWANDER : CO₂ concentration in air extracted from Greenland ice samples. Proceedings AGU Spring meeting 1982 Philadelphia (à paraître).
- STUIVER, M. (1982) : The history of the atmosphere as recorded by carbon isotopes. E.D. Goldberg (ed) Atmospheric Chemistry Springer Verlag
- THOMPSON, L.G. (1977) : Microparticles, Ice sheets and Climate. Institute of Polar Studies, Report 64, p. 147.

- WATTS, J.A. (1982) : The carbon dioxide question: Data sampler. Carbon dioxide review 1982. W.C. CLARK ed, Clarendon Press, Oxford
- WILSON, A.T. (1978) : Pioneer agriculture explosion and CO₂ levels in atmosphere. Nature 273, 40-41
- WOODWELL, G.M., J.E. HOBBIE, R.A. HOUGHTON, J.M. MELILLO, B. MOORE, B.J. PETERSON and G.R. SHAVER (1983) : Global deforestation: contribution to atmospheric carbon dioxide. Science 222, 1081-1086.
- YAMADA, T. (1978) : Anisotropy of ultrasonic wave velocities in Mizuho cores. Memors of National Institute of Polar Research. Special Issue 10, 114-123.
- ZANOLINI, F., (1982) : Conductimétrie et chimie de la glace à D 57 (Terre Adélie). Application à la recherche du paleovolcanisme. Thèse de troisième cycle. Université de Grenoble.
- ZUMBRUM, R., A. NEFTEL and OESCHGER (1982) : CO₂ measurements on 1 cm³ ice samples with I.R. Laser spectrometer (IRLS) combined with a new dry extraction method. Earth planet. Sci. Lett. 60, 318-324.

