



HAL
open science

Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central) : variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire

Joel Savarino

► To cite this version:

Joel Savarino. Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central) : variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT: . tel-00693932

HAL Id: tel-00693932

<https://theses.hal.science/tel-00693932v1>

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.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT**

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central) :
variabilité des émissions biologiques au cours du dernier
millénaire.**

Joël SAVARINO

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Géophysique, Géochimie et Géomécanique

Date de la soutenance : 19 Mars 1996

Composition du jury :

M. Guy PERRIER	Président
Mme Hélène CACHIER	Rapporteur
M. Jean-Pierre LACAUX	Rapporteur
M. Robert DELMAS	Examineur
M. Jean-Luc BOREL	Examineur
M. Michel LEGRAND	Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
Tél (33) 76.82.42.00 - Fax (33) 76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

Et ouvertement je vouai mon coeur à la terre grave et souffrante, et souvent,
dans la nuit sacrée, je lui promis de l'aimer fidèlement jusqu'à la mort, sans
peur, avec son lourd fardeau de fatalité, et de ne mépriser aucune de ses
énigmes. Ainsi, je me liai à elle d'un lien mortel.

Hölderlin

La Mort d'Empédocle

A mes parents sans qui rien n'aurait été

A Catherine et notre indivisible

A ma soeur.

Résumé

L'archivage glaciaire représente un moyen privilégié d'obtenir des informations permettant une meilleure compréhension des cycles biogéochimiques au cours des temps passés. Si les perturbations induites par l'homme durant les deux cents dernières années ont été abondamment étudiées, les fluctuations naturelles du climat, sur une période recoupant l'Optimum Médiéval (1200-1300 A.D.) et le Petit Age de Glace (1300-1800 A.D.), souffrent, quant à elles, du manque d'études détaillées. Nos travaux couvrent cette période et portent sur la composition chimique de la partie soluble des impuretés piégées dans la précipitation solide du Groenland Central.

La découverte récente de la capacité qu'ont les carottes de glace du Groenland à enregistrer des feux de biomasse nous a permis d'obtenir les résultats suivants : les signatures chimiques de ces événements dépendent, semble-t-il, du vieillissement du panache occasionné par le transport ; la mise en place d'un index des feux, basé sur la fréquence et le flux de débris pyrogéniques déposés, montre trois périodes actives en feu (1200-1350, 1450-1550 et 1860-1920). Ces périodes correspondent à des conditions climatiques favorables aux déclenchements des feux, même si une intervention humaine ne peut être exclue sur la période 1860-1920.

La covariance du bruit de fond de formiate et de la densité arborée de la taïga canadienne suggère une source végétale pour ce composé organique. La biosphère continentale serait, de même, à l'origine des quantités importantes de nitrate et d'ammonium déposées au Groenland en regard des flux Antarctiques. Nous n'avons pu mettre à aucun moment en évidence une dénitrification de la stratosphère suite aux éruptions volcaniques.

L'étude du MSA a montré un phénomène de migration de ce composé sur les couches de glace anciennes. Le manque de connaissance sur l'évolution passée de la biologie marine ne nous a pas permis de confronter les traceurs de cette activité à d'autres paramètres physiques ou climatiques.

Abstract

Polar ice core provide a unique way to obtain informations allowed a better understanding on change in the biogeochemical cycles during the past. If the study of man-made modification during the last two hundred years are numerous, on the other hand there's a lack of work on the natural climat fluctuations that are the medieval warm periode (1200-1300 A.D.) and the little ice age (1300-1800 A.D.). This study cover this time periode and soluble species trapped in the ice from central Greenland are investigate.

The principals results of this study are the chemistry of biomass burning recorded in the ice depends on the atmospheric age of the burning plume. The presence of nitrate in elevate concentration seem to be the chemical signature of young biomass burning plumes, frequency and flux of this input are connected to the climate, with high frequency and low flux during warm periodes and low frequency and high flux during cold periodes. Background chemistry suggests a possible presence of particulate ammonium nitrate during pre-industrial time. The absence of high acid sulfuric loading in the atmosphere in pre industrial time seem to be a possible reason for ammonium nitrate formation. Concentrations of formic acids present in the ice are well connected with the story of the canadian vegetation. We confirm a relocation of the MSA from summer to winter layers during burial. The lack of knowledge of past marine biogenic emissions can't allow a comparaison between our marine biogenic tracers and other physic or climatic parameters.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les régions polaires (Arctique et Antarctique) présentent un caractère remarquable pour de nombreuses études ayant trait à l'environnement atmosphérique et au climat de notre planète. Au centre des calottes polaires, à plus de trois mille mètres d'altitude, l'apport de matière y est particulièrement réduit et l'alimentation de l'atmosphère en impuretés s'y fait par transport longue distance à travers la moyenne troposphère à partir de sources situées à des latitudes beaucoup plus tempérées. Les études de la chimie atmosphérique en région polaire arctique, qui ont débutées dans les années soixante, mettaient déjà en évidence des perturbations des cycles naturels induites par les activités humaines (destruction de O_3 en surface au printemps, phénomène de brume arctique "Arctic Haze"). L'étude de la réponse du système Terre-Atmosphère aux activités humaines nécessite d'obtenir des informations précises sur le fonctionnement naturel de ce système. Ce besoin a motivé la naissance d'une science nouvelle "la glaciochimie", dont l'objet est l'étude de la composition chimique des archives glaciaires préservées dans les calottes polaires. En effet, les calottes polaires possèdent l'avantage unique d'accumuler les précipitations de manière régulière. Elles emmagasinent ainsi sur de très longues périodes de temps nombre d'informations sur l'état de l'atmosphère présent à l'époque où les précipitations neigeuses se sont formées. Archivées dans la glace, le décryptage de ces informations chimiques ouvre un champ d'investigations très large mais qui reste parfois délicat du fait d'une connaissance actuelle encore trop partielle de la fonction de transfert "air-neige". Les études de glaciochimie menées sur les carottes de glace groenlandaise ou Antarctique ont permis d'aborder des sujets très variés tels que le paléovolcanisme, la charge de l'atmosphère en aérosol au cours du dernier cycle climatique par exemple.

Au cours des dernières décennies, les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du soufre (pour ne citer que les principaux) ont été fortement perturbés par les combustions, les activités agricoles et industrielles induites par l'homme. Les différents problèmes de pollution (gaz à effet de serre, ozone troposphérique et stratosphérique, pluies acides, aérosols atmosphériques) ont largement débordé le domaine des préoccupations scientifiques pour présenter des

implications dans les sphères économiques et politiques, dans la mesure où les solutions à ces problèmes de pollution globale nécessitent de plus en plus souvent des choix de société. L'importance des enjeux rend donc nécessaire une connaissance précise de l'impact des activités humaines sur ces cycles, afin d'en évaluer les modifications à venir.

Le présent travail s'insère dans le cadre de l'étude d'une carotte de glace prélevée à Summit (région centrale du Groenland) lors de la campagne européenne EUROCORE initiée en 1989. L'objectif de ce carottage était de permettre une recherche approfondie de la nature des impuretés déposées par les précipitations neigeuses au cours des deux mille dernières années, notamment l'étude de la période industrielle. L'accumulation annuelle importante en ce site autorisait de plus une caractérisation détaillée des variations temporelles des différents paramètres mesurés.

Il existe une littérature abondante traitant des grandes transitions climatiques des 150 000 dernières années. Les forages profonds du Groenland que sont Camp Century, Dye 3 et plus récemment GISP2 et GRIP ont largement contribué à cet effort. Un nombre important de travaux s'est focalisé sur l'étude de la période industrielle, citons par exemple ceux de De Angelis et Legrand (1994) sur le fluor, Herron (1982), Neftel et al. (1985), Finkel et al. (1986), Steffensen (1988), Mayewski et al. (1986, 1990) sur les espèces solubles majeures (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+), Staffelbach et al. (1991) sur le formaldéhyde, Neftel et al. (1986) sur H_2O_2 , Fuhrer et al. (1996) sur NH_4^+ , Legrand et De Angelis (1995) sur les acides organiques, Pertuisot et al. (1995) sur le carbone. En revanche, peu ont porté sur les fluctuations naturelles des **composés solubles** en relation avec le climat du dernier millénaire (pour exemple Mayewski et al., 1993 ; Zeller et al., 1995). De plus, ces dernières études n'ont jamais exposé une réflexion globale sur les sources agissant en période pré industrielle. Elles présentent, en outre, l'inconvénient de travailler sur des signaux dont la résolution temporelle est de l'ordre de l'année.

La présente étude est essentiellement consacrée à la période 1200-1770 A.D. (70-200m), fenêtre temporelle non soumise à des effets anthropiques importants, mais qui par contre recouvre les petites fluctuations naturelles du climat que sont l'Optimum Médiéval (1200-1300 A.D.) et le Petit Age de Glace (1300-1800 A.D.). Elle est focalisée sur l'étude des variations de

concentrations au cours du temps de la partie soluble des impuretés. Un pas d'échantillonnage fin de la carotte permettant d'atteindre une résolution temporelle inférieure à l'année (4 à 5 points par an) a été effectué.

Nous avons opté pour une présentation modulaire du travail. Ce choix nous conduit, par moment, à rediscuter des notions similaires dans plusieurs chapitres. Toutefois, les aspects climatiques des thèmes abordés sous-tendent l'édifice. Aussi, l'étude de l'impact des feux de forêt sur la précipitation du Groenland est abordée sous l'aspect "chimie" (Chapitre 5) et paléoclimatique (Chapitre 6). Un important travail sur l'influence de la biosphère continentale en région Arctique est entamé dans le chapitre 7, chapitre consacré à l'étude du bruit de fond. L'étude des espèces soufrées constituent, par ailleurs la première partie de ce chapitre. Le paléovolcanisme est, quant à lui, reporté en annexe D. Les chapitres 2, 3, 4 regroupent les aspects techniques de ce travail (analytique, présentation des résultats, accumulation et datation).

CHAPITRE 2

CADRE ANALYTIQUE

CHAPITRE 2

CADRE ANALYTIQUE

Depuis une quinzaine d'années, le laboratoire de glaciologie a acquis un savoir faire dans l'analyse d'éléments solubles présents à l'état de trace (de l'ordre du ng.g^{-1} ou ppb) dans les glaces et neiges des régions polaires. Le résultat de ces années d'expérience, a permis d'élaborer différents protocoles expérimentaux suivant le type (phase particulaire, gazeuse et solide), la quantité (de la chute de neige à la carotte de glace) et la nature (neige, névé et glace) des échantillons à analyser. De même, au fil des années, grâce au perfectionnement des instruments de mesure (chromatographie ionique à régénération et gradient d'éluant), le nombre d'espèces étudiées s'est accru. Cantonnée aux espèces majeures (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) au début des années 80, cette technique donne maintenant accès à des composés minoritaires tels que les ions carboxylates à chaîne courte (CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$, HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), ainsi que certains halogénures (F^- , Br^-). Nous nous sommes largement inspiré de ce savoir-faire pour l'analyse de nos échantillons.

Ce chapitre est consacré essentiellement au cadre analytique. Il décrit le mode opératoire, depuis le conditionnement des échantillons de glace jusqu'à leurs analyses. Notons dès à présent que deux techniques de décontamination ont dû être utilisées. En effet, il a été impossible de s'en tenir à une seule technique. La médiocre qualité de certaines lamelles de glace rendait inapplicable la technique dite de "décontamination mécanique", les lamelles présentant de trop nombreuses fractures et cassures.

1. CONTEXTE EXPÉRIMENTAL

1.1. Précautions d'usage

Nous avons donc adopté les protocoles couramment employés pour ce type d'analyse. Afin d'éviter toute contamination (ou du moins les minimiser), toutes les manipulations se font,

soit en salle blanche (classe 10 000), soit sous hotte à flux laminaire (classe 100). Le matériel utilisé est lavé avec soin en salle blanche à l'eau déionisée produite par un système de purification d'eau sur résines échangeuses d'ions Millipore® (résistivité 18 MΩ). L'échantillon n'entre en contact qu'avec un matériau nettoyé, sans être touché par l'opérateur, celui-ci étant toujours muni de gants propres. Enfin, une décontamination des échantillons est systématiquement faite avant la mise en contact avec le récipient de stockage et son analyse ultérieure.

1.2. Protocole de nettoyage

Les concentrations mesurées nécessitent un protocole de nettoyage de tout le matériel en contact direct avec l'échantillon. Nous avons utilisé uniquement du verre pyrex ainsi que des ustensiles en acier inox, ces matériaux étant chimiquement inertes par rapport aux éléments étudiés (voir § 3.1.2.).

Le protocole de nettoyage est le suivant :

- 1) dégraissage du matériel à l'alcool

Les opérations suivantes s'effectuent en salle blanche

- 2) trois rinçages à l'eau ultrapure
- 3) le matériel est placé, pendant une heure, dans un bac à ultrasons, rempli d'eau ultrapure
- 4) les bouchons des flacons en polyéthylène passent au four à micro ondes dans de l'eau ultrapure pendant 20 minutes
- 5) l'ensemble du matériel est alors de nouveau rincé trois fois

Les flacons sont stockés en salle blanche, remplis d'eau ultrapure. Ils seront, après stockage, de nouveau rincés trois fois juste avant leur utilisation pour la phase de décontamination des échantillons. Le reste du matériel est directement utilisé après la procédure de nettoyage. Les flacons ayant subi un cycle complet de nettoyage, peuvent être recyclés en reprenant la procédure à l'étape 5.

2. PRÉSENTATION DES LAMELLES

Le programme EUROCORE impliquait un grand nombre d'études menées par différents laboratoires. La carotte a été divisée pour satisfaire tous les groupes. Pour notre cas, nous avons eu à disposition des lamelles pour l'étude des espèces solubles. Les lamelles ont été découpées directement sur le terrain par Robert Delmas durant la saison 1989. Celles-ci étaient obtenues en débitant à la scie à ruban chaque carotte dans le sens de la longueur. Les dimensions des lamelles variaient de 2 à 5 cm en largeur et de 1 à 3 cm en épaisseur pour une longueur de 55 cm. Elles ont été emballées sous gaine polyéthylène dont les extrémités étaient thermosoudées. Les lamelles ont ensuite été placées dans des cantines puis expédiées au LGGE sans que la chaîne de froid ne soit interrompue.

Le choix de découpe adopté sur le terrain n'a pas permis la constitution d'un nombre très élevé de lamelles d'un seul morceau. En effet, la contrainte du transport obligeait les opérateurs à faire des lamelles de 55 cm, alors qu'à la sortie du forage, la longueur des carottes de glace était aléatoire. Une grande majorité des lamelles analysées (~ 70 %) était constituée de deux ou trois morceaux de glace. La longueur de ces morceaux variait de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres.

A Grenoble, nous avons trouvé des lamelles encore plus endommagées. En effet, durant le retour en France, les lamelles ont dû beaucoup souffrir. A certaines profondeurs, elles étaient fréquemment fracturées en plusieurs dizaines de morceaux. Dans cet état, il ne nous était plus possible de les décontaminer en grattant les surfaces externes. Ceci nous a contraint à mettre au point une nouvelle procédure de décontamination dite de "fusion-lavage" plus adaptée à de petits échantillons (5 x 3 x 3 cm).

3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

3.1. Les contaminations

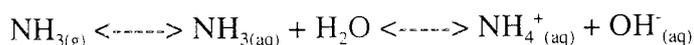
Malgré toutes les précautions qui peuvent être prises sur le terrain, dans des conditions parfois bien difficiles, les prélèvements par carottage impliquent toujours une contamination des couches externes de la carotte de glace. Le carottier, les manipulations ainsi que le choix de l'emballage en sont les principales causes.

Au laboratoire, et malgré l'utilisation de techniques propres (nettoyage du matériel, salle dépoussiérée, hotte à flux laminaire...), les gaz ambiants de l'atmosphère sont susceptibles de se dissoudre dans l'eau de fonte de l'échantillon. Ces gaz dissous sont alors capables de libérer certains des ions étudiés.

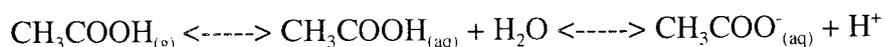
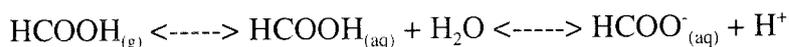
3.1.1. Contaminations par les gaz

La possibilité qu'ont certains gaz de se dissoudre dans l'eau, nous pose inévitablement le problème des contaminations.

Legrand et al. (1984), Legrand (1985), Legrand et al. (1993) ont mis en évidence une contamination possible de l'ammonium (NH_4^+) par l'ammoniac (NH_3), suivant le schéma :



Saigne et al. (1987), Hewitt et Cragin (1991) mettaient, quant à eux, en évidence la présence d'acide formique (HCOOH) et d'acide acétique (CH_3COOH) dans l'atmosphère des laboratoires. Leurs dissolutions et dissociations provoquent, alors, la libération des ions conjugués HCOO^- et CH_3COO^- .



Les expériences conduites par Saigne et al. (1987) ont montré des vitesses de

contamination de $17 \text{ ng.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $5 \text{ ng.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $2.5 \text{ ng.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour respectivement NH_4^+ , HCOO^- et CH_3COO^- avec des récipients laissés ouverts sous hotte. Cette contamination est réduite de deux ordres de grandeur lorsque les récipients sont restés fermés hermétiquement.

La contamination par les gaz est difficile à éliminer totalement. Cependant, il est possible de minimiser l'effet de ces gaz. Comme le montre l'étude précédente, la contamination gazeuse est un processus lent et donc facile à éviter. Notre échantillon reste gelé et n'est fondu qu'avant l'analyse. Il se trouve toujours dans un récipient fermé, étanche de l'atmosphère du laboratoire. Ces simples précautions permettent de rendre négligeable toute contamination par les gaz.

3.1.2. Contamination par les matières plastiques

Saigne et al. (1987), Legrand et Saigne (1988) faisaient remarquer que les matières plastiques (polyéthylène, polystyrène cristal...) étaient une source potentielle de contamination des acides organiques avec une émission d'ions HCOO^- et CH_3COO^- . Afin d'éliminer ce problème, ils préconisaient l'utilisation exclusive du verre comme matériau de stockage de l'échantillon. Nous avons donc utilisé des flacons en pyrex SCHOTT® de 100 ml pour contenir nos échantillons. Tous les autres ustensiles en contact avec la glace étaient soit en verre, soit en acier inox.

Si cette contamination a pu être évitée au laboratoire grâce à l'utilisation de flacons en verre, il en fut tout autrement sur le terrain. Toutes les lamelles étaient emballées dans des gaines en polyéthylène, matière justement mise en cause par les études précédentes. La contamination, de certains éléments (CH_3COO^- et $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$) s'est avérée impossible à éliminer au cours des manipulations de décontamination ; et ce, quelle que soit la méthode employée. Avec des lamelles de quelques centimètres d'épaisseur et un stockage sous gaine pendant 2 ans, les différentes molécules organiques ont pu diffuser très profondément dans la glace. Nous examinerons au paragraphe 3.3 les conséquences de ce stockage sous gaine pour nos profils.

3.2. Méthodes de décontamination

Deux méthodes de décontamination ont été utilisées. Le choix de la méthode était conditionné par la qualité des lamelles. Celles brisées et fracturées en plusieurs morceaux ont été décontaminées par “fusion-lavage”, les autres l’ont été par rabotage. Le principe des décontaminations est d’éliminer d’une manière ou d’une autre les couches superficielles de glace et ce, en évitant la réintroduction de polluants plus à l’intérieur.

3.2.1. Décontamination par rabotage

Cette technique s’inspire de celle mise en place par Legrand et al. (1993). Cette manipulation s’effectue en chambre froide (-15 °C) et sous une hotte à flux laminaire. Le manipulateur est muni de gants vinyle stérile pour toutes les opérations nécessitant un contact “rapproché” avec l’échantillon.

Le principe de cette technique est de retirer à l’aide d’un scalpel une couche de glace sur toutes les faces de la lamelle. Plusieurs passages successifs sont nécessaires. Avant cela, une des extrémités est recouverte de parafilm[®]. Ce parafilm[®] permet au manipulateur de maintenir la lamelle en position quasi verticale. Il évite une fonte locale en isolant partiellement la main gantée, qui se saisit d’une des extrémités de la lamelle. L’autre extrémité repose sur un morceau de parafilm[®], placé dans une coupelle de verre. La coupelle sert de point d’appui (Photo 2.1). Le manipulateur vient ensuite râper la lamelle, toujours de haut en bas, à l’aide d’un premier scalpel. Les quatre faces décontaminées une première fois, un deuxième scalpel est utilisé pour exécuter un deuxième passage. Une masse d’environ 50% est ainsi éliminée, réduisant la lamelle à une section de 1 x 2 cm. L’échantillon de glace est ensuite mis en appui sur une gouttière en inox. Une dernière touche permet la décontamination de l’extrémité placée au contact de la coupelle. Un deuxième manipulateur présente alors un flacon ouvert au devant de l’extrémité. La lamelle est partiellement introduite dans le flacon. Un coup franc, à l’aide du scalpel permet la découpe de l’échantillon (environ 5 cm) et son introduction dans le flacon. L’extrémité tenue par l’expérimentateur est, quant à elle, jetée. Les lames de scalpel sont changées tous les deux ou trois

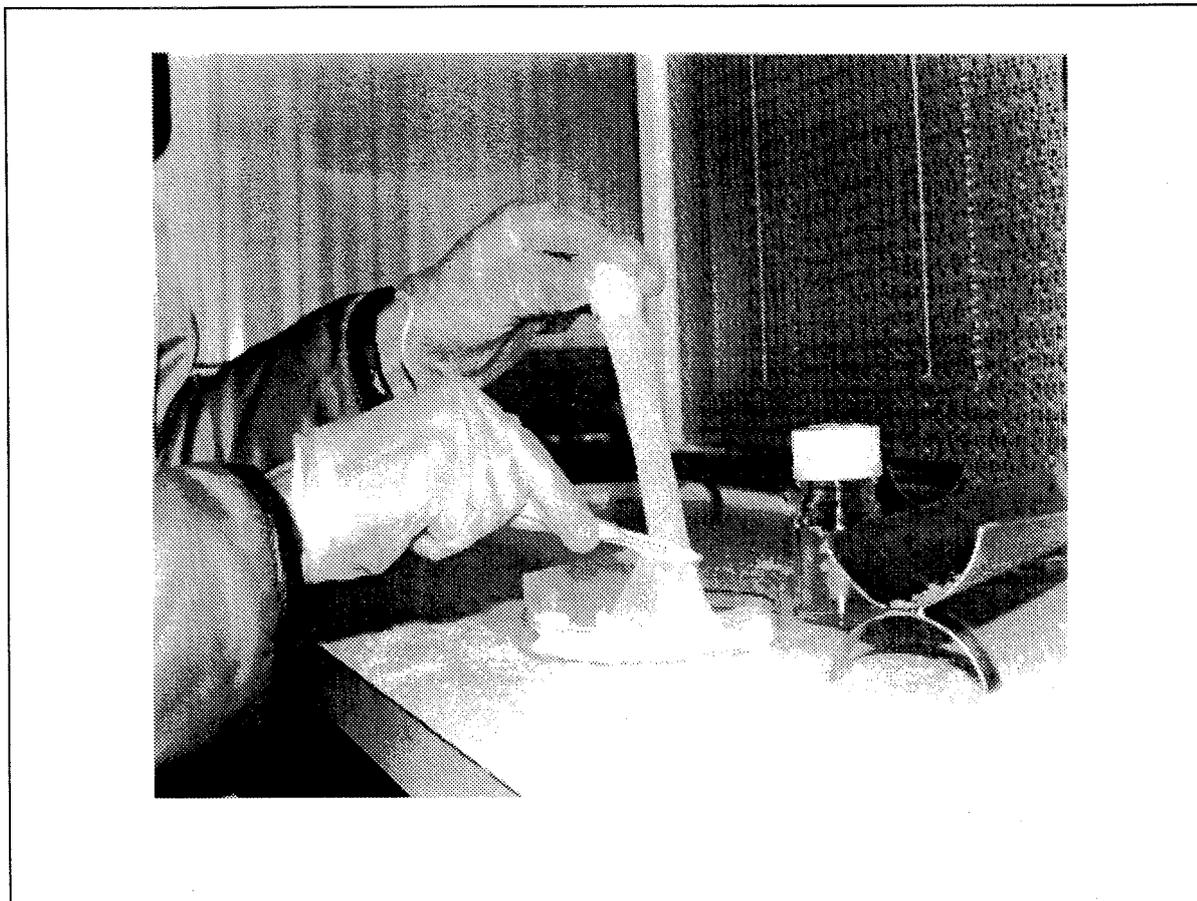


Photo 2.1: Technique de décontamination par grattage au scalpel.

lamelles. L'ordre d'utilisation des scalpels est rigoureusement respecté tout au long de la manipulation. Les flacons sont stockés en chambre froide et sous hotte à flux laminaire jusqu'à leur analyse.

Cette description montre que cette technique reste essentiellement manuelle et nécessite la présence de deux manipulateurs. Elle permet le rééchantillonnage d'environ dix lamelles de glace en trois heures ; ce qui reste un rendement faible devant la longueur totale de la carotte (260 m). De plus, elle met en évidence un problème important qui est la perte d'un échantillon par lamelle. C'est à dire que la lamelle fasse 55 cm ou 10 cm (longueur minimale pour pouvoir décontaminer en toute sécurité), un échantillon d'environ 5 cm sera systématiquement perdu. Comme il n'était pas rare de tomber sur des lamelles constituées de trois ou quatre morceaux, la perte pouvait atteindre facilement 15 à 20 cm, soit 25 à 35% de la longueur totale (55 cm). Avec

notre souci d'effectuer une étude le plus en continu possible, cela représentait une perte bien trop importante. Au vu du nombre de lamelles fracturées en plusieurs morceaux, nous avons donc décidé d'abandonner cette technique.

Pour conclure sur la technique du scalpel, 70 lamelles sur un total de 241, réparties de manière aléatoire entre 70 et 200 m, ont été décontaminées par cette technique. Le volume d'un échantillon ainsi obtenu ne dépassait guère 10 ml.

3.2.2. Décontamination par fusion-lavage

La décontamination par fusion-lavage a été appliquée à toutes les lamelles en mauvaises états. Cent soixante dix lamelles ont subi cette procédure de décontamination. Le principe est d'éliminer la couche externe de glace contaminée, en rinçant abondamment à l'eau ultra propre notre échantillon. Dans le détail, nous avons procédé de la manière suivante. La lamelle est découpée à la scie à ruban en échantillons de 5 cm (lorsque cela est nécessaire !). Cette opération s'effectue en chambre froide. Chaque échantillon est alors placé dans un sachet numéroté à fermeture à glissière. Vingt longueurs de 55 cm (~ 200 échantillons) sont ainsi rééchantillonnées en une séance. L'ensemble est ensuite introduit dans une glacière, puis transporté en salle blanche. Un sachet est retiré de la glacière et ouvert dans une hotte à flux laminaire. Le morceau de glace est saisi à l'aide d'une pince en inox. Le sachet est jeté, tandis que l'échantillon est dirigé sous le système de lavage (Photo 2.2). Il est alors rincé sur toutes ses faces. Sous la fonte intensive produite par le jet d'eau, l'échantillon est décontaminé en quelques secondes, et perd, là aussi, environ 50% de sa masse. Il est ensuite immédiatement introduit dans un flacon pyrex, qui est refermé hermétiquement. Le flacon est placé dans une seconde glacière. Une fois la glacière remplie (50 flacons), celle-ci est ramenée en chambre froide. Les flacons en sont extraits puis, disposés dans une hotte, où ils séjourneront jusqu'à leur analyse.

Cette technique dégage plusieurs avantages par rapport à la méthode par rabotage. Elle permet la décontamination de toutes les lamelles, quel que soit leur état. Nous nous trouvons alors en présence d'une réelle étude en continu de notre carotte. Une seule personne est nécessaire tout

au long du processus. De fait, la gestion devient plus souple. Enfin, la quantité de lamelles décontaminées par séance est accrue. Ce qui a permis l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons, en nous évitant de renouveler trop souvent cette manipulation. Toutefois, notons que cette méthode ne peut éviter une fonte partielle de l'échantillon décontaminé dans le flacon. En effet, les flacons (pour éviter toute complexité de manipulation et erreurs de numérotation) sont disposés sous la hotte de la salle sans poussière, dont la température est réglée à 20 °C. Ils produisent, par inertie thermique, une fonte partielle de l'échantillon avant leur placement en chambre froide. Cependant, comme nous le verrons au paragraphe 3.3, les blancs ne montrent aucune contamination significative par les gaz ambiants (NH_3 et acides organiques).

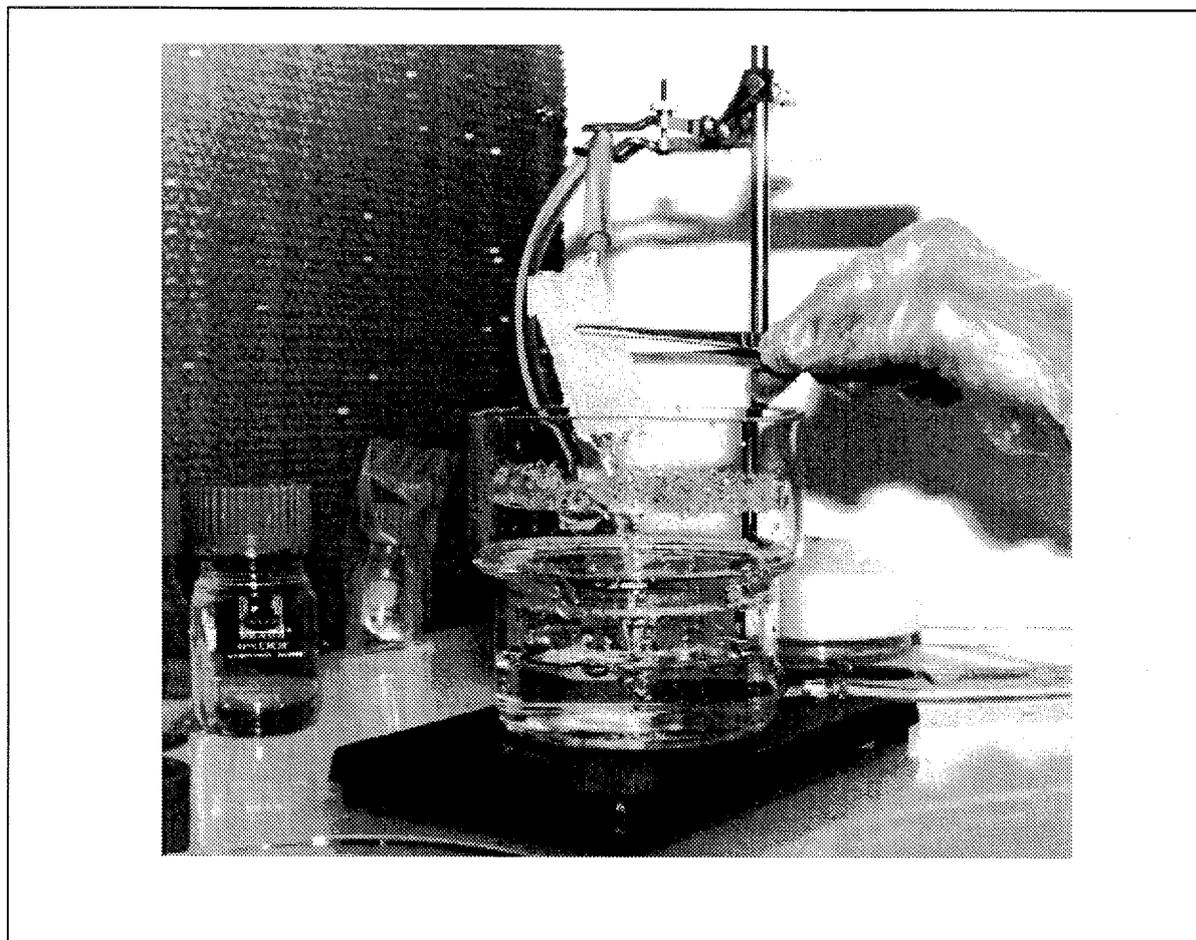


Photo 2.2 : Technique de décontamination par fusion-lavage.

3.2.3. Intercomparaison des méthodes de décontamination

Nous savions que la décontamination utilisant le scalpel était une technique sûre. Elle a été employée avec succès par Legrand et al. (1993) pour l'analyse de toutes les espèces solubles. Il était donc possible, en utilisant cette technique comme référence, de connaître l'efficacité de la décontamination par fusion-lavage. La fusion est une méthode qui a déjà été utilisée dans le passé pour les ions majeurs (Legrand et al, 1984). Saigne et al. (1987), Legrand et al. (1992) recouraient à un protocole de décontamination par "fusion-lavage". Ils montraient une bonne efficacité de cette technique pour tous les ions mesurés (F^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$ compris) sur des carottes en bon état. Legrand et al. (1992) notaient cependant que sur des carottes ayant subi un recuit thermique, ou pour de la glace poreuse (névé), la méthode par fusion lavage ne donnait pas de résultat satisfaisant pour l'ion méthanesulfonate. Notre méthode de fusion-lavage étant sensiblement différente des études antérieures, et s'effectuant sur une qualité de glace différente de celle rencontrée dans les études précédentes, nous avons décidé de la tester.

N'ayant pas la possibilité de mettre en œuvre la technique habituelle de décontamination fractionnée permettant le contrôle de la qualité des mesures (volume initial d'échantillon trop faible), nous avons procédé à une inter comparaison des deux méthodes. Pour cela, nous avons utilisé une section de carotte de glace prélevée sur le même site de forage que la carotte d'EUROCORE. Cette passe a été découpée à la scie à ruban en quatre lamelles. Deux lamelles ont suivi le protocole de décontamination par rabotage, tandis que les deux autres subissaient la "fusion-lavage". Chaque échantillon était scrupuleusement repéré et associé aux échantillons de la technique concurrente.

Les résultats sont présentés figure 2.1, où les concentrations obtenues par la "fusion-lavage" sont reportées en fonction de celles obtenues par la méthode du scalpel. Afin de réduire la variabilité spatiale naturelle des impuretés présentes dans la glace à l'échelle du centimètre, nous avons fait la moyenne des deux concentrations obtenues sur les lamelles décontaminées par la même méthode. L'expérience a été renouvelée sur une autre section de carotte, espérant ainsi couvrir une gamme de concentration plus étendue. Une erreur analytique de 10% existe sur chaque mesure, ce qui conduit à une incertitude de 20% sur les pentes des droites de régression.

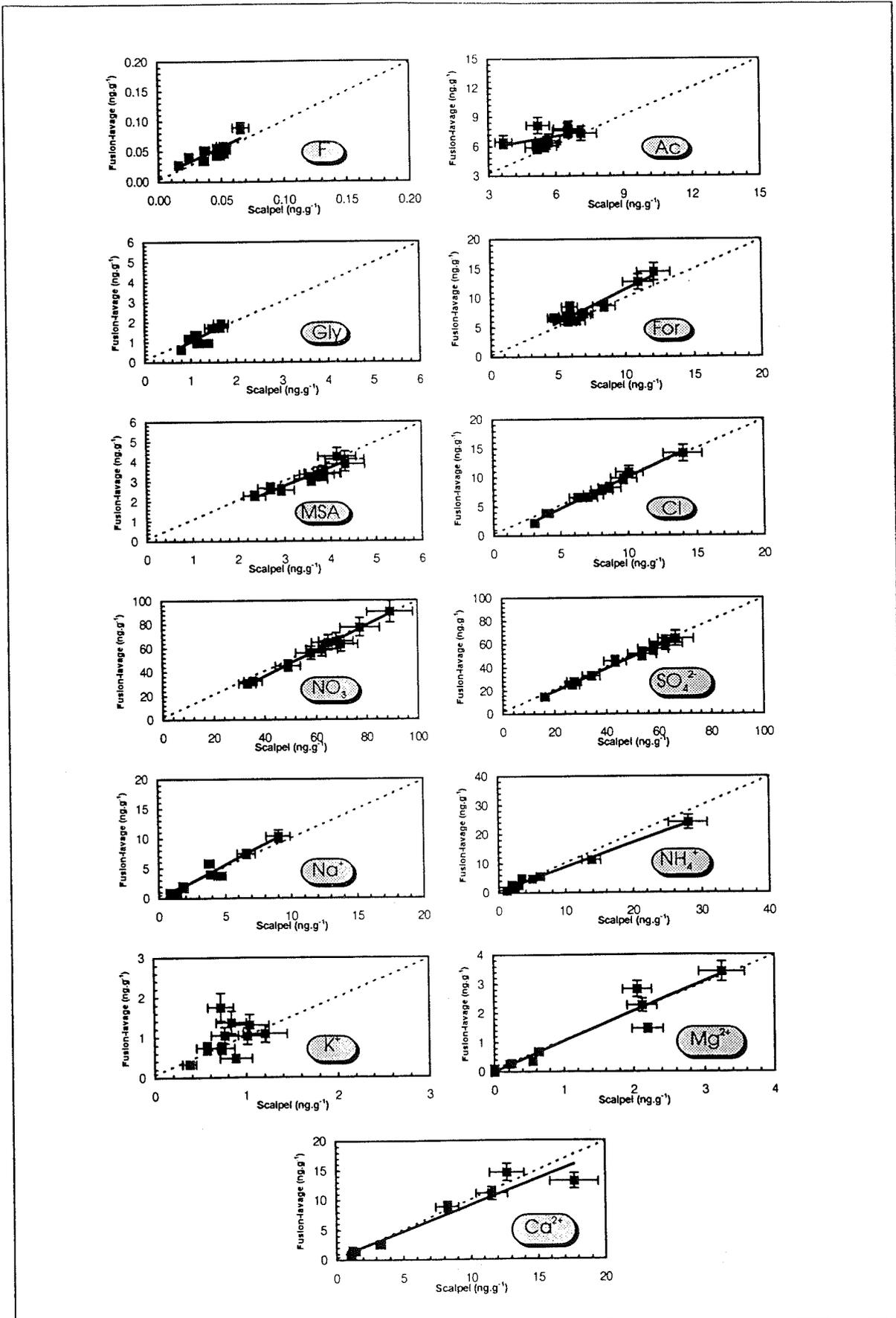


Figure 2.1 : Intercomparaison des deux méthodes de décontamination. Le trait épais correspond à la droite de régression linéaire, le trait discontinu à la droite idéale de pente 1.

Le tableau 2.1 résume la valeur des pentes des droites, ainsi que les coefficients de corrélation. Nous n'avons pas inclus les résultats de l'ion oxalate, car toutes les mesures restaient inférieures à la limite de détection. Pour toutes les espèces, sauf le potassium et l'acétate, la pente est proche de la valeur idéale de 1.

F ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₂ OHCOO ⁻	HCOO ⁻	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Y=0.94X+ 0.01 r ² =0.70	Y=0.38x+ 4.8 r ² =0.21	Y=1.17x+-0.16 r ² =0.69	Y=1.11X+ 0.3 r ² =0.89	Y=0.91X+ 0.05 r ² =0.91	Y=1.08X- 0.73 r ² =0.99	Y=1.06X- 5.7 r ² =0.99
SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Y=0.98X+ 0.08 r ² =0.99	Y=1.15X- 0.17 r ² =0.94	Y=0.98X+ 0.1 r ² =0.99	N.D r ² =0.17	Y=1.02X+ 0.01 r ² =0.91	Y=0.88X+ 0.3 r ² =0.93	

Tableau 2.1 : droites et coefficients de corrélation de l'intercomparaison des deux méthodes de décontaminations.

N.D : non déterminé

La fusion-lavage semble donc en bon accord avec la décontamination par le scalpel. Même si une dispersion existe autour de la droite de régression, dans la plupart des cas cette dispersion n'est pas significative et, traduit certainement plus l'hétérogénéité des impuretés au sein de la carotte qu'un biais d'une méthode par rapport à l'autre. Le cas de l'acétate et du potassium semblent cependant plus problématique.

i) L'ion acétate :

Legrand et al. (1993) ont montré que l'acétate est une espèce facilement contaminable lors de toutes les manipulations en laboratoire (voir aussi notre tableau 2.3). Nous pensons, dans le cas précis de cette inter comparaison, que les deux seuls points s'écartant de la droite idéale, sont probablement contaminés. Les manipulations et la difficulté à obtenir du matériel propre à l'égard de cet ion pourraient en être la raison. Une surestimation systématique des concentrations par la méthode de "fusion-lavage" laisse penser qu'une contamination par les gaz ambiants n'est, de plus, pas à exclure.

De même, comme nous l'évoquons au paragraphe 3.2.1., les gaines polyéthylènes sont une source importante de contamination des acides organiques (Legrand et Saigne, 1988). A nos dépens, nous confirmons ce résultat. En effet, nous avons été dans l'incapacité d'éliminer complètement la contamination pour cet ion. Si au niveau du laboratoire, nous avons pu limiter les polluants grâce à l'utilisation de matériaux adéquats ; sur le terrain, l'emballage des lamelles dans des gaines en polyéthylène a conduit à une contamination définitive de CH_3COO^- . Legrand et Saigne (1988) mettaient en évidence cette contamination par ce matériau, de même que celle de HCOO^- . De notre part, nous n'avons constaté aucune contamination de l'ion formiate (Figure 2.1). Cette différence peut provenir soit d'une pénétration plus faible de cet ion dans la glace, il est donc éliminé à la décontamination, soit d'une qualité différente de polyéthylène, voire d'une histoire différente (stockage en milieu pollué). Si une contamination directe sur l'ion acétate ne peut être exclue ; un exemple d'enregistrement chromatographique nous montre que c'est aussi la présence d'un pic parasite (suggéré être du lactate) qui vient perturber la mesure des ions acétates (Figure 2.2). Compte tenu de la proximité de l'ion glycolate sur les chromatogrammes, sa mesure en est devenue douteuse, sauf cas particulier. Nous avons donc décidé de ne pas présenter et discuter les profils de ces deux ions organiques, sauf cas particulier où la contamination est négligeable (voir chapitre sur les feux).

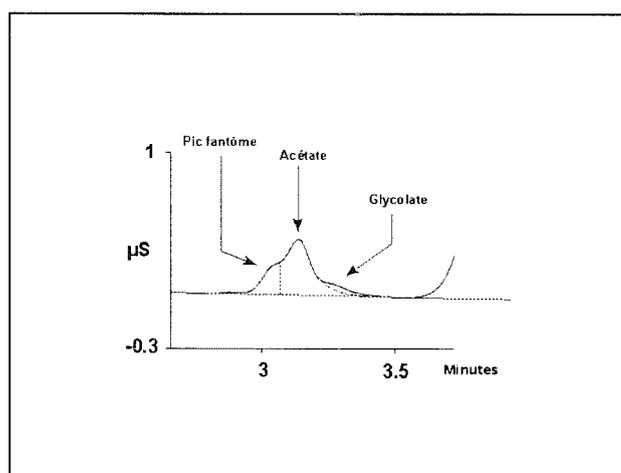


Figure 2.2 : Contamination du pic d'acétate par la présence d'un pic fantôme.

ii) L'ion potassium :

Le potassium montre des points bien plus dispersés que la plupart des autres espèces. Afin de connaître les raisons d'un tel comportement, nous avons voulu examiner si cette dispersion était accompagnée d'une dispersion d'un anion. Compte tenu des concentrations assez faibles de K^+ (de 0.2 à 2 $ng \cdot g^{-1}$), il n'est pas possible de comparer directement les concentrations absolues avec celles des autres composés. Nous avons donc calculé les différences de concentration ($\Delta C = \text{lavage-scalpel}$) obtenues par les deux méthodes pour toutes les espèces. A partir de ces données, une recherche de corrélation a été faite. Parmi toutes les espèces, seul le chlore montre un comportement similaire au potassium (Figure 2.3). La pente de la droite de régression ($\Delta Cl^- / \Delta K^+$) est voisine de 0.88. Or, le rapport stoechiométrique en masse de KCl est de 0.91. Il semble donc que la dispersion des valeurs du potassium soit attribuable à la présence de chlorure de potassium. La répartition des points sur la figure 2.3 semble indiquer un $\Delta K^+ > 0$ plus

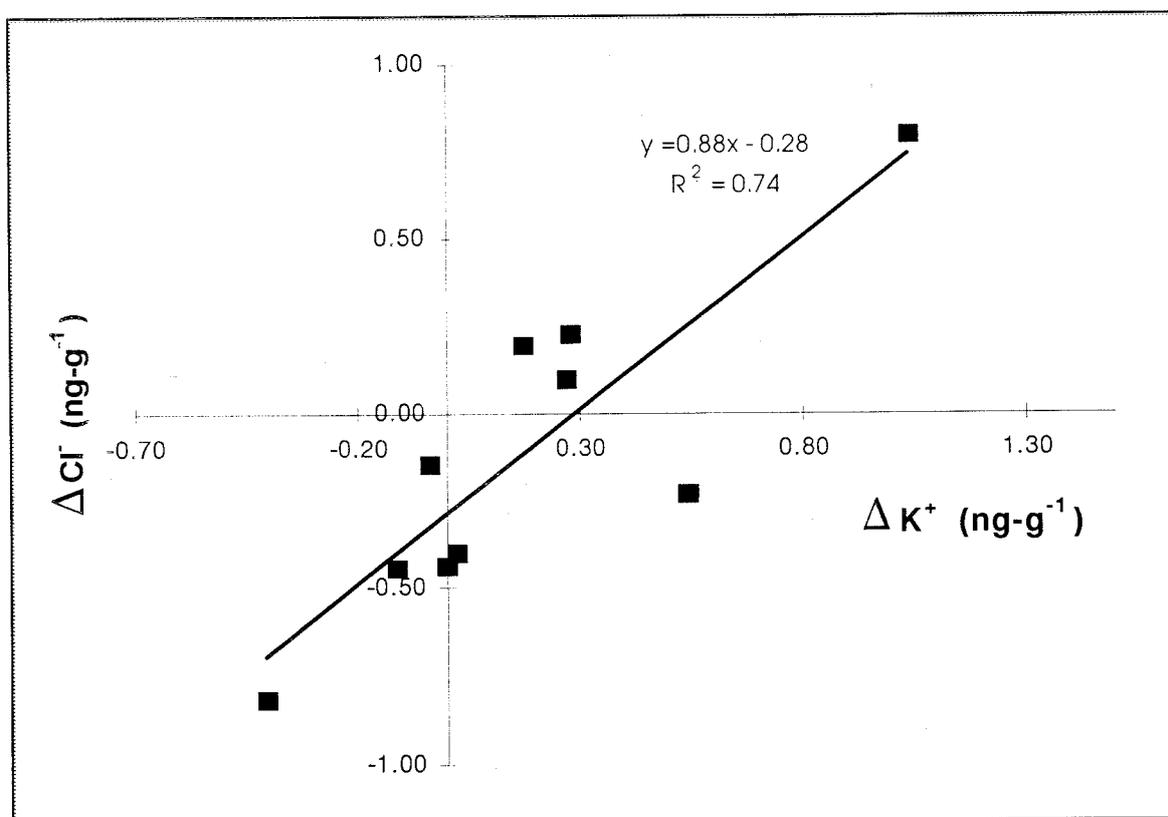


Figure 2.3 : Comparaison des différences de concentration observées entre la méthode de fusion-lavage et du scalpel pour K^+ et Cl^- .

systématique, laissant suggérer une décontamination par fusion-lavage légèrement moins efficace. Avec une telle stoechiométrie et répartition des points, nous pensons que la présence de KCl est due à une contamination lors des différentes manipulations, le potassium étant particulièrement sensible aux contaminations par les poussières (Legrand, 1985). Enfin, on notera l'importance relativement faible de cette contamination sur le chlore (~10%), alors qu'elle peut atteindre 50% pour le potassium.

iii) L'ion méthanesulfonate

Une étude précédente (Legrand et al., 1992) avait mis en évidence un comportement particulier du MSA lors de décontaminations de carotte par fusion fractionnée. Les auteurs invoquaient une possible remobilisation du MSA dans la glace. Le recours à une décontamination mécanique résolvait le problème. Lors d'une fusion de la glace ou du névé, le gradient de température créé entre la surface et le centre aurait pour effet de faire diffuser l'acide vers l'extérieur. Ce problème ne se produisant que sur du névé ou de la glace fracturée, il est possible que la diffusion s'opère aux joints de grain. D'autres auteurs (Mulvaney et al., 1992 ; Wagenbach et al., 1994) ont mis en évidence un déplacement des variations saisonnières du MSA de l'été à l'hiver dans la glace de sites côtiers Antarctiques. Ce phénomène n'apparaissant qu'en profondeur, Mulvaney et al. (1992) avancent aussi l'hypothèse d'une diffusion aux joints de grain.

Nos résultats de décontamination par fusion-lavage du MSA ne révèlent pas un tel comportement. Comme le précise Legrand et al. (1992), dans le cas d'une glace de bonne qualité (dense, non fracturée), avec une histoire thermique stable, la décontamination par fusion-lavage de l'ion CH_3SO_3^- est possible (Figure 2.1).

3.3. Contrôle et mesure des contaminations

Dans le but de valider nos mesures, outre la comparaison avec les données de la littérature qui sera faite au chapitre 3, nous nous sommes attachés à exécuter différentes expériences "test".

3.3.1. Les blancs

Pour quantifier le degré de propreté des flacons ainsi que l'éventuel impact de la fonte partielle des échantillons lors de la décontamination par "fusion-lavage", nous avons constitué une série de flacons de contrôle. Ceux-ci ont été nettoyés selon la procédure décrite plus haut. Entre deux échantillons décontaminés, un flacon de contrôle était rempli d'un volume d'eau ultrapure, équivalent à celle de l'échantillon fondu (~ 10 ml). Ils étaient ensuite congelés et intégrés à la série d'analyse. Ils ont donc suivi le même "parcours" que la glace naturelle. Les résultats obtenus (Tableau 2.2) montrent que la propreté des flacons est satisfaisante et que la fonte partielle des échantillons n'a que peu d'impact sur les teneurs mesurées. Ils confirment qu'une procédure rapide de décontamination ne produit aucune contamination importante par les gaz ambiants et ce, même si l'échantillon a subi une fonte partielle. Ce résultat est valide pour le laps de temps que prend la décontamination (~ 1 mn/éch.), tant que les récipients de stockage restent hermétiques et pour la glace du Groenland.

	F ^c	Ac ^a	Gly ^b	For ^c	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Moy (N=8)	0.01	1.0	0.5	0.3	0.0	0.8	0.3	0.6	0.0	0.6	0.3	0.5	0.1	0.7

Tableau 2.2 : Blancs des flacons de la procédure de décontamination par fusion-lavage. Les concentrations sont en ng.g⁻¹.

^a CH₃COO⁻

^b CH₂OHCOO⁻

^c HCOO⁻

3.3.2. Les décontaminations fractionnées

La cohérence des résultats obtenus lors de l'inter comparaison des méthodes laisse supposer une décontamination satisfaisante des lamelles. Nous avons tout de même voulu mesurer les concentrations des couches externes de glace de quelques échantillons.

Lors d'une séance de décontamination au scalpel, nous avons récupéré les copeaux extérieurs. Les valeurs mesurées ont été comparées avec la moyenne de la lamelle correspondante (Tableau 2.3).

En fusion-lavage, une procédure de fusion fractionné de l'échantillon a permis de réaliser trois paliers de décontamination. L'échantillon est disposé dans un entonnoir en verre, lequel est supporté par un flacon SCHOTT®. Nous le laissons fondre goutte à goutte. Une fois le volume nécessaire à la mesure obtenu, un rapide rinçage est fait, puis un nouveau flacon prend la place. Le temps total de fonte est d'environ 1h 30. Le dispositif est placé sous une hotte à flux laminaire. La faible quantité de glace initiale dont nous disposions ne permettait pas de réaliser une grande série de fractions.

Les données sont présentées dans le tableau 2.3 et 2.4, elles permettent de faire plusieurs remarques. Presque tous les éléments montrent une décroissance des teneurs de l'extérieur vers l'intérieur (à l'exception du MSA et du F), quelle que soit la méthode utilisée. L'absence de contamination externe du MSA était déjà soulignée par Legrand et al. (1992 ; 1993). Nous avons de même observé ce comportement pour F, alors que l'étude de Legrand et al. (1993) mettait en évidence une légère contamination de la couche la plus externe pour cette espèce.

Couches	F ⁻	Ac ^a	Gly ^b	For ^c	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Surface	0.1	20.7	1.0	11.6	2.2	33.0	70.3	39.0	2.6	28.0	10.3	17.6	2.7	39.0
Intermé.	0.3	12.5	0.5	6.7	1.2	12.7	63.5	24.9	0.5	8.2	6.3	1.4	1.3	15.5
Interne	0.0	8.2	0.5	8.2	2.0	9.2	64.9	27.5	0.2	4.2	5.1	0.4	1.1	9.0

Tableau.2.3 : Analyse fractionnée effectuée sur les copeaux d'une lamelle décontaminée au scalpel. Concentration en ng.g⁻¹. Les valeurs indiquent, ici, les concentrations moyennes de la lamelle.

^a CH₃COO⁻

^b CH₂OHCOO⁻

^c HCOO⁻

Couches	F ⁻	Ac ^a	Gly ^b	For ^c	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Surface	0.2	43.2	2.5	27.1	10.5	55.5	67.2	63.3	3.2	24.9	9.7	53.9	4.7	74.7
Intermé.	0.1	25.2	2.1	13.4	6.7	28.0	58.2	60.7	2.9	9.1	2.5	9.2	3.5	48.3
Interne	0.1	18.2	1.3	11.6	7.3	8.2	58.4	59.0	2.7	5.6	1.8	2.0	2.1	10.7

Tableau 2.4 : Analyse fractionnée effectuée sur un échantillon de glace décontaminé par fusion fractionnée. Concentration en ng.g⁻¹. Les valeurs indiquent, ici, les concentrations d'un échantillon.

^a CH₃COO⁻

^b CH₂OHCOO⁻

^c HCOO⁻

Les deux tableaux (2.3 et 2.4) montrent une contamination de surface en ion SO₄²⁻ et NO₃⁻ faible par rapport à la valeur interne. De manière générale, les cations ont des concentrations élevées en surface par rapport à la couche interne. Ce fait se retrouve plus particulièrement sur le potassium. Le chlore est l'anion présentant la plus grande différence entre les concentrations extérieures et intérieures. Cette contamination semble marquer la présence de sel chloré (NaCl, KCl...). Cependant, les considérations d'électroneutralité montrent qu'il existe un déficit anionique. On peut alors penser que les carbonates sont la cause probable des valeurs élevées en cation. On retrouve pour les ions organiques (acétate, glycolate, formiate et oxalate) le comportement général des autres ions, à savoir une couche externe plus élevée que la couche interne, mais cette contamination reste tout de même modeste.

Lors de l'expérience de fonte fractionnée, chaque échantillon était obtenu après une fonte goutte à goutte de 30 minutes. Cette expérience confirme le peu d'effet que peuvent avoir les gaz ambiants, de surcroît lorsque l'échantillon est lavé rapidement.

3.3.3. Comparaison de lamelles décontaminées par des méthodes différentes

Comme nous le mentionnions au paragraphe 3.2.1., 30% des lamelles sont décontaminées par scalpel, le reste par fusion-lavage. Aussi, nous avons à notre disposition plusieurs cas de lamelles rabotées comprises entre deux lamelles lavées. Il est donc possible de voir si une

discontinuité dans les profils existe à ces niveaux.

Quelques données statistiques ont été calculées. Le tableau 2.5 compare une lamelle rabotée avec les deux lamelles lavées juxtaposées. En toute rigueur un test statistique de comparabilité devrait être fait, cependant compte tenu de la clarté du résultat, il ne nous a pas paru nécessaire de l'exécuter. A l'évidence, on s'aperçoit qu'il n'y a aucune différence significative entre les lamelles décontaminées par fusion-lavage et celles par rabotage. Ce résultat est confirmé pour les autres espèces non reportées dans le tableau 2.5.

		NH ₄ ⁺	K ⁺	HCOO ⁻	MSA
Fusion-lavage 1 (N=11)	moy.	4.7	3.4	10.8	1.5
	min-max	(1.1-13.6)	(0.9-2.4)	(7.1-13.6)	(0.4-3.6)
	σ	3.8	0.4	1.9	1.2
Rabotage (N=12)	moy.	3.8	2.2	10.5	1.5
	min-max	(0.5-18.3)	(0.8-4.9)	(7.4-13.1)	(0.2-5.0)
	σ	5.0	1.3	1.8	1.3
Fusion-lavage 2 (N=10)	moy.	5.6	1.1	9.2	1.4
	min-max	(0.5-20)	(0.7-1.7)	(6.2-12.2)	(0.4-2.5)
	σ	6.2	0.4	1.9	0.7

Tableau 2.5 : Comparaison des moyennes et écarts types en ng.g⁻¹ obtenus sur 3 passes consécutives décontaminées par des techniques différentes. La lamelle rabotée est encadrée, dans le log de la carotte, par les 2 lamelles lavées.

N : nombre d'échantillons de la lamelle

3.4. Conclusions

Les difficultés liées à la qualité des lamelles nous ont contraint à utiliser deux techniques de décontamination. L'inter comparaison de ces techniques a montré des résultats très cohérents pour la plupart des composés. La gaine de stockage est source de contamination pour l'acétate et probablement pour le glycolate. Cette contamination n'a pu être éliminée totalement. Nous

avons de même montré que le potassium est très sensible aux contaminations, certainement dues à la présence de KCl. Aucun problème n'a été décelé pour les autres composés.

4. LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

4.1. Principes et généralités

La chromatographie est un procédé de séparation de différentes substances en solution ou en suspension dans un solvant. L'origine du mot chromatographie vient des mots grecs "Chroma" pour couleur et "Graphein" pour écrire. Il tire sa terminologie d'une technique fondée sur la séparation des constituants d'un mélange déposé sur un papier filtre. Une fois le mélange déposé, le papier (phase stationnaire) est lavé (phase mobile). Les substances qui s'adsorbent le plus faiblement sont éluées plus rapidement que les autres et, si elles sont colorées, engendrent des taches de couleur séparées sur le papier. On comprend, avec cette exemple simple, les raisons de cette terminologie. Une généralisation de ce terme a été faite à toutes techniques fondées sur une séparation de mélange, basé sur le transport (phase mobile) et l'aptitude des espèces à adhérer aux surfaces (phase stationnaire).

Nous retrouvons dans la chromatographie ionique les principes énoncés ci-dessus. Cette technique permet la séparation d'espèces ioniques sur une résine par réaction d'échange d'ions. Une phase mobile (éluant) circule en continu sur une phase stationnaire (résine de la colonne de séparation). Notre échantillon est transporté par l'éluant jusqu'à la colonne de séparation. Les différents ions présents interagissent avec les sites actifs de la résine, où ils seront plus ou moins retenus selon leurs affinités ioniques. Une cellule conductimétrique placée en sortie de colonne permet la détection des différents ions (Figure 2.4). Cependant, cette simple association "colonne de séparation - détecteur conductimétrique" ne permettait pas la mesure à bas niveau de concentration, suite au bruit de fond de conductivité élevée généré par l'éluant, de force ionique importante. Il a donc fallu attendre l'apparition des colonnes de suppression pour que cette technique permette la mesure d'éléments aussi faiblement concentrés que ceux présents dans les

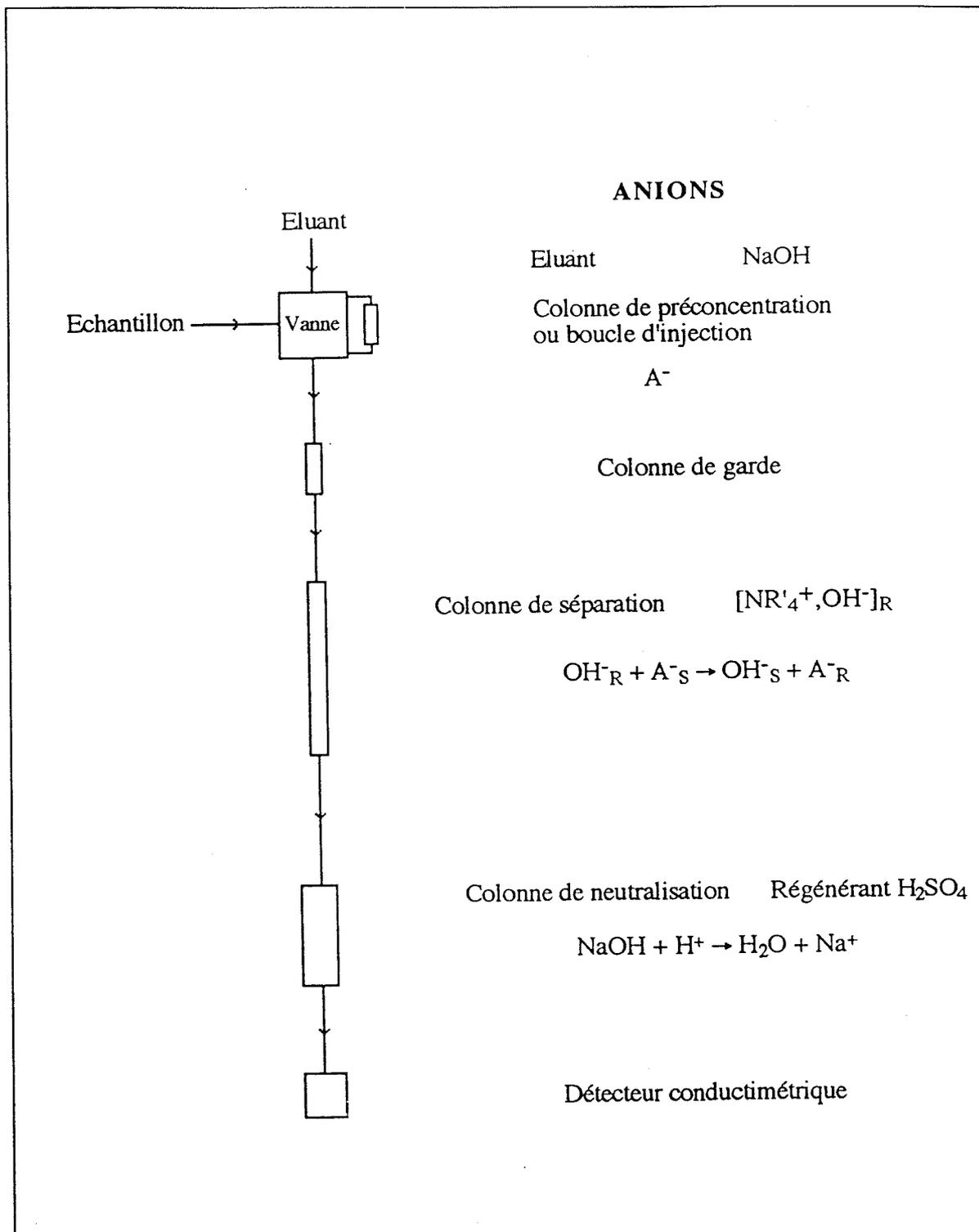


Figure 2.4 : Schéma de principe de la chromatographie ionique dans le cas de l'analyse des anions (d'après Léopold, 1995).

glaces polaires. L'addition de ce module de suppression entre la colonne et le détecteur a permis la neutralisation de l'éluant par réaction acide/base (à travers une micro-membrane ou une résine), réduisant ainsi le niveau de bruit de fond.

La chromatographie ionique s'est très vite imposée comme une technique adéquate à l'analyse des impuretés présentes dans les précipitations des régions polaires. La spécificité d'une analyse pluriélémentaire et ultra sensible (au niveau du ppb) sont les principaux atouts de cet appareil. Ainsi, avec deux chromatographes travaillant en parallèle, nous avons accès en 15 minutes d'analyse environ, aux concentrations des anions et cations présents dans l'échantillon fondu. Au fil des années, cette technique a été développée au LGGE. A l'origine, utilisée pour la mesure des ions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) (Legrand et al., 1984 ; Legrand, 1985), grâce aux avancées technologiques, elle a été affinée afin de pouvoir déterminer une gamme plus importante d'éléments (F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) (Saigne et al., 1987 ; Legrand et al., 1993).

4.2. Conditions opératoires

Nous avons eu à notre disposition quatre modèles de chromatographe (série DX4000i, DX4500i, DX500 et DX100) de marque DIONEX®. Les appareils DX4000i et DX500 étaient équipés d'une pompe à gradient. Celle-ci permet de faire varier la force de l'éluant en cours d'analyse. Ainsi, en une seule injection, ces chromatographes rendent possible l'analyse des ions à forte affinité ionique avec la résine ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ainsi que ceux ayant une affinité plus faible (F^- , CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$, HCOO^- , CH_3SO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+). Les récentes améliorations apportées par le constructeur, notamment grâce à l'utilisation de colonnes de suppression fondées sur une neutralisation électrochimique de l'éluant, permettent l'analyse des différents cations avec une résolution bien meilleure (voir § 5.3). Une partie des échantillons a été analysée sur le modèle DX100, qui fonctionne sur ce principe. Un exemple typique de chromatogrammes, obtenu par les différents modèles, est présenté figures 2.5 et 2.6.

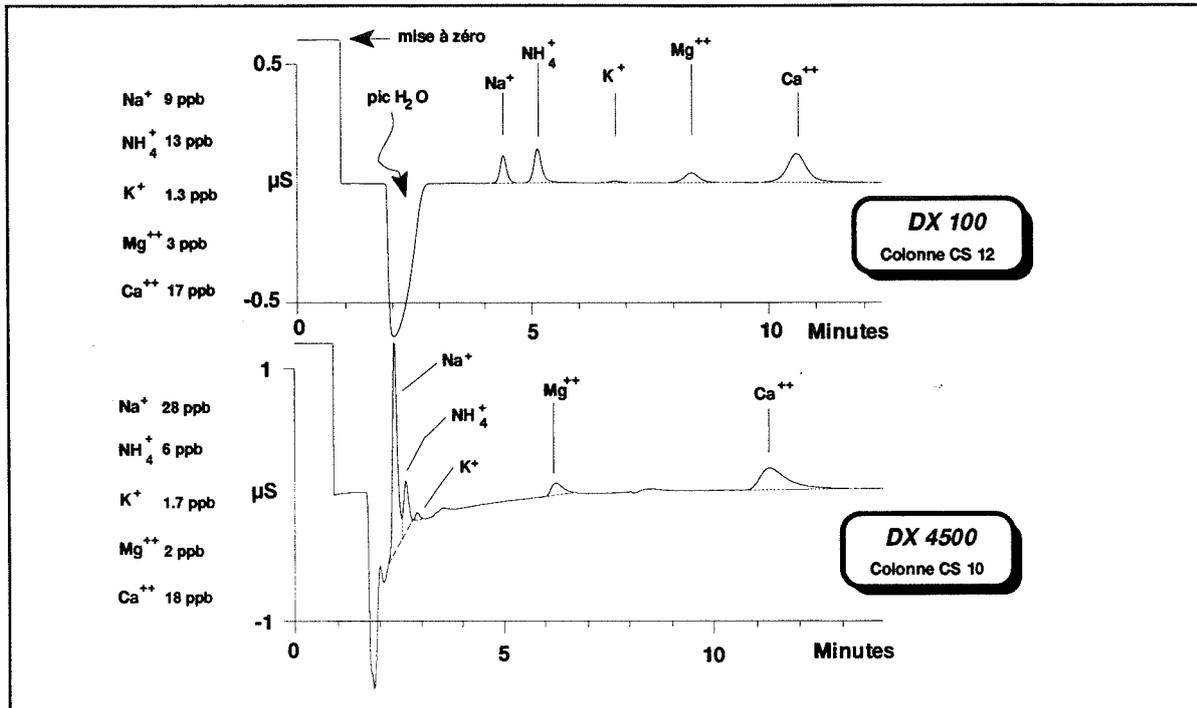


Figure 2.5 : Exemples de chromatogrammes obtenus pour les cations, avec les appareils DIONEX DX100 sur colonne CS12 et DX4500 sur colonne CS10. On peut noter la meilleure résolution et stabilité atteint par le DX100, grâce à l'utilisation de la colonne de suppression par neutralisation électrochimique. Volume injecté : 3 ml.

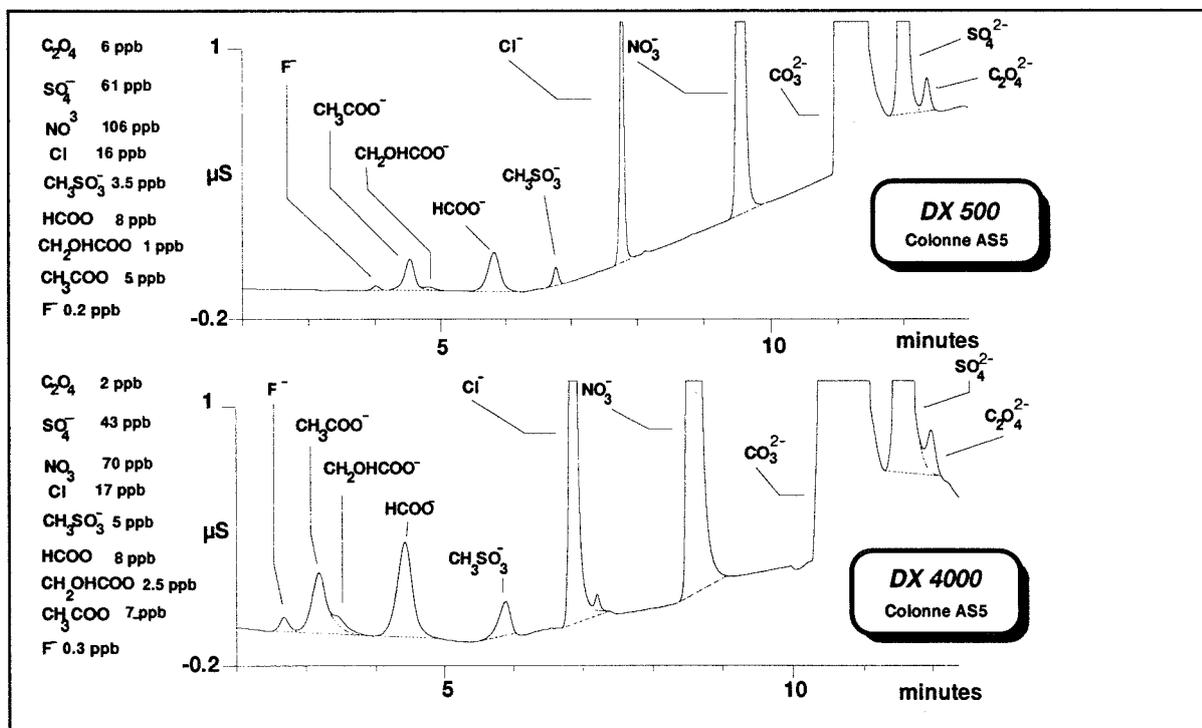


Figure 2.6 : Exemples de chromatogrammes obtenus pour les anions, avec les appareils DIONEX DX500 sur colonne AS5 et DX4000 sur colonne AS5. Volume injecté : 5 ml.

Les conditions opératoires des appareils DX4000i et DX4500i sont résumées dans le tableau 2.6. Les différents paramètres ont évolué en fonction des nouveautés et améliorations apportées aux chromatographes. Les conditions décrites ci-dessous, pour les modèles DX4000i et DX4500i sont largement inspirées des conditions établies par Legrand et al. (1993). Les appareils DX100 et DX500 ayant été acquis au cours de cette thèse, nous nous sommes inspirés des fiches techniques du constructeur pour fixer nos conditions opératoires (Tableau 2.6).

	F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CH ₂ OHCOO ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻ , C ₂ O ₄ ⁻		Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺⁺ , Ca ⁺⁺	
	DX 4000i	DX 500	DX 4500i	DX 100
Colonne de séparation	AS 5A 4 x 250 mm	AS 5A 4 x 250 mm	CS 10 4 x 250 mm	CS 12 4 x 250 mm
Eluent	NaOH, gradient de 0.5 à 30 mM	NaOH, gradient de 0.5 à 30 mM	50 mM HCl, 5.6 mM DAP	MSA 0.1M
Débit éluent	1.8 ml	2 ml	1 ml	1 ml
Colonne de préconcentration	TAC 1	boucle d'injection	TCC 1	boucle d'injection
Colonne de neutralisation	AMMS	AMMS	CMMS	CSRS
Régénérateur	25 mM H ₂ SO ₄	25 mM H ₂ SO ₄	80 mM TMAOH	H ₂ O
Volume injecté	5 ml	1 ml	3 ml	1 ml

Tableau 2.6 : Conditions opératoires des chromatographes DIONEX 4000i, 500 (anions) et DIONEX 4500i, 100 (cations).

DAP : Acide diaminopropionique

TMAOH : Hydroxyde de tétraméthylammonium

MSA : Acide méthanesulfonique

4.3. La nouvelle colonne de suppression : Cation Self Regeneration System (CSRS)

La nouvelle colonne de suppression CSRS I, utilisée pour l'analyse des cations, fonctionne soit sur le principe traditionnel de la neutralisation chimique, soit sur un système de neutralisation électrochimique ne nécessitant plus de régénérateur (figure 2.7). L'avantage de ce dernier mode est

d'abaisser et de stabiliser le bruit de fond, augmentant ainsi le rapport signal/bruit et donc la sensibilité. De plus, elle permet une mise en condition d'analyse plus rapide du chromatographe. Son fonctionnement est décrit par la figure 2.7.

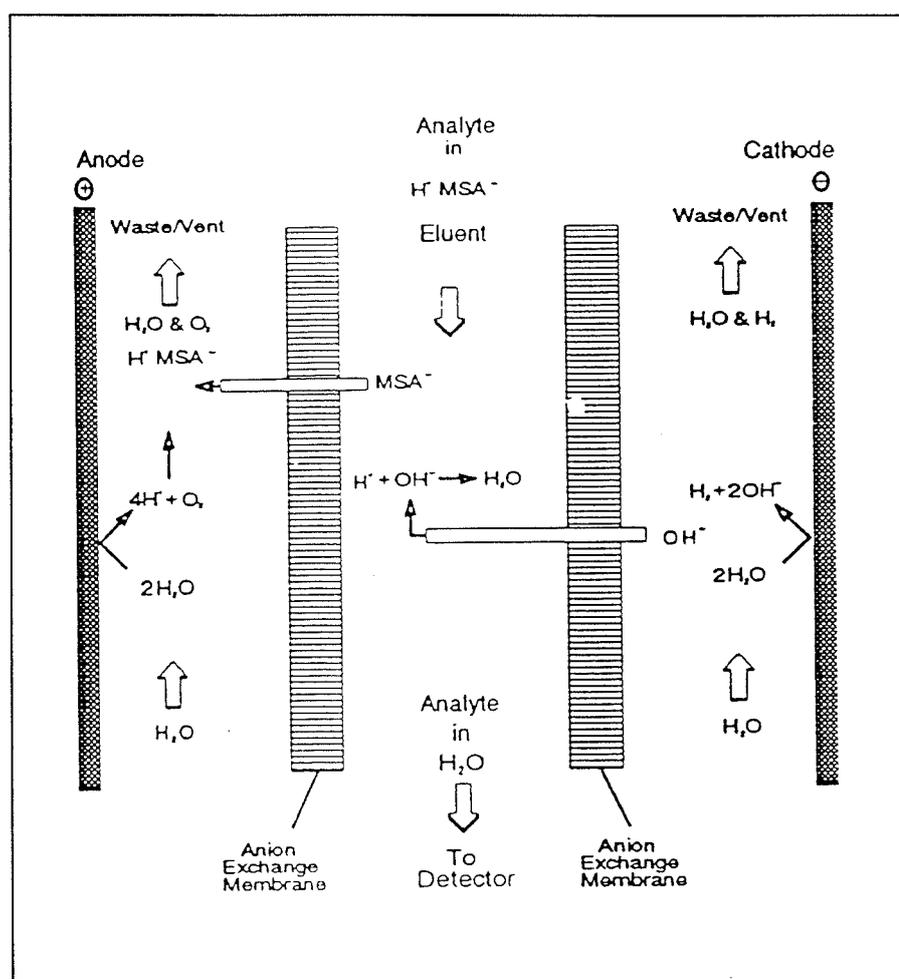


Figure 2.7 : Principe de fonctionnement de la colonne de suppression CSRS I en mode d'auto-régénération.

L'éluant est de l'acide méthanesulfonique (MSA) et doit être utilisé avec précaution en salle blanche (acide très corrosif et possibilité de contamination des échantillons, la préparation de l'éluant a toujours été faite avant l'introduction des échantillons en salle blanche). L'eau sortant de la chambre éluant est réinjectée dans les chambres d'électrolyse. Cette eau est électrolysée et forme de l'hydrogène gazeux et des ions hydroxydes dans la chambre cathodique, tandis que de l'oxygène gazeux et des ions hydronium sont formés à l'anode. La membrane échangeuse

d'anions permet à l'ion hydroxide de passer de la chambre cathodique à la chambre éluent et de neutraliser les ions hydronium. Les anions de la solution à analyser (MSA et ceux appartenant à l'échantillon) sont attirés par le potentiel électrique appliqué à l'anode, traversent la membrane et pénètrent dans la chambre anodique pour maintenir l'électroneutralité avec les ions hydronium de l'électrode.

Sans conteste, ce nouveau mode de neutralisation améliore l'analyse des cations. Couplé à la nouvelle colonne de séparation CS12 (mise au point pour fonctionner à l'éluant méthanesulfonique), la séparation des pics est accrue, l'interférence du pic d'eau est éliminée et les sensibilités sont augmentées. La figure 2.5 permet de comparer les qualités d'analyse entre une neutralisation traditionnelle chimique (Cations Micro Membrane Supression) et une neutralisation électrochimique.

4.4. L'étalonnage

Comme toutes techniques analytiques, une calibration de l'appareil est nécessaire. Nous avons constitué dans ce but, une gamme d'étalons à partir de solutions mères pures. Chaque solution mère est fabriquée à partir de sels dont la pureté avoisine 99 %. Chaque sel est dilué dans un volume d'eau ultrapropre de manière à obtenir des solutions mères pures à $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppm). A partir de ces solutions, nous avons constitué des mélanges calibrés dans des piluliers à l'aide de micro pipettes. La gamme de concentrations est choisie de manière à encadrer les valeurs de bruit de fond de nos échantillons (Tableau 2.7).

Chaque étalonnage est effectué en début d'analyse. Un étalon de contrôle est injecté en fin de séance pour évaluer la dérive éventuelle des réponses chromatographiques. Lorsque nous rencontrons une valeur élevée (dépôt volcanique...), un étalon concentré était systématiquement injecté pour étendre la gamme d'étalonnage. La gamme des étalons est renouvelée à chaque nouvelle analyse. Les solutions mères sont refaites en fonction de leur utilisation. On trouvera en annexe 1 les droites d'étalonnage, ainsi que le détail des calculs des erreurs analytiques correspondant. Nous donnons, dans le tableau 2.7, un synopsis des paramètres d'étalonnage.

	Gamme d'étalonnage	Erreur moyenne	Limite de détection
F ⁻	0.2 - 2	± 0.03	0.05
CH ₃ COO ⁻	4 - 80	± 1	0.5
CH ₂ OHCOO ⁻	0.5 - 10	± 0.1	0.2
HCOO ⁻	5 - 50	± 0.2	0.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	1 - 10	± 0.1	0.3
Cl ⁻	10 - 100	± 0.3	0.5
NO ₃ ⁻	30 - 300	± 1	1.5
SO ₄ ²⁻	20 - 200	± 3	1.5
C ₂ O ₄ ²⁻	0.5 - 5	-	0.5
Na ⁺	2 - 20	± 0.6	0.2
NH ₄ ⁺	2 - 20	± 0.6	0.3
K ⁺	0.5 - 5	± 0.3	0.3
Mg ²⁺	1 - 10	± 0.3	0.2
Ca ²⁺	2 - 20	± 0.8	0.5

Tableau 2.7 : Gammes d'étalonnage, erreurs moyennes et détections limites des espèces étudiées, toutes concentrations en ng.g⁻¹. Limites de détection d'après Legrand et al., 1993.

CHAPITRE 3

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

CHAPITRE 3

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

La première partie de ce chapitre présente le site de Summit et les conditions dans lesquelles s'est effectué le forage d'EUROCORE. La seconde partie exposera les concentrations des ions majeurs (HCOO^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) que nous avons obtenues (le MSA sera exposé ultérieurement dans une partie lui étant entièrement consacrée). Ceci nous amènera à dresser les principales caractéristiques des signaux (tendances long terme, variations saisonnières, événements sporadiques). De plus, une comparaison avec les études antérieures sera faite.

1. PRÉSENTATION DU PROGRAMME EUROCORE

1.1. Le site de forage Summit (Groenland)

Les caractéristiques glaciologiques et météorologiques d'un site de forage conditionnent fortement la richesse des enregistrements glaciologiques qui peuvent y être obtenues. La formation de dunes, la fonte, la neige soufflée, la faible accumulation mais aussi la déformation des couches par écoulement sont autant de phénomènes rendant l'interprétation des profils plus difficiles. Tenant compte de ces éléments, le choix d'un carottage profond au Groenland s'est porté sur le site de Summit où l'épaisseur de glace permettait de remonter très loin dans le temps (par ex. 150 000 ans B.P. dans le cas de **GR**eeland **I**cecore **P**roject) (Johnsen et al., 1992).

En effet, le site de Summit se situe au point culminant de l'inlandsis groenlandais (lat. $72^\circ 40'$ N ; long. $38^\circ 45'$ O, altitude 3240 m) (Figure 3.1). En ce point, l'écoulement de la glace y est fortement limité jusque dans les couches profondes (2740 m). Au delà, proche du socle rocheux, des perturbations de la stratigraphie peuvent apparaître (Grootes et al., 1993). L'accumulation moyenne annuelle de 0.23 m de glace par an et des températures moyennes annuelles de -23°C

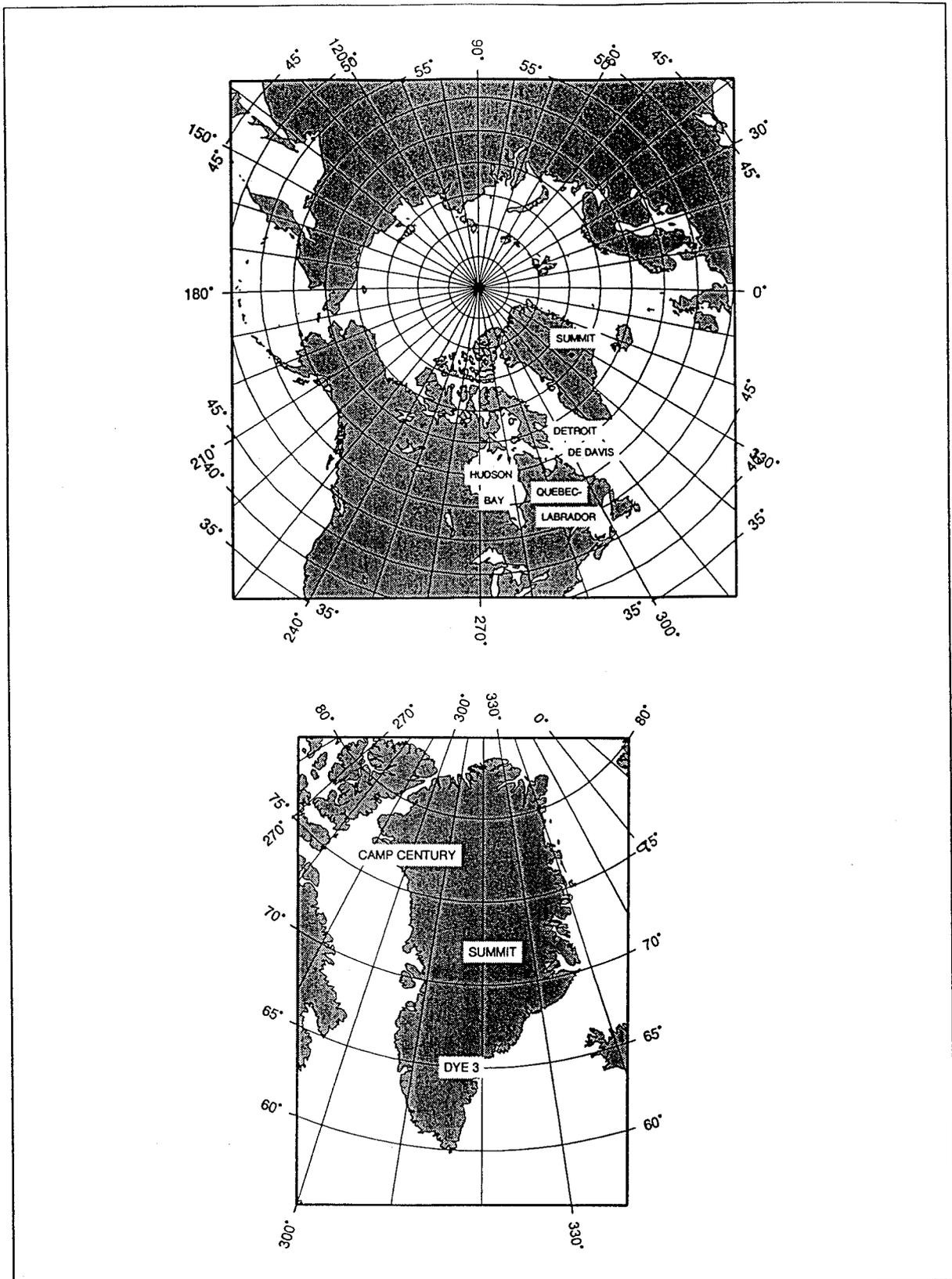


Figure 3.1 : Environnement continental du Groenland et carte du Groenland signalant les principaux sites de forage.

permettent d'éviter toutes pertes par fonte, ou ablation trop importante de la couche de surface. Le bon enregistrement des phénomènes saisonniers peut alors se révéler très utile car fournissant, par exemple, des informations précieuses sur les sources d'impuretés. L'étude préliminaire de Mayewski et al. (1990) démontrait qu'en ce site l'identification des variations saisonnières était envisageable.

1.2. Le carottage EUROCORE

Nous rappelons que notre étude porte sur l'analyse de lamelles issues du carottage principal EUROCORE. Nous rapportons ici les propos tenus par les auteurs du forage (Schwander et Rufli, 1994). Le projet EUROCORE a eu lieu en été 1989 à Summit, Groenland central (Figure 3.1). La carotte de glace d'une longueur de 304.8 m et d'un diamètre de 105 mm a été obtenue à l'aide d'un carottier électromécanique, une technique de forage à sec étant utilisée. La partie haute de la carotte (entre 0 et 70 m), constituée de névé, a fait l'objet d'une étude sur des carottes entières, plusieurs forages annexes ayant, par ailleurs, été réalisés pour ce travail essentiellement dédié à l'étude de la période anthropique (1770-1990) (Staffelbach et al., 1991 ; Sigg et Neftel, 1991 ; De Angelis et Legrand, 1994 ; Legrand et De Angelis, 1995 ; Legrand et al., 1995 ; Delmas et al., en prép. ; Legrand et De Angelis, 1996). Dans la glace, au-delà de 70 m et ce jusqu'à 180 m de profondeur, la qualité des carottes est excellente, même si quelques fissures apparaissaient à partir de 135 m de profondeur. Jusqu'à ces profondeurs, la longueur des carottes varie entre 0.5 et 1 m. Plus profond, la qualité se détériore, l'augmentation de la charge hydrostatique fragilisant la glace ("brittle zone"). L'objectif premier de ce forage était de récupérer des échantillons de précipitation couvrant le dernier millénaire, ceci afin d'appréhender, entre autres, la sensibilité des signaux glaciochimiques à des changements climatiques de faibles amplitudes (Petit Age Glaciaire, effets anthropiques...).

1.3. Stratégie d'analyse

Les études antérieures montraient que la chimie des carottes de Summit entre 0 et 70 m de profondeur présentait de très fortes variations inter annuelles. Nous nous sommes attachés à effectuer un échantillonnage suffisamment fin permettant la mise en évidence de telles variations. Prenant en compte la perte de glace inhérente à la décontamination et les volumes minimaux nécessaires à l'analyse chromatographique (2 x 4 ml), le pas d'échantillonnage a pu être réduit à 5 cm de glace par échantillon. Ce pas (4 à 5 échantillons par année) nous laissait espérer une bonne reconstitution des variations saisonnières. Cependant, un tel choix a une contrepartie. Il n'était plus possible d'effectuer d'autres types d'analyses (δO^{18} , acidité, particules insolubles...) sur ces mêmes échantillons, le volume d'échantillon restant étant alors bien trop faible. Deux mille six cents échantillons ont été analysés au cours de ce travail, soit 130 m de carotte, ces échantillons étant compris entre 70 et 200 m de profondeur (~ 1200-1775 A.D.).

2. PRÉSENTATION DES PROFILS DES IONS

2.1. Traitement des données

2.1.1. *Les données brutes*

Nous présentons nos profils de concentrations exprimées soit en $ng.g^{-1}$, soit en $\mu eq.l^{-1}$. Le choix de l'unité est conditionné par l'utilisation faite des profils. La première unité ($ng.g^{-1}$) est un rapport de mélange massique par rapport à l'eau. La deuxième est une unité ($\mu eq.l^{-1}$) couramment utilisée dans l'examen des bilans ioniques (voir annexe a).

2.1.2. *Les profils du bruit de fond*

Cette représentation a pour but d'identifier de possibles tendances sur le long terme des différents composés étudiés.

Les profils bruts révèlent la présence d'événements sporadiques. Ces événements sont essentiellement de deux natures : les éruptions volcaniques et les feux de végétations. Les éruptions volcaniques sont identifiées grâce à des pics de sulfate, tandis que les feux sont identifiables grâce à la présence des pics d'ammonium et de formiate (voir détail § 3.3 chapitre 6). A partir des critères résumés dans le tableau 3.1, nous avons éliminé les points de tous les échantillons entrant dans ces critères. La deuxième opération consiste à calculer une concentration moyenne annuelle. Cette opération permet d'obtenir un échantillonnage temporel **constant**, condition nécessaire avant d'effectuer une moyenne glissante sur ces données. La longueur de la fenêtre glissante dépend alors de la fréquence de coupure souhaitée. Cette relation reliant la longueur de la fenêtre et la fréquence de coupure est : $f_c = 1/T$, où f_c est la fréquence de coupure et T le nombre d'années de la fenêtre.

Rappelons que l'utilisation d'une moyenne glissante revient à éliminer des fréquences d'oscillation. Facilement mise en œuvre, cette méthode reste très archaïque, approximative et suppose des signaux stationnaires. En effet, des fréquences au delà de la fréquence de coupure ne sont pas éliminées. Un tel traitement du signal laisse donc possible une superposition de hautes fréquences sur un signal basse fréquence. Il peut, par exemple, mettre en exergue certaines hautes fréquences alors qu'elles sont minoritaires dans le spectre initial. Il devient alors imprudent d'interpréter des variations de signal inférieures à la longueur de la fenêtre.

Evénements	Critères
Volcans ^a	$[\text{SO}_4^{2-}] > 80$ ppb
Feux de végétation ^b	$[\text{HCOO}^-] > 10$ ppb et $[\text{NH}_4^+] > 20$ ppb

Tableau 3.1 : Critères d'élimination des événements sporadiques des éruptions volcaniques et des feux de végétation.

^a Critère fixé à la moyenne du bruit de fond plus 3 fois la variabilité naturelle de ce même bruit de fond (99% d'être significativement différent du bruit).

^b Critère établi d'après Legrand et al. (1992) et notre étude (cf § 3.3 chapitre 6.).

2.1.3. Les variations saisonnières

Les variations saisonnières des composés représentent un élément d'information intéressant pour la compréhension de la chimie des espèces solubles, particulièrement pour l'identification des sources potentielles de ces espèces au Groenland.

Un traitement particulier est réalisé sur les données brutes épurées des événements sporadiques. Une interpolation linéaire est exécutée sur ces données afin d'obtenir un rééchantillonnage intra annuel à pas constant. Notons, ici, que lors de l'interpolation, il n'est pas nécessaire de conserver le même nombre d'échantillon annuel qu'obtenu lors de l'échantillonnage expérimental (à savoir 4 à 5 points) (Figure 3.2). Un rééchantillonnage plus fin peut être exécuté. Cependant, toute utilisation ultérieure de ces données, notamment pour l'étude des corrélations, doit impérativement contenir le même nombre de points que l'échantillonnage expérimental, sinon un biais s'opère sur les coefficients de corrélation. Une fois le fichier à pas constant obtenu, une sommation est effectuée sur plusieurs années consécutives. La reconstitution du signal annuel est déduite des moyennes point à point. Ce traitement considère que tous signaux $S(t)$ est le résultat de la somme d'une information recherchée $I(t)$ et d'un bruit aléatoire stationnaire $b(t)$ dont l'espérance est nulle. Ainsi, en moyennant plusieurs cycles annuels, l'opération diminue et fait tendre vers zéro le bruit, tandis que le signal périodique reste conservé.

Mathématiquement, l'opération se résume à :

$$\begin{aligned}
 S_1(t) &= I_1(t) + b_1(t) && \text{1ère année} \\
 &+ \\
 S_2(t) &= I_2(t) + b_2(t) && \text{2ième année} \\
 &+ \\
 &\dots\dots \\
 &+ \\
 S_n(t) &= I_n(t) + b_n(t) && \text{Nième année}
 \end{aligned}$$

$$\overline{S(t)} = \frac{1}{n} \sum_{\Theta}^{\Phi} S_i(t) = \frac{1}{n} \sum_{\Theta}^{\Phi} I_i(t) + \frac{1}{n} \sum_{\Theta}^{\Phi} b_i(t)$$

$$\text{or } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{\Theta}^{\Phi} b_{\lambda}(t) = 0 \text{ (par hypothèse)} \Rightarrow \overline{S(t)} = \overline{I(t)}$$

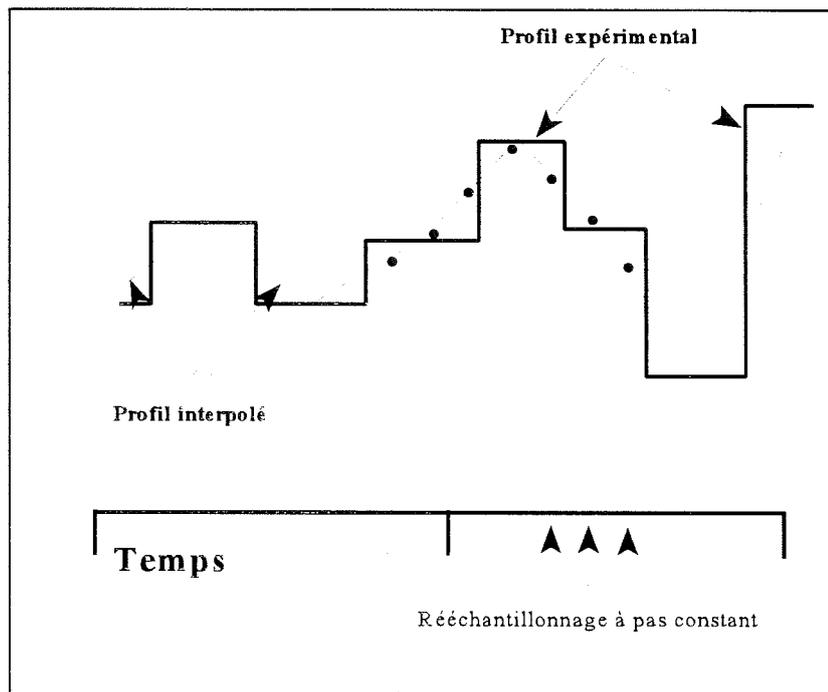


Figure 3.2 : Illustration du rééchantillonnage à une fréquence supérieure à celle de l'échantillonnage expérimental, après une interpolation linéaire.

C'est à partir de ce traitement des données que seront étudiées en détail les variations saisonnières des différents composés.

2.2. Profils bruts, tendances et variations saisonnières des ions majeurs

Dans ce paragraphe sont exposés les profils bruts, les tendances de bruit de fond dégagées par une moyenne glissante d'une fenêtre de 50 ans et les variations saisonnières. Le choix de la longueur de la fenêtre (50 ans) est conditionné par notre volonté de mettre en évidence des

fluctuations à l'échelle du siècle, comme l'Optimum Médiéval ou le Petit Age de Glace. Les variations saisonnières présentées ici sont brutes, et n'ont subi aucun traitement numérique préalable, afin d'examiner leur enregistrement tel qu'il s'est effectué.

Le magnésium

Bruit de fond (Figure 3.3a)

Cet élément présente un bruit de fond stable dont la valeur reste toujours très proche de 1.5 ng.g⁻¹. C'est une des espèces étudiées dont le bruit est le plus stable sur la période 1200-1770 A.D..

Variations saisonnières

Le magnésium est un bon indicateur saisonnier. Les variations sont très marquées avec des concentrations maximales en hiver (Figure 3.4a). Les oscillations de Mg²⁺ sont en phase avec le sodium, suggérant une forte contribution marine. Cependant, le rapport Mg²⁺/Na⁺ est systématiquement supérieur au rapport marin (0.12). L'excès de magnésium peut alors être calculé suivant la relation :

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{excès}} = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{total}} - (\text{Mg}^{2+}/\text{Na})_{\text{marin}} * [\text{Na}^+]$$

Le trait discontinu de la figure 3.4a correspond à cet excès de Mg²⁺ non marin. Legrand (1987), dans des glaces Antarctiques, a attribué cet apport supplémentaire de magnésium à la source terrigène. Pour des concentrations de calcium inférieures à 12 ng.g⁻¹ (moy. + 1 σ), le rapport [Mg²⁺]_{excès}/[Ca²⁺] à Summit est égale à 0.20 ± 0.08 (en masse) (Figure 3.5), soit très proche de la composition moyenne des sédiments (rapport de 0.21) calculée par Bowen (1979). On remarquera à ce propos, figure 3.4a, le décalage du pic de l'hiver (magnésium total) au printemps (magnésium en excès), dès lors en phase avec les maxima de calcium.

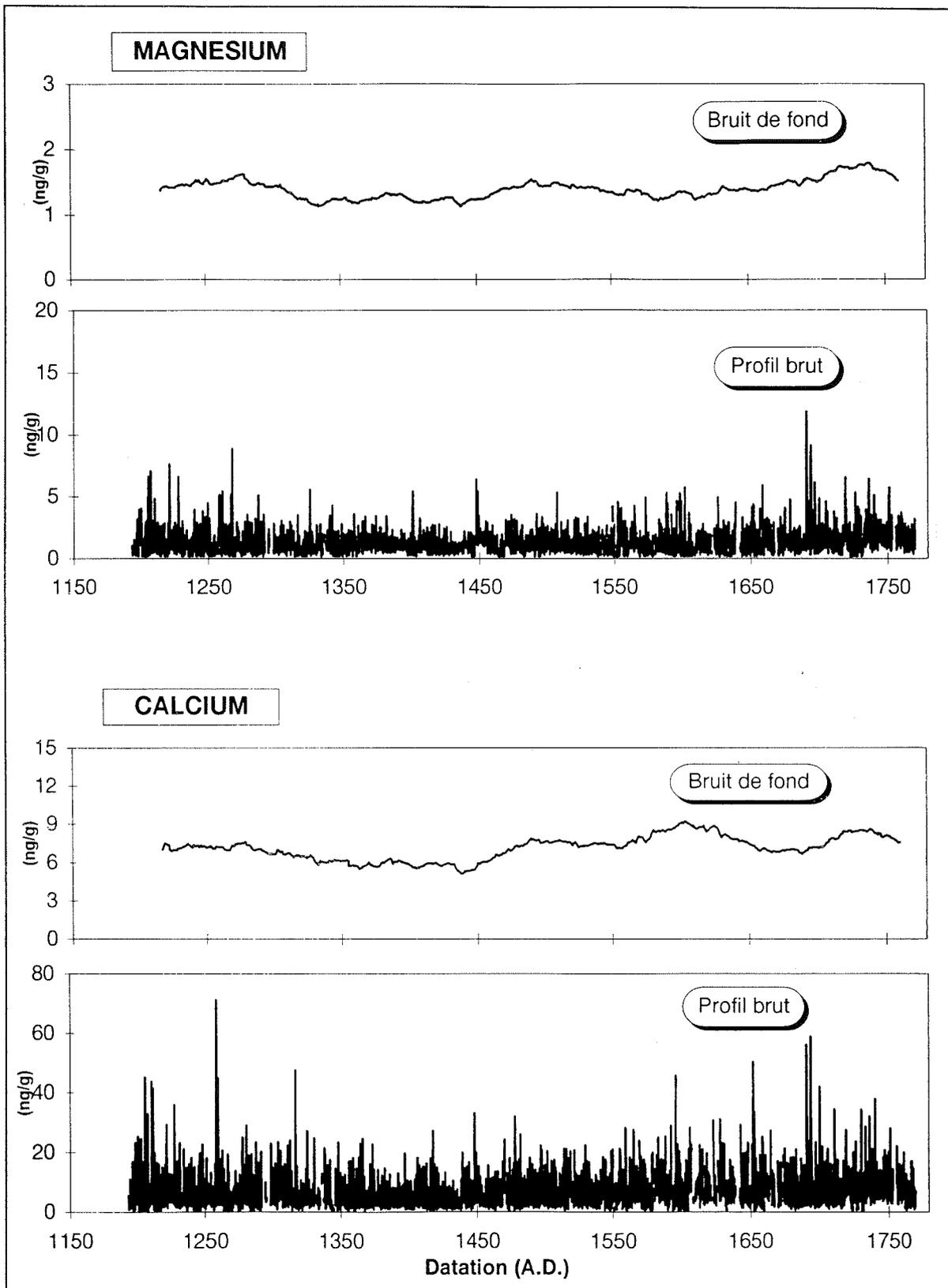


Figure 3.3 : Profils bruts et bruits de fond (moyenne 50 ans) du magnésium et du calcium sur notre période d'étude.

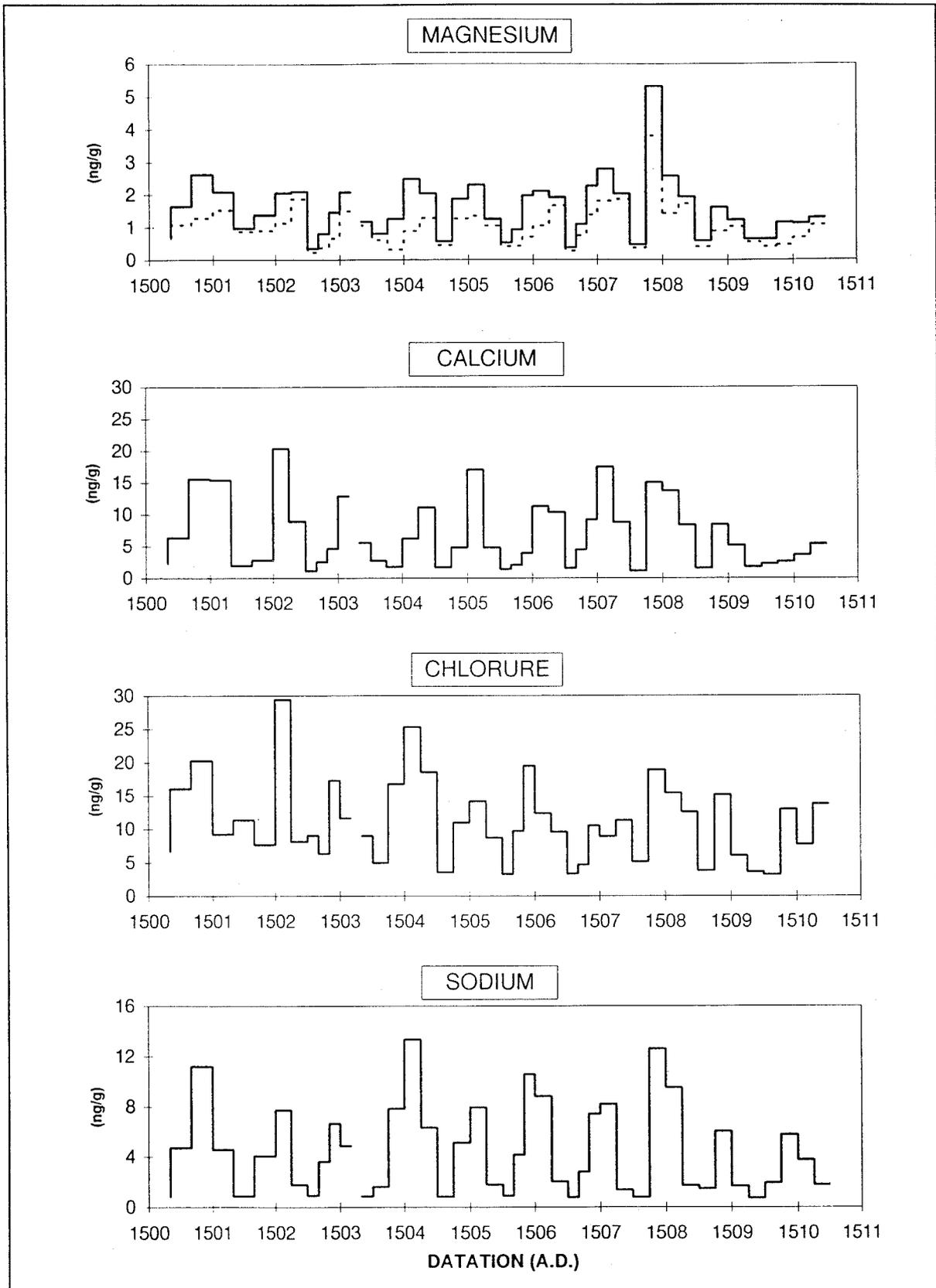


Figure 3.4 : Variations saisonnières de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- et Na^+ .

Pics (Figure 3.3b)

Nous mentionnerons uniquement l'existence de certains pics de magnésium simultanément accompagnés par des pics de SO_4^{2-} , F^- , Cl^- K^+ et de Ca^{2+} (1691, 1658, 1598, 1448, 1287, 1221), très certainement dus à des éruptions volcaniques (cf annexe E).

Présentant une double origine (marine et continentale), cet élément ne présente, par ailleurs, pas d'intérêt géochimique particulier. En effet, les quantités mesurées ($0.16 \mu\text{eq.l}^{-1}$) sont trop faibles pour qu'elles puissent jouer un quelconque rôle dans la neutralisation de l'acidité libre.

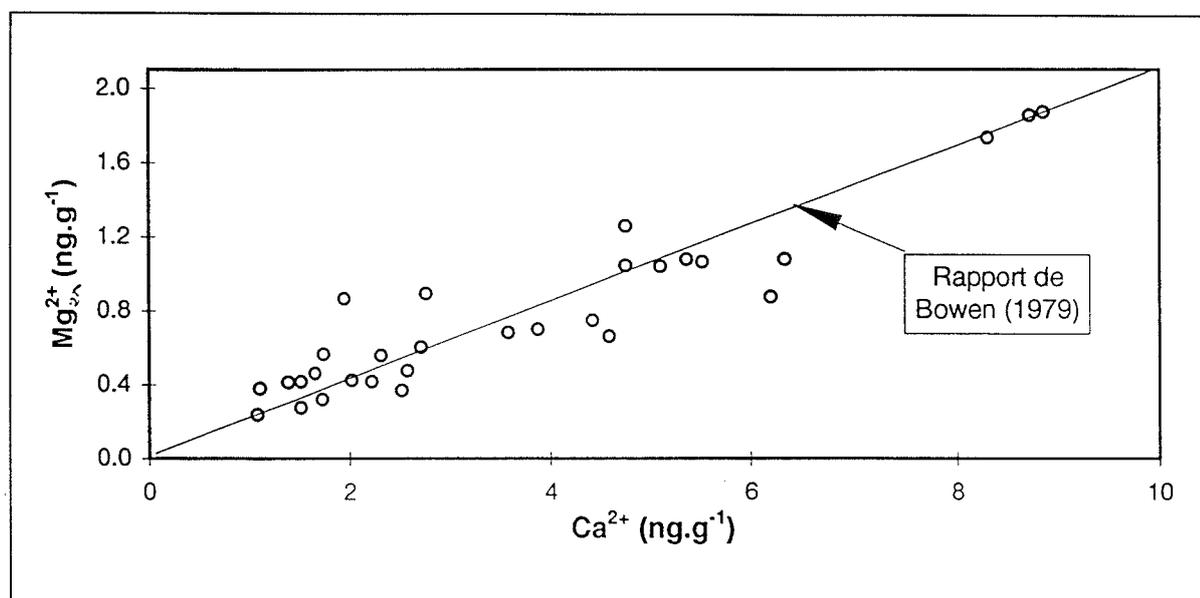


Figure 3.5 : $\text{Mg}^{2+}_{\text{excès}}$ en fonction de Ca^{2+} et rapport de la composition moyenne des sédiments d'après Bowen (1979). Pour plus de détail voir le texte.

Le calcium*Bruit de fond (Figure 3.3c)*

Le bruit de fond de Ca^{2+} ($7.0 \pm 6.1 \text{ ng.g}^{-1}$) dévoile un profil un peu plus instable que celui de Mg^{2+} . On observe une décroissance des valeurs de 6 à 4 ng.g^{-1} entre 1200 et 1400 A.D., puis des valeurs supérieures à 6 ng.g^{-1} de 1450 à 1770, passant par un maximum en 1600.

Variations saisonnières (Figure 3.4b)

Les variations saisonnières sont également plus fortement marquées que dans le cas du Mg^{2+} . Les valeurs maximales, obtenues généralement à la fin de l'hiver (Whitlow et al., 1992), atteignent des concentrations supérieures à 10 ng.g^{-1} alors que les teneurs d'été sont proches de 1 ng.g^{-1} . Ce caractère saisonnier très marqué fait de Ca^{2+} un indicateur stratigraphique de 1^{er} choix.

Pics (Figure 3.3d)

Nous retrouvons ici quelques pics accompagnant des éruptions volcaniques. Ils se situent aux mêmes dates que les pics de Mg^{2+} mentionnés plus haut.

Sodium et Chlore

Nous exposons ensemble ces deux éléments car compte tenu de la proximité des mers, ils sont le plus souvent associés sous forme de NaCl.

Le bruit de fond (Figures 3.6a et 3.6c)

De fait, on peut remarquer une certaine similitude générale du bruit de fond de ces deux espèces. La figure 3.7 présente Cl^- en fonction de Na^+ pour les valeurs de bruit de fond. On y voit sans conteste une covariance, avec cependant un rapport massique ($Cl^-/Na^+ \sim 2.5$) supérieur au rapport marin de 1.8 pour les faibles concentrations de Na^+ , et proche du rapport marin aux concentrations élevées, laissant alors envisager un fractionnement de l'aérosol marin lorsque cet aérosol est en faible quantité (cf paragraphe suivant). Sur la figure 3.6a et 3.6b, les deux profils marquent une tendance à l'augmentation entre 1400 et 1770. D'abord faible, cette augmentation présente un caractère marqué en fin de période où les concentrations de Cl^- et de Na^+ passent respectivement de 9 à 12 ng.g^{-1} et de 3 à 6 ng.g^{-1} .

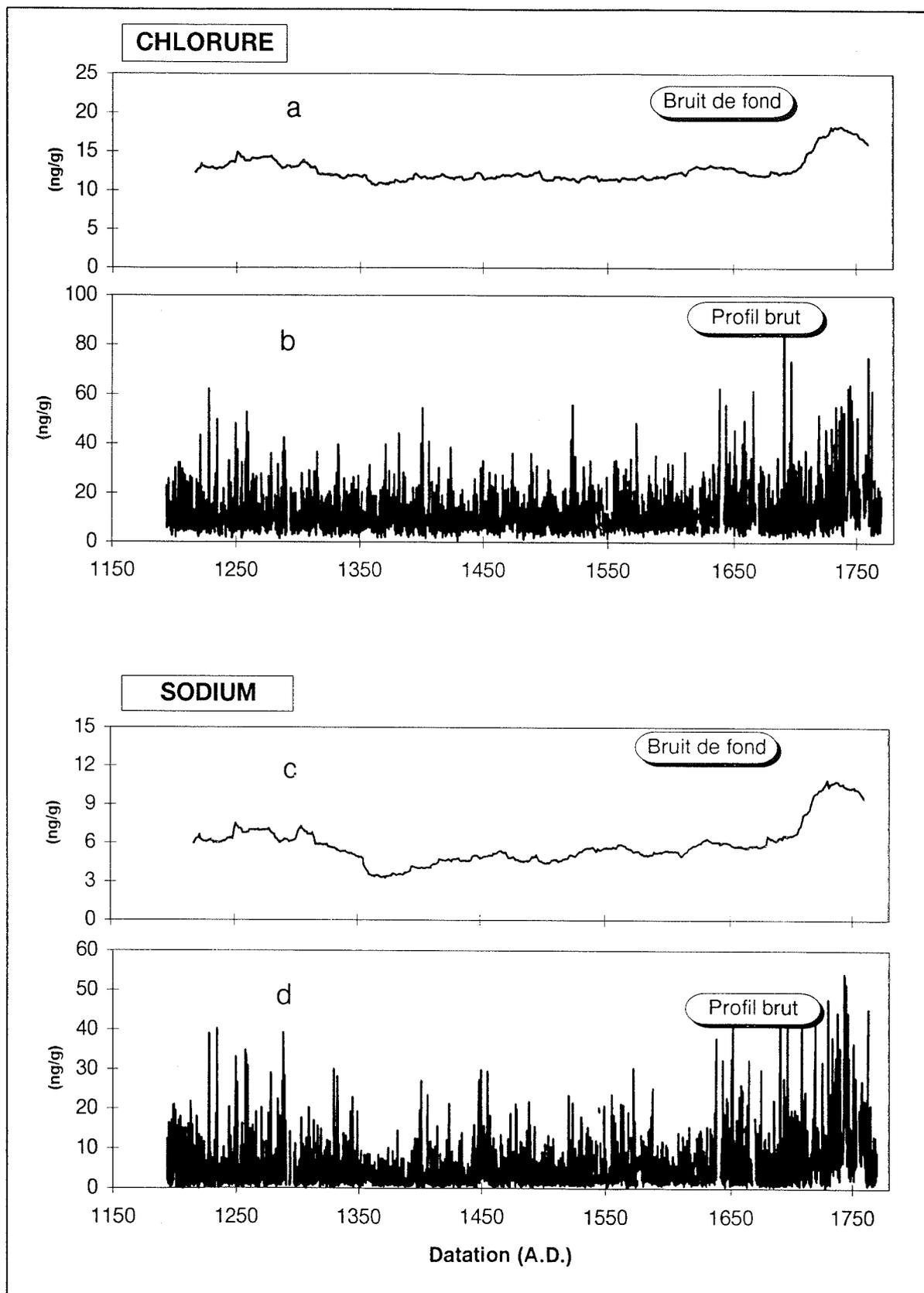


Figure 3.6 : Profils bruts et bruits de fond (moyenne 50 ans) du sodium et des chlorures.

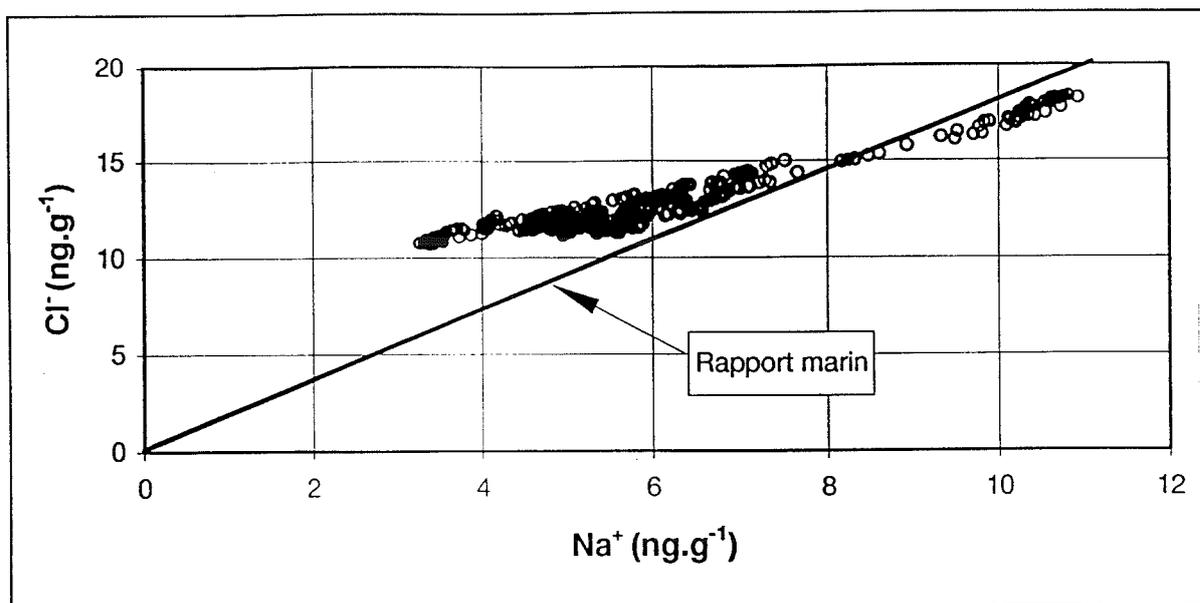
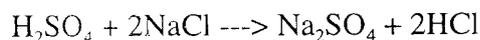


Figure 3.7 : Concentrations de Cl^- en fonction des concentrations de Na^+ pour les valeurs de bruit de fond et comparaison avec le rapport marin (1.8).

Variations saisonnières (Figures 3.4c et 3.4d)

Les variations saisonnières sont bien marquées. On remarquera, cependant, une nette différence entre les deux profils. L'existence possible d'un fractionnement de l'aérosol marin par une attaque acide :



peut conduire à des écarts entre le rapport Cl^-/Na^+ observé et celui de l'eau de mer. Ce fractionnement a déjà été envisagé aussi bien en atmosphère marine (Eriksson, 1959) qu'au Groenland (Herron, 1982 ; Whitlow et al., 1992) ou en Antarctique (Legrand et Delmas, 1988). Les variations saisonnières du rapport Cl^-/Na^+ (Figure 3.8) confirment les propos tenus précédemment. Les valeurs supérieures à 1.8 sont obtenues en été alors qu'elles sont proches du rapport marin en hiver. Nous pouvons alors en conclure, comme Whitlow et al. (1992) que c'est à cette dernière saison que les apports d'embrun marin sont maximaux au Groenland.

Pics (Figures 3.6b et 3.6d)

Les profils bruts de Na^+ et Cl^- révèlent deux périodes de temps où l'intensité et/ou la fréquence des pics sont plus importantes. La première se situe au 13^{ème} siècle, l'autre au 18^{ème} siècle.

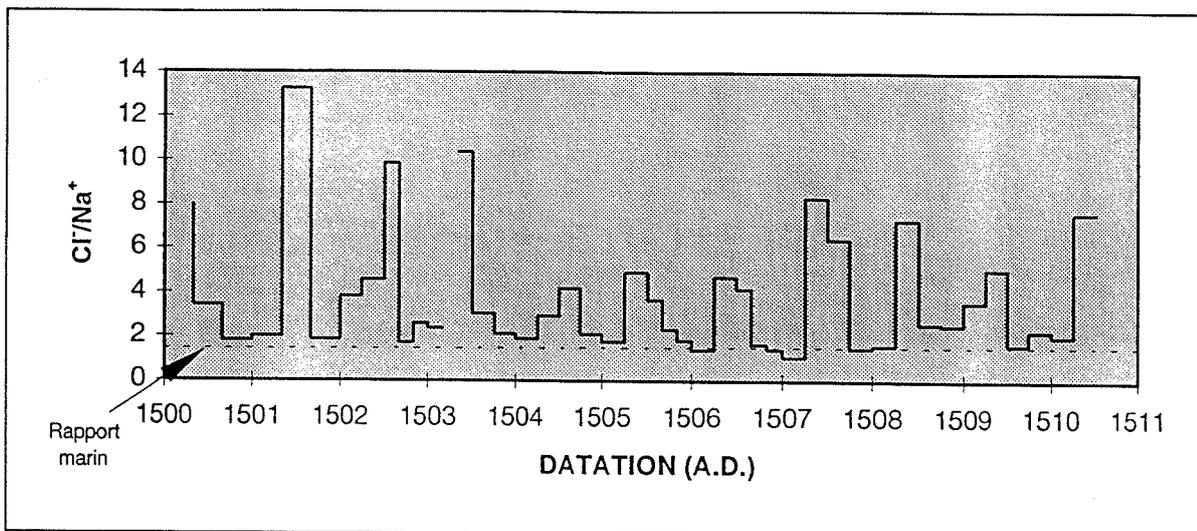


Figure 3.8 : Variations saisonnières du rapport Cl^-/Na^+ . La position du rapport marin montre clairement qu'en hiver, le chlorure de sodium est dans des proportions marines, donc peu fractionné.

L'ammonium

Bruit de fond (Figure 3.9a)

Ce composé montre une légère décroissance des concentrations entre 1200 et 1350, passant de 5 à 3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. On note ensuite une remontée lente des concentrations jusqu'à 4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Le bruit de fond se stabilise autour de cette valeur jusqu'à la fin du profil.

Variations saisonnières (Figure 3.10a)

L'ammonium offre des fluctuations bien marquées. Des grandes amplitudes inter annuelles des concentrations sont observables, avec des valeurs hautes comprises entre 4 et 20 ng.g⁻¹ et des valeurs basses toujours proches de 1 ng.g⁻¹. Cet ion sera essentiel dans la datation des profils, avec un maximum en été (Whitlow et al., 1992 ; Silvente et Legrand, 1993). Hormis le comptage aisé des années, les mécanismes d'émission de l'ammonium (pour l'essentiel la décomposition bactérienne de matière organique ; Fuhrer et al., 1996) sont maximaux en été alors qu'ils sont faibles en hiver.

Pics (Figure 3.9b)

Alors que le bruit de fond affiche des valeurs faibles, le profil brut montre un grand nombre de pics pouvant atteindre 20 fois le bruit de fond.

L'ammonium est un composé très important pour la chimie de l'atmosphère. Son précurseur NH₃ est en effet la seule base présente en phase gazeuse de l'atmosphère. De fait, elle réagit vite (temps de vie quelques jours) avec des gaz acides (e.g. HNO₃) ou de l'aérosol acide (e.g. H₂SO₄). Si en bruit de fond cette neutralisation reste modeste à Summit (~ 0.22 µeq.l⁻¹), elle est loin d'être négligeable lors d'événement particulier (de 1 à 7 µeq.l⁻¹). Nous porterons un regard attentif sur la spéciation de ce composé et l'influence que celui-ci peut avoir sur la chimie de la glace de Summit.

Le nitrate*Le bruit de fond (Figure 3.9c)*

C'est l'anion le plus abondant de la précipitation de Summit (1 µeq.l⁻¹). Malgré quelques très légères tendances à la diminution vers 1700, son bruit de fond évolue globalement peu sur cette période de temps. Bien que cet ion soit facile à analyser, les sources de nitrate dans les neiges polaires sont encore mal contraintes (Wolff, 1995). Quant à l'incorporation et le devenir de NO₃⁻

dans la phase solide, il est, lui aussi, encore peu compris (Silvente et Legrand, 1995). Ces dernières années des études atmosphériques ont mis en évidence la présence de HNO_3 gazeux dans l'atmosphère de Summit (Silvente et Legrand, 1995) à des concentrations assez basses ($\sim 30 \text{ pptv} = \sim 76 \text{ ng/m}^3$).

Variations saisonnières (Figure 3.10b)

Des études antérieures ont montré la présence d'un pic de nitrate en été (Finkel et al., 1986 ; Whitlow et al., 1992), certains les utilisant même pour dater leur carotte (Johnsen et al., 1992). Pour notre part, tout au long de notre profil, les variations saisonnières de nitrate, quoique présentes, nous semblent cependant difficiles à lire. La comparaison avec des marqueurs plus précis (NH_4^+ , Ca^{2+}) montre qu'il existe sur le profil de nitrate des disparitions ou des doublements de pic. Des effets post-dépôt ont été mis en évidence sur ce composé (Mayewski et Legrand, 1990 ; De Angelis et Legrand, 1995). Ces effets sont peut-être à l'origine des difficultés à identifier les variations saisonnières.

Pics (Figure 3.9d)

A notre connaissance, nous montrons pour la première fois, sur le site de Summit, l'existence de pic de NO_3^- pouvant atteindre 200 ng.g^{-1} (3 fois le bruit de fond) en période pré industrielle. La mise en évidence de ces pics est certainement le résultat du choix de la fréquence d'échantillonnage, qui évite ainsi la dilution des pics. Nous verrons plus loin que ces pics sont à rattacher aux événements de feux de forêt (cf chapitre 5).

Le sulfate

Le bruit de fond (Figure 3.11a)

Comme pour le nitrate, SO_4^{2-} montre un bruit de fond stable à 30 ng.g^{-1} durant toute la période pré industrielle (1200-1770 A.D.).

Variations saisonnières (figure 3.10c)

Oscillant entre des valeurs de 40 ng.g^{-1} à 20 ng.g^{-1} , on observe aussi un comportement saisonnier du sulfate. Cependant, comme pour le nitrate, certaines années deux maxima apparaissent, alors que d'autres ne révèlent aucune variation. La présence de pics volcaniques s'étalant sur plusieurs années peut aussi masquer les variations saisonnières.

Pics (Figure 3.11b)

Le profil brut révèle un certain nombre de pics pouvant atteindre des valeurs extraordinairement élevées (jusqu'à 40 fois le bruit de fond). Il est maintenant bien établi depuis les travaux de Hammer (1977, 1980a,b) que ces pics représentent l'enregistrement d'éruptions volcaniques. Le caractère global et bien défini dans le temps de certaines éruptions permet une datation absolue des carottes grâce à ces horizons repères. Notre découpage fin permettra une étude des conséquences post-volcaniques sur la chimie de la glace.

Le formiate*Le bruit de fond (Figure 3.11c)*

Le formiate est le seul composé qui présente un bruit décroissant régulier malgré quelques fluctuations. Les valeurs passent de 10 à 7 ng.g^{-1} entre 1200 et 1770 A.D. Cette particularité n'est certainement pas étrangère aux propriétés des acides organiques. Nous verrons plus loin que les concentrations de ce composé dépendent du pH de la précipitation comme cela a été mis en évidence par Legrand et De Angelis (1995). Nous n'oublions cependant pas que la végétation constitue une source potentielle importante de composé organique et qu'un effet de source est toujours possible (Legrand et De Angelis, 1996).

Variations saisonnières (Figure 3.10d)

Là aussi le formiate se distingue des autres ions. Il n'existe pas vraiment de variations saisonnières pour ce composé. Ce fait est d'autant plus troublant que, si l'on considère la végétation comme la source principale de formiate (émissions primaires et secondaires), il est, alors, très surprenant de ne pas voir le profil de HCOO^- retranscrire le cycle saisonnier de la végétation.

Pics (Figure 3.11d)

Nous avons un bruit de fond très bas par rapport à l'émergence de pic pouvant atteindre des concentrations supérieures à un ordre de grandeur du bruit de fond. L'identification des pics de HCOO^- a été faite par Legrand et al. (1992). Ils ont montré que ces pics, qui étaient accompagnés de pics de NH_4^+ et d'autres acides organiques, marquaient l'enregistrement de feu de végétation.

Le tableau 3.2 résume les différentes observations faites dans ce paragraphe.

2.3. Une vue générale de la composition chimique du bruit de fond

Trois fenêtres de 100 ans ont été choisies pour donner une image évolutive du bruit de fond. Ces périodes correspondent aux grandes étapes climatiques du dernier millénaire : l'Optimum Médiéval (1200-1300), le paroxysme du Petit Age de Glace (1700-1800) et l'ère industrielle (1900-1990). Les données de l'ère industrielle proviennent de différentes études (Delmas et al., en prép. ; Legrand et De Angelis 1995, 1996 ; Legrand et al., 1996). Nous présentons les concentrations ioniques moyennes des périodes dans le Tableau 3.3, ainsi que leur contribution relative à la charge ionique totale sur la Figure 3.12.

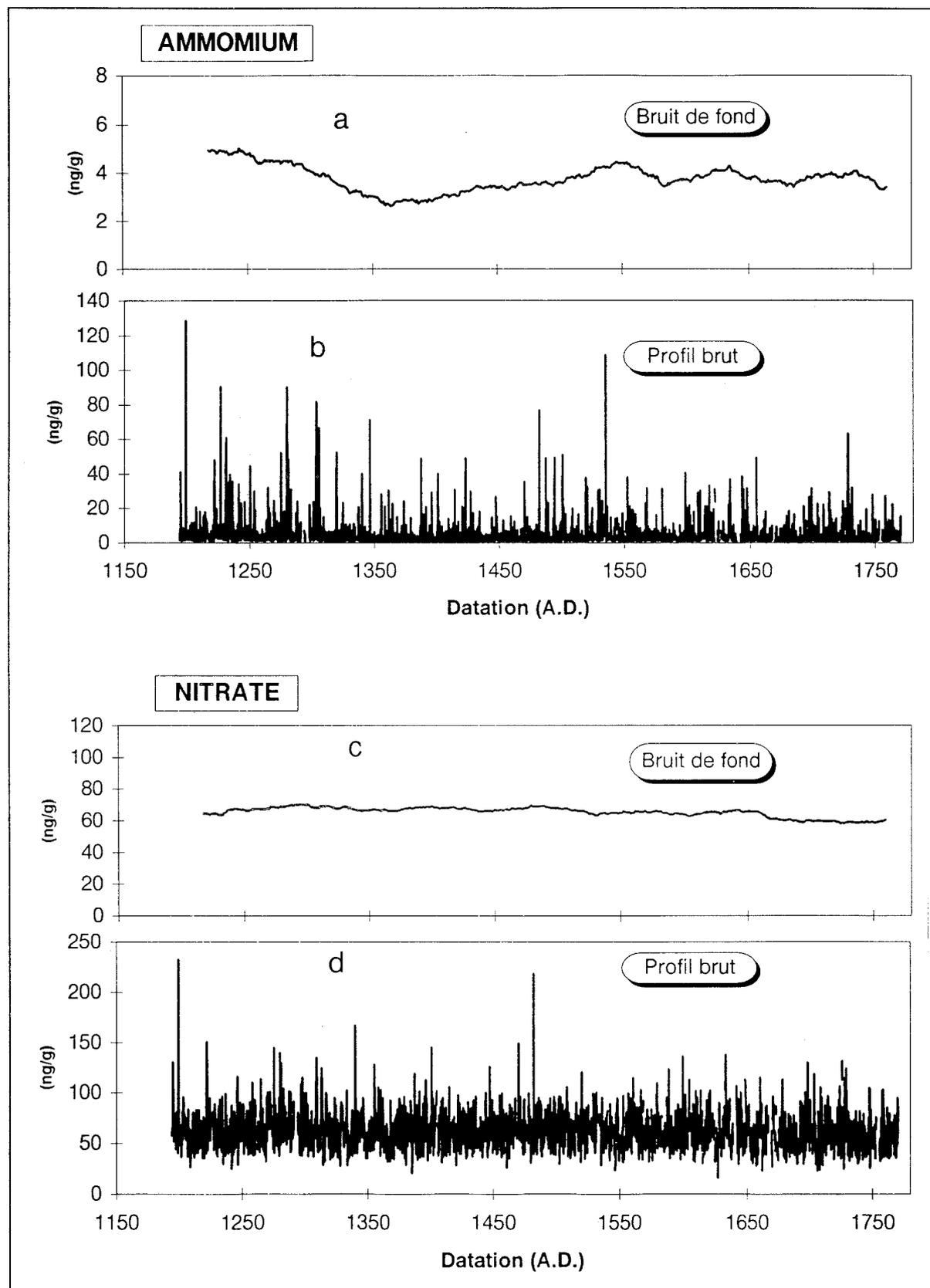


Figure 3.9 : Profils bruts et bruits de fond (moyenne de 50 ans) de l'ammonium et du nitrate.

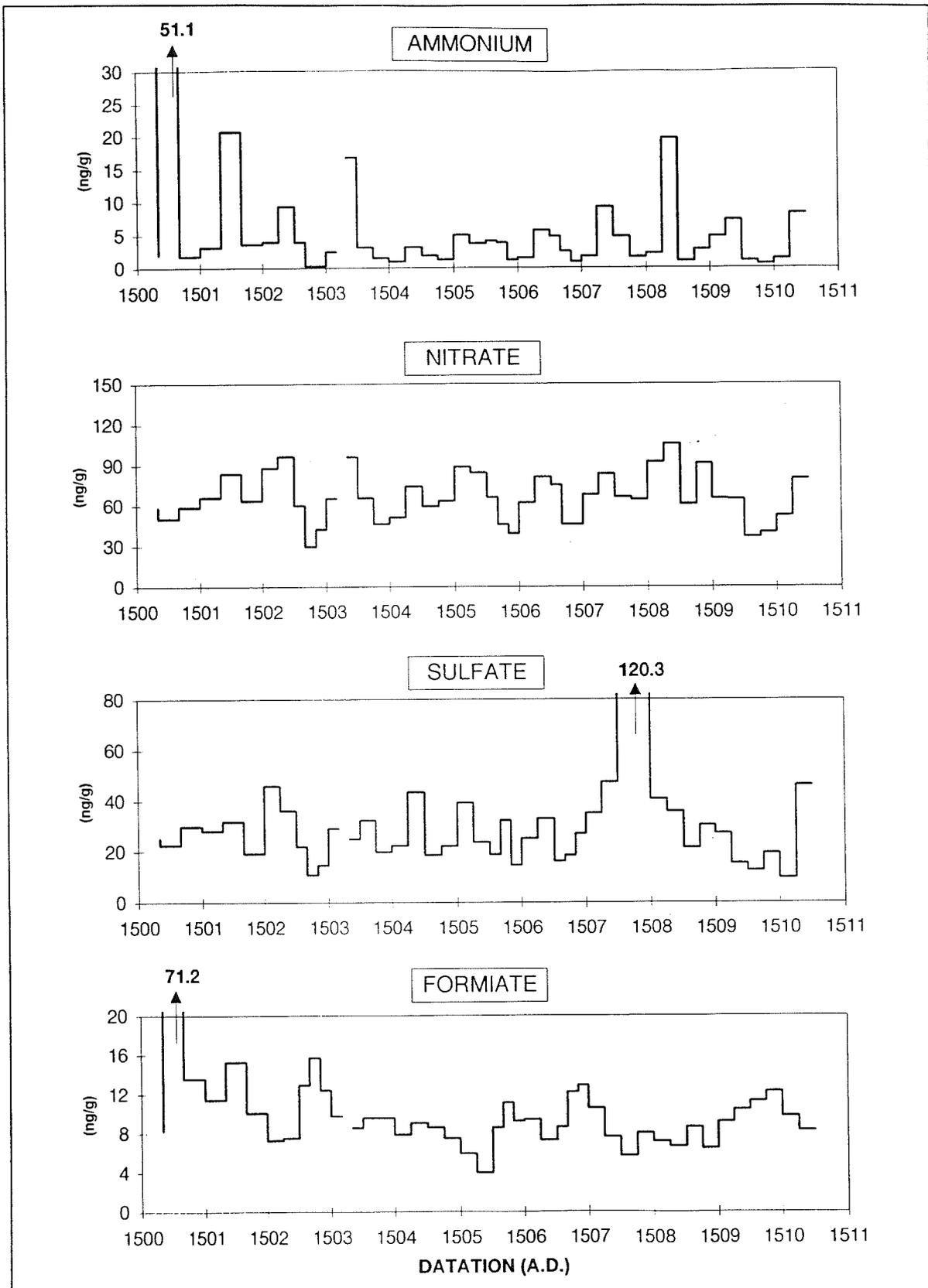


Figure 3.10 : Variations saisonnières de NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , $HCOO^-$.

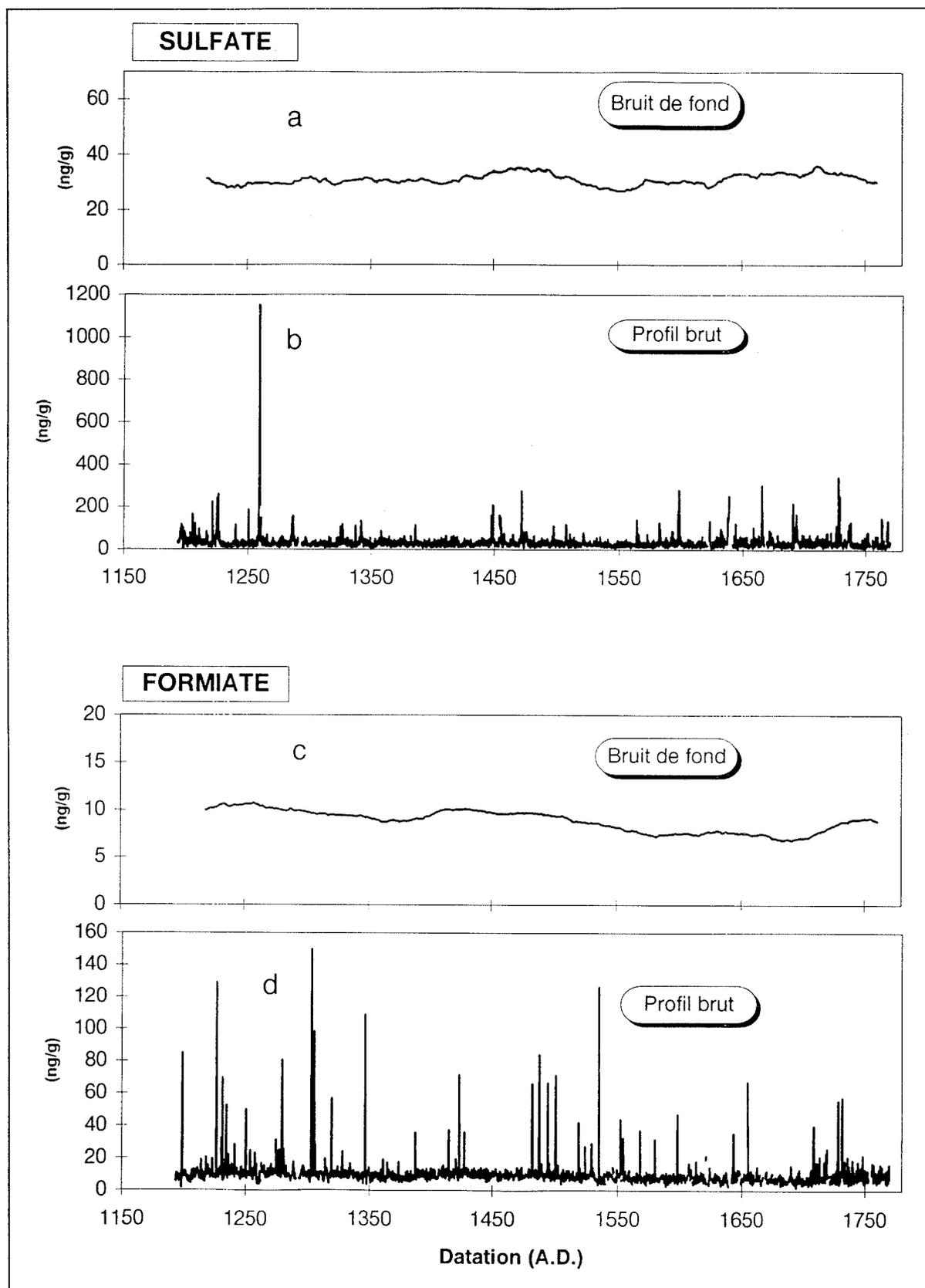


Figure 3.11 : Profils bruts et bruits de fond (moyenne 50 ans) du sulfate et du formiate.

	HCOO ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
tendance pré industrielle	diminution sur tout le profil	stable	stable	quelques fluctuations	périodes à concentrations élevées	périodes à concentrations élevées	stable	quelques fluctuations
saisonnalité	inexistante	faible	faible	très marquée	marquée	marquée	marquée	marquée
événements sporadiques	Feux de forêt	occasionnellement feux de forêt	volcanisme	feux de forêt	tempêtes océaniques	tempêtes océaniques	volcanisme si proche	volcanisme si proche
intérêt géochimique	- matière organique - feux de forêt - traceur de végétation - rôle sur l'ozone - rôle sur l'acidité	- rôle sur l'acidité - cycle des NO _x - rôle sur l'ozone	- rôle sur l'acidité - activité biologique marine associée au MSA - activité volcanique - opacité de l'atmosphère	- neutralisation de l'acidité - feux de forêt - émissions biogéniques (les sols)	- vieillissement de l'aérosol marin - transport de l'aérosol marin	- vieillissement de l'aérosol - transport de l'aérosol marin	- transport de l'aérosol	- neutralisation de l'acidité - traceur terrigène - transport de l'aérosol terrigène

Tableau 3.2 : Récapitulatif des observations faites sur les ions majeurs.

Les trois périodes présentent des caractéristiques communes. Les ions majeurs sont les mêmes quelle que soit l'époque. Les anions sont dominés par le SO_4^{2-} et le NO_3^- (> 30% de la charge ionique), alors que les deux principaux cations sont le Ca^{2+} et le H^+ . Le proton domine largement le contenu de la glace, où il totalise à lui seul environ 30 % de la charge ionique.

Toutes les périodes ont une précipitation acide, avec H^+ toujours supérieure à $1 \mu\text{Eq.l}^{-1}$. Le proton est grande partie lié à la présence des ions SO_4^{2-} et NO_3^- , seuls à pouvoir rendre compte de l'acidité.

La charge ionique diffère surtout entre le pré industriel ($5 \mu\text{Eq.l}^{-1}$) et l'industriel ($7.7 \mu\text{Eq.l}^{-1}$). Cette différence est pour l'essentiel due à l'augmentation des ions SO_4^{2-} , NO_3^- et H^+ . Les petites différences observées sur les pourcentages des ions mineurs (Figure 3.12) sont essentiellement dus à l'augmentation de la charge ionique, alors que leurs concentrations n'évoluent guère sur les périodes étudiées (Tableau 3.3). Les cations et les anions mineurs ont une participation équivalente à la charge ionique (~ 20 %). Les acides organiques représentent environ 50 % des anions mineurs, étant essentiellement composés de formiate et d'acétate¹. Les chlorures viennent ensuite quasiment combler le reste des 20 %. Du côté des cations, c'est essentiellement Na^+ et NH_4^+ qui compose la plus grande partie des mineurs. Enfin, nous remarquons que les concentrations sont assez variables à l'intérieur de chaque époque pour les espèces Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , MSA , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$ et F^- , avec des écart-types proches, voire supérieurs aux concentrations moyennes. Pour H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- (en période pré industrielle), les concentrations sont beaucoup moins variables.

1

Nous gardons bien à l'esprit que les valeurs d'acétate et de glycolate ne sont données qu'à titre informel pour les périodes pré industrielles. Celles-ci pouvant être surévaluées du fait de la contamination de certains échantillons.

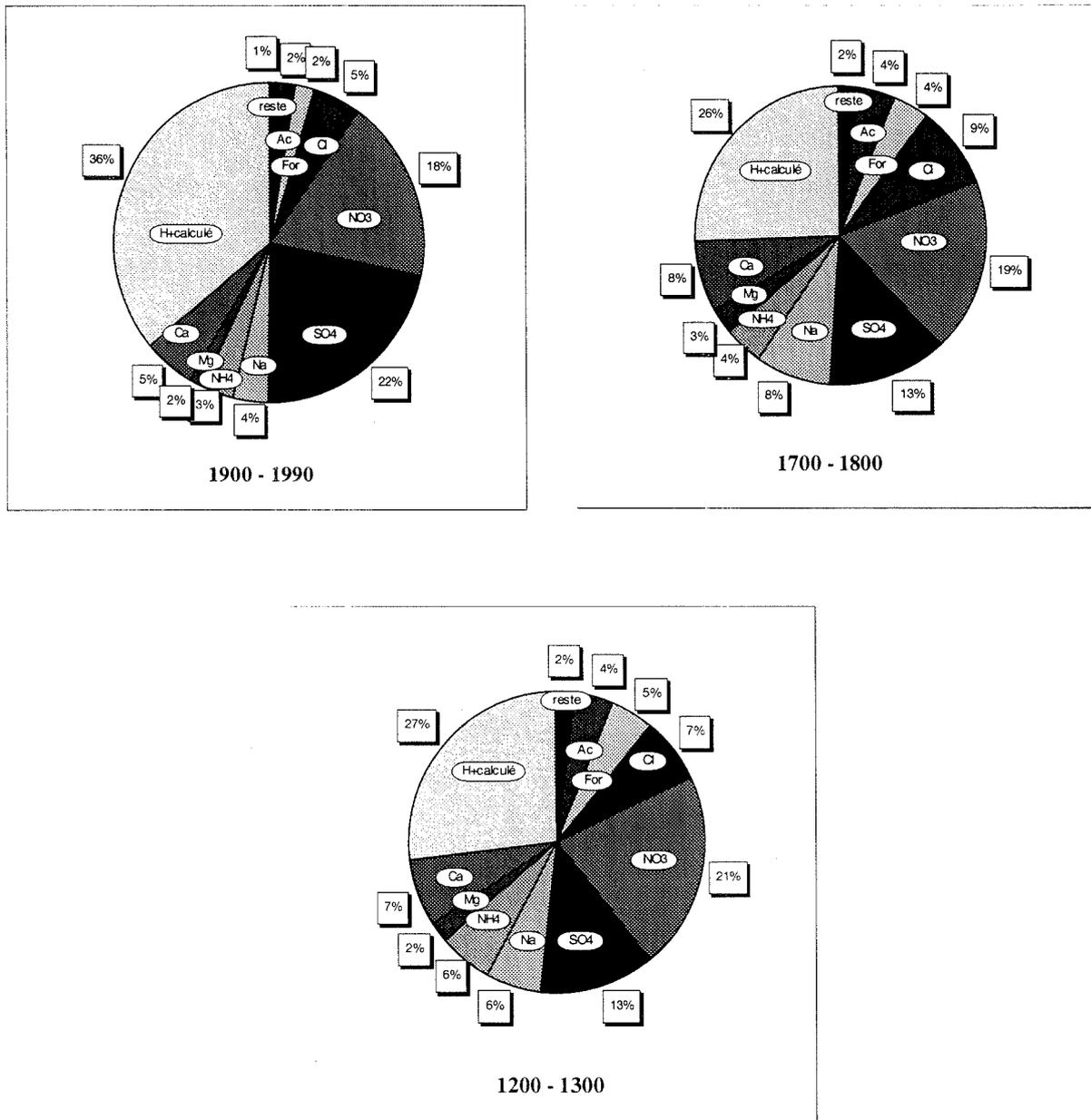


Figure 3.12 : Valeurs moyennes en pourcentage de la charge ionique pour trois périodes données (voir texte).

		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	For	Ac	MSA	Ox	Gly	F ⁻
1900-	moy.	6.5	4.3	1.0	1.4	7.9	2.8	13.9	87.6	81.0	6.6	8.1	2.4	0.3	1.1	0.1
1990	σ	5.7	4.0	0.6	1.4	8.4	1.2	8.9	34.7	50.4	3.0	3.1	1.1	0.4	0.6	0.2
1700-	moy.	9.6	4.4	2.5	1.6	7.8	1.3	16.2	58.7	31.9	8.9	11.6 ^a	2.5	0.4	0.9 ^a	0.1
1800	σ	9.9	5.7	4.0	1.0	6.4	0.5	11.7	17.7	17.3	4.3	11.2 ^a	1.8	0.9	0.9 ^a	0.3
1200-	moy.	6.9	4.8	1.8	1.3	6.7	1.3	11.7	61.2	28.4	10.3	11.7 ^a	1.5	0.6	1.6 ^a	0.1
1300	σ	6.9	4.4	1.7	1.1	7.5	0.5	8.8	16.5	15.7	2.7	7.2 ^a	1.0	0.6	1.4 ^a	0.2

Tableau 3.3 : Moyennes des concentrations de bruit de fond et écart-types des différents ions sur trois périodes choisies. Toutes les valeurs sont en ng.g⁻¹.

^a probablement contaminées (voir texte).

3. ETUDE COMPARATIVE AVEC DES DONNEES DE LA LITTERATURE

Faisant suite aux campagnes de carottage de EUROCORE, GRIP et GISP II, plusieurs profils d'ions solubles couvrant la même période de temps sont disponibles. Les carottes prélevées lors de ces campagnes ont l'avantage de se situer dans la même zone géographique (distance maximale entre les sites 30 km). Une comparaison entre nos profils et ceux publiés antérieurement est donc possible.

3.1. Les données de Mayewski et al. (1993) de Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, et Ca²⁺

Nos profils de Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, et Ca²⁺ sont comparés aux données de Mayewski et al. (1993), issues du carottage GISP II. Leur échantillonnage est une moyenne bisannuelle par point. De manière à pouvoir comparer les profils et les bruits de fond, nous avons procédé à une moyenne de deux ans sur nos échantillons.

La comparaison et l'identification des pics volcaniques communs, grâce aux profils de

sulfate, a permis un ajustement des profondeurs. Les sites de forage entre GISP II et EUROCORE étant distants de plusieurs km, il n'est pas étonnant d'observer des différences de profondeur des horizons repères. Une correction/calage sur les profondeurs a donc été exécutée. Elle prend en compte l'éruption volcanique la plus fortement enregistrée sur la partie commune des profils des deux études. C'est l'éruption de 1259 (187.65 m) qui nous a permis de caler le profil de Mayewski et al. (1993) sur le nôtre. La correction a consisté à décaler les profondeurs de Mayewski et al. (1993) d'environ 5 m.

Les profils comparés de sulfate (Figures 3.13a et b) ne montrent aucune différence significative. Nous retrouvons les mêmes valeurs de bruit de fond ($\sim 30 \text{ ng.g}^{-1}$). Tous les principaux pics de sulfate se retrouvent en phase, après la correction de profondeur.

Les profils de calcium (Figures 3.13c et d) ont des bruits de fond identiques, avec un comportement similaire à la diminution des concentrations entre 200 et 150 m. Les hauteurs des pics sont sensiblement différentes ce qui peut être expliqué par l'échantillonnage et l'hétérogénéité spatiale des concentrations. Globalement, nous retrouvons la présence des mêmes pics (117m, 187m, 195m).

Concernant le sodium et le chlore (Figures 3.14a, b, c et d), là aussi la différence des concentrations des pics peut être justifiée par le choix du découpage et du calcul des moyennes. Les niveaux des bruits de fond sont identiques, avec cependant un marquage plus appuyé, sur nos profils, de la perturbation située à 80 m. Les concentrations généralement plus élevées des pics de notre profil en sont, semble-t-il, la raison.

3.2. Les données de Fuhrer et al. (NH_4^+)

Fuhrer et al. (1996) nous ayant communiqué leurs données d'ammonium, nous avons là aussi pu comparer les profils. Leur technique d'analyse par fluorescence permet une mesure en continu, avec une définition d'échantillonnage de l'ordre du millimètre. Les auteurs nous ont donc transmis des données moyennées de manière à obtenir un pas d'échantillonnage comparable au

nôte (5 cm). Pour des raisons qui seront débattues au chapitre 5 et 6, nous avons séparé les fichiers en deux parties distinctes : le bruit de fond moyenné sur 50 ans et les pics d'ammonium dont les valeurs sont supérieures à 20 ng.g⁻¹.

La figure 3.15 met en comparaison le bruit de fond et les pics de concentrations. Les hauteurs des pics sont confrontées, comme précédemment, au problème de la représentativité des moyennes. S'il est donc difficile de retrouver les plus grands événements de chaque profil aux mêmes profondeurs, nous constatons, par contre, que les zones à faible densité de pics se situent aux mêmes profondeurs. Les valeurs moyennes du bruit de fond (autour de 4 ng.g⁻¹) sont identiques sur les deux profils. De plus aux profondeurs comprises entre 150 et 200 m, les concentrations d'ammonium passent par un minimum à 3 ng.g⁻¹, puis augmentent sur les deux profils. Cependant, le reste du profil affiche des comportements différents, voire même opposés. Il semble donc difficile *a priori* d'accorder trop de crédit à la faible variabilité du bruit de fond et d'examiner sa relation avec les conditions climatiques passées (cf § 5.2 chapitre 7).

3.3. Autres données disponibles

Un extrait des données disponibles sur le Groenland est présenté tableau 3.4. Les moyennes comparées entre notre étude et les études des régions centrales du Groenland sont en accord. Les valeurs d'ammonium de Mayewski et al. (1993) sont toutefois en désaccord avec l'ensemble des autres études. Une contamination de leur échantillon doit donc être envisagée. Les données avancées par Osada et al. (1994) encadrent parfaitement nos concentrations, ce qui est cohérent compte tenu de la situation géographique du site de Summit par rapport à leurs sites de prélèvement. On remarquera à cet égard la distribution spatiale des concentrations des ions dans l'étude de Osada et al. (1994), l'inversion des gradients suggérant des sources différentes pour les couples NO₃⁻/SO₄²⁻ et NH₄⁺/HCOO⁻.

4. CONCLUSIONS

Cette présentation rapide des différents ions majeurs a permis de mettre en évidence les principales caractéristiques des composés étudiés. Là où la comparaison de nos données avec d'autres études a pu être faite, les profils sont en général cohérents entre eux. Cependant, les limites d'interprétation sont clairement définies (l'ammonium en particulier).

Les cycles géochimiques seront abordés dans les chapitres suivants en fonction des problématiques étudiées (émission de la biosphère continentale et marine, chimie de bruit de fond, volcanisme). Ils seront axés sur le cycle de l'azote (NO_3^- , NH_4^+), du soufre (SO_4^{2-} , MSA) et des acides organiques (HCOO^- ...).

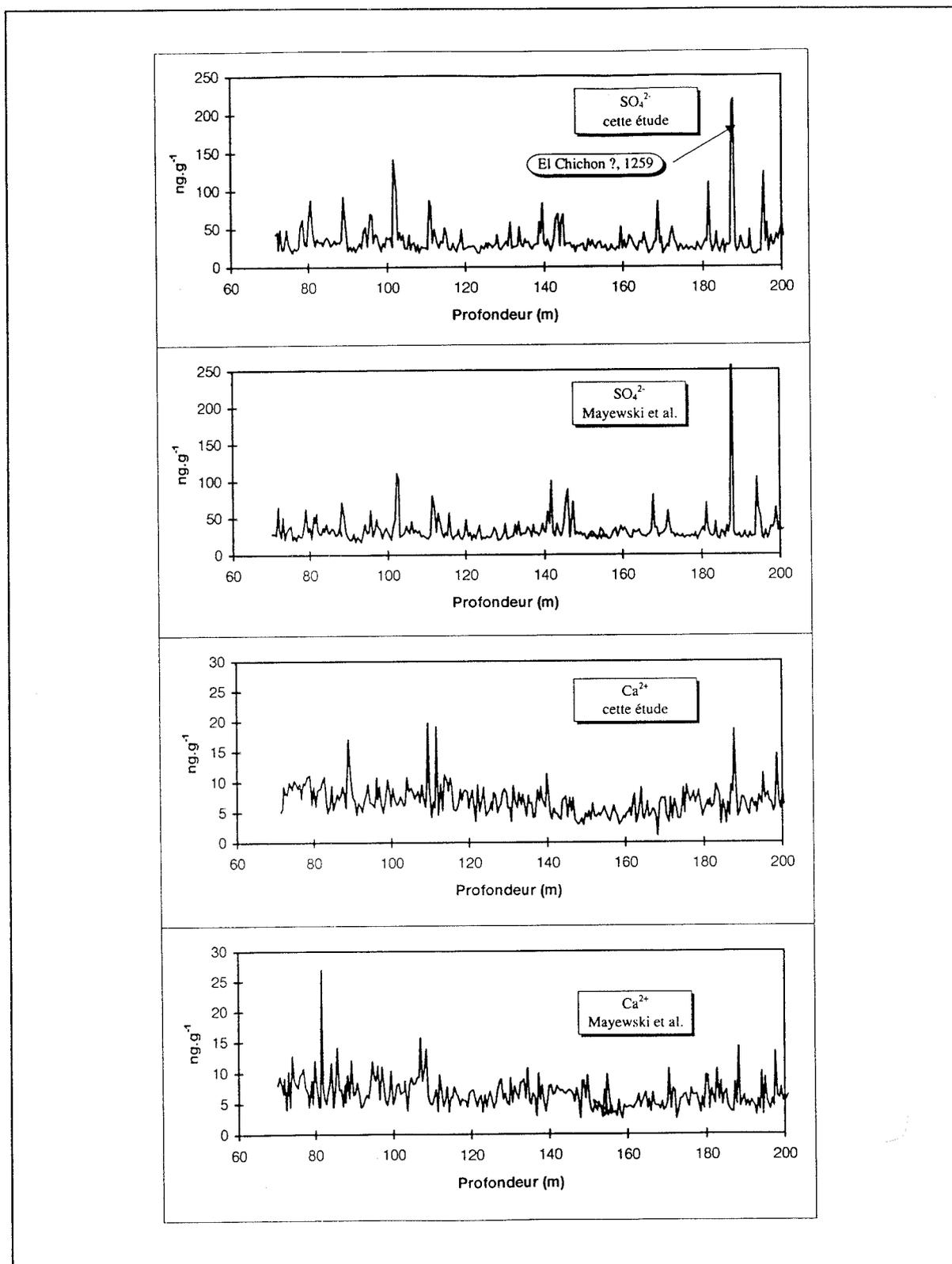


Figure 3.13 : Comparaison des profils de sulfate et de calcium de cette étude à ceux proposés par Mayewski et al. (1993). Une moyenne bisannuelle a été effectuée sur nos données (voir texte).

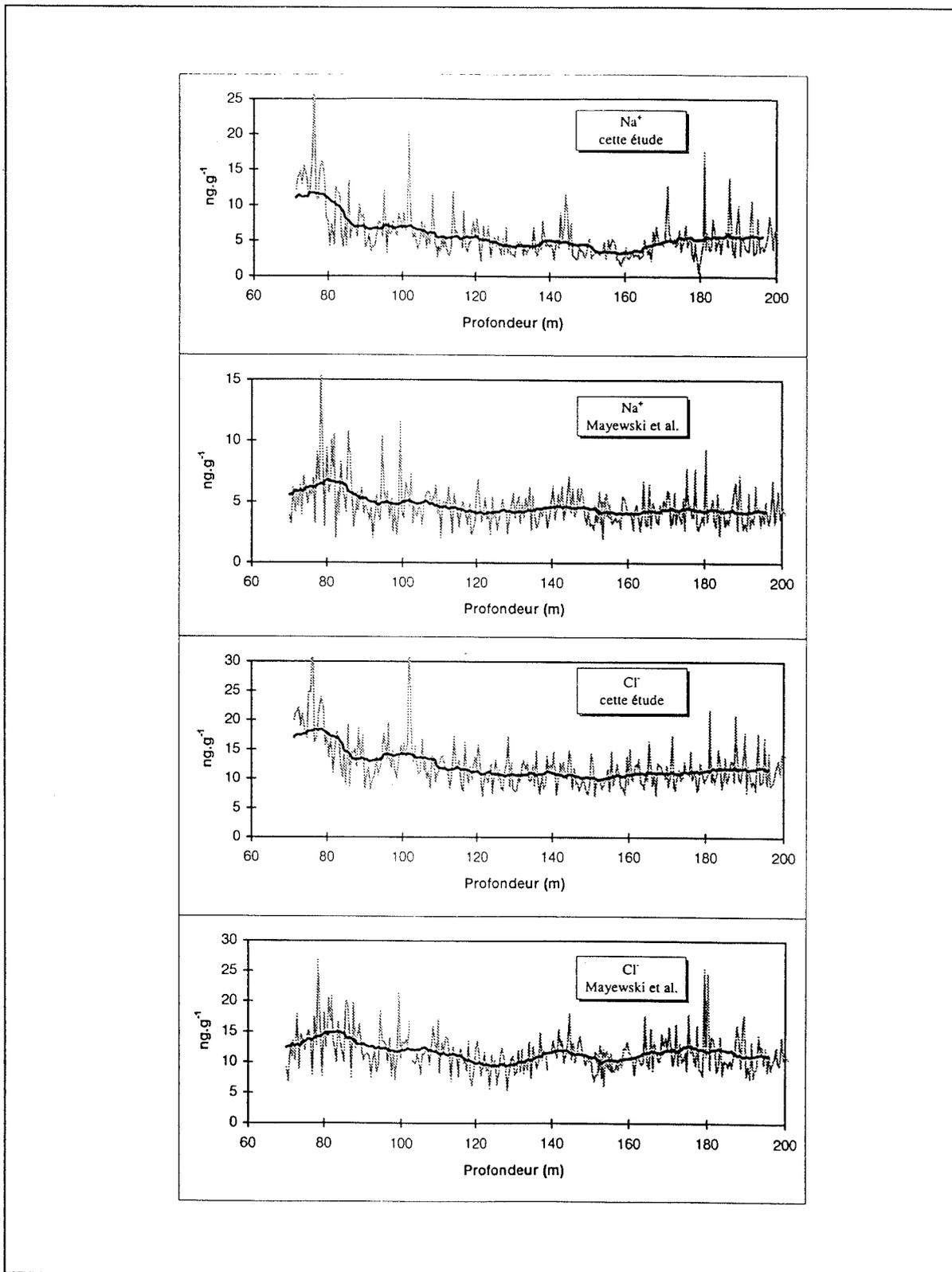


Figure 3.14 : Comparaison des profils de sodium et de chlorure (bruts et tendances) de cette étude avec ceux proposés par Mayewski et al. (1993). Une moyenne bisannuelle a été effectuée sur nos données (voir texte).

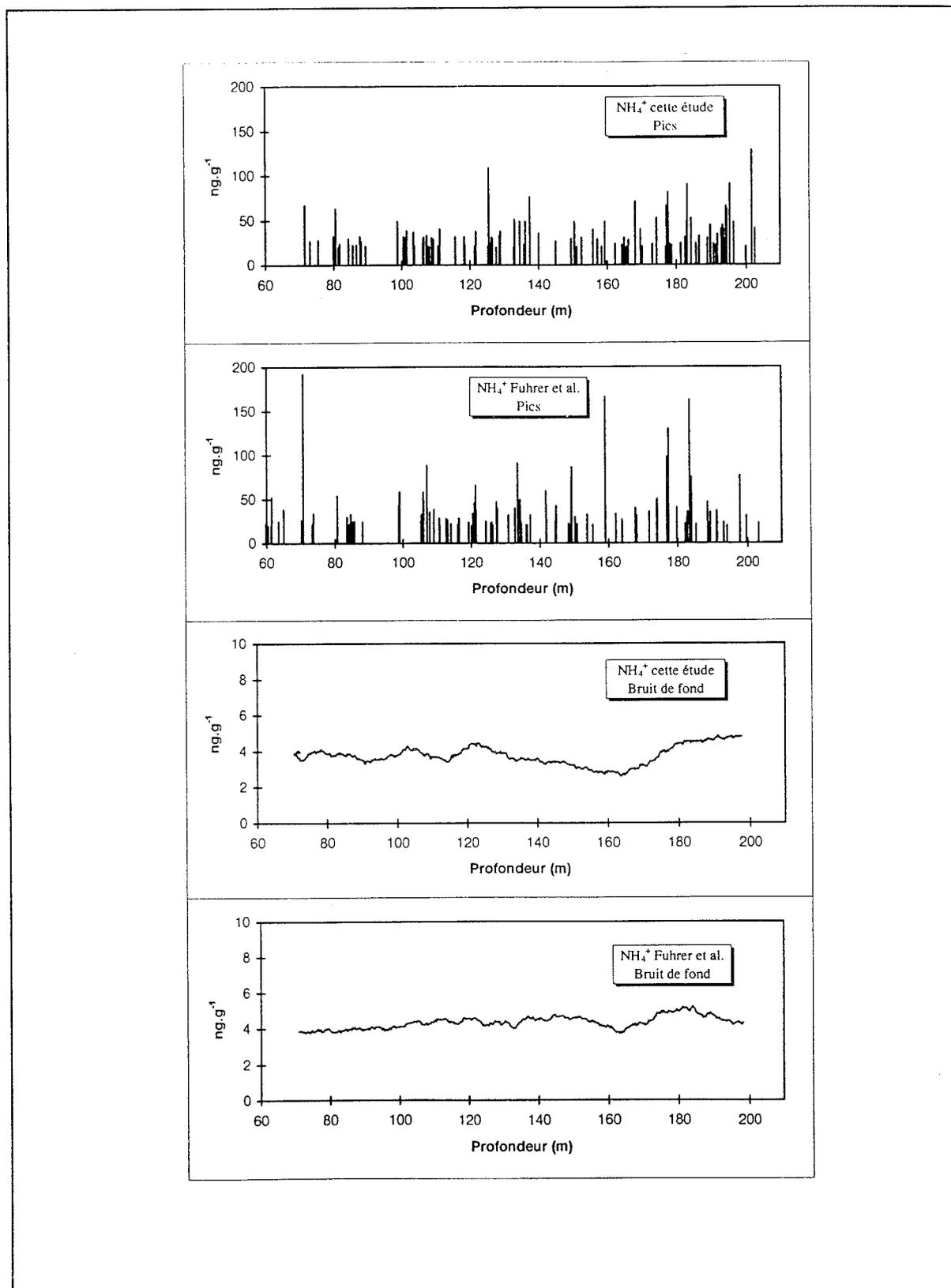


Figure 3.15 : Comparaison des pics (a et b) et des bruits de fond d'ammonium (c et d) entre cette étude et celle de Fuhrer et al. (1996).

source	lieu	période	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺
Osada et al. (1994)	plusieurs sites du Nord au Sud du Groenland (entre 64° et 77° N et 37° et 61° O)	pré-1900 A.D.	Nord : 6 Sud : 36	-	Nord : 83 Sud : 37	Nord : 43 Sud : 19	-	Nord : 6 Sud : 10	-
Steffensen (1988)	Site A, Groenland (70°38' N, 39°49' O)	1891-1910 A.D.	-	10.6	68.2	37.4	-	-	-
Withlow et al. (1992)	Summit, Groenland (72°12' N, 37°48' O)	1259-1900 A.D.	-	13.1	70.4	37.1	5.7	6.1	7.6
Legrand et al. (1995b)	Summit, Groenland (72° 40' N, 38°45' O)	1750-1900 A.D.	8.5	14.9	76.9	43.2	6.7	3.6	7.4
Mayewski et al. (1993)	Summit, Groenland (72°35' N, 38°28' O)	800-1900 A.D.	-	11.9	65.1	33.6	4.7	14.4	12
Cette étude	Summit, Groenland (72° 40' N, 38°45' O)	1200-1900 A.D.	7.6	12.5	65	31	5.8	3.7	5.7

Tableau 3.4 : Comparaison des principaux ions mesurés dans d'autres études et la nôtre. On peut noter la différence spatiale observée dans l'étude d'Osada et al. (1994), suggérant des sources géographiques différentes pour les ions. De même, l'étude de Mayewski et al. est la seule à présenter une valeur aussi élevée d' NH_4^+ , laissant supposer une possible contamination de cet ion. Toutes les concentrations sont en ng/g.

CHAPITRE 4

DATATION ET ACCUMULATION

CHAPITRE 4

DATATION ET ACCUMULATION

1 INTRODUCTION

Les techniques de datation des carottes de glace couvrant les périodes récentes (typiquement l'Holocène) s'appuient sur deux méthodes. L'une consiste en un comptage annuel de tout signal capable de "mémoriser" d'une façon ou d'une autre le cycle des saisons (i.e. isotopes stables, stratigraphie, taille des cristaux, particules, traceurs terrigènes ou marins ...), l'autre vient de la capacité qu'ont les précipitations à enregistrer des événements ponctuels, appelés "horizons repères" (éruptions volcaniques, explosions nucléaires atmosphériques des années folles 1950-1960, 1986). Cette dernière technique est souvent utilisée lorsqu'aucun comptage saisonnier n'est possible, et fournit une accumulation moyenne sur un intervalle de temps donné.

Le centre du Groenland, contrairement aux régions centrales de l'Antarctique, est considéré comme une région polaire à forte accumulation de neige (~ 0.25 m équivalent en eau par an). La proximité de l'océan, couplée à des températures moyennes plus élevées renforce le cycle d'évaporation-condensation et conduit à des précipitations plus importantes. L'effet conjugué de vents faibles et d'accumulations importantes rend peu probable la perte totale du dépôt annuel. Un enregistrement journalier de l'accumulation sur le site de Dye 3, seule région à avoir fait l'objet d'une étude sur une année entière, est présenté figure 4.1. L'accumulation, résultat des processus d'évaporation, de neige transportée par le vent, de densification du manteau neigeux et de précipitations, est, sauf durant les mois d'été (sublimation, neige soufflée), en constante progression.

Même si l'accumulation à Summit (~ 0.25 m éq.eau/an) est plus faible qu'à Dye 3 (~ 0.40 m éq.eau/an), l'étude de Dye3 suggère que le vent n'érode pas de manière drastique le manteau

neigeux. Cependant, il est toujours possible qu'une reprise par le vent déplace la neige de surface sur de grandes distances et la mélange à des couches plus anciennes. Alley (1988) a cependant montré dans la région du Site A, située non loin de Summit, qu'au moins durant la campagne d'été, les événements de dépôt majeurs de neige étaient bien préservés. Cette préservation est due à la formation rapide, par métamorphisme des grains de neige, d'une croûte protectrice, empêchant toute reprise ultérieure de la couche par le vent. Si l'on suppose le maintien de ces conditions dans le passé, alors une datation année par année doit être possible tant que la résolution choisie est suffisante pour mettre en évidence les variations saisonnières. A ce titre, quelques prouesses ont été obtenues sur la carotte profonde de GRIP où l'identification des variations saisonnières a pu être faite jusqu'à 10 000 ans en utilisant, en particulier, les fluctuations du calcium et de l'ammonium (Johnsen et al., 1992 ; Fuhrer et al., 1993).

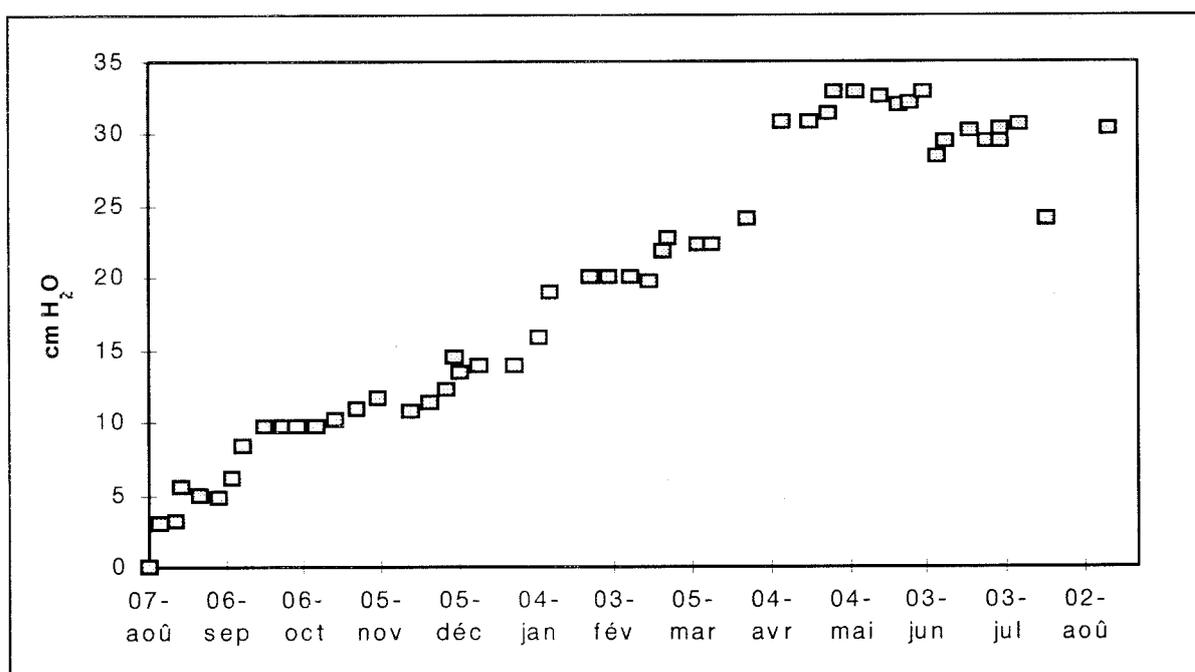


Figure 4.1 : Enregistrement par balise de l'accumulation à Dye 3 sur une année complète (d'après Jaffrezo et al., 1995).

Notre choix d'échantillonnage (4 à 5 points par an) nous a permis d'obtenir, sans trop de problèmes, les variations saisonnières sur l'ensemble de la carotte. Nous avons utilisé deux méthodes indépendantes pour dater le forage. La première est bien sûr basée sur les variations saisonnières de différents éléments piégés dans la glace, l'autre sur l'identification des "horizons

repères" que constituent les éruptions volcaniques. Une fois les datations obtenues et comparées, il nous sera possible d'évaluer précisément l'accumulation annuelle (ou épaisseur de la couche annuelle), paramètre important du climat.

2. LA DATATION

2.1. Les horizons repères

Les volcans sont à l'origine de l'injection d'énormes quantités de SO_2 dans l'atmosphère. Il n'est pas rare de voir, lors d'éruption violente, le panache atteindre la stratosphère. Le dioxyde de soufre s'oxyde, et conduit alors à la formation de H_2SO_4 . Cet aérosol se redistribue à toutes les latitudes en une ou deux années compte tenu du temps de vie de ce composé dans la stratosphère. Les gouttelettes d'acide sulfurique formées sont alors autant de noyau de nucléation, initiant une croissance par condensation de vapeur d'eau. Cet aérosol diffuse ensuite dans la troposphère lors d'échanges de masses d'air entre la stratosphère et la troposphère.

Dans la glace, ce phénomène se traduit par la présence de couches de H_2SO_4 , parfois accompagnées d'acides halogénés comme HF et HCl, servant alors d'information complémentaire. Les émissions des volcans islandais sont connus pour être riches en halogènes (par exemple l'éruption de l'Hekla en 1947, De Angelis et Legrand, 1994). Dès lors, pour peu que ces éruptions soient bien identifiées et datées, nous possédons là des marqueurs de temps absolu : les horizons repères.

L'analyse chimique de la carotte a permis d'identifier un certain nombre d'événements volcaniques. Grâce aux travaux précurseurs de Hammer (1977, 1980), Hammer et al. (1980), un grand nombre d'études portent sur l'identification et la datation des éruptions enregistrées dans les glaces du Groenland (Langway et al., 1988 ; Palais et al., 1991, 1992 ; Fiacco et al., 1993, 1994 ; Zielinski et al., 1994, 1995, Clausen et al., 1995 ; Robock et Free, 1995 ; Langway et al., 1995). Ces études ont permis la mise en place d'un calendrier des éruptions volcaniques enregistrées dans les glaces polaires. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que, hormis quelques

éruptions bien connues historiquement (par exemple Tambora, 1815 ; Laki, 1783), la plupart des pics correspondent à des éruptions inconnues ou attribuées après comparaison avec les registres paléovolcaniques. Cependant, parmi les différentes techniques (C^{14} , magnétisme...), les datations précises des éruptions à environ ± 2 ans ne sont obtenues que par les méthodes glaciologiques de comptage des couches annuelles de glace. En toute rigueur, ces dernières éruptions ne constituent pas des horizons absolus, seules les éruptions volcaniques datées par “mémoire humaine” constituent de vrais horizons repères, lorsqu’elles sont connues avec une certaine précision (importance, durée de l’éruption...). Nous donnons dans le tableau 4.1 les rares repères volcaniques datés après J.C. avec certitude et identifiés en commun par Hammer et al. (1980) et Zielinski et al. (1994). Les autres éruptions ne sont pas clairement identifiées et positionnées, elles ne peuvent constituer des repères absolus. On pourra remarquer que l’éruption de 1259, attribuée à El Chichon (Palais et al., 1992), est la seule appartenant à la fenêtre de temps de cette étude et ne constitue pas un horizon absolu mais un marqueur inter hémisphérique (Palais et al., 1992), d’où sa présence dans le tableau (cf note du tableau 4.1). Cette éruption, pourtant la plus violente du dernier millénaire, n’a jamais été rapportée historiquement, apportant ainsi la preuve que des éruptions violentes peuvent échapper à l’observateur humain

Années d’éruption (A.D.)	Volcan	Situation géographique	Antarctique ¹
1912	Katmaï	Alaska	non
1883	Krakatau	Indonésie	oui
1815	Tambora	Indonésie	oui
1783	Laki	Islande	non
1259	El Chichon ²	Mexique	oui
79	Vésuve	Italie	hors profil ³

Tableau 4.1 : *Eruptions volcaniques communes à Hammer et al. (1980) et Zielinski et al. (1994). Ces éruptions peuvent servir d’horizon absolu à la datation.*

¹ identifié en Antarctique d’après Legrand et Delmas, 1987 ; Delmas et al., 1992

² Identification faite par Palais et al., 1992 ; cette éruption n’est pas datée historiquement, cependant elle constitue la plus violente explosion enregistrée au Groenland et en Antarctique sur les 2000 dernières années. Elle est à ce titre considéré comme un marqueur inter-hémisphérique.

³ le Vésuve n’a pu être mis en évidence car la glace ne remonte pas au-delà de 900 A.D.

Un calcul de l'accumulation moyenne entre ces différents repères est alors envisageable. Compte tenu de la variation de la densité du névé dans les premières dizaines de mètres, nous devons dans un premier temps convertir les profondeurs réelles en mètre d'eau équivalent à partir du profil de densité de la carotte.

2.1.1. Conversion profondeur réelle/mètre équivalent d'eau

La figure 4.2 reproduit le profil de densité de la carotte EUROCORE (Schwander et al., 1993). La conversion profondeur réelle/profondeur en eau équivalent est calculée suivant l'approximation:

$$H_{\text{eau}} = \sum \rho_i^{\text{glace}} \cdot \Delta h_i \quad (\text{R4.1})$$

avec :

H_{eau} : profondeur équivalente d'eau

Δh_i : intervalle de profondeur réelle sur lequel la densité est considérée comme constante

ρ_i^{glace} : densité de la glace (ou névé) considérée constante dans l'intervalle Δh_i

ρ_i^{glace} est obtenu par interpolation polynomiale des mesures de densité (Figure 4.2). A partir des résultats obtenus, nous avons présenté figure 4.3 la relation existant entre la profondeur réelle et la profondeur en eau. Nous retrouvons bien les principales caractéristiques attendues, à savoir une forte distorsion dans les premiers mètres, puis une linéarisation de la relation en profondeur puisque la densité de la glace tend alors vers une valeur constante de 0.917.

L'accumulation entre deux horizons repères est alors obtenue par la relation :

$$\text{acc} = (\Delta H_{\text{eau}})/(\Delta T) \quad (\text{R4.2})$$

avec :

acc : accumulation en m_{eau}/an

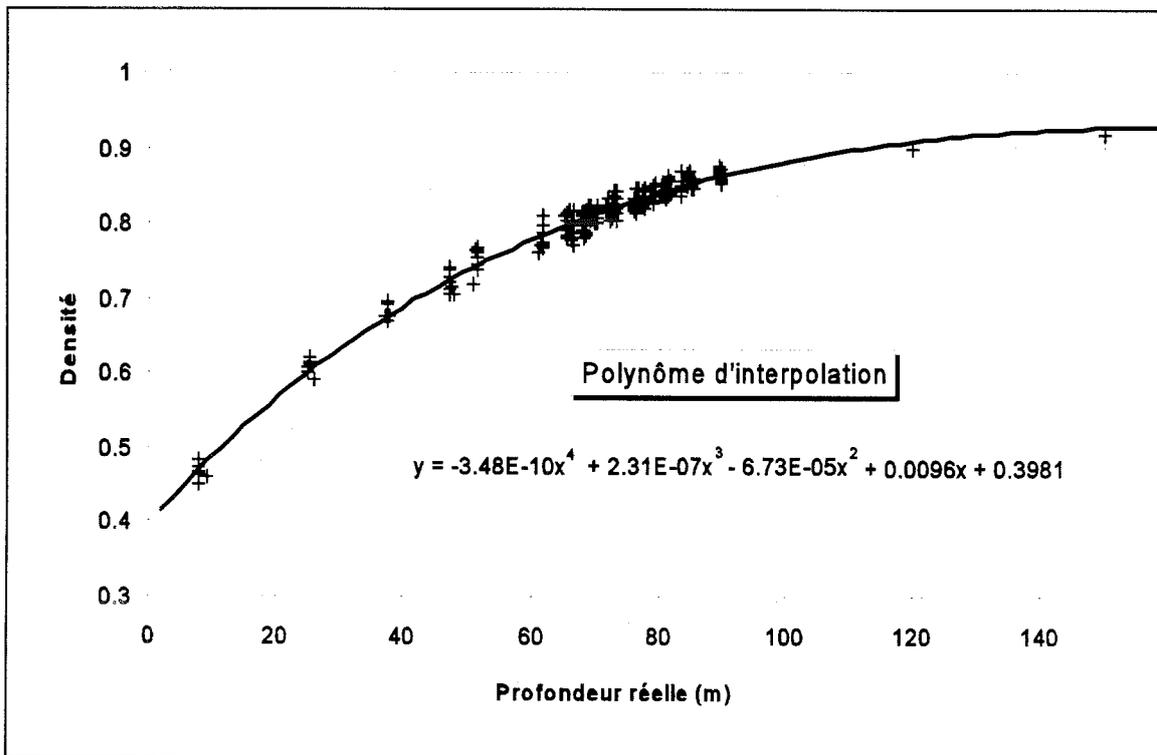


Figure 4.2 : Courbe de densité en fonction de la profondeur. Les points expérimentaux sont interpolés par un polynôme du 4ème degré.

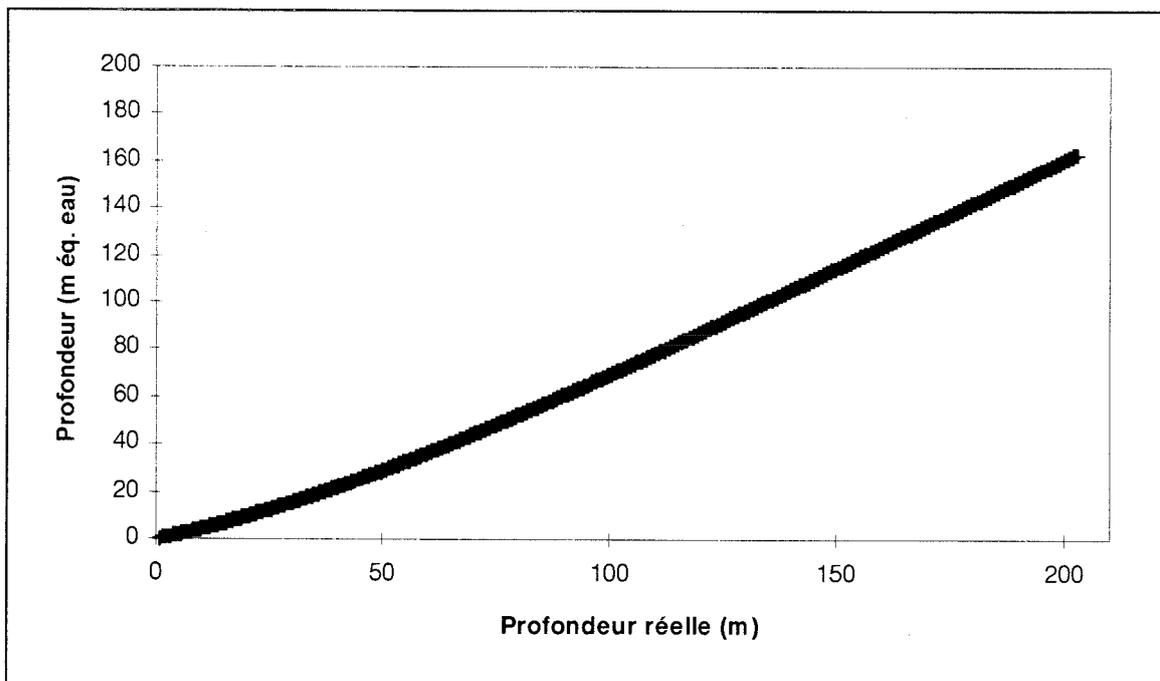


Figure 4.3 : Relation entre la profondeur réelle et la profondeur convertie en mètre équivalent d'eau.

ΔH_{eau} : différence de profondeur en mètre entre les horizons repères

ΔT : différence d'année entre les horizons repères

2.1.2. L'accumulation déduite des horizons repères

Nous avons, à l'aide de la relation (R4.2), calculé entre chaque événement volcanique l'accumulation moyenne (Tableau 4.2).

Les résultats parlent d'eux-mêmes, nous n'observons **aucune modification** de l'accumulation moyenne durant ce dernier millénaire à Summit. Elle affiche une extrême stabilité à $0.20 \text{ m}_{\text{eau}} \cdot \text{an}^{-1}$, montrant qu'aucune modification importante des apports en eau sur cette région centrale du Groenland ne s'est produite sur cette période.

	surface	Krakatoa (1885)	Tambora (1817)	Laki (1784)	El Chichon (1259)
surface	-	-	-	-	-
Krakatoa (1885)	0.21	-	-	-	-
Tambora (1817)	0.21	0.20	-	-	-
Laki (1784)	0.21	0.20	0.20	-	-
El Chichon ? (1259)	0.20	0.20	0.20	0.20	-

Tableau 4.2 : Calcul de l'accumulation moyenne entre chaque horizon volcanique repère. Les dates indiquées sont celles du signal enregistré dans la glace. L'accumulation est donnée en $\text{m}_{\text{eau}} \cdot \text{an}^{-1}$.

2.2. Les variations saisonnières

Comme nous l'avons montré sur les figures 3.4 et 3.10 (Chapitre 3), l'existence de signaux

saisonniers permet le comptage aisé des années. C'est à partir des profils de NH_4^+ et de Ca^{2+} que la datation a été effectuée comme le suggèrent d'autres études antérieures (Whitlow et al., 1992 ; Fuhrer et al., 1996 ; Legrand et De Angelis, 1996). Chaque point litigieux sur un des profils était résolu à l'aide de l'autre profil. Nous nous sommes dans quelques rares cas appuyé sur le profil de Na^+ lorsque les deux espèces précédentes ne permettaient pas de lever l'ambiguïté. N'ayant pu remonter l'analyse jusqu'à la surface, nous avons fixé l'origine du comptage à l'horizon 1259 du El Chichon, daté grâce aux oscillations du δO^{18} (Langway et al., 1988). En effet, cette éruption est la plus violente du dernier millénaire. Son enregistrement est aussi bien marqué au Groenland qu'à Pôle Sud (Langway et al., 1988 ; Palais et al., 1992). Les flux de retombés de SO_4^{2-} sont équivalents sur les deux sites (151 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$, cette étude (Groenland) ; 136 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$, Delmas et al., 1992 (Pôle Sud)). La puissance de ce signal nous a décidé à l'utiliser comme origine. A partir de cette éruption, nous avons compté les années dans les deux directions sans jamais recaler notre datation sur d'autres horizons volcaniques. Cette procédure a permis le raccordement avec la datation des 70 premiers mètres (Legrand et De Angelis, 1996). Leur datation est basée sur un comptage des années jusqu'en 1889 (40m) avec un recalage simultané sur les horizons repères de Hekla (1947) (pic de fluor) et du Katmaï (1912). Au-delà de cette profondeur, l'échantillonnage (9 cm) ne permettait plus un comptage des années. La datation entre 40 et 73 m est obtenue à l'aide d'une chronologie basée sur les rapports d'isotopes stables de l'oxygène obtenus sur une carotte conjointe. Le calage des deux carottes se fait par comparaison des profondeurs du Katmaï (1912), du Tambora (1816) et du Laki (1783). Legrand et De Angelis (1996) estiment une erreur possible de datation de ± 2 ans sur cette portion de carotte (40-73 m).

De notre côté, nous avons délibérément choisi de ne pas recaler notre datation sur des éruptions volcaniques, d'une part, parce que nous disposions d'un profil de variations saisonnières aisément interprétable, et d'autre part, il n'existait, sur la période étudiée, aucune éruption datée avec certitude. Les éruptions existantes l'ont été grâce aux variations saisonnières du δO^{18} ou d'autres marqueurs.

Nous sommes conscients que la datation obtenue par comptage des années peut présenter une incertitude plus importante ; d'autant plus que la perte d'une lamelle (102.30 m, 1640 A.D.) nous a contraint d'interpoler linéairement la datation sur cette portion, à l'aide de l'accumulation

moyenne. En fait, n'ayant pas recalé notre datation, chaque incertitude sur l'existence d'une saison augmente l'erreur d'un an. De cette manière une incertitude de ± 5 ans est estimée sur les

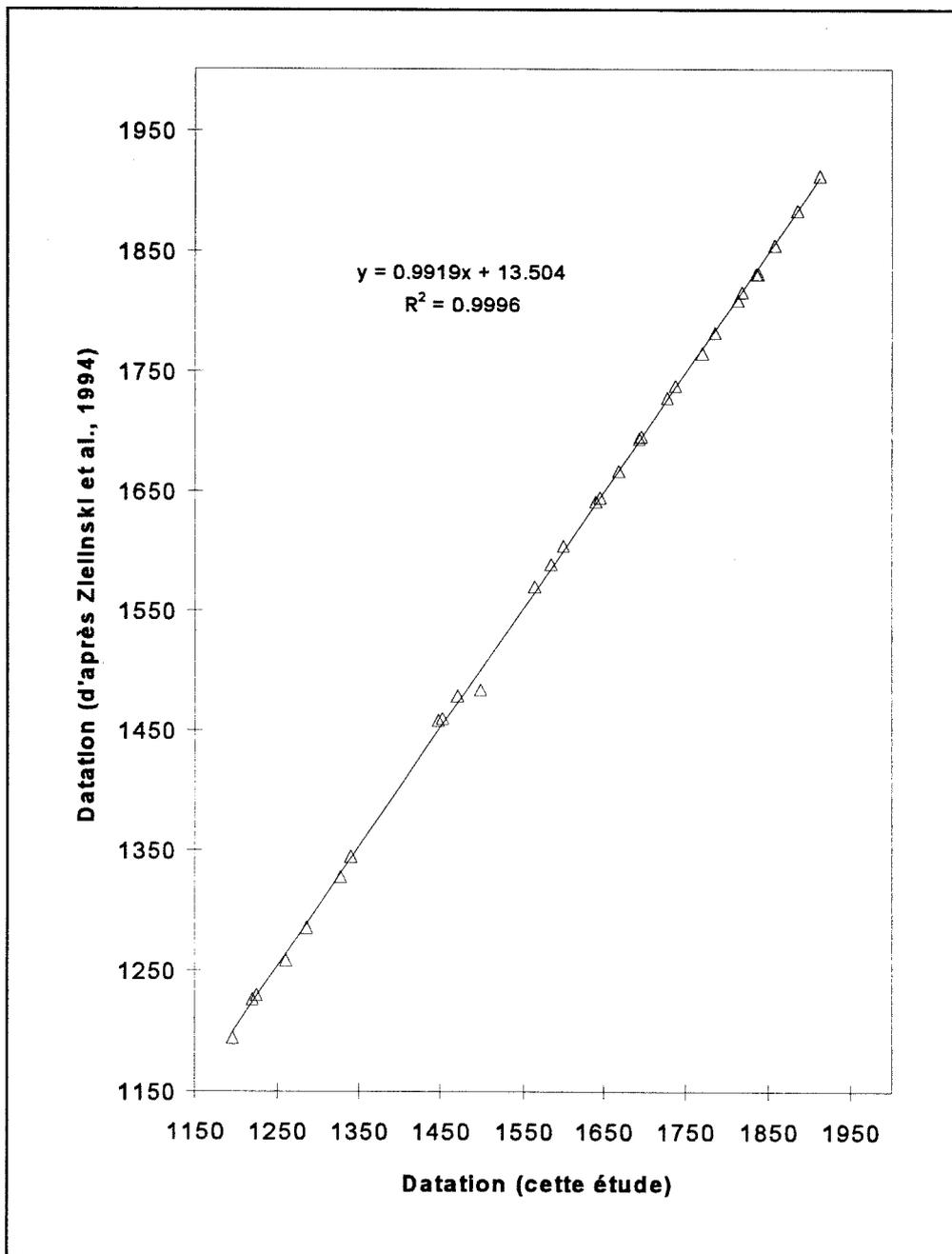


Figure 4.4 : Comparaison des datations des horizons volcaniques entre cette étude et celle de Zielinski et al. (1994).

dates les plus éloignées de l'horizon 1259. En revanche, celle-ci aurait pu être ramenée à ± 1 ou 2 ans avec un recalage. Elle n'aurait cependant été qu'artificielle car aucune des éruptions rencontrées sur nos profils n'est datée à moins d'un an près. Par exemple, Zielinski et al. (1994) présente une table d'identification des pics de SO_4^{2-} sur les 2000 dernières années. Il n'est pas rare de voir, dans cette identification, des pics être attribués à des volcans ayant explosé plusieurs années après le signal de sulfate dans la glace ! En toute rigueur, si l'identification des volcans nécessite au minimum une analyse poussée des tephres (Palais et al., 1991, 1992 ; Fiacco et al., 1994 ; Zielinski et al., 1995), elle n'apporte pas plus de certitude sur les datations.

Le choix de compter indépendamment des horizons repères présente à l'inverse l'avantage de pouvoir comparer les dates des éruptions volcaniques obtenues par nos soins et celles avancées par la littérature (Zielinski et al., 1994). La figure 4.4 établit cette comparaison et montre un très bon accord global.

3. VARIATION DE L'ACCUMULATION

3.1. Introduction

Ohmura et Reeh (1991) montrent que sur le littoral Ouest du Groenland, l'accumulation décroît suivant une ligne Sud-Ouest Nord-Est, les valeurs passant respectivement de 1 à 0.1 m éq. eau/an (Figure 4.5). En effet, la position des dépressions et des anticyclones dans cette région crée une alimentation en humidité en provenance du Nord Ouest de l'Atlantique. La côte Est est, quant à elle, soumise à des vents d'Est. Ces derniers viennent buter contre les pentes de la calotte et provoquent des précipitations importantes (2.5 m éq. eau), puis s'incurvent en direction du nord (Figures 4.6 et 4.7). Ces précipitations importantes sont dues à des masses d'air en provenance de la dépression islandaise, dont la teneur en eau est très élevée (2.1 g/m^3) (Ohmura et Reeh, 1991). La côte Ouest, quant à elle, reçoit des masses d'air bien moins chargées en humidité (0.7 g.m^{-3}) (Ohmura et Reeh, 1991) ayant une origine plus continentale malgré une augmentation de l'humidité au passage de la baie de Hudson et du détroit de Davis. La reconstitution des vents moyens suggère, pour le site de Summit, une influence de masse d'air

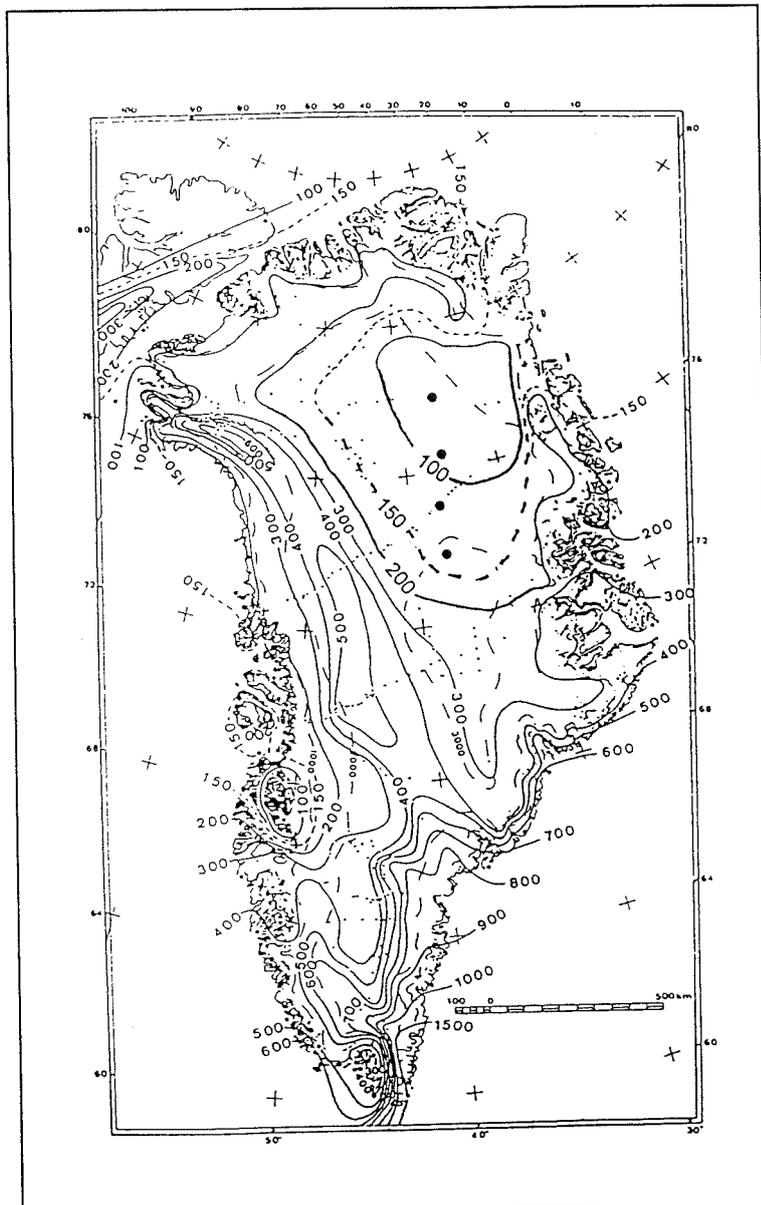


Figure 4.5 : Carte d'accumulation au Groenland, d'après Ohmura et Reeh (1991) et révisée par Friedmann et al. (1995).

océanique de l'Atlantique Nord tout au long de l'année (Figures 4.6 et 4.7), à l'opposé de Camp Century sous influence de vents continentaux d'Amérique du Nord (Ohmura et Reeh, 1991).

Le taux de précipitation est un paramètre climatique important. Sa connaissance est essentielle pour estimer les changements futurs du bilan de masse des calottes polaires, du niveau des mers, et aussi de l'effet de serre induit par la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Comme il a déjà été montré en Antarctique, l'accumulation¹ est un paramètre sensible aux variations climatiques. Par exemple, le Würm s'est traduit par une diminution de moitié de l'accumulation à Vostok (Lorius et al., 1985).

Aussi plusieurs études ont porté sur la reconstitution de l'accumulation au Groenland. Ces études ont pour objectif d'établir l'accumulation en période pré industrielle puis de la comparer avec celle de la période actuelle. En effet, les simulations numériques des modèles climatiques (GCM) laissent prévoir qu'un réchauffement de la planète induirait une augmentation des précipitations en région polaire. Bolzan et Strobel (1994) donnent une répartition spatiale de l'accumulation autour du site de forage d'EUROCORE. Sur une grille de 150 x 150 km centrée sur Summit, l'étude de neuf puits de 17m de profondeur indique une accumulation moyenne de 0.25 ± 0.1 m de glace par an (0.227 m éq. eau an⁻¹) sur la période 1964-1987. S'ils n'observent aucune différence significative en moyenne au cours du temps, en revanche il existe de fortes variations inter annuelles allant de 15% au Sud-Ouest de Summit à 25% à l'Est. Cette étude met, de plus, en évidence la variabilité spatiale où, deux sites distants de 150 km sur une ligne Est Ouest passant par Summit, affichent une différence d'accumulation de 0.09 m de glace an⁻¹ sur la période 1958-1986, soit 2.52 m de glace sur 28 ans.

Anklin et al. (1994) ont mesuré la variabilité spatiale de l'accumulation le long de la traverse EGIG (Expédition Glaciologique Internationale au Groenland) effectuée pour la première fois en 1959. Ce profil suit une ligne d'écoulement de la glace depuis Crête jusqu'à la côte Ouest. Le long de cette ligne, l'accumulation varie de 0.467 à 0.201 m éq. eau an⁻¹ entre le site le plus

¹ Même si les précipitations ne sont qu'un des paramètres de l'accumulation, les précipitations n'en restent pas moins la composante principale dans certaines conditions (pas de fonte, vents et sublimation faibles) et peut à cet égard être assimilée à l'accumulation.

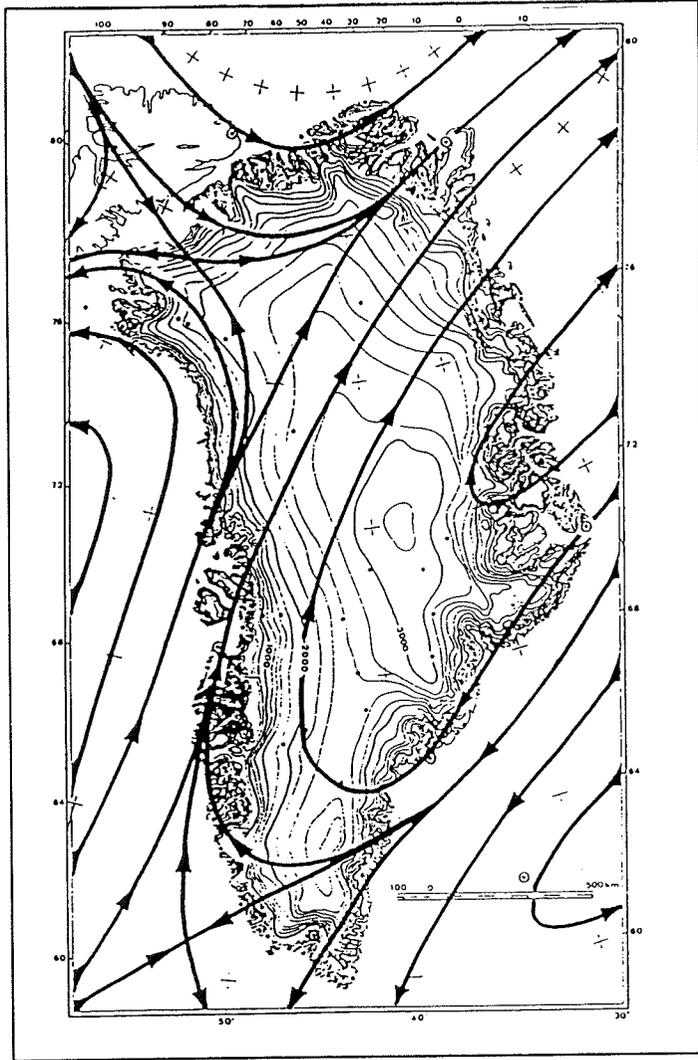


Figure 4.6 : Lignes des vents moyens à 850 hPa pour juillet (d'après Ohmura et Reeh, 1991).

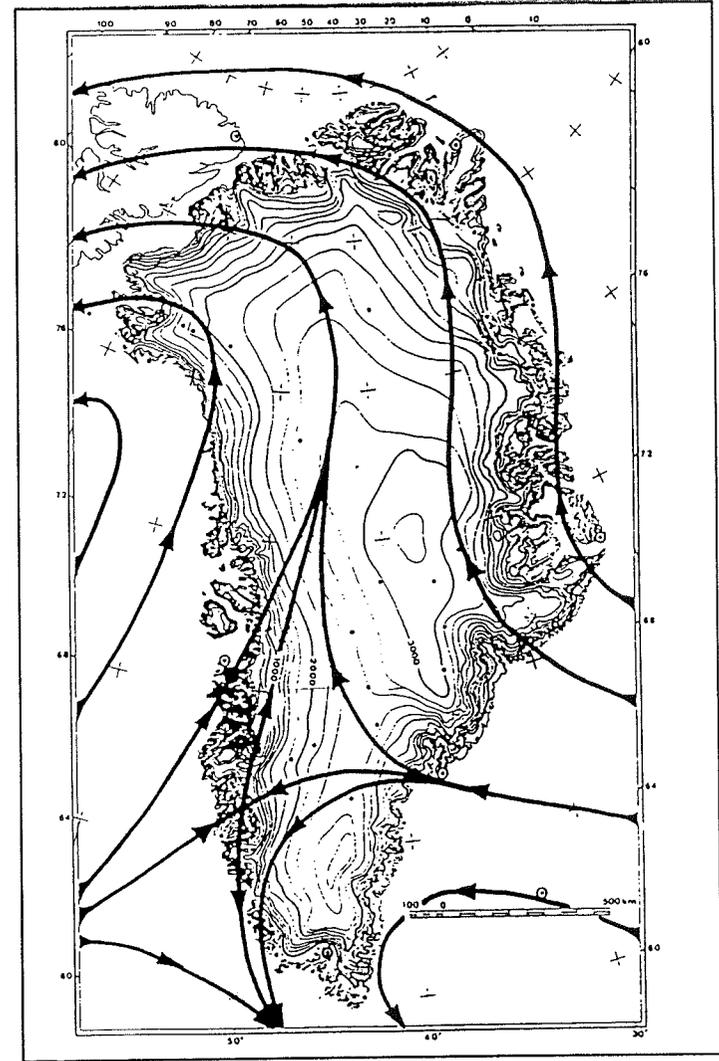


Figure 4.7 : Lignes des vents moyens à 850 hPa pour janvier (d'après Ohmura et Reeh, 1991).

proche de la côte et le sommet de la calotte polaire. Pour la région de Summit, les auteurs notent une valeur d'accumulation de 0.192 m éq. eau an⁻¹ sur la période 1982-1989, alors que cette moyenne passe à 0.201 m éq. eau an⁻¹ entre 1969 et 1989. Anklin et al. (1994) attribuent cette différence d'accumulation à un artefact de mesure de la densité de la neige sur les premiers mètres, plutôt qu'à une variation naturelle de l'accumulation depuis 1969.

Dans d'autres études, Friedmann et al. (1995) ont reconstitué l'accumulation au cours des 1200 dernières années à partir de quatre forages situés au Nord de Summit, sur une ligne Nord-Sud. Le calcul de l'accumulation est basé sur des horizons repères volcaniques. Les valeurs de l'accumulation sont donc une moyenne sur 50 années environ. Leurs mesures sont en accord avec le schéma de Ohmura et Reeh (1991). A savoir, une diminution de l'accumulation du Sud vers le Nord passant respectivement de 0.14 m de glace an⁻¹ à 0.09 m de glace an⁻¹ (Figure 4.5). Il ne nous sera pas possible de comparer nos valeurs avec ce travail puisque cette étude n'a pas foré dans la région de Summit. Toutefois, leur reconstitution montre une augmentation de l'accumulation entre 900 et 1100 A.D. sur les deux seuls sites couvrant cette époque. Ils attribuent cette augmentation à l'effet de l'optimum médiéval. Aucun effet du petit âge de glace n'est observé sur leurs profils alors que des conditions plus sèches sont pourtant attendues. Sur les 100 dernières années, ils ne notent aucune tendance significative. Ils en concluent que cette stabilité de l'accumulation sur le dernier siècle dans la région de Summit suggère que l'interprétation régionale et globale du climat depuis les carottages de glace reste un problème difficile. Cette stabilité de l'accumulation avait déjà été mise à jour par Reeh et al. (1978) sur le site de Crête, où depuis 600 A.D., là aussi, aucune tendance significative n'a été observée.

3.2. Accumulation à Summit depuis 1200 A.D.

A l'aide des variations saisonnières et, chaque fois que cela était possible (aucune ambiguïté sur les saisons), nous avons calculé l'accumulation annuelle par la relation :

$$\text{acc} = L_{\text{eau}}/T \quad (\text{R4.3})$$

avec
$$L_{\text{eau}} = L_{\text{glace}} \times \rho_{\text{glace}} \quad (\text{R4.4})$$

où L_{glace} est l'épaisseur de glace séparant 2 maximum successifs
et T l'intervalle de temps (valant dans tous les cas 1 an)

On peut alors estimer l'incertitude sur l'accumulation en dérivant la relation (R4.3)

$$\Delta \text{acc}/\text{acc} = \Delta L_{\text{eau}}/L_{\text{eau}} + \Delta T/T$$

soit

$$\Delta \text{acc}/\text{acc} = \Delta L_{\text{glace}}/L_{\text{glace}} + \Delta \rho_{\text{glace}}/\rho_{\text{glace}} + \Delta T/T \quad (\text{R4.5})$$

On estime l'erreur de mesure de L_{glace} à 1cm par lamelle de 55 cm soit $\Delta L_{\text{glace}}/L_{\text{glace}} = 0.02$,
 $\Delta \rho_{\text{glace}}/\rho_{\text{glace}} = 0.01$ (Schwander et al., 1993) et ΔT vaut au maximum 2.4 mois sur 1 an (5 points
d'échantillonnage par an en moyenne) soit $\Delta T/T = 0.2$, d'où :

$$\Delta \text{acc}/\text{acc} \sim 20\%$$

La variabilité inter annuelle mesurée à l'aide de l'écart type est de 15% en moyenne (à ne pas confondre avec l'incertitude sur l'accumulation), tandis que la valeur moyenne de l'accumulation est de 0.20 ± 0.04 m éq. eau.an⁻¹ (Figure 4.8). Nos résultats sont donc en accord avec les résultats d'études antérieures obtenues sur des périodes récentes (Anklin et al., 1994 : 0.201 m éq. eau.an⁻¹ et $\sigma = 15\%$ et Bolzan et Strobel, 1994 : 0.227 m éq. eau.an⁻¹ et $\sigma = 18\%$). L'analyse de nos données ne révèle aucune modification notable de l'accumulation depuis 1200 A.D.. Nous retrouvons ici les résultats esquissés lors de l'approche de l'accumulation par les éruptions volcaniques.

4. CONCLUSIONS

Cette étude confirme que les variations saisonnières enregistrées à Summit sont de bonne qualité et constituent une excellente technique de datation. Nous avons montré qu'il n'était pas nécessaire lorsqu'on disposait d'une étude en continue détaillée, d'avoir recours à un recalage de la datation par les horizons repères, d'autant plus que la plupart de ces horizons sont, eux aussi, entachés d'une incertitude de datation au moins équivalente à celle des variations saisonnières. Il n'en reste pas moins que lorsqu'on ne dispose pas d'un enregistrement en continu permettant d'obtenir les cycles saisonniers alors les horizons repères constituent l'unique moyen d'obtenir une datation précise et crédible.

Nous corroborons les résultats obtenus par d'autres études (Friedmann et al., 1995) à savoir la constance de l'accumulation sur toute la période pré industrielle à partir de 1200 A.D.. En particulier, le changement climatique du Petit Âge de Glace n'a pas perturbé de manière significative l'apport d'humidité au Groenland. L'absence de changement d'accumulation au Groenland au passage dans l'ère industrielle est confirmée par notre étude et celle de Anklin et al. (1994). Cette donnée est très importante pour contraindre les simulations climatiques. Rappelons, en effet, la grande sensibilité des hautes latitudes à une perturbation climatique. Bien qu'en première approximation, le contenu en eau d'une masse d'air soit une fonction croissante de la température (*via* le relation $P_{v, \text{sat.}} = f(T)$), des modifications spatiales de l'origine des masses d'air peuvent aussi conduire à une modification du taux de précipitation en un site donné. De même, nous n'oublions pas que les forages glaciologiques permettent de remonter à l'accumulation, terme qui comprend entre autres la précipitation mais aussi, par exemple, la neige soufflée par le vent ou la sublimation. Dans des situations données de faibles modifications de température, comme le Petit Âge de Glace, la prise en compte de ces phénomènes physiques s'avère nécessaire. Toutefois, une étude récente sur les températures de l'océan Arctique au cours des 40 dernières années ne montre aucune augmentation notable de celles-ci, au contraire une diminution significative des températures est observée durant l'hiver et l'automne (Kahl et al., 1993). Cette contradiction, par rapport à ce qui est attendu, suggère que les modèles climatiques actuels ne décrivent pas correctement les processus physiques affectant les régions polaires (Kahl et al., 1993).

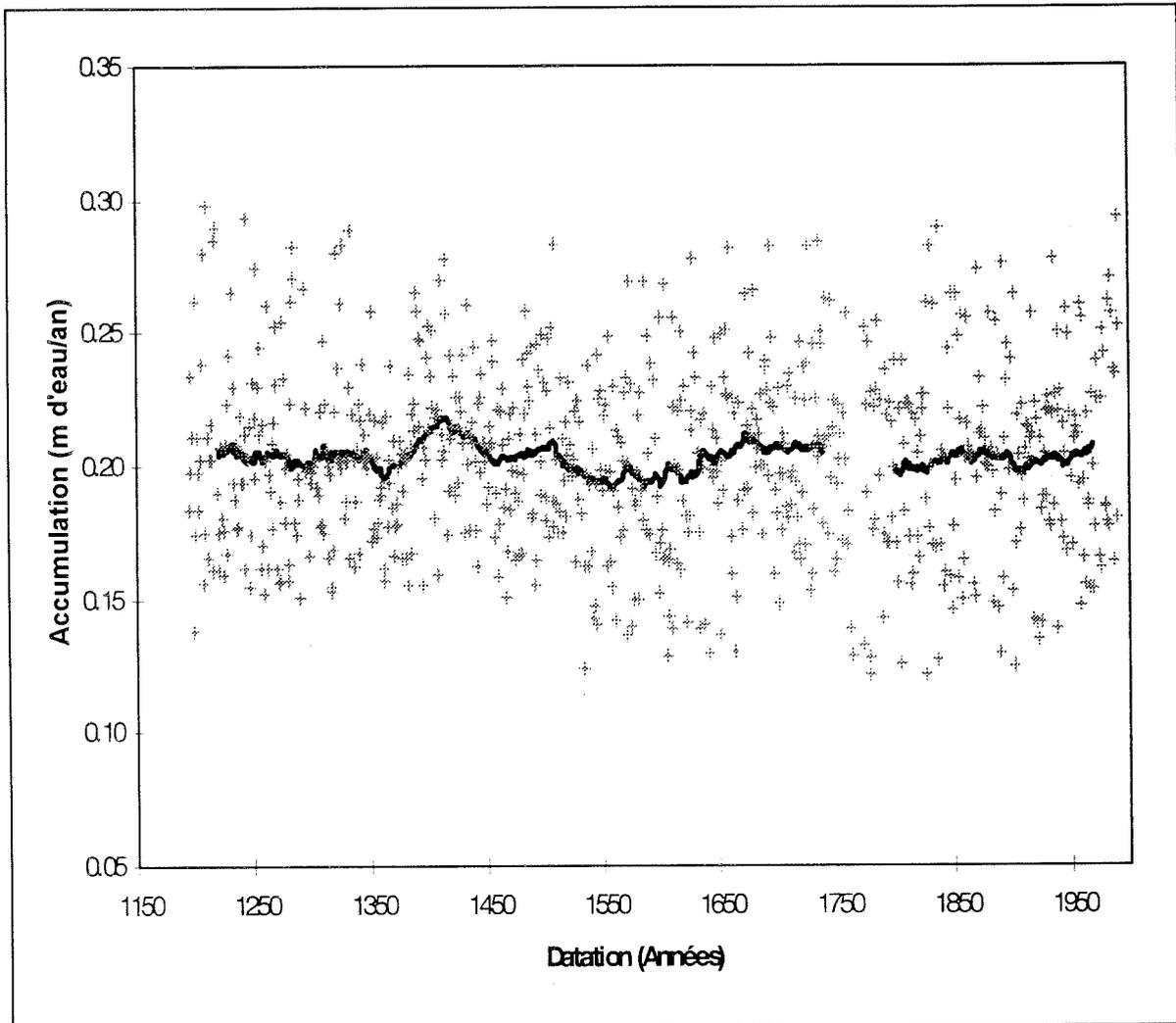


Figure 4.8 : Accumulation annuelle en fonction de la datation en mètre équivalent d'eau déduite des variations saisonnières (+) et moyenne glissante sur 20 ans (—).

CHAPITRE 5

CHIMIE DES FEUX DE VÉGÉTATION AU GROENLAND

CHAPITRE 5 :

CHIMIE DES FEUX DE VÉGÉTATION AU GROENLAND

1. IMPACT DES FEUX DE VÉGÉTATION SUR LE RÉSERVOIR ATMOSPHÉRIQUE

La première tentative d'évaluation de l'impact global des feux de végétation sur l'environnement eu lieu lors de la conférence "Chapman Conference on global biomass burning : Atmospheric, Climatic, and Biospheric implications" à Williamsburg, Virginie, 1990. L'objectif de cette conférence était d'évaluer l'étendue des feux de végétation à l'échelle globale, de quantifier la production de gaz et de particules par les feux, et d'évaluer l'effet de ces gaz et particules sur la composition et la chimie de l'atmosphère, le climat global et la biosphère.

1.1. Les gaz à effet de serre

Crutzen et al. (1979), Seiler et Crutzen (1980) ont été historiquement les premiers à tenter une quantification des flux d'émission de carbone entre la biosphère et l'atmosphère par les feux de biomasse. Cependant, ces études ont concerné tout d'abord le budget du CO₂ en liaison avec le problème de l'effet de serre. Des estimations laissent supposer que les feux de biomasse seraient responsables de 40% du CO₂ produit annuellement dans le monde (Levine, 1991). Si une part importante du CO₂ émis lors de feu de végétation est réincorporée durant le cycle suivant de croissance (comme dans le cas des feux de savane), la déforestation, elle, contribue directement à l'effet de serre. D'autres gaz absorbant dans l'infrarouge sont émis par les feux. Ainsi, les émissions pyrogéniques d'oxyde nitreux (N₂O), de méthane (CH₄) et d'ozone (O₃) contribueraient à hauteur de 10%, 15% et 38% aux budgets atmosphériques globaux de ces gaz. Cependant, les chiffres sont encore controversés puisque des travaux récents laissent penser, suite à une surestimation des rapports d'émissions, que les émissions de N₂O seraient en fait insignifiantes à l'échelle globale (cf Tableau 5.1, Andreae, 1991).

1.2. Capacité oxydante de l'atmosphère

Simultanément, des études ont porté sur l'impact chimique de grandes quantités de matière organique dans l'atmosphère. La similitude des panaches de feu et du "smog" photochimique des atmosphères polluées des sites urbains (émissions d'hydrocarbures et d'oxyde d'azote) a motivé dans un premier temps ces études. La présence simultanée en forte quantité de gaz réduits (hydrocarbures non méthaniques, CO, CH₄) et d'oxyde d'azote (NO_x) conduit à la formation d'ozone (O₃) et de radicaux OH[•], lesquelles contribuent à renforcer la capacité oxydante de l'atmosphère.

1.3. Les aérosols

La problématique s'est ensuite développée autour des émissions de matière particulaire. Les fumées des feux de biomasse font maintenant l'objet de nombreuses études concernant leur chimie et leurs propriétés radiatives. Malgré cela, il existe encore de grandes incertitudes quant à la quantité de matière particulaire totale émise (de 104 à 450 Tg/an de matière particulaire, Andreae, 1991), et à la spéciation de cette matière (par exemple carbone suie, carbone organique particulaire, carbone dissous, Cachier (1995)). Un des intérêts que peut avoir la phase particulaire est l'impact radiatif atmosphérique de ces aérosols carbonés. Des modélisations (Mitchell et al., 1995) ont suggéré que les particules de sulfate en suspension dans l'atmosphère pouvaient contrebalancer une partie des effets radiatifs des gaz à effet de serre. Cependant cette première génération de modèle ne prenait en compte que le sulfate. Une seconde génération de modèle (Penner et al., 1995) intègre dorénavant les particules émises par les feux (et pas uniquement le sulfate). Toutefois, la quantification exacte de la matière émise par les feux est encore incertaine. Nous pouvons notamment noter que les phénomènes de conversion gaz-particules se produisant au cours du transport sont encore mal connus.

L'intervention des aérosols sur le bilan radiatif peut être de deux natures. Les aérosols ont un effet de diffusion et d'absorption du rayonnement solaire incident, mais ils jouent aussi un rôle de noyaux de condensation (CCN), et ont donc une influence sur l'albédo des nuages (Isaksen et al.,

1992). Il est donc important de quantifier la part relative (par rapport à la masse brûlée) des émissions de particules émises par les feux, et d'en connaître la composition pour en appréhender les propriétés chimiques, hydrophiles et optiques.

1.4. Formation de gaz acides

La plupart des produits de dégradation des précurseurs (oxydes d'azote, hydrocarbures...) aboutissent à la formation d'acides minéraux ou organiques. De nombreuses études se sont focalisées sur l'impact écologique de ces acides, et ce, notamment depuis que les pluies acides sont devenues un réel problème d'environnement dans les régions industrialisées. Alors qu'en zone industrielle l'acidité est en grande partie due aux acides sulfurique et nitrique, les mesures faites en atmosphère propre (Keene et al., 1983), tropicale (Talbot et al., 1990 ; Andreae et al., 1988a ; 1990 ; Lacaux et al., 1991 ; 1992), et dans les panaches de feux tropicaux (Andreae et al., 1988a ; Lacaux et al., 1991 ; Helas et al., 1992) montrent que l'acidité est associée à la présence d'acides organiques (formique et acétique essentiellement) et nitrique. En outre, la plupart de ces études relèvent des fortes concentrations en ammoniac (et ammonium) au-dessus des feux (Andreae et al., 1988b ; Talbot et al., 1988 ; Lacaux et al., 1991), gaz susceptible de neutraliser les acides. Il existe donc toute une chimie réactionnelle faisant intervenir des phases hétérogènes et de nombreuses espèces, qui est encore extrêmement mal connue, dont l'impact sur le climat reste à préciser.

Le tableau 5.1 dresse la liste des principales espèces émises par les combustions de matière organique et donne la part relative par rapport aux émissions totales, toutes sources confondues.

Espèces	Feu de biomasse (Tg élément/an)	Toutes sources (Tg élément/an)	Part relative des feux de biomasse (%)
CO ₂ (global de combustion)	3500	8700	40
CO ₂ (net de déforestation)	1800	7000	26
CO	350	1100	32
CH ₄	38	380	10
NMHC ^a	24	100	24
N ₂ O	0.8	13	6
NO _x	8.5	40	21
NH ₃	5.3	44	12
Gaz sulfureux	2.8	150	2
COS	0.09	1.4	6
CH ₃ Cl	0.51	2.3	22
H ₂	19	75	25
O ₃	420	1100	38
MPT ^b	104	1530	7
COP ^c	69	180	39
CE ^d	19	<22	>86

Tableau 5.1 : Comparaison des émissions globales des feux de biomasse avec les émissions de toutes les sources (feux de biomasse incluses) (d'après Andreae et références incluses, 1991).

^a Hydrocarbures non méthaniques

^b Matière particulaire totale

^c Carbone organique particulaire

^d carbone élémentaire

2. LES ZONES DE COUVERT VÉGÉTAL

2.1. Les régions tropicales

Les régions tropicales sont essentiellement couvertes par deux types de végétation, la forêt primaire et la savane. La forêt tropicale primaire est une forêt dense. Située généralement entre 0° et 10° de latitude de part et d'autre de l'équateur et d'une superficie de $14,4 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, cette forêt est en quasi permanence sous l'influence de masses d'air océaniques. Elle reçoit donc des précipitations abondantes. Hors des saisons sèches assez courtes (< 2 mois), cette forêt possède une atmosphère très humide capable d'auto entretenir des précipitations. Les sols y sont très humides, avec une faible quantité de matière organique morte déposée au sol. Ces caractéristiques conduisent ces forêts à être forcément peu soumises à l'influence des feux naturels. En revanche, l'ignition de ces forêts par l'homme aboutit à une conversion des forêts humides en terrain à utilisation permanente (élevage, agriculture). Ce changement de la forêt primaire vers une savane est à l'heure actuelle estimé à 1.8% par an de sa superficie à l'échelle globale (Goldammer, 1991). L'autre type de végétation des régions tropicales (la savane) couvre une surface de $15.3 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, superficie similaire à la forêt primaire. La savane est constituée typiquement d'un tapis plus ou moins continu de hautes herbes, sur lequel sont dispersés des arbres et des arbustes. Situées dans des régions aux saisons sèches plus longues que les forêts humides (jusqu'à 8 mois), les savanes brûlent régulièrement à des intervalles de 1 à 3 ans. Si le déclenchement des feux par des éclairs est possible, une part importante des feux est, tout de même, due à l'homme (Andreae, 1991). Les superficies de savanes brûlées annuellement sont extrêmement importantes. Hao et al. (1990) estiment qu'il brûle chaque année $7.5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ de savane, soit 50% de sa superficie. De par l'importance des surfaces brûlées et l'implication de l'homme dans ces feux, les premières études des feux de biomasse se sont essentiellement intéressées aux régions tropicales (Campagnes internationales de mesures ABLE 2A et 2B, DECAFE, EXPRESSO).

2.2. Les régions boréales

L'influence importante du couvert végétal (bilans radiatifs, capacité oxydante et acidité de l'atmosphère) sur une atmosphère non soumise aux activités industrielles a conduit la communauté scientifique à se pencher sur le rôle de la forêt dans la ceinture boréale. Cette forêt couvre une superficie de $12 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ et s'étend de 45°N à 70°N . Les 2/3 de cette superficie se trouvent sur le territoire de l'ex URSS et de la Scandinavie, le reste au Canada et en Alaska. Cette surface de forêt est loin d'être négligeable. Les forêts tempérées et boréales représentent 38% de la superficie totale arborée (Seiler et Crutzen, 1980). Parmi ces 38%, 0.5% de la surface de ces forêts brûle annuellement (Stock, 1991), ce qui, en terme de biomasse sèche brûlée, représente

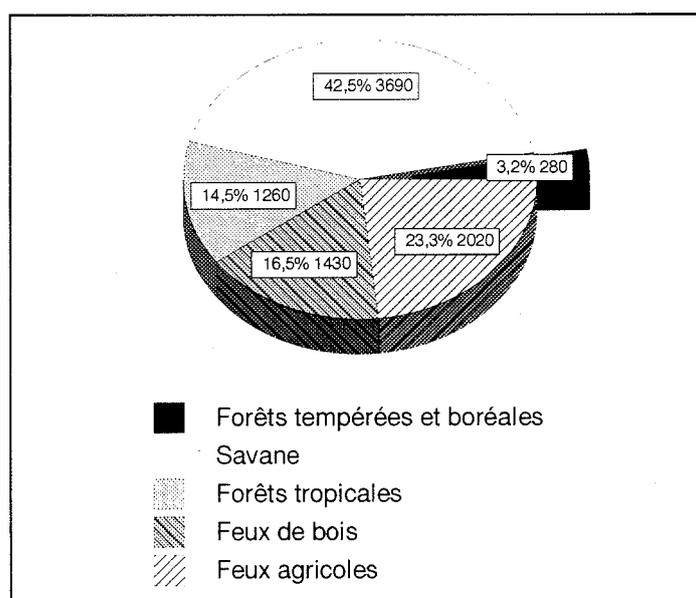


Figure 5.1 : Contribution relative (%) et absolue (Tg/an de matières sèches brûlées) des différentes sources aux combustions de biomasse globale, d'après Andreae (1991).

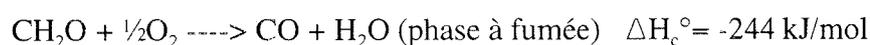
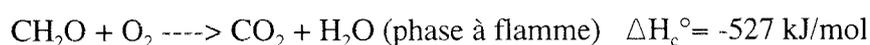
3.2% de la masse totale brûlée annuellement (toutes sources confondues) (Figure 5.1). Il ne faut pas sous estimer cette valeur, qui semble faible au premier abord. En effet, la circulation des cellules de Hadley dans les régions intertropicales limite les transports méridiens. Les feux des régions tropicales (feux agricoles, feux de forêt, défrichage) ont donc peu de chance d'influencer la troposphère des moyennes et hautes latitudes, en tout cas bien moins que les feux boréaux. Du

fait de l'importance des forêts tropicales, la forêt boréale n'était généralement pas prise en compte, considérant qu'elle ne contribuait pas de manière significative aux budgets globaux. L'imagerie satellite est venue plus tard prouver le contraire. Comme le soulignent Levine et al. (1995) dans un article de synthèse, les émissions atmosphériques des feux des forêts boréales doivent être incluses dans le budget global des espèces (Figure 5.1).

3. CHIMIE DES FEUX BORÉAUX

3.1. Les mécanismes de combustion

Les émissions issues de feux dépendent énormément du type de combustion. En simplifiant, il est généralement admis que la dynamique d'une combustion se résume à deux phases : l'une dite de "phase flamme" (flaming) et l'autre dite "phase sans flamme" (smoldering). En réduisant la matière organique à sa plus simple expression, les équations chimiques de combustion sont les suivantes :



La phase à flamme correspond à une combustion complète, bien oxygénée, dans laquelle le carbone atteint son degré d'oxydation maximum. En revanche, la phase sans flamme est une combustion incomplète (peu oxygénée) et aboutit à la formation de CO, le carbone n'étant pas totalement oxydé. Les enthalpies des deux types de combustion montrent que durant une phase à flamme, la combustion est plus exothermique que la phase sans flamme. Durant la phase à flamme, l'existence de flamme produit des colonnes convectives, tandis que la combustion incomplète est une phase plus "calme", émettrice d'importantes fumées (d'où les noms respectifs des phases). Des expériences en chambre ont effectivement montré que la majeure partie des gaz réduits était émise durant la phase sans flamme (Tableau 5.2) (Lobert et al., 1991).

Gaz réduit (sauf CO ₂)	CO ₂	CO	CH ₄	NMHC ^a	NH ₃	N ₂ O
Phase à flamme (%)	63	16	27	20	15	26
Phase à fumée (%)	37	84	73	80	85	74

Tableau 5.2 : Pourcentage émis de CO₂ et de quelques gaz réduits durant chaque phase de combustion dans une expérience en chambre (d'après Lobert et al., 1991).

^a NMHC : hydrocarbure non méthanique, principalement propane et n-butane dans ce cas.

Par ailleurs, des mesures *in situ* sur des panaches de forêts tempérée et boréale confirment ces mesures. Laursen et al. (1992) montrent ainsi que l'émission de gaz réduits est corrélée au rapport CO/CO₂, qui, comme l'indique le tableau 5.2, permet de déterminer dans quelle phase se situe la combustion. Dans le même ordre d'idée, Lebel et al. (1991) indiquent des rapports d'émissions plus importants d'ammoniac ($\Delta\text{NH}_3/\Delta\text{CO}_2$) durant des phases sans flamme. Notons, cependant, que la présentation des résultats sous forme de rapport d'émission normalisé par rapport à CO₂ n'est pas nécessairement bonne. En effet, dans le tableau 5.2 nous voyons que le CO₂ est réduit de moitié entre une phase à flamme et une phase sans flamme, ce qui peut entraîner une augmentation du rapport d'émission d'un composé durant la phase sans flamme, sans que le composé ait lui-même besoin d'être émis plus abondamment. Une normalisation par rapport au carbone total émis serait plus satisfaisante puisqu'elle serait directement liée à la quantité de matière brûlée. Notons, enfin, que la phase la plus importante de la combustion des feux naturels est la phase fumée (Susott et al., 1991).

3.2. L'oxydation des hydrocarbures

Les schémas d'oxydation des hydrocarbures non méthaniques sont aussi complexes que mal connus. La présence d'une grande quantité d'espèces réactives dans le panache (NO_x, OH[•], RO₂[•], RO[•]) rend parfois difficile la distinction entre les émissions directes dans l'atmosphère et des productions *in situ* par oxydation rapide de précurseurs, en particulier pour les acides carboxyliques.

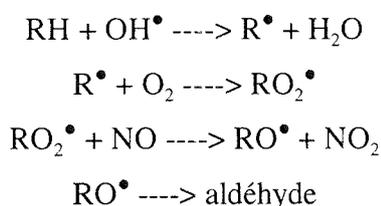
3.2.1. Les quelques schémas connus d'oxydation des hydrocarbures

Hormis les émissions primaires de la phase de combustion, les acides carboxyliques sont formés lors de l'oxydation de la matière organique (hydrocarbures, aldéhydes, radicaux carbonylés...). Les schémas d'oxydation suivent quelques règles simples. Tous les composés à chaîne longue sont oxydés en chaîne carbonée plus courte, sauf estérification et polymérisation. L'oxydation conduit peu à peu à la substitution d'hydrogène par de l'oxygène, augmentant ainsi le degré d'oxydation du carbone, le stade terminal de toutes ces réactions étant le CO₂. Tous les radicaux produits ont des temps de vie très courts. Plus les hydrocarbures sont insaturés et longs (cétones, alcènes, aldéhydes) plus ils sont réactifs. Très schématiquement les voies d'oxydation potentielles sont décrites ci dessous (Warneck, 1988 et références incluses ; Finlayson-Pitts et Pitts, 1986 et références incluses):

3.2.2. Oxydation en phase gazeuse

a) Les alcanes : C_nH_{2n+2}

Les alcanes, hydrocarbures saturés, réagissent lentement avec OH[•] (avec OH=5 10⁵ molé.cm⁻³, τ = ~ 8.6 jours pour le n-butane par exemple). Ils sont stables vis à vis d'autres oxydants comme HO₂[•], NO₃[•], O₃. Leur oxydation aboutit à la formation d'aldéhyde et de cétone. La réaction d'oxydation se résume à :



Le radical alkyl R[•] est rapidement converti en radical peroxy RO₂[•] (τ = ~ 10⁻⁷ s) (Warneck, 1988) par réaction avec l'oxygène. C'est ce radical qui en réagissant avec NO, aboutit à la formation de RO[•], puis ultérieurement d'aldéhydes et de cétones.

b) Les alcènes : C_nH_{2n}

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés présentant au moins une double liaison carbone (C=C). Ils réagissent de fait avec un plus grand nombre de composés (OH^\bullet , O_3 , NO_3^\bullet).

Les réactions avec OH^\bullet aboutissent à la formation de RO_2^\bullet . Ces radicaux subissent l'attaque de NO et forment des radicaux acyles RO^\bullet . Ce sont les précurseurs des aldéhydes, composés importants de l'atmosphère. Les attaques d'oxydation aboutissant toujours à une décomposition en chaîne carbonée plus courte que la chaîne initiale. Les deux plus importants aldéhydes sont le formaldéhyde (CH_2O) et l'acétaldéhyde (CH_3CHO).

L'attaque des alcènes par l'ozone a généralement une constante de réaction plus faible que l'attaque par OH^\bullet . Cependant, dans des atmosphères où les concentrations de O_3 sont élevées (comme par exemple dans des smog avec des valeurs de l'ordre de 200 ppb), cette attaque devient très importante. L'oxydation des alcènes par l'ozone en phase gazeuse aboutit à la formation d'aldéhydes, mais aussi de cétones et d'acides organiques. Nous ne détaillerons pas ici les schémas réactionnels qui sont complexes et dont le rendement n'est pas toujours bien connu (Grosjean, 1992). D'une façon simple notons que la molécule O_3 ouvre la double liaison, formant une ozonide. Thermiquement instable, cette ozonide s'ouvre pour donner des cétones et des biradicaux dit de Criegee. Eux-mêmes très instables, ces biradicaux se combinent avec des alcènes, des aldéhydes et d'autres composés pour aboutir à la formation de composés plus stables comme les acides carboxyliques.

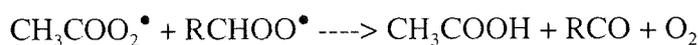
Mentionnons pour finir l'oxydation par le radical NO_3^\bullet . Ce radical, facilement photolysé dans le visible ($\lambda = 690$ nm), n'existe que la nuit. Là aussi, les mécanismes réactionnels restent encore mal connus. Cependant, dans une atmosphère relativement propre où les concentrations de NO_3^\bullet atteignent des valeurs d'environ 10 ppt, le temps de vie de l' α -pinène (émis par les conifères) est estimé à 11 mn, alors que l'attaque par OH^\bullet , en plein jour, conduit à un temps de vie de 5.2 h. Les produits d'oxydation des alcènes par le NO_3^\bullet semblent être essentiellement des composés organonitrés (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

c) Les aldéhydes : R-COH

L'oxydation des aldéhydes est une réaction importante en phase atmosphérique car la plupart des oxydations d'hydrocarbures aboutissent à la formation d'aldéhydes. Ils peuvent aussi être directement émis dans les gaz de combustion. Ces composés sont très réactifs avec OH[•]. Une réaction d'abstraction se produit sur l'hydrogène du groupement fonctionnel. Le radical alkyl formé réagit avec O₂ et se transforme en radical peroxy. Mentionnons l'importance de l'acétaldéhyde qui peut conduire à la formation du PAN (cf ci-dessous) en atmosphère riche en NO₂ et le formaldéhyde qui par chimie aqueuse peut former de l'acide formique. Notons à ce propos que l'oxydation de CH₂O par HO₂[•] apparaît comme un processus mineur dans la formation d'acide formique (Atkinson, 1990).

d) Les réactions entre radicaux

Enfin, notons les réactions possibles entre le radical peroxyde acétyle et les radicaux organiques peroxydes, pouvant conduire à la formation d'acides carboxyliques (Atkinson, 1990), notamment à l'acide acétique (Madronich et al., 1990) selon:



3.2.3. Oxydation en phase aqueuse

En phase aqueuse, l'acide formique semble pouvoir être produit à partir du formaldéhyde hydraté par oxydation des OH[•] dissous (Jacob, 1986). A des pH inférieurs à son pK_a (3.75), l'acide, formé dans la phase aqueuse, va s'équilibrer avec sa phase vapeur suivant la loi de Henry, le nuage est alors considéré comme une source d'acide formique pour l'atmosphère. A des pH supérieurs au pK_a, l'acide est fortement dissocié, l'ion formiate continue de s'incorporer, le nuage est alors considéré comme un puits d'acide formique. Notons que la production d'acide acétique

par des mécanismes similaires est négligeable, la vitesse d'hydratation de l'acétaldéhyde est trop lente (Jacob et Wofsy, 1988).

3.3. Le PAN, un réservoir de NO₂

Les campagnes de mesures menées au-dessus des forêts du continent Nord américain ont permis de mieux comprendre la relation biosphère-atmosphère. Ces campagnes ont mis en évidence des similitudes avec les forêts tropicales, par exemple dans le cas des feux de forêt, des augmentations importantes d'hydrocarbures et des NO_y y sont reportées (Wofsy et al., 1992 ; Nance et al., 1993 ; Singh et al., 1992), ainsi que des espèces de fin chaîne d'oxydation telles que HCOOH, CH₃COOH, HNO₃ et des gaz réduits comme NH₃ (Lebel et al., 1991 ; Talbot et al., 1992 ; Gorzelska et al., 1994 ; Lefer et al., 1994 ; Klemm et al., 1994). La troposphère subarctique et arctique ne présente pas moins des différences par rapport à la troposphère tropicale. Les températures plus froides de ces régions favorisent la formation d'un réservoir de NO_x, le PeroxyAcétyle Nitrate (PAN). Le PAN peut reconduire, après décomposition thermique, à la formation de O₃ via les NO_x relargués (Singh et al., 1992b, 1994). Dans les feux des régions froides, à la différence des feux tropicaux, la constitution de PAN limite fortement la formation d'ozone dans le panache (Jacob et al., 1992). Une part importante des NO_y en région arctique est alors constituée de PAN (30% dans les basses couches à 75% dans la troposphère libre) (Singh et al., 1994). Dans notre cas, nous regarderons le PAN comme une source possible d'acide nitrique après sa décomposition thermique.

4. BILAN DES ÉTUDES ANTÉRIEURES SUR LES FEUX DANS LES ARCHIVES GLACIAIRES DU GROENLAND

4.1. La signature chimique

La présence dans la précipitation solide de NH₄⁺ en excès par rapport au bruit de fond est interprétée comme marquant l'enregistrement d'événements de feux de forêt (Legrand et al.,

1992, 1995 ; Whitlow et al., 1994 ; Fuhrer et al., 1996). L'ammonium est accompagné de formiate, de glycolate, d'oxalate et dans une moindre mesure de NO_3^- et d'acétate (Legrand et De Angelis, 1995). Récemment, l'extension des analyses au carbone suie (Chylek et al., 1992, 1995) et au carbone total (Legrand et al., 1995) dans ces mêmes couches, est venue corroborer ces résultats. Mais, voyons dans le détail les connaissances actuelles de la signature chimique.

4.1.1. La présence de formiate d'ammonium

A l'heure actuelle, la présence de formiate d'ammonium dans la glace de Summit à des concentrations supérieures à $1 \mu\text{eq.l}^{-1}$ est le meilleur marqueur de l'enregistrement de feux de biomasse.

Dans leur article précurseur couvrant la période Holocène, Legrand et al. (1992) identifiaient la présence de feu par l'enregistrement de concentrations anormalement élevées de NH_4^+ et des acides carboxyliques mesurés. Cette étude montre de surcroît que l'ammonium et le formiate sont dans un rapport proche de la valeur stoechiométrique du formiate d'ammonium (0.4 en masse) lors de ces événements ($[\text{NH}_4^+] > 20 \text{ ng.g}^{-1}$), la relation reliant les deux composés étant $[\text{NH}_4^+] = 14.0 + 0.39 [\text{HCOO}^-]$. Cette relation a été confirmée sur les deux derniers siècles où $[\text{NH}_4^+] = 17.0 + 0.42 [\text{HCOO}^-]$ (Legrand et De Angelis, 1996). La pente proche du rapport molaire de 0.4 suggère la présence de formiate d'ammonium. Des écarts à cette valeur sont cependant observés durant le Dryas récent (11 550 à 12 700 B.P) et le stade le plus récent de la période froide (40 000 à 100 000 B.P). La caractéristique de ces périodes étant l'alcalinité des précipitations, Legrand et De Angelis (1996) invoquent une mauvaise formation de l'acide formique durant le transport *via* l'oxydation en phase aqueuse du formaldéhyde à pH alcalin.

4.1.2. Le potassium en excès

Andreae (1983) introduit pour la première fois le potassium en excès (sans la contribution du sel de mer) comme un marqueur du transport longue distance de panache de feux. En

association avec le carbone suie, le rapport ($K^+_{\text{excès}}/C_s$) permet de déterminer le type de combustible responsable de l'augmentation de potassium. Dans le cas des archives glaciaires, Legrand et al. (1995), Legrand et De Angelis (1996) ont montré que le potassium en excès (dénomé K^{***} et obtenu en éliminant les composantes marine et terrigène) ne pouvait être considéré comme un indicateur absolu de panaches de feu ayant atteint le Groenland après un transport long distance. En effet, la composante "feu" du potassium n'est pas systématiquement présente aux côtés des autres indicateurs (acides organiques, ammonium). Il ne peut donc être considéré comme un bon traceur.

Reprenant la méthode exposée par Legrand et De Angelis (1996), l'excès de potassium est calculé en retranchant au potassium ses composantes marine et terrigène. La composante marine est estimée à partir du sodium (bon traceur du sel de mer) et du rapport K/Na de l'eau de mer (0.037). Une correction de la composante terrigène est alors appliquée au potassium non marin (K^{+*}). Elle prend en compte le calcium, corrigé de la composante marine (Ca^{2+*} , indicateur terrigène), et la relation entre K^{+*} et Ca^{2+*} ($[K^{+*}] = 0.55 + 0.02[Ca^{2+*}]$), établie grâce à nos données, exceptions faites des retombées des feux de végétation. En effet, nous ne pouvons utiliser le rapport moyen K/Ca terrigène car seules les parties solubles de ces éléments sont mesurées en chromatographie ionique.

4.1.3. L'oxalate et le glycolate ($C_2O_4^{2-}$ et CH_2OHCOO^-)

Le glycolate et l'oxalate sont deux ions dicarboxylates enrichis dans les événements à feu enregistrés dans les glaces du Groenland (Legrand et al., 1992 ; Legrand et De Angelis, 1995, 1996 ; Legrand et al., 1995). A la différence de l'oxalate, le glycolate n'est pas systématiquement présent dans les couches présentant des fortes teneurs en formiate d'ammonium (Legrand et De Angelis, 1996). De plus, les perturbations de glycolate se retrouvent sur une épaisseur de glace plus importante que celles du formiate d'ammonium ou de l'oxalate. Legrand et De Angelis (1996) suggèrent qu'une redistribution du glycolate par diffusion a lieu dans le névé et dans la glace, à l'instar d'autres espèces comme le formaldéhyde (Staffelbach et al., 1991). Aucune mesure atmosphérique n'a porté sur cette espèce, pas plus en atmosphère de bruit de fond qu'à

l'intérieur de panaches de feu. Aucun schéma d'oxydation n'est proposé pour expliquer sa formation. Son budget est complètement inconnu. Dans ces conditions, aucune interprétation de son bruit de fond n'est proposée.

L'oxalate est lui systématiquement enregistré sur les événements à feu (Legrand et De Angelis, 1996). Contrairement au glycolate, un certain nombre d'études atmosphériques de panaches de feu rapportent des enrichissements en oxalate, aussi bien dans les feux tropicaux (Andreae et al., 1988) que dans les feux boréaux (Talbot et al., 1992). Il est à ce titre considéré comme un marqueur de combustion. Legrand et De Angelis (1996 et références incluses) font remarquer que le comportement du bruit de fond d'oxalate est similaire à celui du carbone suie au cours des deux derniers siècles ; les bruits de fond de ces deux traceurs correspondant assez bien avec les fréquences de feux de forêt de l'Amérique du Nord. Pour expliquer les valeurs élevées du bruit de fond de l'oxalate (entre 0.1 et 0.8 ng.g⁻¹), les auteurs avancent soit un processus de combustion (phase à flamme) émettant bien moins d'ammonium, mais encore des quantités significatives d'oxalate, soit l'idée d'un temps de vie plus long dans l'atmosphère de l'oxalate que du formiate d'ammonium. Le bruit de fond de l'oxalate pourrait dans ce dernier cas être influencé par l'occurrence des feux aux latitudes tempérées. Nous étudierons cette possibilité dans le chapitre sur les bruits de fond des composés.

4.1.4. Le rapport $CH_3COO/HCOO$

Dans les couches à feu, il n'est pas rare de voir les concentrations de formiate d'un ordre de grandeur supérieur aux concentrations d'acétate, contrairement au bruit de fond où les concentrations des deux espèces sont équivalentes. Cette observation diffère des mesures effectuées dans des panaches frais où l'acide acétique affiche des concentrations équivalentes (Talbot et al., 1992) voire même supérieures, à l'acide formique en atmosphère naturelle (Wofsy et al. 1992 ; Klemm et al., 1994 ; Lefer et al., 1994) ou simulées en chambre (Talbot et al., 1988) (Tableau 5.3). L'évolution de ce rapport semble indiquer un vieillissement du panache. Il tendrait à prouver qu'une production d'acide formique est probable au cours du vieillissement comme le proposent Legrand et De Angelis (1995), le temps de vie attendu de ces deux acides par rapport

au lessivage devant être similaire.

Dans des panaches de feux						Feux enregistrés dans les archives glaciaires
Ref.	Wofsy et al. (1992) ^a	Talbot et al. (1992) ^a	Klemm et al. (1994) ^b	Lefer et al. (1994) ^b	Talbot et al. (1988) ^c	Legrand et De Angelis (1995)
Ac/Fo	2.45	0.72	1.25	1.25	10 > x > 2	0.01

Tableau 5.3 : Comparaison des rapports gazeux acétique sur formique pour des panaches de feu récent (phase gazeuse) et des panaches vieillis (phase dissoute et dissociée).

^a Campagne ABLE 2B

^b Campagne ABLE 3B

^c Mesures en chambre d'expérimentation

4.1.5. Le nitrate

Legrand et De Angelis (1995) ont montré la présence d'un léger excès de nitrate associé aux pics d'ammonium dans la glace de Summit. Cependant, si cette augmentation reste assez faible durant l'Holocène (~ 10 ng.g⁻¹), elle devient bien plus significative (~ 40 ng.g⁻¹) en période froide (Dryas récent) et est accompagnée par la présence simultanément de nitrite (NO₂⁻ ~ 2 ng.g⁻¹). La précipitation étant alcaline à cette période, ces auteurs suggèrent qu'une contribution en nitrate et en nitrite serait due à une meilleure incorporation de PAN dans les gouttelettes d'eau. Cette espèce formée à partir des produits de combustion (Wofsy et al., 1992), serait alors hydrolysée puis dismutée (production NO₃⁻ et NO₂⁻) (Kames et al., 1991).

4.1.6. Le carbone

A notre connaissance, il n'existe que deux études portant à la fois sur le carbone et sur d'autres espèces solubles dans l'analyse des archives de glace du Groenland. Chylek et al. (1995) ont mesuré le carbone suie parallèlement à l'ammonium sur une portion du forage GISP2 couvrant deux années (327-329 A.D.). Les auteurs montrent que les pics d'ammonium sont

accompagnés d'une augmentation des concentrations de carbone suie (6 ng.g^{-1}), pour un bruit de fond situé autour de 2 ng.g^{-1} . Legrand et al. (1995) ont étudié un feu s'étant produit en 1908. La mesure du carbone total (carbone organique + carbone suie) dans ce feu ($\text{NH}_4^+ = 90 \text{ ng.g}^{-1}$) montre une augmentation significative (100 ng.g^{-1}) par rapport au bruit de fond (17 ng.g^{-1}). Cette étude présente aussi les concentrations de carbone suie, affichant une augmentation plus modérée de celui-ci (8.9 comparer à 4.1 ng.g^{-1} du bruit de fond). Une caractéristique intéressante du carbone est le rapport C_v/C_t . Ce rapport est relié au mécanisme de combustion, il présente des valeurs élevées dans le cas de combustion bien oxygénée et des rapports faibles dans le cas contraire (Cachier, 1995). Ce résultat suggère que ce rapport pourrait servir d'indicateur du type de combustion.

4.1.7. Situation temporelle des feux

Les pics de NH_4^+ et de HCOO^- sont systématiquement présents sur les couches d'été (Legrand et al., 1992, 1995 ; Whitlow et al., 1994 ; cette étude), qui sont caractérisées par un minimum de sodium (Whitlow et al., 1992). La largeur de ces pics ne dépasse jamais quelques centimètres d'épaisseur de glace, représentant tout au plus quelques précipitations neigeuses.

Une étude plus ancienne (Fredskild, 1973) suggérait déjà ce résultat. L'auteur mentionne la présence de pollen et de charbon dans l'eau de pluie de la côte groenlandaise, avec un maximum généralement obtenu à la fin du printemps/début de l'été. Quant à Clark (1989), en étudiant l'influence du bilan hydrique sur le régime des feux dans une forêt du Minnesota, il montre que la période la plus propice au déclenchement des feux est la fin du printemps.

4.2. Source possible des feux enregistrés au Groenland

Si l'origine de tels pics est bien établie, se pose le problème de la localisation des sources. Radke et al. (1991) mentionnent que durant une phase enflammée de combustion, l'énergie développée produit une colonne convective pouvant transporter les fines particules à une hauteur

de 6 km. Ce résultat est confirmé par les observations faites par Lefer et al. (1994), qui mentionnent des panaches atteignant des hauteurs de 3 à 5 km. A ces altitudes, les produits de la combustion se trouvent dans la troposphère libre. Ils sont alors repris par la circulation générale (courants zonaux d'ouest). Ils peuvent être ainsi transportés sur de longue distance, depuis le Canada atteindre par exemple le Groenland. En tenant compte de la position du site de forage (centre du Groenland) et de la circulation moyenne des vents d'ouest aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, il semble fort probable que les régions fortement boisées du Nord-Est du continent américain soient la principale source des feux enregistrés sur le site de Summit en été ; et ce, même si la Scandinavie et surtout la Sibérie couvrent les 2/3 de la forêt boréale. A ce titre, la trajectographie des masses d'air arrivant sur Summit montre des transports fréquents entre le Canada et le Groenland (Kahl et al., 1996). Osada et Langway (1994) ont mesuré la distribution spatiale des teneurs en NH_4^+ et HCOO^- sur la calotte groenlandaise. Leurs résultats suggèrent que la contribution majeure de ces éléments arrive par le Sud-Ouest du Groenland. Une étude des feux menée sur l'analyse de trois carottes de glace, deux situées au Groenland et l'autre sur un glacier d'Alaska, montre des différences de profil (Whitlow et al., 1994). Ces auteurs suggèrent une source sibérienne pour l'Alaska, alors qu'une source canadienne est invoquée pour le Groenland. Nous situons géographiquement ces feux dans la taïga canadienne et peut être plus particulièrement dans la région de la Baie d'Hudson et du Québec-Labrador compte tenu de la proximité de ces régions par rapport au site de prélèvement.

5. EXAMEN DE LA SIGNATURE CHIMIQUE DES FEUX DE LA PÉRIODE 1200-1750 A.D.

5.1. Introduction

Comme nous le précisons au début de ce chapitre, la présence de composés de feux de biomasse dans les glaces modifie considérablement les teneurs en espèces solubles. Afin de préciser ces modifications, nous avons tracé sur la figure 5.2 un histogramme du bruit de fond et du signal "moyen" de toutes les perturbations "feux" identifiées sur nos profils. Les concentrations

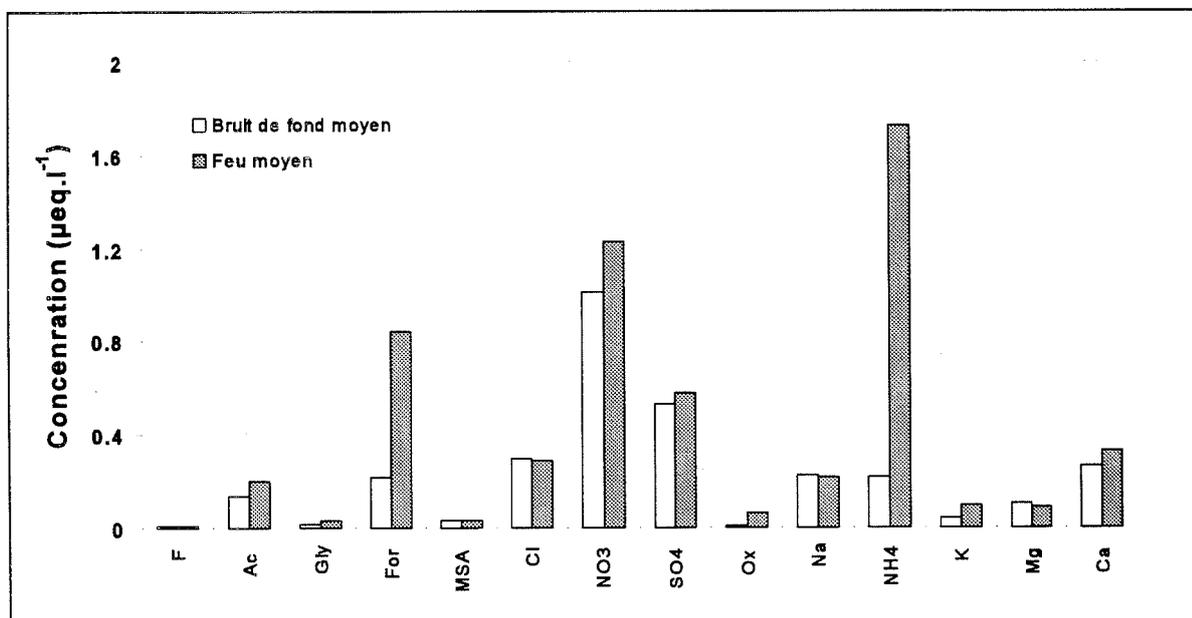


Figure 5.2 : Histogrammes des concentrations de la glace de Summit pour un bruit de fond moyen et un signal de "feu" moyen. Les moyennes sont sur la période 1200-1770 A.D..

sont données en $\mu\text{eq.l}^{-1}$. Nous retrouvons les grandes caractéristiques de la signature "feu" discutées par Legrand et al. (1992). La forte augmentation des concentrations de NH_4^+ et de HCOO^- est accompagnée par une augmentation plus limitée des autres acides organiques (CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

5.2. L'équilibre HCOONH_4 dans les événements feux

Partant de l'observation du formiate d'ammonium dans les couches à feu, nous avons reporté figure 5.3 les concentrations d'ammonium en fonction du formiate sur la période 1200-1750. Nous observons aussi une bonne corrélation ($r = 0.83$) entre ces deux composés à partir de valeurs de $\text{NH}_4^+ > 20 \text{ ng.g}^{-1}$ (105 points). L'équation de la droite de régression est $[\text{NH}_4^+] = 0.56 [\text{HCOO}^-] + 17.9$ (exprimé en ng.g^{-1}). La valeur de la pente (0.56), bien que proche de la valeur stoechiométrique de 0.4, est toutefois significativement plus élevée. La figure 5.3 montre clairement l'existence de points présentant un fort excès d'ammonium (10 points) non équilibré par le formiate. Si ces points sont artificiellement éliminés, la relation reliant l'ammonium au formiate devient alors $[\text{NH}_4^+] = 18.3 + 0.46 [\text{HCOO}^-]$ ($r = 0.90$), ce qui est très proche des observations faites dans les études précédentes (Legrand et al., 1992 ; Legrand et De Angelis, 1996). Afin de mieux cerner les raisons de la présence de points en déséquilibre stoechiométrique par rapport au formiate d'ammonium, nous nous sommes attachés à identifier l'anion correspondant à cet excès.

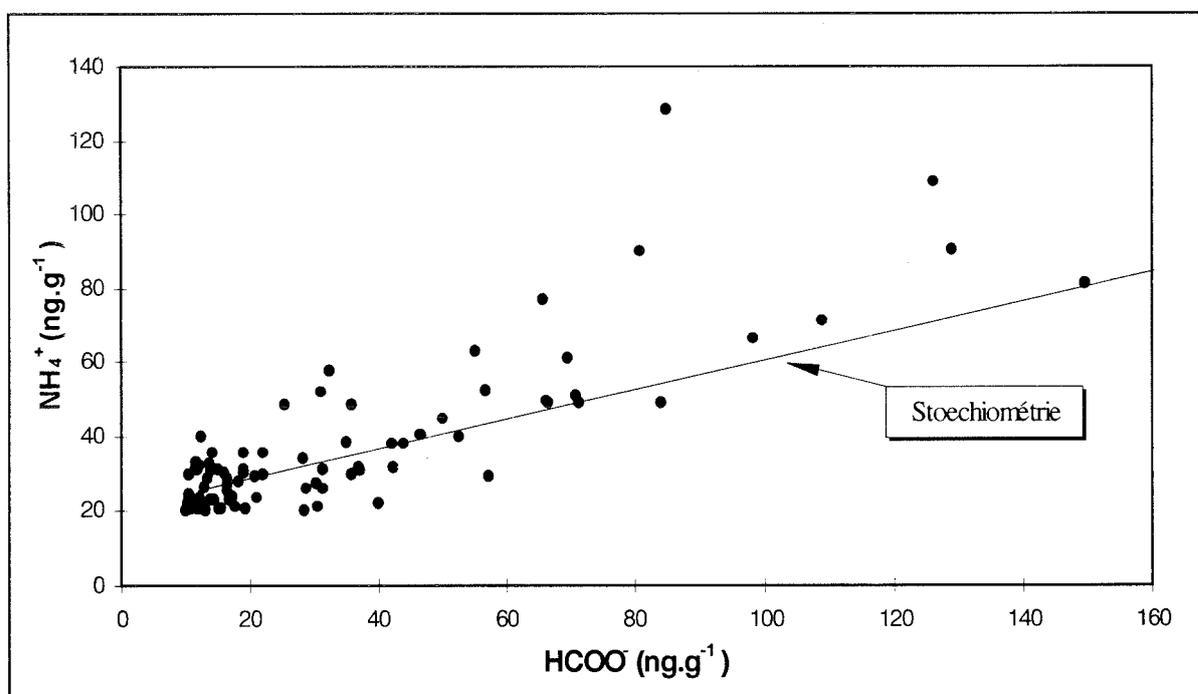


Figure 5.3 : Concentrations d'ammonium en fonction du formiate pour des événements à feu sur la période 1200-1750 A.D..

5.3. Une stoechiométrie $\text{NH}_4^+/\text{HCOO}^-$ pas toujours respectée

5.3.1. Mise en évidence de la présence de NH_4NO_3

Nous avons calculé l'excès de NH_4^+ par rapport à l'équilibre HCOONH_4 pour tous les points présentant un déficit de formiate. Pour certains points, cet excès peut atteindre 60 ng.g^{-1} , soit $3.3 \mu\text{eq.l}^{-1}$. Une telle quantité d'ammonium doit soit rendre la précipitation associée alcaline, soit être associé à un anion majeur. Le détail de la chimie d'un événement présentant un tel déséquilibre d'ammonium nous permet d'associer, dans ce cas, l'excès d' NH_4^+ à la présence de l'ion nitrate (Figure 5.4). La perturbation d'ammonium (x40) est accompagnée d'une élévation des concentrations en ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (x17), HCOO^- (x7), $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$ (x7), K^+ (x6), NO_3^- (x4), Ca^{2+} (x2.7), SO_4^{2-} (x2), Mg^{2+} (x2). L'ion CH_3COO^- montre quant à lui une très faible perturbation sur la couche riche en ammonium, ce qui rejoint les premières observations de Legrand et al. (1992, 1995).

Par rapport aux premières études de la chimie complète et détaillée de la glace de Summit (Legrand et al., 1992 ; Legrand et al., 1995 ; Legrand et De Angelis, 1995, 1996), l'excès de nitrate marque l'enregistrement d'une signature chimique inhabituelle des feux. Partant de cette constatation, nous avons réétudié les points de la figure 5.3. En ne faisant figurer que les valeurs de $\text{NH}_4^+ > 20 \text{ ng.g}^{-1}$, correspondant à des retombées de débris de feux, et pour lesquels NO_3^- est supérieur 100 ng.g^{-1} , nous obtenons la Figure 5.5. Les étiquettes placées à côté des points donnent les concentrations de NO_3^- mesurées. Cette figure met clairement en évidence la présence d'un excès d'ammonium par rapport au formiate lorsque qu'une grande quantité de NO_3^- est simultanément présente. Nous avons cherché à voir si la présence de NO_3^- vient exactement équilibrer le surplus d'ammonium. Dans cette optique, nous avons, dans un premier temps, retranché à chaque mesure la valeur du bruit de fond d'été (le résultat est symbolisé par le caractère Δ), cette dernière étant calculée sur une période de 10 ans entourant chaque point. Deux exceptions ont échappé à ce calcul. Ces échantillons présentaient une eau de fonte alcaline ($[\text{H}^+] < 0 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Nous avons, de fait, considéré que dans ces deux cas le nitrate de bruit de fond (essentiellement sous forme d'acide nitrique en temps normal) était neutralisé par l'excès

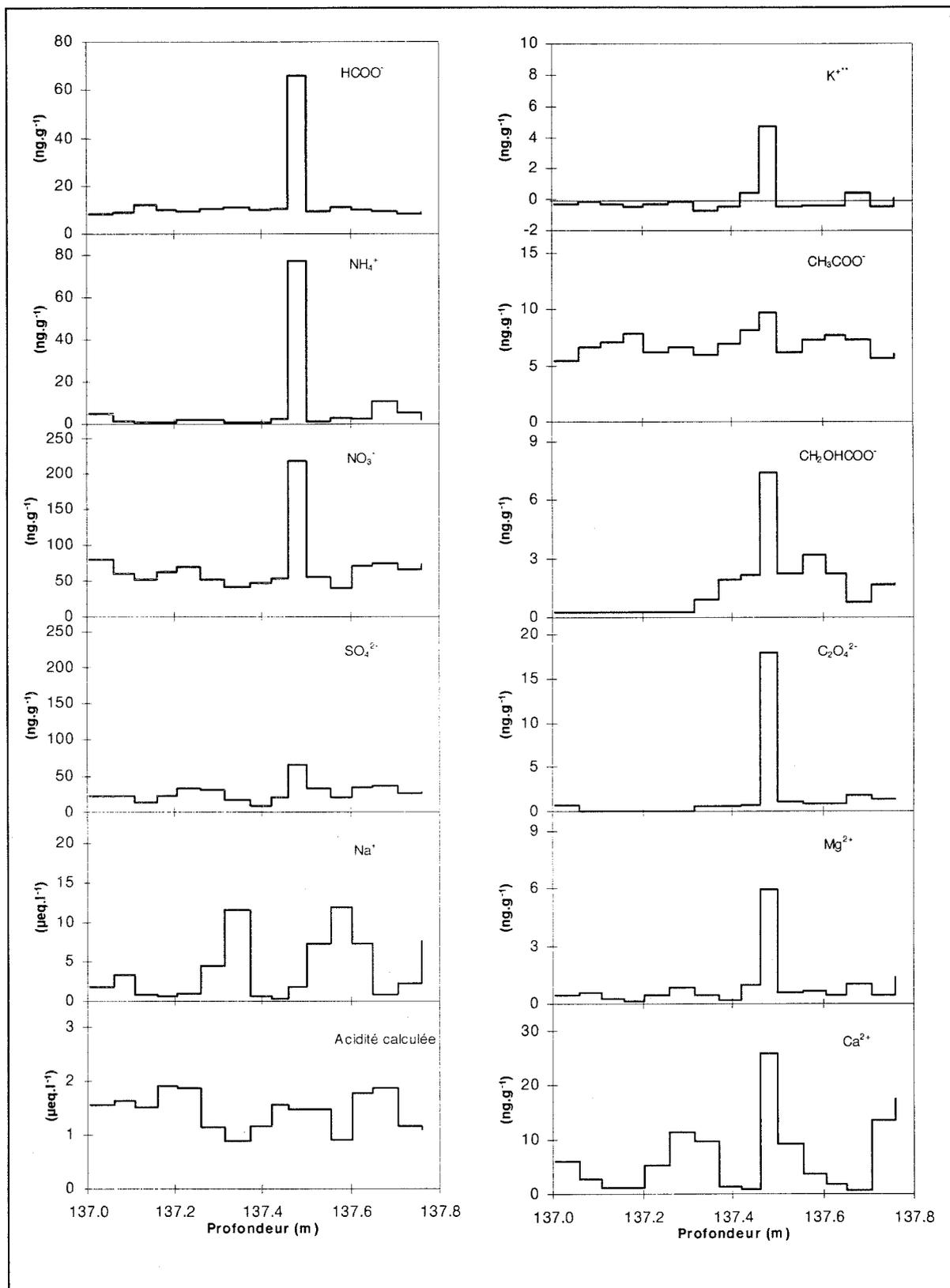


Figure 5.4 : Chimie détaillée d'une perturbation "feu" présentant un fort déséquilibre stoechiométrique de formiate d'ammonium.

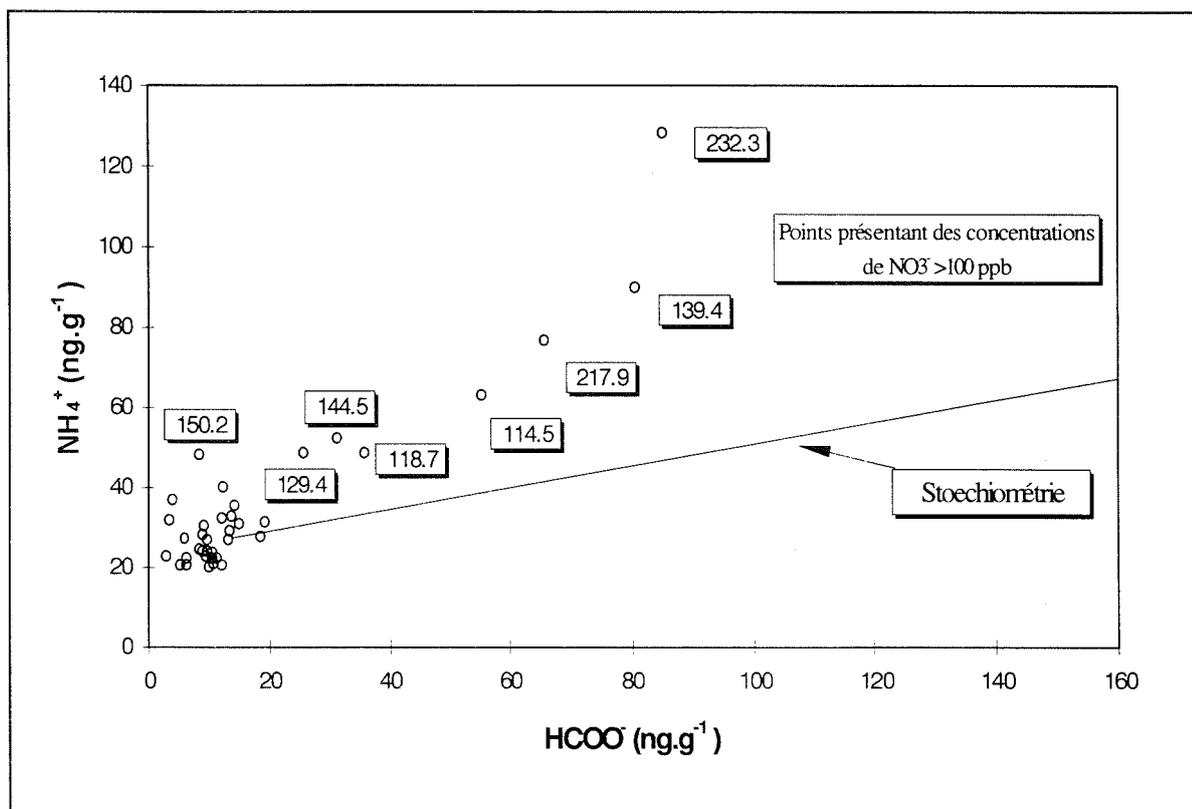


Figure 5.5 : Identique à la figure 5.3 mais pour des points ayant une concentration en nitrate supérieure à 100 ng.g⁻¹. Les étiquettes donnent la concentration en nitrate des points s'écartant de la stoechiométrie.

d'ammonium. Converties en $\mu\text{Eq.l}^{-1}$, il est possible d'additionner les concentrations des ions NO_3^- et HCOO^- et de comparer le résultat directement avec les teneurs de NH_4^+ (Figure 5.6). Si l'on compare la figure 5.6 à la figure 5.5, il ne fait aucun doute qu'une partie non négligeable de l'ammonium se trouve sous la présence de NH_4NO_3 . La pente de la droite, proche de la valeur idéale de 1, montre que l'ammoniac des panaches de feu est en grande partie neutralisé par un mélange d'acide formique (HCOOH) et d'acide nitrique (HNO_3). Nous mettons pour la première fois en évidence l'existence de grande quantité de **nitrate d'ammonium** dans certaines couches de neige déposées à Summit.

Nous avons à notre disposition les données de la période 1750-1990 (Legrand et De Angelis, 1996). La relation $\text{NH}_4^+ = f(\text{HCOO}^-)$ est tracée pour ces données sur la figure 5.7. Sur cette période, nous observons une bien meilleure relation entre les excès de NH_4^+ et de HCOO^- . Les points s'alignent sur la droite correspondant à la stoechiométrie HCOONH_4 . Il semble donc

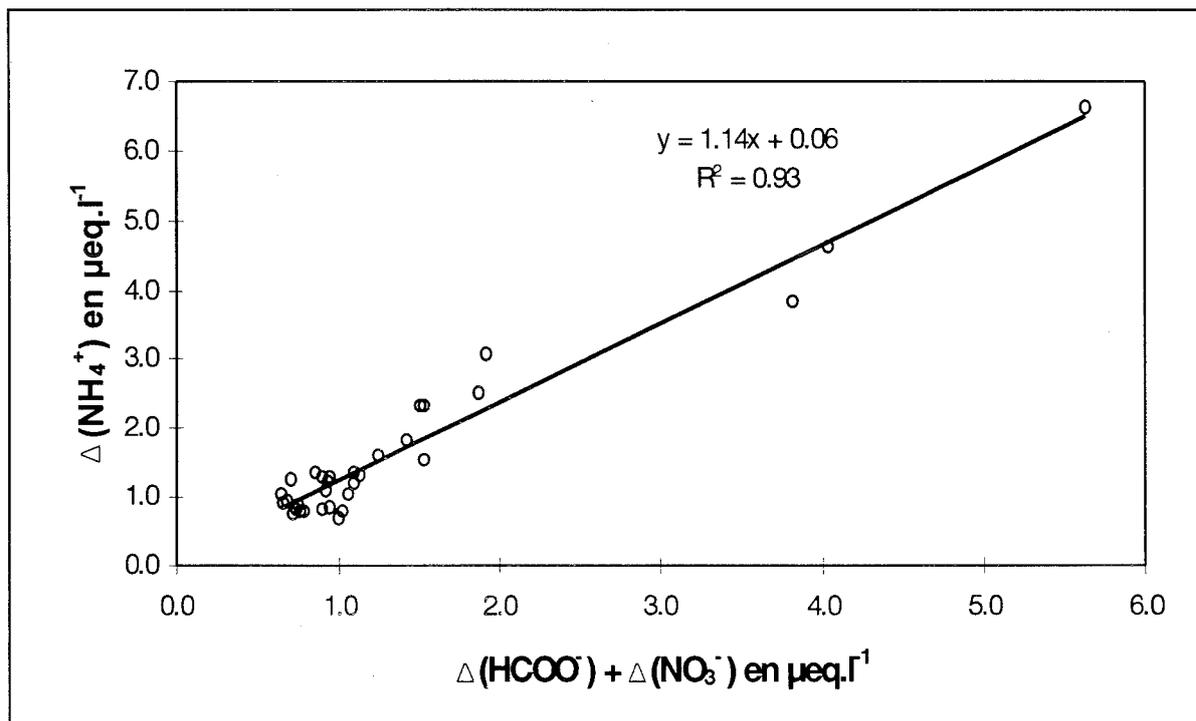


Figure 5.6 : Concentration des excès d'ammonium (par rapport au bruit de fond) en fonction des excès de formiate sommés aux excès de nitrate pour des événements à feu présentant initialement un déséquilibre stoechiométrique par rapport au formiate d'ammonium.

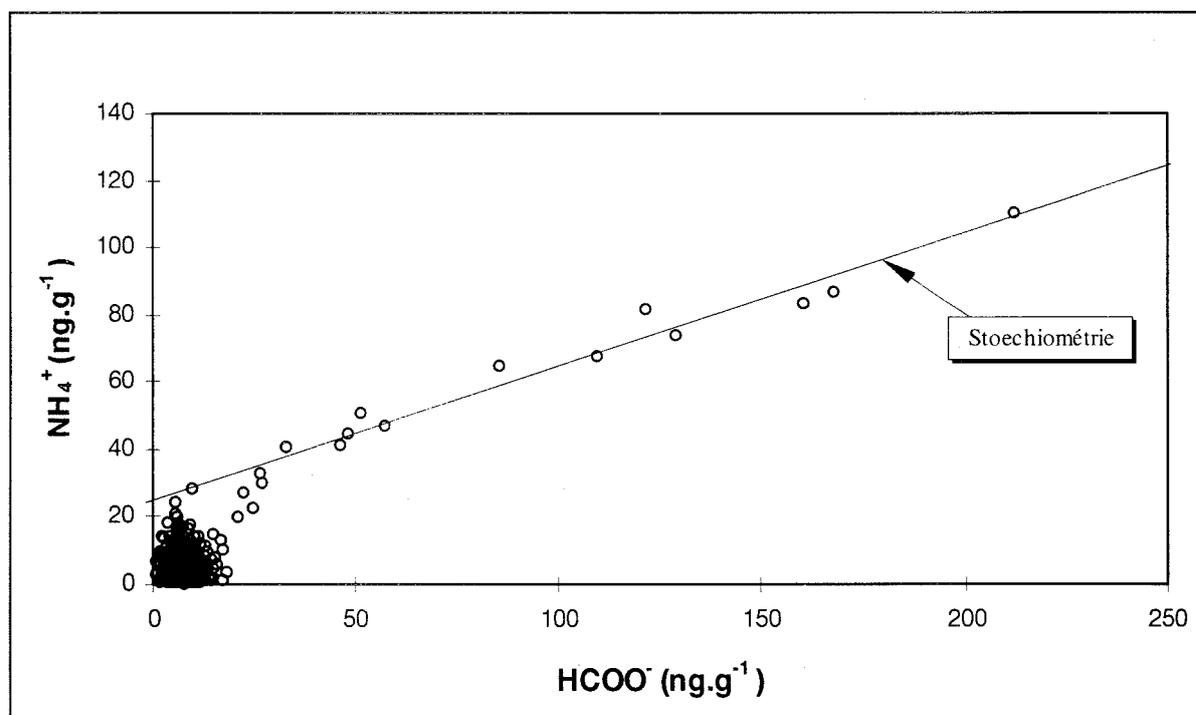


Figure 5.7 : Concentrations d'ammonium en fonction du formiate sur la période 1770-1990 (d'après Legrand et De Angelis, 1995). La covariance observée à partir de $\text{NH}_4^+ > 20 \text{ ng.g}^{-1}$ indique la présence de feu.

que sur cette période, l'apport en nitrate soit négligeable. Ce résultat suggère l'existence d'une différence de signature chimique des feux entre la période 1200-1750 et 1750-1990. Nous en ignorons les raisons.

5.3.2. Un exemple unique de disparition du formiate d'ammonium

Au cours de la présente étude, nous avons rencontré un cas surprenant. Cet événement est détaillé sur la figure 5.8, où la chimie complète est présentée. La coexistence d'ammonium, de formiate, de nitrate et de sulfate dans de telles proportions est unique et laisse supposer la conjonction de deux phénomènes distincts, une éruption volcanique et un feu de forêt.

Les concentrations de sulfate (220 ng.g^{-1}), de chlore en excès (30 ng.g^{-1}), mais aussi l'acidité élevée de la couche de glace ($3 \text{ } \mu\text{Eq.l}^{-1}$) ne laissent aucun doute quant à la présence d'une éruption. La faiblesse du signal de sulfate et le faible intervalle de temps sur lequel il est enregistré ($< 1 \text{ an}$), suggèrent une injection de SO_2 limitée au réservoir troposphérique, la présence de chlore en excès renforçant cette idée (De Angelis et Legrand, 1994).

Plusieurs indices semblent indiquer la présence de débris provenant d'un feu. Tout d'abord, la concentration d'ammonium (48 ng.g^{-1}) est assez élevée. Elle est accompagnée d'une valeur élevée de nitrate (145 ng.g^{-1}), qui comme nous venons de le voir peut être associée à l'enregistrement de feux dans la glace. La présence d'un pic en excès de potassium (cf § 4.1.2.) irait aussi dans ce sens si la présence de valeurs de toutes évidences contaminées, entre les profondeurs 195.95 m et 196.15 m, ne jetaient un doute sur cette partie du profil de K^{+} . En revanche, d'autres indicateurs manquent à l'appel. Par exemple, aucune augmentation significative d'acétate et de glycolate n'est observée sur cette couche. Cependant, ces composés ne peuvent en toute rigueur servir de traceur de combustion puisque sur 105 feux identifiés, ces espèces organiques ne sont présentes, dans le meilleur des cas, que sur 11 feux. Concernant l'oxalate, un marqueur de combustion (Legrand et De Angelis, 1996), la proximité du pic de sulfate sur les chromatogrammes ne nous a malheureusement pas permis de quantifier de manière précise

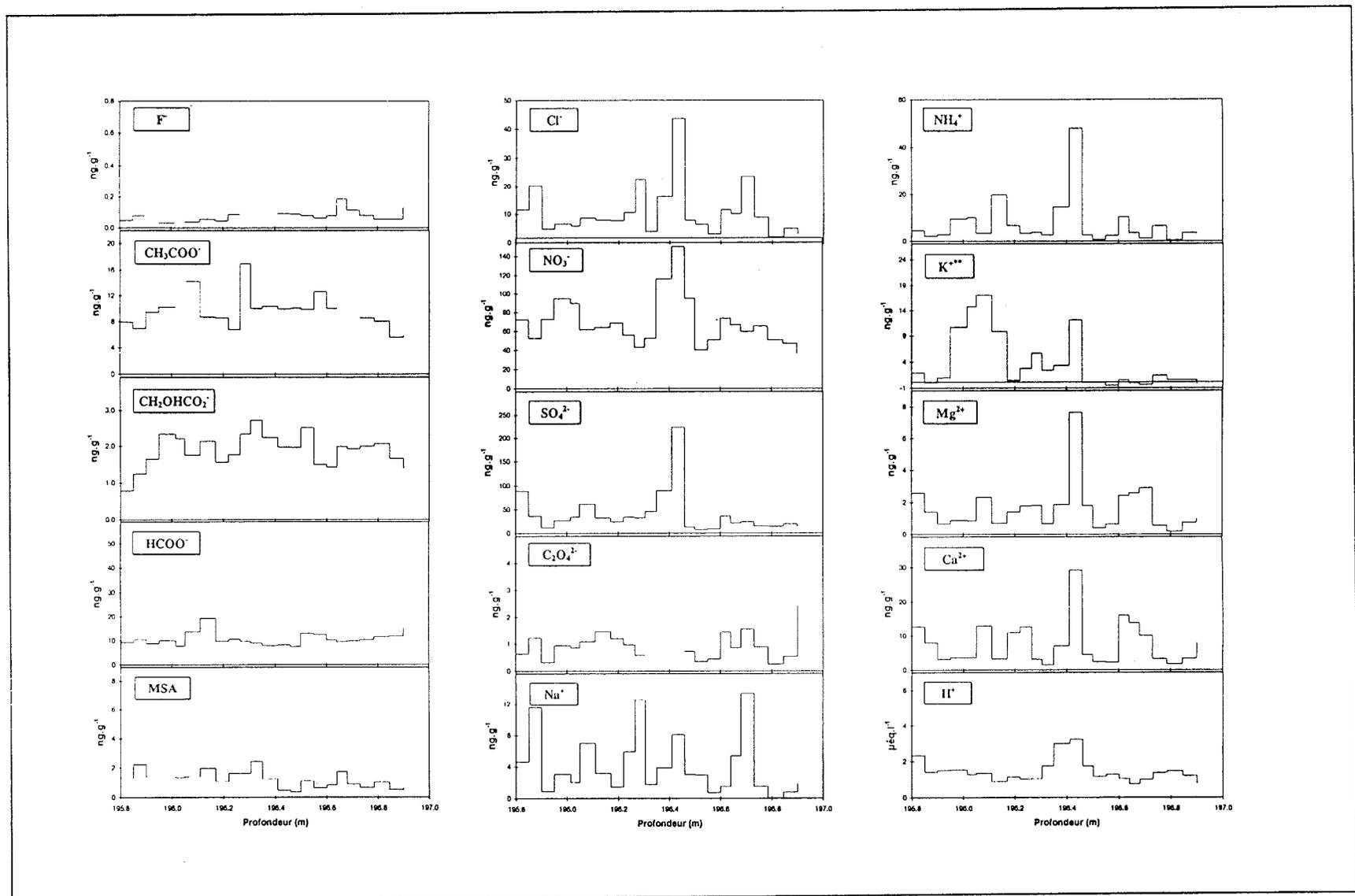


Figure 5.8 : Détail de la chimie d'un événement semblant correspondre à la conjonction d'une éruption volcanique et d'un feu de biomasse.

cette espèce. Avec une concentration de 8 ng.g^{-1} , l'excès de formiate semble complètement absent de cette couche. Nous pensons tout de même être en présence d'un feu de végétation. En effet, il apparaît pratiquement toujours sur les chromatogrammes de feu de biomasse des petits pics de composés organiques minoritaires mal identifiés. Or, il se trouve que cet épisode présente justement de tels pics. Comment peut-on alors expliquer un tel appauvrissement en formiate, et donc l'absence de formiate d'ammonium ?

En fait, il est bien connu que tout acide faible gazeux répond à une loi d'équilibre thermodynamique de partition entre la phase gazeuse et la phase liquide (Warneck, 1988). Cette loi appelée pseudo loi de Henry tient compte des équilibres chimiques suivants :



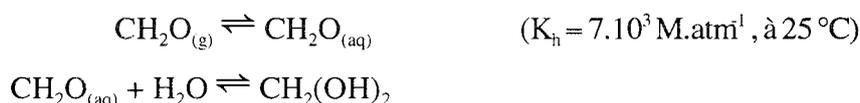
avec K_h , constante de Henry et K_a , constante de dissociation.

L'équilibre entre $\text{HCOOH}_{(g)}$ et HCOO^- est une fonction du pH de la solution. Ce résultat théorique est retrouvé expérimentalement au Groenland (voir § 4 chapitre 7). Legrand et De Angelis (1995, 1996) ont montré que le formiate mesuré sur des échantillons de glace est fonction du pH de la couche de neige, avec un comportement très proche du comportement attendu par la pseudo loi de Henry. Mais leurs mesures ne concernent que les valeurs de bruit de fond, et on n'a donc jamais observé un tel phénomène sur des couches supposées être riches en formiate d'ammonium.

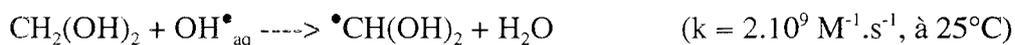
Plusieurs scénarios sont possibles pour expliquer la disparition de formiate d'ammonium dans cette couche acide. Le premier scénario est en relation avec l'incorporation d'impuretés et considère une troposphère acidifiée par l'éruption volcanique. Cette troposphère peut rester acide plusieurs mois. La simultanéité des événements volcan/feu est alors fort probable, quoique rare sur nos enregistrements. Le premier stade de la formation du formiate d'ammonium passe probablement par l'incorporation d'ammoniac et de formaldéhyde, puis par la formation d'acide formique. En effet, l'ammoniac étant une base faible, sa solubilité augmente avec une diminution de pH, elle peut donc s'incorporer facilement dans les gouttelettes acidifiées par l'acide sulfurique.

Le formaldéhyde, extrêmement soluble ($K_h = 7.10^3 \text{ M.atm}^{-1}$, à 25°C), s'incorpore facilement dans la phase aqueuse. Là, il est rapidement hydraté ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) puis oxydé par les OH^\bullet dissous dans la phase aqueuse, cette oxydation conduit à la formation HCOOH_{aq} (Chameides et Davis, 1983). En résumé, nous avons :

1ère étape : dissolution de NH_3 et de CH_2O



2^{ème} étape : production d'acide formique (Chameides et Davis, 1983)



et



L'acide formique ainsi formé se dissocie plus ou moins suivant le pH de la solution. A des pH inférieurs au $\text{p}K_a$ (3.75) du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, la plupart de l'acide formique ne dissocie pas et reste sous la forme HCOOH_{aq} suivant l'équilibre de dissociation :



alors, compte tenu du pH très acide des gouttelettes d'eau (éruption volcanique), $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ est surabondant par rapport à la phase gazeuse et s'évapore selon l'équilibre :



Ce dernier mécanisme serait alors à l'origine de la perte de l'acide formique des gouttelettes d'eau.

Un autre mécanisme est envisageable. On remarque que la présence du pic d'ammonium est en phase avec celui du sodium, seul marqueur saisonnier non perturbé. La régularité des cycles saisonniers visibles sur d'autres indicateurs (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ne laisse aucun doute sur la régularité de l'accumulation annuelle sur cette période. La position du pic d'ammonium, par rapport au pic de sodium, situe le feu *de facto* en hiver (Whitlow et al., 1992), ce qui en soit n'est pas une "hérésie", les hivers pouvant tout de même être secs. Dès lors, l'absence de photochimie durant la nuit polaire pourrait expliquer la non formation de l'acide formique.

Un autre scénario est relatif à un mécanisme *post* dépôt. L'acidité de la couche pourrait avoir détruit le formiate d'ammonium dans le manteau neigeux. L'acide formique, formé lors de la destruction de NH_4HCOO , migrerait sur les bords de la couche acide par un mécanisme semblable à la diffusion de HF en milieu acide (De Angelis et Legrand, 1994). Si l'on suppose au minimum une demi neutralisation entre HCOO^- et NH_4^+ (la présence de nitrate comptant pour l'autre moitié), la quantité de formiate intégrée sur la couche, et déposée par le feu devrait être d'environ 288 ng.cm^{-2} . Or, la quantité de formiate au dessus du bruit de fond (que l'on prend égale à la concentration de HCOO^- dans la couche acide) intégrée 15 cm de part et d'autre de l'éruption représente au maximum 80 ng.cm^{-2} . Le manque de formiate en bordure de la couche acide va donc à l'encontre d'une diffusion *post* dépôt de HCOOH .

Il nous semble que le cas particulier étudié ici, va dans le sens soit d'un mécanisme de non formation de l'acide formique suite à l'absence de photochimie, soit d'un effet d'acidité sur les équilibres $\text{HCOOH}_{(g)}/\text{HCOO}^-$. Le choix entre ces deux hypothèses dépend de paramètres inaccessibles par notre étude.

5.4. Facteurs susceptibles de modifier la signature chimique

Le type de combustion peut modifier considérablement les facteurs d'émission des espèces. Un feu, durant sa phase enflammée, produit des espèces à un degré d'oxydation plus élevé qu'une phase fumée, bien moins oxygénée (Laursen et al., 1992). Des expériences en chambre de combustion ont montré que 85 % des émissions en masse d'ammoniac était émis durant la phase fumée (Lobert et al., 1991). Par delà une différence de signature dès la source, le vieillissement du panache durant le transport conduit à la modification notable de sa composition chimique (Nance et al., 1993 ; Gorzelska et al., 1994 ; Lefer et al., 1994). Ces changements sont dus à des réactions secondaires d'oxydation, mais ils sont aussi la conséquence des processus de lessivage et de dilution affectant le panache au cours du transport.

5.4.1. Les phases de combustion

Le problème de l'efficacité de la combustion est difficilement accessible par l'étude chimique de la composition de la glace. Notre échantillonnage ne permet pas de descendre à une résolution inférieure à 2 mois. De fait, un événement d'ammonium peut représenter plusieurs feux plutôt qu'un feu particulier. De même, il est aisé d'imaginer que sur une région aussi vaste que le Nord Est canadien, les années favorables au déclenchement des feux provoquent un grand nombre de feux simultanément et pas seulement un grand feu ! Dans ce contexte, nos enregistrements sont le reflet d'une saison d'activité moyenne en incendie de forêt¹. La probabilité pour que l'on enregistre plus particulièrement un type de phase de combustion est donc faible (voir à ce titre les photos satellites de Shipham et al., 1994). Et cela d'autant plus qu'il n'y a pas de feu uniquement vif ou couvant mais que chaque feu progresse généralement par un front enflammé suivi immédiatement derrière par des combustions incomplètes. Il est même possible

1

Nous continuerons à user du terme feu au singulier pour mentionner l'existence d'une saison à feu, ceci afin de garder la forme plurielle pour faire référence à différentes saisons à feu. Toutefois, nous garderons à l'esprit que la présence d'un pic peut en fait traduire le mélange de plusieurs panaches s'étant produit à des intervalles rapprochés dans le temps et dans l'espace.

que durant une phase enflammée trop active, il se produise localement une raréfaction d'oxygène et donc une émission de gaz réduits ou peu oxydés (Lobert et al., 1991). La composition moyen de la forêt canadienne n'ayant pas évolué significativement sur les 1000 dernières années (voir l'historique des feux chapitre 6) et, globalement, un incendie de forêt passant toujours par les mêmes phases, nous pensons, avec ces arguments indirects, que la signature de la source est en première approximation la même. Nous n'attribuons pas les modifications de signatures chimiques à des différences de phase de combustion ou de matériau brûlé.

5.4.2. Les processus lors du transport

Les mécanismes physiques (lessivage) et chimiques (oxydation) sont susceptibles de modifier considérablement la composition des émissions depuis la source. Il n'existe à l'heure actuelle, à notre connaissance, aucun travail portant sur l'étude d'un vieillissement de panache de feu où la chimie soit détaillée. Les seules campagnes menées au-dessus des régions arctiques (ABLE 3A, ABLE 3B) n'ont jamais porté sur l'étude d'un feu particulier. Les trajectoires des masses d'air étaient reconstituées *a posteriori* (Shipham et al., 1992, 1994). Dans ces études atmosphériques, l'âge des panaches de feu rencontrés est attribué en fonction des trajectoires des masses d'air et des mesures d'appauvrissement en espèces réactives.

Tout au long de sa vie, le panache va subir une multitude de phénomènes qui vont conduire à une modification radicale du signal source (Radke et al., 1991). Les réactions d'oxydation vont progressivement convertir les espèces réactives en composés de plus en plus stables. L'oxydation des hydrocarbures peut se résumer à une dégradation rapide des espèces les plus réactives (aldéhydes, alcènes) accompagnée d'une oxydation plus lente des alcanes et autres composée plus stables (voir § 3.2). Certaines de ces réactions conduisent à des conversions gaz-particules. Ces conversions aboutissent majoritairement à la formation de particule fine ($r < 1 \mu\text{m}$) (Figure 5.9, Pruppacher et Klett, 1980). Une part importante ces aérosols est susceptible de servir de noyau de condensation (CCN) (30 à 100% des particules submicroniques, Hallett et al., 1989), que ce soit ceux en provenant de la remise en suspension des aérosols déposés sur le feuillage, ou ceux issus de la combustion ou des conversions gaz-particules. Toutes les particules acquièrent

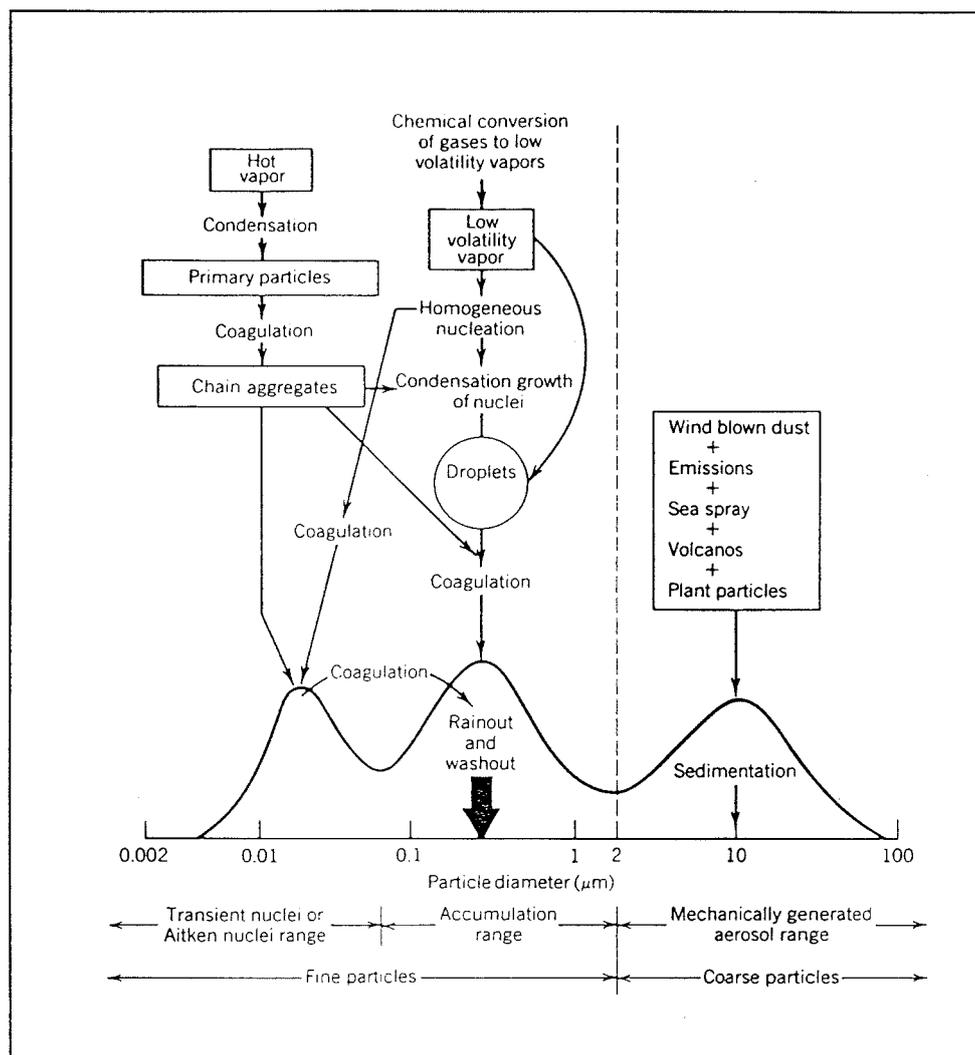


Figure 5.9 : Distribution en taille des aérosols atmosphériques, et principaux processus de lessivage (d'après Pruppacher et Klett, 1980).

une certaine quantité d'eau liquide avec l'augmentation relative de l'humidité. Cependant, ce sont seulement les particules hygroscopiques dont le rayon nucléé est supérieur à $0.1 \mu\text{m}$ qui commencent par s'activer et à grossir en gouttelettes de nuage (effet du rayon de courbure, hétérogénéité locale des pressions de vapeur saturante) (Warneck, 1988). Les plus petits CCN ne se trouvent activés que si la super saturation en vapeur d'eau du nuage continue à croître (Figure 5.9). L'émission de vapeur d'eau durant la phase de combustion ne peut que favoriser la formation de nuage au sein même du panache. Lors d'une étude portant sur l'analyse de plusieurs feux, Radke et al. (1991) montrent qu'effectivement les feux peuvent conduire à la formation de cumulus. Ils notent que le temps de résidence dans l'atmosphère des particules de fumée est

largement déterminé par les interactions et les processus de lessivage liés à la formation du nuage, auxquels nous pouvons ajouter les processus de chimie hétérogène. Que se soit par des réactions chimiques et/ou par des processus de lessivage, on s'attend à une modification profonde de la signature des feux suivant l'âge du panache.

5.5. L'origine possible du nitrate en excès dans les débris des feux

Deux précurseurs atmosphériques peuvent être envisagés pour rendre compte des retombées de nitrate dans les couches de neige présentant des débris de feux, les NO_x et le PAN.

5.5.1. Le problème du PAN

Dans le cas de la période Holocène au Groenland, où la précipitation est majoritairement acide, l'hydrolyse du PAN est difficilement envisageable. Si la conversion PAN \rightarrow nitrate est certainement efficace à l'émission et durant le transport du panache, elle se produit plus certainement en phase gazeuse. Mais voyons cela de plus près.

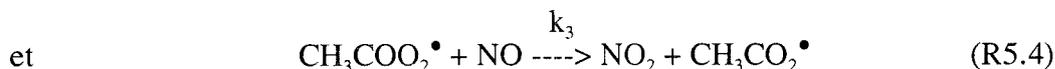
La décomposition thermique du PAN en présence de NO_x a été schématisée par Cox et Roffey (1977). Les étapes sont les suivantes :

le précurseur est fourni par l'oxydation de l'acétaldéhyde par OH^\bullet



Les NO_x contrôlent alors la formation du PAN :





Mis à part la température se sont les NO_x qui jouent un rôle capital dans la formation ou la destruction du PAN. Les équations (R5.3) et (R5.4) montrent que le rapport NO/NO_2 influe sur la voie de réaction du radical $\text{CH}_3\text{COO}_2^\bullet$. Talukdar et al. (1995) ont montré que les processus de perte du PAN par attaque d' OH^\bullet étaient négligeables dans la troposphère. La vitesse de destruction du PAN s'écrit alors dans l'hypothèse d'un équilibre stationnaire du radical RO_2^\bullet :

$$-\frac{d}{dt} \ln[\text{PAN}] = k_1 \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{k_3[\text{NO}]}{k_2[\text{NO}_2]} \right)} \right) \quad (\text{E1})$$

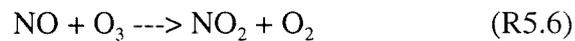
En atmosphère riche en NO , la durée de vie du PAN est conditionnée par la réaction (R5.4). Dans le cas où le rapport NO/NO_2 est faible (toujours vérifié en atmosphère naturelle, $\text{NO}_2 \gg \text{NO}$), l'existence du PAN est liée à sa décomposition thermique (réaction R5.3). Or, le rapport NO/NO_2 est contrôlé, dans sa plus simple expression, par la photochimie de l'ozone troposphérique. De fait, dans les atmosphères riches en O_3 (conversion de NO en NO_2) la décomposition thermique est le puits principal du PAN. Les observations de Singh et al. (1992) confirment ce résultat. Ces auteurs ont mis en évidence une corrélation entre le PAN et l'ozone. Ils montrent dans le même temps que les concentrations de PAN croissent avec l'altitude, donc avec la diminution de la température. A partir de l'équation cinétique (E1), nous avons calculé le temps de vie du PAN en reprenant les données de panaches de feux "frais" de la forêt boréale canadienne (Talbot et al., 1994), ces auteurs avancent les concentrations moyennes suivantes dans le panache :

$$[\text{O}_3] = 30 \text{ ppbv} ; [\text{NO}] = 10 \text{ pptv} ; [\text{NO}_2] = 30 \text{ pptv}$$

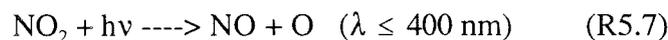
Or, en utilisant l'équation de l'équilibre photo stationnaire des NO_x (équation de Leighton)

$$[\text{NO}]/[\text{NO}_2] = J/(k_4 [\text{O}_3]) \quad (\text{R5.5})$$

où k_4 est la constante cinétique de la réaction



et J est la constante de photodissociation de NO_2



avec un panache observé à 2 km d'altitude, soit une température d'environ 273° K (Jaffrezo, communication personnelle), nous avons $k_4 = 1.8 \cdot 10^{-12} e^{(-1370/T)} = 1.2 \cdot 10^{-14}$ et $J = 5 \cdot 10^{-3}$. Dans ces conditions, l'équation (R5.5) conduit à un rapport de $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] = 0.5$, c'est à dire proche du rapport $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ mesuré par Talbot et al. (1994) ($[\text{NO}]/[\text{NO}_2] = 0.3$). Un calcul plus rigoureux aurait été possible en incluant dans l'équation de Leighton les radicaux RO_2^\bullet et HO_2^\bullet (certainement abondants dans un panache de feu), ce qui aurait eu pour conséquence la diminution du rapport $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ calculé. Ce rapide calcul sur le rapport $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ montre que les NO_x sont en quasi équilibre photo stationnaire avec l'ozone.

Pour le calcul du temps de vie du PAN, la valeur utilisée de k_1 est celle de Singh (1987) et celles de k_2 et k_3 sont du NASA Panel for Data Evaluation (1992). Le temps de vie est calculé par :

$$\tau = \frac{1}{k_1 \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k_3[\text{NO}]}{k_2[\text{NO}_2]}\right)}\right)}$$

avec $k_1 = 1.12 \cdot 10^{16} e^{(-13330/T)} = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 12 \cdot 10^{-12} (300/T) = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et $k_3 = 2.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, nous trouvons $\tau \sim 114$ heures (4.5 jours) à 273° K. Le temps de vie, dans les mêmes conditions que précédemment mais à une température de 260° K (température moyenne de la troposphère de Summit en été) est de 56 jours. En somme, le PAN est un réservoir d'oxyde d'azote susceptible de transport des NO_x jusqu'au site de Summit.

Cependant, si l'on calcule la décroissance du PAN le long de deux trajectoires de masse d'air aux isothermes 273° K et 260° K, définies comme des limites moyennes², nous obtenons les résultats du tableau 5.4. On voit que les résultats sont très sensibles à la température. Si l'on fait, de plus,

Temps de transport	1er jour	3ème jour	5ème jour	7ème jour	9ème jour
PAN/PAN ₀ (273° K)	0.81	0.53	0.35	0.22	0.15
dHNO ₃ /dt (273° K) pptv/j	85.5	63.2	40.5	29	16
PAN/PAN ₀ (260° K)	0.98	0.95	0.91	0.88	0.85
dHNO ₃ /dt (260° K) pptv/j	9	7	7	6.5	7

Tableau 5.4 : Décomposition thermique de PAN au cours du temps pour deux cas limites de trajets isothermes.

l'hypothèse d'un rendement à 100% de la conversion NO₂ ----> HNO₃ (NO et NO₂ étant en équilibre photo stationnaire) alors, en utilisant les valeurs de PAN obtenues entre 3 et 6 km d'altitude pour des masses d'air sous l'influence de feu de biomasse ([PAN] ~ 450 pptv ; Talbot et al., 1994), nous obtenons les concentrations atmosphériques calculées de HNO₃ exposées dans le tableau 5.4. Ce tableau met en avant le rôle important que tient la température sur la décomposition du PAN. Il montre, de plus que, la production de HNO₃ par décomposition thermique du PAN est importante durant les premiers jours du temps de vie du panache lorsque la température est élevée, alors que cette production est faible et quasiment constante en atmosphère froide. Cependant, les résultats de ce tableau ne prennent pas en compte d'autres processus intervenant lors du transport du panache, telles que la dilution et le lessivage. Ce premier phénomène peut avoir une importance prépondérante sur les concentrations observées compte tenu de l'éloignement des sources. Ainsi, Radke et al. (1995) donne l'exemple de la dilution observée au cours du transport d'un panache sur 2000 km, qui pourtant reste observable par photo satellite. Le coefficient de dilution estimé pour le volume des aérosols est de l'ordre de 1000 sur un suivi de 44h. De même, les processus de lessivage vont avoir tendance à amplifier cette décroissance du signal depuis la source. Sans que des études quantifiées aient été réalisées

2

Les reconstitutions des trajectoires de masses d'air arrivant à Summit en été montrent rarement des passages à des températures positives mais, par contre, passent par des températures pouvant descendre jusqu'à 230° K, Jaffrezo communication personnelle.

sur le sujet, on notera que l'émission conjointe de vapeur d'eau par les combustions pourrait accélérer les processus de lessivage. Les valeurs présentées dans le tableau 5.4 seraient donc à moduler dans des proportions importantes selon l'histoire de la masse d'air. Sur le site de Summit, les seules valeurs actuellement disponibles montrent que sur une perturbation "feu" la répartition du nitrate entre la phase aérosol et gazeuse est inversée par rapport au bruit de fond (Dibb et al., 1996), la phase aérosol étant dominante dans le cas du feu. On s'attend donc à ce que l'acide nitrique gazeux initialement produit par la décomposition du PAN se retrouve en majeure partie sous la forme d'aérosol. A la vue des résultats du tableau 5.4, nous suggérons que le PAN ne peut être notre source de nitrate qu'à la condition que le transport soit rapide et de surcroît dans une atmosphère relativement chaude (toujours possible en été). En effet dans le cas contraire, tous les panaches de feu atteignant le Groenland contiendraient des quantités encore importantes de PAN et devraient alors tous présenter des enrichissements en nitrate. En d'autres termes, la présence de nitrate dans nos événements à feu suggère une arrivée relativement rapide du panache.

5.5.2. Les conversions $NO_x - HNO_3$

Nous n'excluons pas la possibilité d'arrivée directe de HNO_3 . Les concentrations assez élevées (> 100 ppt par rapport au bruit de fond, Talbot et al., 1994) et les rapports $HNO_3/NO_x \sim 3$ mesurés dans les panaches (1.5 en bruit de fond, Talbot et al., 1994) sous-entendent une conversion efficace de NO_x en HNO_3 . La conversion NO_x en composés azotés est accélérée dans le panache en raison de l'abondance des HCNM (τ quelques mn ; Singh, 1991). La présence ou non de HNO_3 dans la troposphère de Summit dépendra alors du taux de lessivage de ce composé. En quelque sorte, nous aboutissons à la même conclusion que dans le cas du PAN : la présence de HNO_3 semble liée à un transport rapide du panache, de la source jusqu'au Groenland (voir aussi à ce propos le § 5.5.2.). Partant de l'hypothèse d'une modification de la signature chimique comme conséquence d'un vieillissement des panaches, nous allons tenter une classification des feux.

6. CARACTÉRISATIONS DES SIGNATURES CHIMIQUES

6.1. Les feux à nitrate

Nous avons cherché à mieux caractériser les feux présentant une forte quantité de nitrate. Le potassium et le calcium sont deux éléments que l'on retrouve enrichis dans les matières émises, aussi bien dans les feux tropicaux (Cachier et al., 1991 ; Andreae et al., 1988) que dans les feux boréaux (Wofsy et al., 1992 ; Gorzelska et al., 1994). A ce titre, Andreae (1983) préconisait l'utilisation du potassium en excès (par rapport à la composante terrigène et marine) comme marqueur de feu. Il note à ce propos que le rapport $K_{\text{excès}}/C_{\text{suie}}$ doit permettre de différencier les types de combustion (végétale, gazole,...).

Si nous portons de nouveau notre regard sur la figure 5.4, nous remarquons la présence d'un pic de K^{+*} et de Ca^{2+} en phase avec les retombées des débris des feux. Nous avons donc reporté sur la figure 5.10 les concentrations de potassium en excès (K^{+*}) et de calcium non marin (Ca^{2+*}) en fonction des concentrations de nitrate pour des horizons à feu ($[NH_4^+] > 20$ ppb et $[HCOO^-] > 10$ ppb) (cf § 4.1.2. pour le calcul de Ca^{2+*} et K^{+*}).

Malgré le manque flagrant de points pour les valeurs hautes, ces deux éléments suivent globalement l'augmentation du nitrate. L'existence à des fortes concentrations d'éléments comme le potassium en excès ou le calcium non marin dans les panaches semble indiquer la présence de panaches peu vieillis. En d'autres termes, la présence simultanée dans des horizons à feu de composés particuliers comme le nitrate d'ammonium et d'éléments non issus de sel mer comme K^{+*} et Ca^{2+*} suggère une arrivée rapide de ces panaches, ou tout du moins un faible taux de lessivage. Ces panaches ont eu peu le temps de se modifier au cours du trajet.

L'existence d'une corrélation entre K^{+*}/NO_3^- , et Ca^{2+*}/NO_3^- est un argument supplémentaire venant étayer l'idée avancée lors de l'étude de l'origine possible du nitrate (c'est à dire production *via* le PAN et les NO_x). L'étude récente de Radke et al. (1995) sur l'évolution en taille des particules d'un panache de feu au cours de son vieillissement confirme l'idée d'un

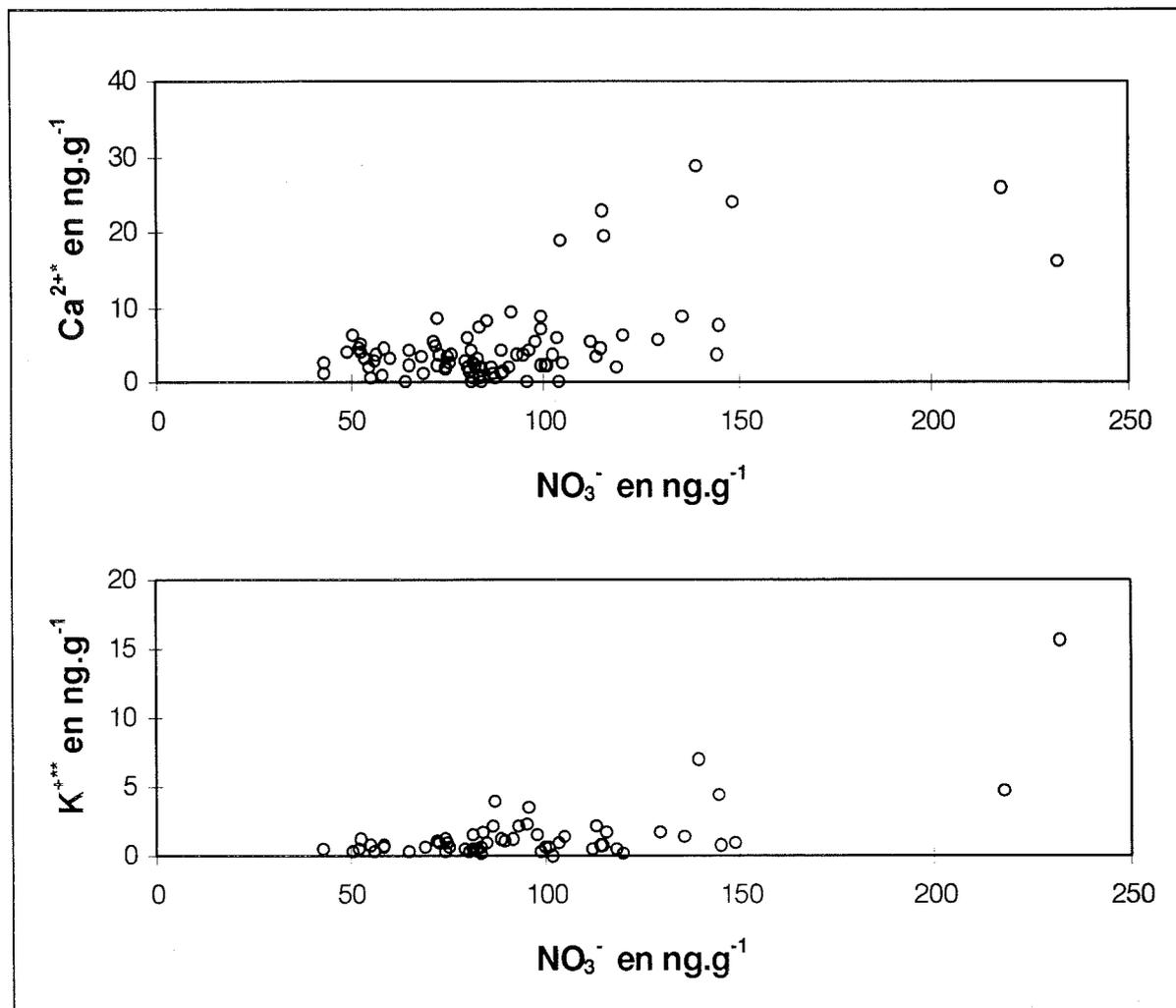


Figure 5.10 : Concentration de Ca^{2+*} et K^{+**} en fonction de NO_3^- pour les événements à feu.

appauvrissement en aérosol du panache au cours du temps par dilution. Les auteurs notent cependant des effets de coagulation entre les particules conduisant à une diminution progressive en volume du mode nucléé ($< 0.2 \mu\text{m}$) en faveur du mode accumulation ($0.2 < x < 2 \mu\text{m}$), puis de ce dernier mode en faveur du mode grossier ($> 2 \mu\text{m}$). Les diminutions observées des modes fins (comparées à l'augmentation du mode grossier) sont telles que Radke et al. (1995) préconisent une élimination des grosses particules par sédimentation. Ils concluent que les phénomènes de coagulation fournissent un mécanisme efficace pour extraire les particules du minimum de lessivage par les précipitations ($\sim 0.1 - 1 \mu\text{m}$) vers des tailles assez larges pour être efficacement éliminées par les pluies, mais aussi pour permettre aux particules de devenir plus actives en tant que CCN et d'être "nettoyées" par le nuage avec une efficacité accrue. Le

vieillessement du panache par l'intermédiaire de la coagulation accélère l'élimination des particules (Radke et al., 1995).

6.2. Classifications des feux

6.2.1. Nos données

Partant de l'hypothèse de panaches peu vieillis en présence de nitrate, une séparation a été faite sur nos horizons à feux. Tous les feux présentant des concentrations de $\text{NO}_3^- > 100 \text{ ng.g}^{-1}$ ont été classés comme "Panache intermédiaire" (N=23) alors que ceux ayant $\text{NO}_3^- < 100 \text{ ng.g}^{-1}$ ont été classés comme "Panache vieilli" (N=62). Pour définir le "Panache jeune" symbolisant la signature à la source, nous avons utilisé les données de Wofsy et al. (1992). Ces auteurs sont les seuls à rapporter à la fois les concentrations d'espèces gazeuses et particulaires d'un panache de feu et du bruit de fond environnant.

6.2.2. Le panache "jeune"

Ce panache est situé à une altitude de 2.2 km et date de quelques jours (Shipham et al., 1992). Il a été rencontré lors d'un vol en spirale au dessus de la région de Bethel en Alaska (lat. 61°N , long. 162°W). Les conditions météorologiques étaient les suivantes : une large dépression située de part et d'autre de la mer de Bering était formée, intensifiant le vortex polaire sur les côtes Nord-Ouest de l'Alaska. Un faible pont de hautes pressions en altitude situé au dessus du Sud de l'Alaska, a permis de maintenir la troposphère moyenne relativement sèche. Le trajet des masses d'air reconstitué à 5 jours a montré une provenance de la mer de Bering pour les basses couches. A des altitudes plus élevées, le transport indique une origine Nord sibérienne (Shipham et al., 1992). Les mesures lidar ont permis de déterminer des couches importantes d'aérosols aux altitudes 2000, 3000-3500 et 4000 m. La plus basse de ces couches consistait en des résidus de fumée de plusieurs feux locaux ayant brûlé quelques jours auparavant (Shipham et al., 1992). C'est celui que nous prendrons comme origine.

6.2.3. Normalisation des données

A partir des données de Wofsy et al. (1992) et de cette étude, nous avons calculé avec la relation E2 les enrichissements (ou appauvrissements) de chaque espèce par rapport au bruit de fond suivant la relation :

$$F (\%) = (([X]_{\text{feu}} - [X]_{\text{bruit}}) \times 100) / [X]_{\text{bruit}} \quad (\text{E2})$$

Certains composés ont nécessité au préalable une étape de calcul supplémentaire. Le nitrate présenté par Wofsy et al. (1992) est ainsi la somme de la phase particulaire et gazeuse. Cette opération est justifiée par les quantités élevées d'ammoniac émises lors de la combustion. L'ammoniac est donc susceptible de neutraliser tout l'acide nitrique gazeux. D'ailleurs, Gorzelska et al. (1994) notent que l'abondance de NH_3 et HNO_3 dans les feux doit conduire à la formation d' NH_4NO_3 . Ils soulignent de plus que son apparente absence lors de mesures peut être imputée à son instabilité ou à l'apport important H_2SO_4 anthropique.

L'autre transformation concerne nos données. Nous avons utilisé les flux d'acétate et de glycolate lors du calcul de F et non pas les concentrations. En effet, De Angelis et Legrand (1995) ont montré que ces espèces pouvaient diffuser dans le névé et ainsi "s'étaler" sur plusieurs centimètres de part et d'autre de la perturbation. La figure 5.4 donne un exemple de diffusion du glycolate sur les couches adjacentes du pic. Dans ces cas, le calcul de F intègre toute la perturbation à laquelle a été retranchée le bruit de fond. Toutefois, nous n'oublierons pas que ces composés organiques ont pu subir des contaminations (voir chapitre analytique) ; leur interprétation sera donc à prendre avec réserve.

7. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT

Les résultats sont présentés figure 5.11. Trois histogrammes deviennent le portant de chaque espèces. Le premier a été défini grâce au données de Wofsy et al. (1992). Les deuxième

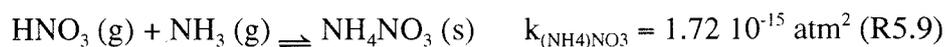
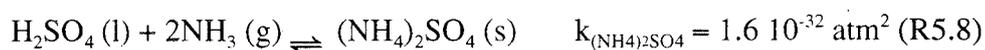
et troisième histogrammes sont calculés à partir de nos données suivant la dichotomie nitrate > 100 ppb et nitrate < 100 ppb.

7.1. Les aérosols

Notre classification semble correcte. En effet, l'ensemble des composés sous forme particulaire montre un appauvrissement régulier au fur et à mesure que le panache vieillit. Cet appauvrissement concerne les espèces suivantes : NO_3^- (considéré comme particulaire car neutralisé par NH_3) Cl^- ; SO_4^{2-} ; Na^+ ; NH_4^+ ; K^+ ; Mg^{2+} et le Ca^{2+} . Ce résultat est en accord avec l'étude de Radke et al. (1995), où l'étude du vieillissement d'un panache montre une décroissance des concentrations en aérosols qui est due aux phénomènes de dilution, coagulation et sédimentation.

7.1.1. Les aérosols en équilibre avec une phase gazeuse

Dans le détail, on peut noter l'appauvrissement très rapide des composés toujours particuliers, c'est à dire aux pressions de vapeur saturante très faibles. Si l'on suppose l'acide sulfurique (aérosol) complètement neutralisé par l'ammoniac, la constante d'équilibre de l'équation (R5.8) est égale à $k_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1.6 \cdot 10^{-32} \text{ atm}^2$ à 25°C (Scott et Cattell, 1979), alors que cette constante est égale à $1.72 \cdot 10^{-15} \text{ atm}^2$ à 25°C dans le cas de l'équilibre nitrate d'ammonium (Mozurkewich, 1993).



Dès lors, le sulfate d'ammonium est toujours particulaire à la différence du nitrate d'ammonium qui, plus instable, peut se redécomposer en phase gazeuse, du moins tant que le point de déliquescence n'est pas atteint (62% d'humidité relative) (Warneck, 1988). Dans ce cas le nitrate

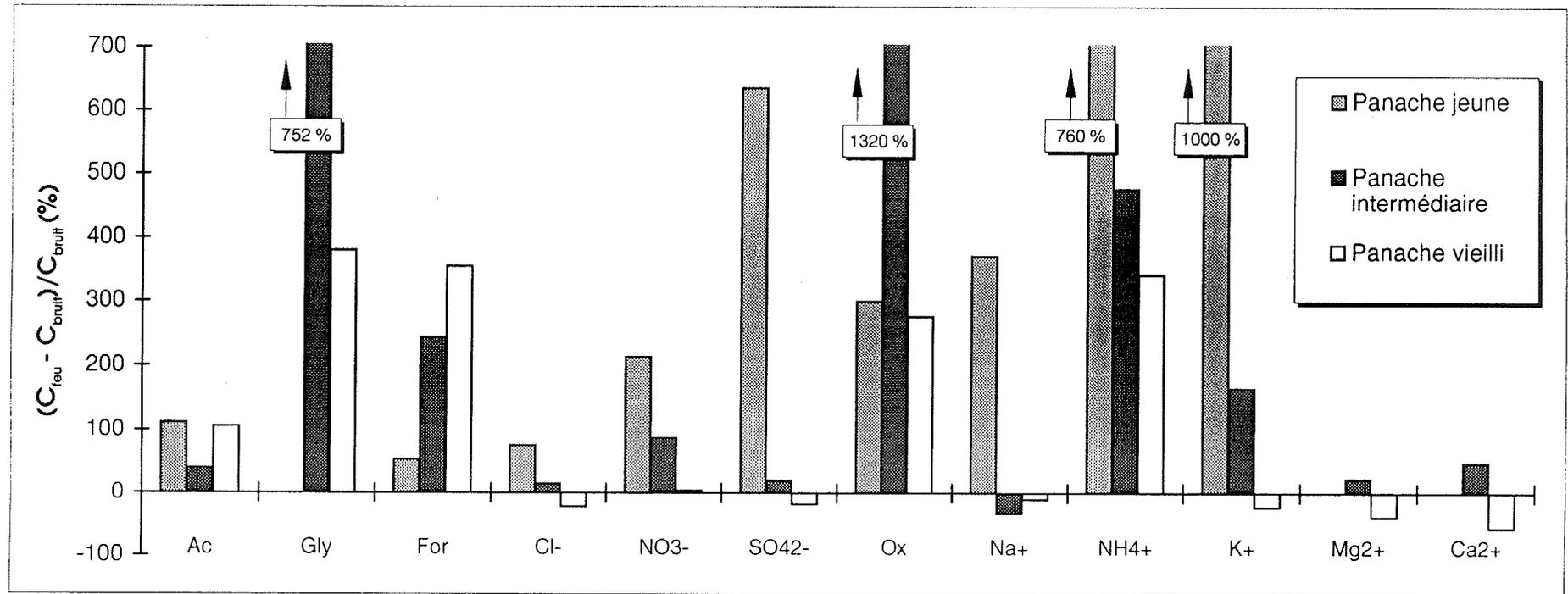


Figure 5.11 : Histogramme des enrichissements et appauvrissements des différentes espèces dans 3 types de panache. "Panache jeune" composition à la source d'après Wofsy et al., (1992), dans ce cas $NO_3^- = (HNO_3)_{gaz} + (NO_3^-)_{particule}$. "Panache indermé." feux dont les valeurs de $NO_3^- > 100$ ppb, $NH_4^+ > 20$ ppb et $HCOO^- > 10$ ppb. "Panache vieilli" feux dont les valeurs de $NO_3^- < 100$ ppb, $NH_4^+ > 20$ ppb et $HCOO^- > 10$ ppb. Les résultats pour l'acétate et le glycolate ont été calculés à partir des flux intégrés sur la largeur des pics, contenu de la diffusion de ces espèces dans la glace.

d'ammonium est dissocié en solution et ne repart que très difficilement en phase gazeuse. Les résultats de la figure 5.11 suggèrent que les aérosols en équilibre avec une phase gazeuse ont un temps de vie plus long que les particules. Par exemple, les processus de sédimentation pourraient éliminer préférentiellement les aérosols stables (e.g. XSO₄). Un mécanisme de coagulation-sédimentation des aérosols tel que le préconise Radke et al. (1995) pourrait expliquer la longévité plus importante des aérosols en équilibre avec une phase gazeuse (NH₄HCOO, NH₄NO₃). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature la constante d'équilibre du formiate d'ammonium, cependant en se basant sur une comparaison des points de fusion des sels d'ammonium (Tableau 5.5), il y a de forte chance pour que le formiate d'ammonium soit encore plus instable que le nitrate d'ammonium. Ainsi, il peut lui aussi être transporté sur de long distance grâce à son instabilité. Toutefois, un autre phénomène semble être à l'origine de sa présence dans les panaches (cf § 7.2.1).

	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	NH ₄ HCOO
Température de fusion (°C)	235	169.6	116

Tableau 5.5 : Comparaison des températures de fusion de quelques sels d'ammonium (d'après CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1986).

7.1.2. Les appauvrissements en aérosols ($F < 0$)

Une autre caractéristique des composés aérosols ne présentant pas d'équilibre avec une phase gazeuse est de montrer des appauvrissements ($F < 0$) dans les panaches vieillies (Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺), le chlore étant principalement sous forme de NaCl. *A contrario*, les aérosols qui sont en équilibre avec une phase gazeuse affichent tous un enrichissement ($F > 0$), et ce même pour les panaches vieillies (HCOO⁻, NO₃⁻ et NH₄⁺) (voir discussion précédente). Nous pensons que la raison qui conduit à un appauvrissement des composés "toujours particulaire", est la quantité de CCN produite par les panaches de feu (Radke et al., 1991, 1995 ; Rogers et al., 1991). Ces aérosols peuvent alors favoriser la condensation de l'eau et la formation de nuages. D'autant plus que le passage des masses d'air au-dessus de l'océan (baie de Hudson et détroit de Davis) permet un fort chargement en humidité (4.5 g d'eau.m⁻³ dans le nuage l'été, d'après

Ohmura et Reeh, 1991). Un lessivage plus intensif (que lors des conditions de bruit de fond) du nuage peut se produire et conduire alors à cet appauvrissement. Cette hypothèse, déjà envisagée (Radke et al., 1995) reste ouverte et pourrait être confirmée par des mesures simultanées de concentration d'aérosols, de CCN et d'humidité relative.

7.2. Les composées organiques

7.2.1. Le formiate

Les histogrammes du formiate sont les seuls à présenter un enrichissement régulier au cours du temps. Malgré une identification sous forme de formiate d'ammonium, il présente un comportement fondamentalement différent de NH_4^+ . Ces premières observations semblent confirmer une production *in situ* de ce produit au cours du vieillissement du panache de feu. La production secondaire de HCOOH par oxydation de composés précurseurs organiques est avancée par différentes études (Jacob et Wofsy, 1988 ; Keene et Galloway, 1988 ; Grojean, 1992 ; Dibb et al., 1996). De même, Helas et al. (1992) invoquent la production secondaire HCOOH dans un panache de feu vieilli. Le raisonnement de ces derniers auteurs part des observations faites par Talbot et al. (1988) montrant des rapports Ac/Fo compris entre 2 et 10 lors d'études en chambre (émission plus importante d'acide acétique que d'acide formique au dessus de la source). Observant dans leur cas un rapport d'Ac/Fo de 0.7 (Helas et al., 1992), ils soupçonnent une production secondaire d'acide formique.

La comparaison des histogrammes du formiate semble confirmer cette hypothèse. L'augmentation croissante des concentrations relatives suppose une production secondaire d'acide formique durant le transport. Si la production en phase aqueuse est le mécanisme permettant la formation d'acide formique, le pH du nuage pourrait, lui aussi, jouer en faveur d'un meilleur maintien de l'acide formique (Legrand et De Angelis, 1995). Cependant, l'acidité moyenne ne varie guère entre les panaches intermédiaires ($[\text{H}^+]=1 \mu\text{Eq.l}^{-1}$) et les panaches vieillis ($[\text{H}^+]=0.9 \mu\text{Eq.l}^{-1}$), il semble donc peu probable que les différences observées proviennent d'un effet de pH. Nos résultats sont en accord avec l'idée d'un enrichissement du formique par **seule**

production secondaire.

7.2.2. L'acétate

On ne retrouve pas ce type de comportement pour l'acétate. Aucune production durant le transport ne semble se produire ce qui rejoint les hypothèses de Jacob et Wofsy (1988). De fait, nos rapports Ac/Fo (compris entre 0.7 et 0.03, en accord avec les études du tableau 5.3) montrent eux aussi des concentrations bien plus élevées en formique, contrairement aux mesures faites au-dessus des panaches jeunes (Tableau 5.3). Toutefois, nous avons voulu voir si le rapport Ac/For était dépendant des concentrations de nitrate, donc de l'âge du panache. Sur la figure 5.12 est reporté le rapport en fonction du nitrate. Le manque de signature précise de ce rapport entre des panaches intermédiaires ($\text{NO}_3^- > 100 \text{ ng.g}^{-1}$) et vieillis ($\text{NO}_3^- < 100 \text{ ng.g}^{-1}$) impose une utilisation avec précaution du rapport Ac/Fo comme indicateur de l'âge d'un feu. Cependant, il est toujours possible que les problèmes rencontrés lors de l'analyse chromatographique de l'acétate nous cachent une éventuelle signature.

7.2.3. L'oxalate

La tension de vapeur rapportée pour l'acide oxalique ($P_v = 1.81 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$) (Ludwig et Klemm, 1988) suggèrent une forme particulière pour ce composé. Les mesures de Gorzelska et al. (1994) confirment cette composante particulière. Cependant, ces mêmes mesures et celles de Lefer et al. (1994) montrent une composante gazeuse équivalente. Des mesures récentes faites sur les acides dicarboxyliques lors du lever du soleil en région Arctique (fin de la nuit polaire) laisse soupçonner une origine photochimie-oxydation de précurseur pour ce diacide (Kawamura et al., 1995). Andreae et al. (1988) rapportent des valeurs élevées d'oxalate en phase aérosols dans des panaches de feux tropicaux. Ces enrichissements sont de même rapportées pour des feux boréaux (Talbot et al., 1992). Cependant, les sources d'oxalate sont toujours incertaines. Le doute subsiste entre une émission directe et une production secondaire. Se basant sur des augmentations de ce produit entre des panaches âgés et récents, Lefer et al. (1994) envisagent une formation de

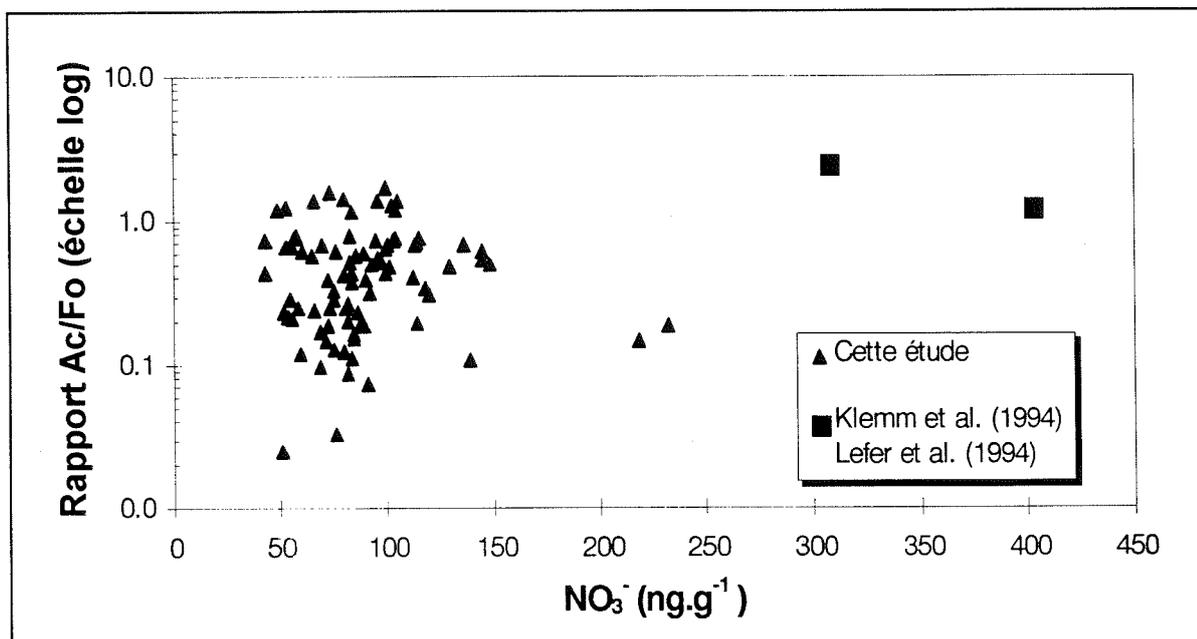


Figure 5.12 : Rapport Ac/Fo en fonction des concentration de nitrate pour les événements à feu.

l'oxalique par réactions secondaires dans les panaches de feux. Cette acide dicarboxylique serait de même émis par les combustions industrielles (Norton et al., 1983 ; Lefer et al., 1994).

Nos résultats semblent rejoindre les positions de Lefer et al. (1994). L'oxalate présente un comportement intermédiaire celui du formiate et celui des aérosols. Son augmentation entre la source et le stade intermédiaire serait en faveur d'une production au cours du temps, tandis que la diminution qui s'ensuit, va en direction d'un lessivage. Si tel était le cas, la production d'oxalate serait assez rapide. Nos résultats suggèrent que l'oxalate découle de l'oxydation de précurseurs.

Ces affirmations restent très hypothétiques. Les schémas d'oxydation de l'oxalique sont encore mal connus et ce ne sont que des études supplémentaires qui apporteront la confirmation ou la réfutation de telles hypothèses.

7.2.4. Le glycolate

Nous n'avons trouvé aucune mesure d'acide glycolique dans les études atmosphériques.

Des mesures récentes au LGGE ont montré que ce composé se présente à la fois sous une forme gazeuse et particulaire (Voisin, communication personnelle), avec des proportions à peu près équivalentes pour les deux phases. L'étude de la matière organique ($C > C_3$) dans un feu de savane montre une émission primaire importante des alcools (deuxième famille la plus importante après les alcènes) (Clain, 1995). Cette étude, de plus, indique que la majeure partie des alcools émis le sont pour des chaînes carbonées courtes ($< C_8$). Ce résultat est corroboré par une expérience en chambre simulant une combustion de type "fumée". Dans ce cas, l'émission des composés présentant une fonction alcool atteint 40% de la matière carbonée, loin devant la deuxième famille, les éthers (17%) (Clain, 1995). Il est possible que l'oxydation ultérieure d'une partie de ces alcools conduise à la formation d'acide glycolique.

Sur notre figure 5.11, le glycolate est en excès dans les feux intermédiaires et vieillis, avec un enrichissement moindre dans ce dernier cas. Ce résultat semble rejoindre l'idée d'une production dès la source, suivie d'une élimination du produit au cours du temps. Est-il éliminé par des processus d'oxydation ou de lessivage ? Pour l'instant nous ne pouvons répondre à cette question, compte tenu du manque de connaissances sur le cycle de ce composé (formes émises, production à la source, voies d'oxydation) et des possibles erreurs d'analyse (voir chapitre analytique). Une interprétation plus approfondie serait trop spéculative.

7.3. Conclusions

Nous avons montré au cours de ce chapitre que les feux de biomasse enregistrés au Groenland possèdent des signatures variées. A partir de ces différences, nous avons classé les feux en deux catégories : les feux peu vieillis (appelés intermédiaires) et les feux vieillis. En nous appuyant sur l'étude de Wofsy et al. (1992) et nos données, nous avons établi une comparaison des signatures chimiques des feux. Les résultats sont les suivants :

- l'appauvrissement des panaches en particules solides et solubles est une fonction croissante de leur "âge" (Cl , NO_3 , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Les panaches de feux sont des sources importantes de CCN (Hallett et al., 1989), la formation des CCN pourrait accélérer

le lessivage et conduire à des appauvrissements en aérosols dans les panaches vieillis

- les aérosols présentant un équilibre avec leur phase gazeuse (HCOO^- , NO_3^- , NH_4^+) se retrouvent moins appauvris que ceux ne présentant pas un tel équilibre.

- les histogrammes du formiate indiquent une production au cours du temps, aucun autre mécanisme ne pourrait expliquer cette augmentation graduelle. L'acétate ne montre pas un tel comportement.

- l'histogramme intermédiaire de l'oxalate est le plus enrichi. Nous avons interprété le comportement de cette espèce par une production chimique dans les premières phases du vieillissement, suivie par des processus de lessivage dans les stades vieillis des panaches.

- une méconnaissance géochimique alliée à une forte imprécision analytique ne permet pas une étude approfondie du glycolate.

8. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PROSPECTIVES SUR LA CHIMIE DES FEUX

Le profil chimique des enregistrements de feux dans les glaces du Groenland n'est pas homogène. La présence de nitrate d'ammonium est le fait le plus marquant de cette différence de signature chimique. Elle permet en outre de prouver l'existence de ce composé dans des régions éloignées des sources potentielles de NO_x et de NH_3 . Partant de cette constatation une classification suivant l'âge du panache est tentée. Cette classification a permis de retrouver certaines modifications chimiques attendues, dans l'hypothèse où elles seraient la conséquence unique des processus liés au transport. Nous sommes en accord avec l'idée d'une production secondaire *in situ* de formiate.

L'existence de pics de nitrate d'ammonium vient démontrer qu'il n'est plus possible de rechercher des effets extra terrestres (vents solaires, bombardement cosmique, supernovae...) sans auparavant étudier en détail la chimie **complète** de la partie soluble des impuretés. Sans un tel

regard, nous sommes contre toutes études limitant son interprétation à une comparaison du profil de nitrate avec une fréquence d'événements protoniques solaires ou autres (Zeller et Dreschhoff, 1995).

Des études de terrain, appuyées par une modélisation de la chimie du nuage devraient permettre un affinage des conclusions énoncées ici. Nous tenons, à ce titre, à faire remarquer que les panaches de feux peuvent être d'excellents laboratoires naturels des processus de lessivage des aérosols atmosphériques. Une étude des temps de vie des aérosols dans l'atmosphère pourrait être menée en condition réelle. De même, elle permettrait d'identifier avec précision les espèces produites dans ce type de panache.

CHAPITRE 6

ETUDE DES PALEOFEUX AU GROENLAND ET RELATION AVEC LE CLIMAT

CHAPITRE 6

ETUDE DES PALEOFEUX AU GROENLAND ET RELATION AVEC LE CLIMAT

1. LE CLIMAT DU DERNIER MILLÉNAIRE

1.1. Les températures

Sur la période étudiée (1200-1800 A.D.), les études paléoclimatiques dégagent en général deux périodes bien distinctes. Se fondant sur une recherche d'information en provenance de plusieurs disciplines (palynologie, dendrochronologie, histoire des cultures, glaciologie, études démographiques...), Lamb (1977) a synthétisé ces données pour en tirer une histoire climatique du dernier millénaire.

1.1.1. *L'optimum médiéval*

Une période chaude, appelée Petit Optimum ou Epoque Médiévale chaude (MWP en anglais) semble avoir eu lieu. Lamb et références incluses (1977) estiment la durée de cette période à 200-300 ans. Il note que si ce MWP a pu se produire sur une grande partie du globe, le synchronisme entre les différentes régions est, lui, loin d'avoir été parfait. Le réchauffement du climat aurait débuté dans le bassin Arctique (Amérique du Nord, Russie, Groenland) avec un optimum vers 1200 A.D. Cette vague chaude serait alors descendue vers les basses latitudes pour toucher l'Europe entre 1150 et 1300 A.D. Dans l'hémisphère sud (Nouvelle Zélande), au contraire, ce pic est situé autour des années 1200-1400 A.D. Mais cette tendance au réchauffement ne semble pas être partagée par l'ensemble du globe. Plusieurs marqueurs climatiques indiquent un refroidissement du climat au cours des 11^{ème} et 12^{ème} siècles en Chine et au Japon (Chu, 1973). Cependant cette idée a récemment été révisée par De'Er (1994) qui aboutit à la conclusion inverse, suite à une datation erronée des signaux climatiques dans la première étude. Dans ces circonstances, il faut bien garder à l'esprit que la vision d'un maximum climatique

durant l'époque médiévale est une idée à rattacher, semble-t-il, à des régions particulières du globe et non à l'ensemble de celui-ci.

1.1.2. Le petit âge de glace

A partir de 1200 A.D., le climat se refroidit dans l'hémisphère Nord, d'abord au niveau du bassin Arctique, puis en Europe. Durant les cinq siècles suivants, le climat va progressivement se rafraîchir. Un exemple typique est l'isolement total du Groenland entre 1476 et 1822, mettant ainsi tragiquement fin aux colonies établies par Eric le Rouge au début du millénaire. Cette dégradation¹ climatique à travers les siècles, entrecoupée de périodes plus chaudes, atteint son paroxysme dans ce que l'on nomme le petit âge glaciaire (LIA en anglais). Contrairement au MWP, le LIA semble avoir eu un caractère plus global. C'est sans surprise que le point d'orgue de ce refroidissement se produit à des périodes différentes en différentes régions. Cependant, comme pour le MWP, le grand Nord paraît l'avoir atteint en premier (1750 A.D.). Une progression vers le sud s'en est suivie de l'Europe aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud. Lamb (1977) mentionne l'apogée du LIA dans l'Océan Antarctique autour de 1900 (extension maximale de la glace de mer).

1.2. L'humidité

Si la plupart des études paléoclimatiques ont concentré leurs efforts à reconstruire les températures passées, l'humidité est cependant un autre paramètre important du climat. Or, celui-ci est bien moins contraint dans les études paléoclimatiques. En effet, l'humidité d'un site est le résultat du bilan hydrique. Ce bilan dépend bien sûr des précipitations mais aussi de l'évapotranspiration de la couverture végétale et de la capacité des sols à retenir l'eau de pluie. Une autre difficulté vient s'ajouter, les fonctions de transfert permettant les reconstitutions

¹

Comme le fait justement remarquer Lamb (1977), le terme dégradation est subjectif car ce refroidissement est loin d'avoir été ressenti comme une dégradation dans des régions où il pouvait aboutir à une diminution de la saison sèche.

paléoclimatiques se calent sur des données météorologiques récentes (typiquement le dernier siècle). Or les champs de précipitations sont bien moins connus que la température, ils ne permettent pas dans la plupart des cas une reconstitution historique des pluies (Gajewski, communication personnelle). Dans ce contexte, l'humidité est souvent un paramètre difficile à reconstituer et reste souvent non discutée.

1.3. Les causes possibles des micro fluctuations climatiques

Les causes précises de ces variations climatiques restent très mal connues. Cependant compte tenu des échelles de temps impliquées, il est généralement admis qu'une modification des positions moyennes des dépressions et anticyclones est à l'origine du MWP et LIA. Une position plus élevée en latitude des anticyclones subtropicaux serait la cause du MWP. La présence de ces hautes pressions à ces latitudes aurait entraîné un déplacement plus au nord du front polaire, contenant les masses d'air Arctique à des hautes latitudes (Ji et al., 1993). En période froide, le phénomène s'inverse, l'extension vers le sud du vortex circumpolaire s'accroît grâce à la position plus méridionale des anticyclones subtropicaux. Les raisons de ce déplacement des champs moyens de pression sont toujours mal comprises. Certains auteurs y voient là, la manifestation d'un forçage astronomique. L'activité solaire (nombre des taches et variations du flux solaire) pourrait expliquer les fluctuations du climat passé (Ji et al., 1993). D'autres études font intervenir un phénomène géophysique interne. Des mouvements différentiels entre le noyau et le manteau terrestre provoqueraient une diminution ou, au contraire, une augmentation de la durée du jour. Cette accélération (décélération) de la rotation de la Terre aurait un effet sur les mouvements de l'hydrosphère, provoquant des modifications de la circulation générale des océans. La répartition des flux de chaleur serait alors modifiée en conséquence (Mörner, 1993). Des forçages atmosphériques internes, comme la recrudescence du volcanisme, ont aussi été envisagés (Hammer, 1977).

Quoiqu'il en soit, ces changements climatiques sont restés de faible amplitude et ce malgré les conséquences parfois désastreuses que cela a pu avoir sur les sociétés humaines. On estime en général des modifications de la température moyenne n'excédant pas 1°C. Il est évident

qu'avec de telles amplitudes, l'enregistrement de variations climatiques sur certains sites peu sensibles risque d'être très difficile à mettre en évidence (Williams et Wigley, 1983). Certains auteurs vont jusqu'à avancer l'idée d'un phénomène non global pour le MWP (Hugues et Diaz, 1994 ; Thompson et al., 1995). Il en résulte parfois, pour d'autres auteurs, une difficulté d'interprétation des indicateurs climatiques même dans le cadre du LIA (Briffa et al., 1990).

1.4. Conclusion

En conclusion, on admettra l'existence du MWP et du LIA. Pour le Nord Canada, conformément aux travaux de Lamb (1977), nous situons le MWP autour de 1200 A.D. Il s'ensuit un refroidissement régulier pour aboutir à une période aiguë, le LIA placé vers 1750 A.D. Un réchauffement des températures (variabilité naturelle ou effet de serre ?) depuis le LIA permet alors d'obtenir le climat plus doux observé actuellement.

2. ASPECT DE LA DYNAMIQUE DES FORÊTS

Le présent paragraphe n'a pas pour but de présenter une dynamique exhaustive des forêts boréales. Cependant, il est intéressant de voir à quel point une forêt constitue un système complexe. Quelques éléments seront explicités, ils permettront au lecteur d'avoir une vision plus large que la simple approche du système forestier à travers son comportement vis à vis des feux.

2.1. La forêt et son climat

Pour l'observateur attentif, il est bien connu qu'une végétation donnée est un reflet du climat qu'elle subit. Les étages alpins de notre région grenobloise en témoignent. Mais si une végétation donnée subit son climat, elle n'en agit pas moins dessus. Par exemple, les forêts boréales ont la capacité de modifier l'albédo de la neige (Federer, 1968 ; Bonan et al., 1992). Ainsi, elles augmentent les chaleurs sensibles et latentes de l'atmosphère environnante. Le bilan

hydrique des sols est perturbé par des phénomènes d'évapotranspiration et de rétention d'eau (Bonan et al., 1995).

Les forêts dans leur ensemble jouent un rôle important sur le budget global des gaz à effet de serre (CH_4 , CO_2), même si lorsqu'elles sont en équilibre stationnaire (recouvrement = mortalité), le bilan net de CO_2 est quasi nul. En effet, la photosynthèse (puits de CO_2) est globalement balancée par la transpiration et la décomposition de la matière organique (source de CO_2) dans une forêt en équilibre. En revanche, lors d'une phase de développement (ou de destruction) qui peut s'étaler sur plusieurs siècles, la forêt doit être vue comme un stock important de CO_2 (estimée à 1 146 Gtonne de carbone à l'heure actuelle) (Dixon et al., 1994).

Dans l'optique d'une modification possible du climat, plusieurs études ont été menées sur le système complexe "climat-végétation-atmosphère" et ce, afin de mieux identifier les paramètres les plus importants (Houghton et al., 1985 ; Henderson-Sellers et al., 1988 ; Bonan et al., 1992). Au niveau des forêts boréales, Bonan et al. (1995) a montré la grande sensibilité qu'elles ont à une variation climatique telle que celle à venir, liée à un doublement du CO_2 atmosphérique. Cependant la dynamique d'une forêt boréale reste très mal connue. L'écologie de ces forêts suppose une complexe inter-relation entre le climat, les radiations solaires, la température et l'humidité des sols, mais aussi l'importance de la couche de matière organique accumulée au sol, les éléments nutritifs disponibles, la présence d'insectes, la composition de la biomasse et bien sûr, la fréquence des feux (Bonan et al., 1990). De plus, comme l'ont montré Campbell et McAndrews (1993), une forêt peut se trouver en déséquilibre avec le climat lors d'une variation brutale de celui-ci. Partant d'une végétation caractéristique de la période 1200 A.D. au Sud de l'Ontario, ces auteurs ont simulé un refroidissement progressif de 2°C entre 1200 et 1850 A.D., puis ont fait évoluer le modèle vers les conditions actuelles. Le résultat final de cette simulation reconstitue bien le spectre pollinique actuel, mais montre, aussi, qu'il est caractéristique du LIA. La forêt actuellement établie est donc un vestige du LIA et n'a pas encore réagi au conditions actuelles. Cette forêt se trouve en déséquilibre avec le climat depuis 150 ans.

Dans la même direction, Cogbill (1984) montre que la densité de la canopée peut retarder l'installation de nouvelles espèces, qui seraient, sinon en équilibre avec le climat. Les feux de forêt

constituent un paramètre essentiel dans la mise en équilibre d'une forêt avec son climat. Les feux éliminent les arbres en mauvaise santé, régénèrent les sols, éclaircissent la canopée. Ils permettent ainsi l'installation de nouvelles espèces. Cependant, l'auteur note, aussi, que des fréquences élevées de feux, c'est à dire à des intervalles de temps inférieurs au temps requis pour un développement naturel, nuisent à l'installation durable d'une forêt typique. Il montre que la stabilité à long terme d'un tel système provient de cycles de perturbation (i.e. feux de forêt) suivis par un rétablissement des espèces initialement présentes. Les sites échappant à de telles perturbations sont nécessairement atypiques et essentiellement en déséquilibre avec les variables climatiques locales.

Ces résultats sont pourtant en contradiction avec les observations faites par Payette et al. (1985). Ces conclusions laissent supposer que la bordure de la végétation d'arbre d'une région du Nord Québec est en équilibre avec le climat en l'absence de perturbations externes. Ainsi, la forêt marginale du Nord Québec peut persister à travers le temps et suit un processus de succession perpétuant le faciès original en l'absence de feux.

2.2. La couche de matière organique morte

Une caractéristique des forêts boréales et tempérées est l'importance de la couche de matière organique en décomposition sur le sol. Seiler et Crutzen (1980) rapportent que la couche de matière morte, au sol, en région tropicale, représente 1-3% de la masse totale de biomasse végétale. Dans les forêts froides, la valeur correspondante peut atteindre 20%. Cette valeur plus élevée reflète une vitesse de dégradation chimique et bactérienne de la matière organique plus lente, les températures plus basses, de ces sites, diminuant les actions de ces deux agents. En conséquence, ces mêmes auteurs font remarquer qu'une part importante du combustible est constituée de cette matière organique en décomposition. Les feux les plus communs des forêts boréales se situent donc aussi bien au niveau du sol, que sur les hauteurs de la végétation. Ces feux consomment principalement des débris accumulés au sol, des feuilles, des aiguilles de pin et des brindilles. La sévérité des feux dépend de paramètres environnementaux comme l'humidité, le vent, le type de combustible. En général, seule une petite fraction de la biomasse située au-

dessus du sol est brûlée, l'autre fraction restant sous la forme de charbon de bois ou de matière organique morte. Le combustible accumulé au sol est considéré comme le carburant le plus consommé durant les feux. A ce titre, on lui attribue un rôle important dans la fréquence et l'étendue des feux (Swetnam, 1993). En moyenne, on considère que 20% seulement de la biomasse totale "part en fumée".

2.3. Les causes de déclenchement des feux

A l'heure actuelle, environ 40% des déclenchements de feux de forêts se produisant dans la zone boréale sont dûs aux éclairs, mais en raison des régions reculées où ils peuvent se produire, les feux déclenchés par les éclairs représentent environ 80% des surfaces brûlées (Stock, 1991). Cette statistique montre que les moyens mis en œuvre pour combattre le feu sont efficaces et modifient considérablement la distribution en taille des feux, passant d'une distribution normale

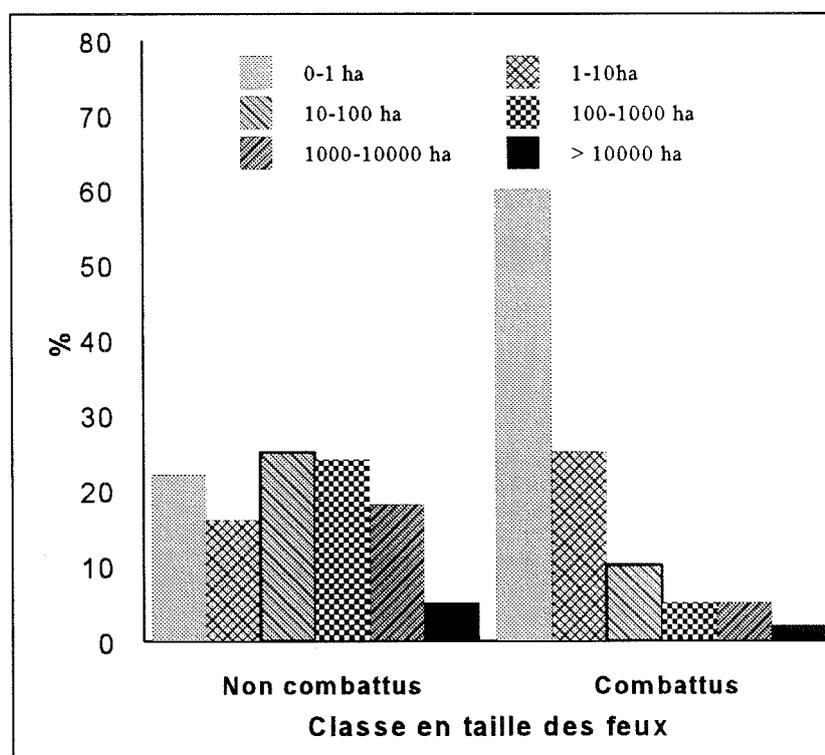


Figure 6.1 : Distribution en taille des feux de forêt non combattus et combattus dans le Nord Ouest de l'Ontario, de 1976 à 1988 (d'après Stocks, 1991).

pour les feux non combattus à une distribution log normale pour les feux combattus (Figure 6.1) (Stock, 1991).

Les autres causes de déclenchement sont données dans le tableau 6.1, où est reportée l'analyse des dossiers sur les incendies du Nouveau-Brunswick sur la période 1929-1975 (d'après Wien et Moore, 1977). La différence observée sur les éclairs entre Stock (1991) et Wien et Moore (1977) peut être attribuable, soit à une mauvaise couverture spatiale de la deuxième étude, soit à un changement radical des causes de déclenchement des feux entre le milieu et la fin du 20^{ème} siècle. Doit-on y voir là aussi un effet de la politique de réduction des feux ?

	Causes							
	Promeneurs	Le rail	Défrichage	Industrie du bois	Incendiaires	Eclairs	Inconnues	Autres causes connues ¹
Moyenne	24	12	16	3	6	7 ²	8	24
Médiane	26	10	15	3	6	7 ²	9	17

Tableau 6.1 : Causes des feux en % au Nouveau-Brunswick sur la période 1929-1975 (d'après Wien et Moore, 1977).

¹ Non précisées par les auteurs

² Valeur sous estimée par rapport à Stock (1991) (voir texte).

2.4. L'influence de la présence humaine

Un autre problème entretient un long débat parmi les écologistes. La présence de campements indiens et leur utilisation du feu a-t-elle eu un impact important sur l'établissement de forêts ? Ont-ils utilisé le feu uniquement pour cuire leurs aliments ou ont-ils procédé à la mise à feu de grandes étendues de végétation (Burden et al., 1986 ; McAndrews et Boyko-Diakonow, 1989 ; Bennet et al., 1990) ?

Récemment Clark et Royall (1995) ont apporté la preuve que la présence d'indiens en bordure d'un lac entre 1400 et 1600 A.D. est à l'origine de feux de vaste étendue. Ils auraient en conséquence entraîné une importante modification des espèces d'arbres présentes sur le site. Cette étude est locale et les auteurs sont dans l'incapacité d'estimer l'impact à grande échelle d'une telle présence. La capacité qu'ont les carottes de glace à pouvoir intégrer les paramètres de temps et d'espace pourra peut-être répondre à cette question (voir § 4).

Signalons qu'une polémique s'est installée après la publication de l'article de Clark et Royall (1995) qui oppose l'hypothèse d'une modification naturelle de la végétation (Petit Âge de Glace, Campbell et McAndrews, 1995) et celle d'une modification anthropique (Clark, 1995).

2.5. Conclusions

Cette discussion nous a permis de mettre en évidence la difficulté à cerner le système complexe de l'écologie d'une forêt. Travaillant à une échelle très locale, les études portant sur l'écosystème forestier se perdent parfois dans la variété des paramètres à considérer. Il n'est pas rare de voir des conceptions s'opposer. Cependant, ces études accordent toutes une importance particulière aux feux de forêt. Dans ce cadre, l'étude des feux enregistrés dans les glaces du Groenland peut apporter des informations précieuses sur les relations existant entre le climat (température, humidité...), la forêt et la fréquence des feux.

3. ETUDE DES PALÉOFEUX, CONNEXION AVEC LE CLIMAT

Après avoir exposé quelques éléments de la dynamique des forêts boréales, nous allons, ici, discuter la manière dont les feux sont enregistrés dans la glace. Nous établirons "notre" historique des feux, puis nous le comparerons à celui proposé par la littérature. Pour cela, nous nous aiderons des reconstitutions climatiques obtenues grâce aux pollens et aux cernes d'arbres, des études basées sur le comptage des charbons fossiles et des cicatrices de feu laissées sur les troncs d'arbre. Nous nous sommes, ici, restreint aux régions du Nord-Est de l'Amérique du Nord.

Nous espérons de cette manière voir s'il est possible d'appréhender l'histoire des feux de cette région à travers un enregistrement glaciologique au Groenland. Il sera, alors possible de cerner les paramètres importants contrôlant cette activité. Cette comparaison, nous l'espérons, permettra une meilleure connaissance des cycles naturels des feux et d'appréhender, aussi, l'impact plus récent de l'activité humaine sur les feux de végétation.

3.1. Constructions des signaux devant établir "notre" histoire des feux

Comme nous le mentionnons en début de chapitre 5, les feux de végétation sont archivés dans la glace par la présence de couches riches en NH_4^+ , HCOO^- et en composés organiques plus complexes comme $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$ et surtout $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Il n'est pas rare d'observer des concentrations dépassant les bruits de fond d'un facteur 10 à 100 pour NH_4^+ et d'un facteur 2 à 10 pour HCOO^- (se reporter au § chimie des feux pour le détail). La principale difficulté, ici, réside dans le choix du critère que nous fixerons pour établir notre histoire des feux. Pour nous aider dans ce choix, nous avons constitué des profils "nettoyés" du bruit de fond et de la variabilité naturelle des éléments concernés. Sur chaque intervalle de 10 ans entre 1200 et 1990 A.D., nous avons centré et réduit les marqueurs les plus représentatifs². Nous avons délibérément ignoré la période 1910-1990 A.D. pour le profil de NO_3^- . L'activité industrielle ayant fortement perturbé le budget des NO_x (Mayewski et al., 1993), elle rend cette partie du profil caduque pour l'étude des feux.

Chaque point de mesure est modifié suivant la relation :

$$\langle Y_i \rangle = (y_i - m) / \sigma$$

où $\langle Y_i \rangle$ est la mesure centrée réduite, m la moyenne sur un intervalle de 10 ans centré sur y_i , σ l'écart type de ce même intervalle.

²Nous appelons "marqueurs" à ce niveau de la discussion les composés satisfaisant au mieux à deux critères : le critère de représentativité de feu et le critère de variabilité (signal/bruit). Seul l'ammonium et le formiate répondent plus ou moins à ces critères.

3.2. Choix de l'espèce soluble comme critère de feu

A ce niveau se pose inévitablement le problème du choix de l'indicateur de feu. Nous pouvons d'ores et déjà éliminer des espèces organiques. En effet, certaines d'entre elles n'accompagnent pas systématiquement les pics de NH_4^+ et HCOO^- (acétate, glycolate). Pour les mêmes raisons, le nitrate est écarté de l'analyse. Des concentrations élevées d'oxalate sont reportées dans des masses d'air influencées par des panaches de feux tropicaux (Andreae et al., 1988) ou boréaux (Talbot et al., 1992 ; Lefer et al., 1994). Toutefois, le profil des valeurs centrées réduites d'oxalate (Figure 6.2) montre qu'il ne nous est pas possible d'utiliser ce composé comme traceur de paléofeux, certains pics d'oxalate n'étant suivis par aucun autre marqueur de combustion, alors que d'autres sont "noyés" dans le bruit de fond. Reste, alors, bien évidemment à faire le choix entre le profil d'ammonium et de formiate, composés qui sont à l'origine des discussions sur la signature chimique des feux de végétation dans la glace du Groenland (Legrand et al., 1992).

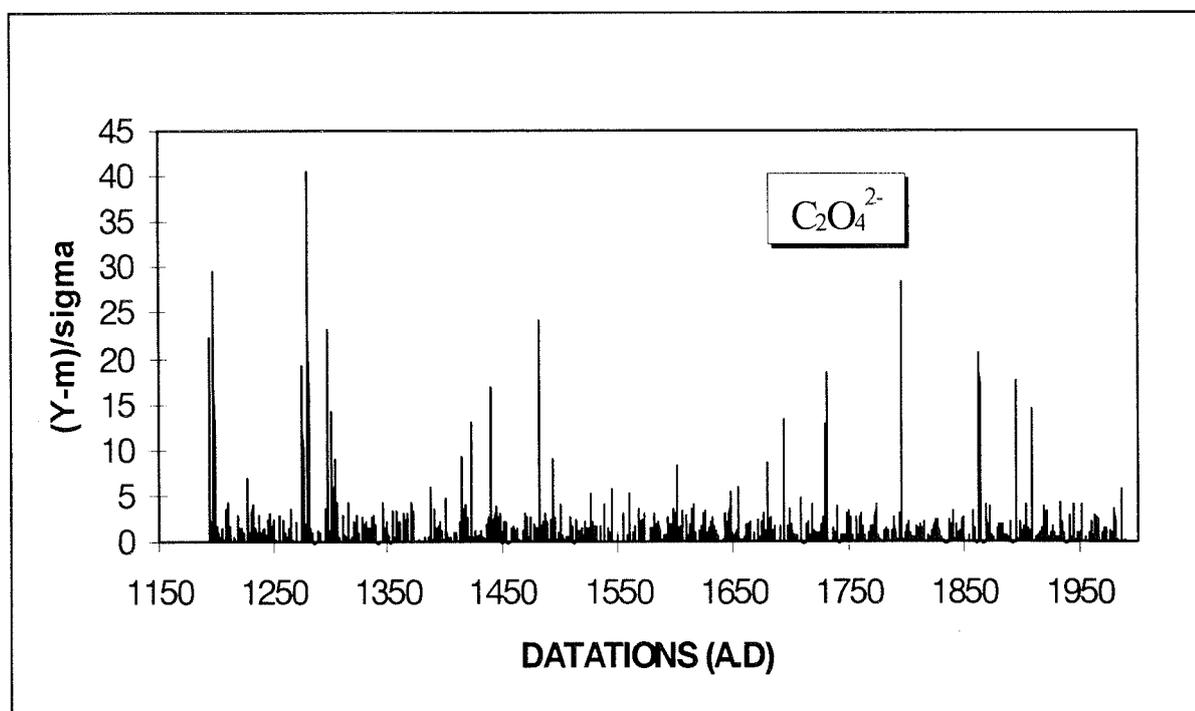


Figure 6.2 : Profil des valeurs centrées réduites de l'oxalate.

La figure 6.3 présente les résultats obtenus de NH_4^+ et de HCOO^- . On remarquera aisément une différence marquée entre les deux profils. Le profil de NH_4^+ présente un nombre bien plus important de pics que le profil de HCOO^- . A partir de la covariance entre NH_4^+ et HCOO^- sur toute la longueur du forage profond de GRIP couvrant l'Holocène, Legrand et De Angelis (1995) fixaient la limite de la présence d'un feu à $\text{NH}_4^+ > 20$ ppb. Dans notre situation, la finesse de l'analyse conjuguée à l'étude d'une période climatique assez stable (où l'on peut admettre des bruits de fond constants de NH_4^+ et HCOO^-) nous permet de reconsidérer le critère précédemment fixé.

La résolution adoptée dans cette étude laisse apparaître de nombreux pics de NH_4^+ , retranscrivant les variations saisonnières. Une majorité d'entre eux est due aux cycles saisonniers des sources de ce composé (e.g. décomposition de la matière organique..., cf § 5.1, chapitre 7). Il n'est donc pas rare de voir des pics de NH_4^+ dépasser la limite des 20 ng.g^{-1} sans être accompagnés de HCOO^- , ce qui se traduit par un nombre plus important de valeurs élevées sur le profil d'ammonium que sur celui de formiate (Figure 6.3). En revanche, les valeurs centrées réduites d' HCOO^- montrent un comportement bien moins variable. Nous avons des valeurs extrêmement basses avec de temps à autres des pics qui se dégagent du bruit de fond. La stabilité inter annuelle des concentrations observées dans la glace, et ce, malgré le cycle saisonnier marqué de l'activité biologique de la végétation (cf § 4.4.1, chapitre 7), rend le profil de formiate plus facile à interpréter. Autrement dit, la présence de formiate d'ammonium, solide ionique, se distingue bien mieux sur le profil de HCOO^- , que sur celui de NH_4^+ . En conséquence, nous allons établir l'histoire des feux en nous basant sur le profil d' HCOO^- , tout en vérifiant la présence conjointe d'ammonium.

3.3. Constitution de notre index de feu

Nous considérons tous les pics de HCOO^- dont la valeur centrée réduite est supérieure à trois. Cette valeur répond à un critère statistique. Pour une distribution normale réduite, la valeur de trois correspond à une probabilité de 99.8% de voir le pic significativement différent du bruit

de fond. A ce critère statistique, nous avons imposé un deuxième critère plus chimique puisque seuls ces valeurs de formiate accompagnées aussi de valeurs centrées réduites d'ammonium

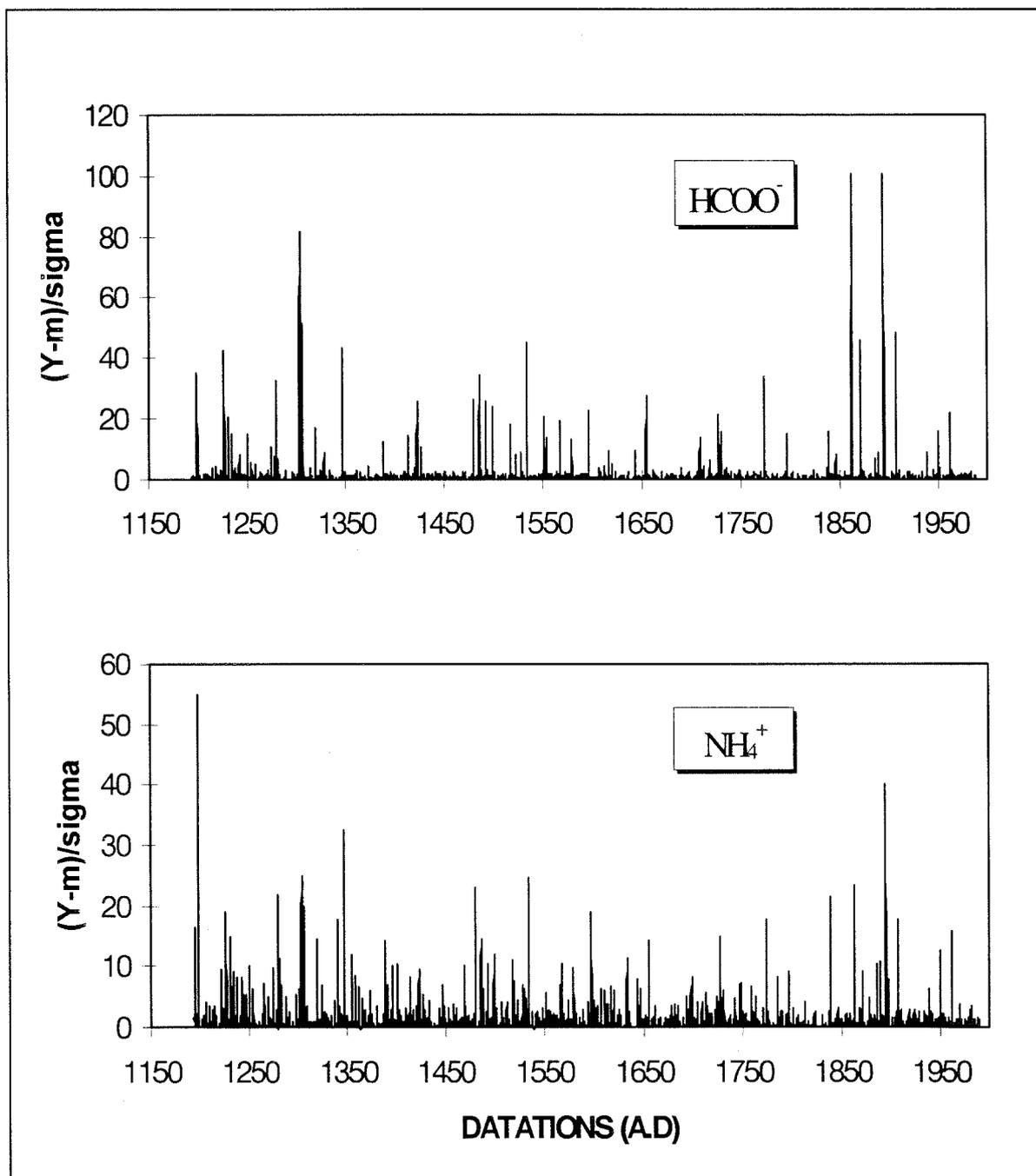


Figure 6.3 : Profils des valeurs centrées réduites de HCOO^- et NH_4^+ , ces profils servant de base à l'analyse de l'occurrence des feux.

supérieures à deux ont été retenues comme représentatives d'un feu (Figure 6.4). Partant de cette base, une étude fréquentielle du signal a été conduite. Pour cela, nous avons mis arbitrairement tous les pics à la valeur 1, les autres échantillons étant égaux à 0. Une fenêtre de 50 ans a été utilisée. Cette longueur correspond à l'intervalle de temps maximum du profil ne comprenant aucun pic. Nous sommes l'ensemble des échantillons compris dans cette fenêtre. Le résultat est alors divisé par le nombre d'années (soit 50 ans). La fenêtre est ensuite décalée d'un échantillon et l'opération est renouvelée sur l'ensemble du profil. Cette procédure aboutit à la constitution d'un spectre datation - fréquence (Figure 6.5). Toutefois, ce traitement ne prenait pas en compte

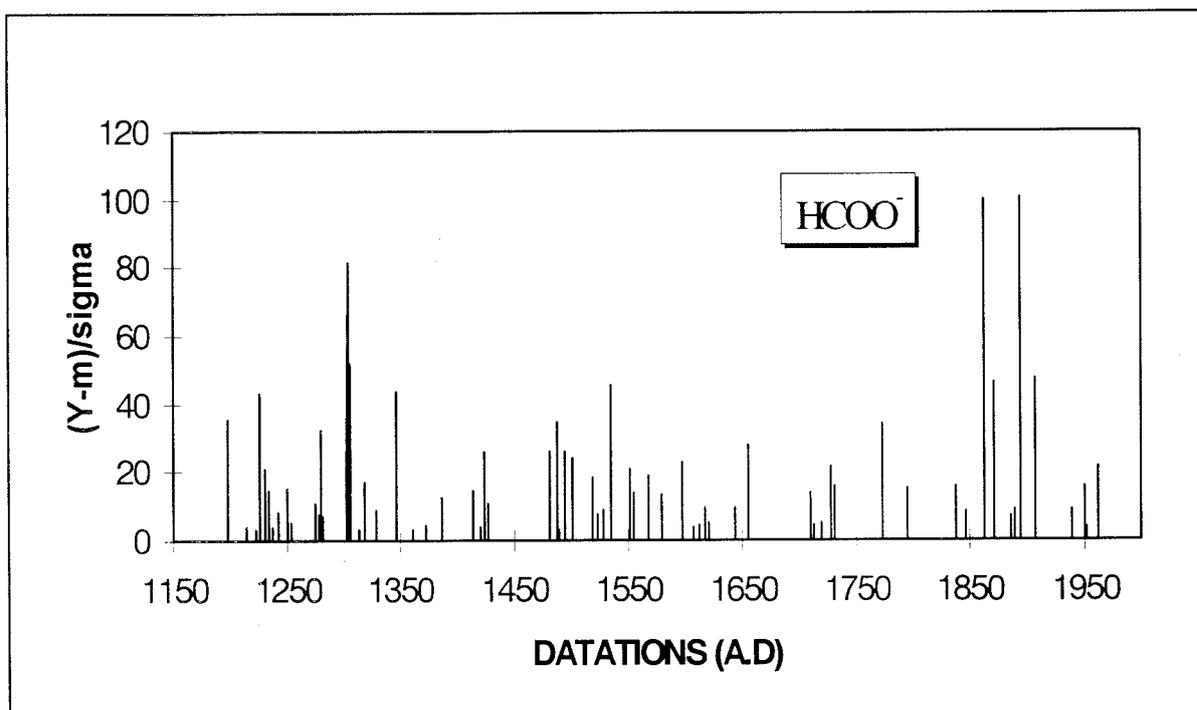


Figure 6.4 : Profil de HCOO^- dont les valeurs centrées réduites sont supérieures à 3 et les valeurs de NH_4^+ simultanément supérieures à 2.

l'amplitude des signaux originels. Nous avons donc poursuivi le traitement en procédant de la même manière, mais cette fois en calculant le flux total moyen déposé sur l'intervalle de 50 ans. Une fois les deux signaux constitués, nous avons procédé au produit terme à terme des deux signaux. Ce produit permet de pondérer le signal fréquence par l'importance des feux dans l'intervalle de temps considéré. Nous pensons, de cette manière, avoir défini un index de feu prenant en considération à la fois la fréquence et l'importance de l'apport des feux mesurés au

Groenland. Le résultat final de ce traitement est présenté figure 6.6. On aperçoit clairement trois périodes présentant une activité plus importante.

On notera que le critère ayant défini les paléofeux diffère, ici, du critère adopté lors de l'étude de la composition chimique des feux. Dans ce chapitre, le critère correspond aux concentrations suivantes (après conversion des valeurs centrées réduites en concentration absolues) : $[\text{HCOO}^-] > 15$ ppb et $[\text{NH}_4^+] > 10$ (soit 70 enregistrements); alors qu'au paragraphe 6.1 du chapitre 5 le critère était de $[\text{HCOO}^-] > 10$ ppb et $[\text{NH}_4^+] > 20$ (soit 105 enregistrements). Nous avons préféré "durcir", ici, le critère formiate car le spectre de fréquence des feux est très sensible à la présence ou non de pics. Cette modification de critère permet d'éliminer les cas litigieux où HCOO^- et NH_4^+ sont proches des concentrations d'été (respectivement ~ 10 ppb et ~ 20 ppb), cas peu gênants dans l'étude de la composition chimique.

3.4. Analyse des périodes à feu

A partir de ce résultat, nous avons défini des périodes durant lesquelles les feux sont importants (en fréquence et/ou en intensité). Ces périodes présentent toutes des pics importants d' HCOO^- , avec des fréquences de feux élevées. Nous situons la première période entre 1200 et 1350 A.D., les deux autres se trouvent respectivement entre 1500 - 1600 A.D. et 1830 - 1930 A.D.. Le tableau 6.2 dresse les principales caractéristiques des périodes et des intervalles les séparant. Nous avons établi le temps moyen séparant deux feux consécutifs ainsi que le flux moyen déposé par feu. La masse déposée est calculée suivant la relation :

$$M_i = C_i * h_i * 1000$$

où M_i représente la masse déposée en g/km^2 , C_i est la concentration en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ et h_i est l'épaisseur de la couche échantillonnée en mètre équivalent d'eau. La masse totale est alors :

$$M = \sum M_i$$

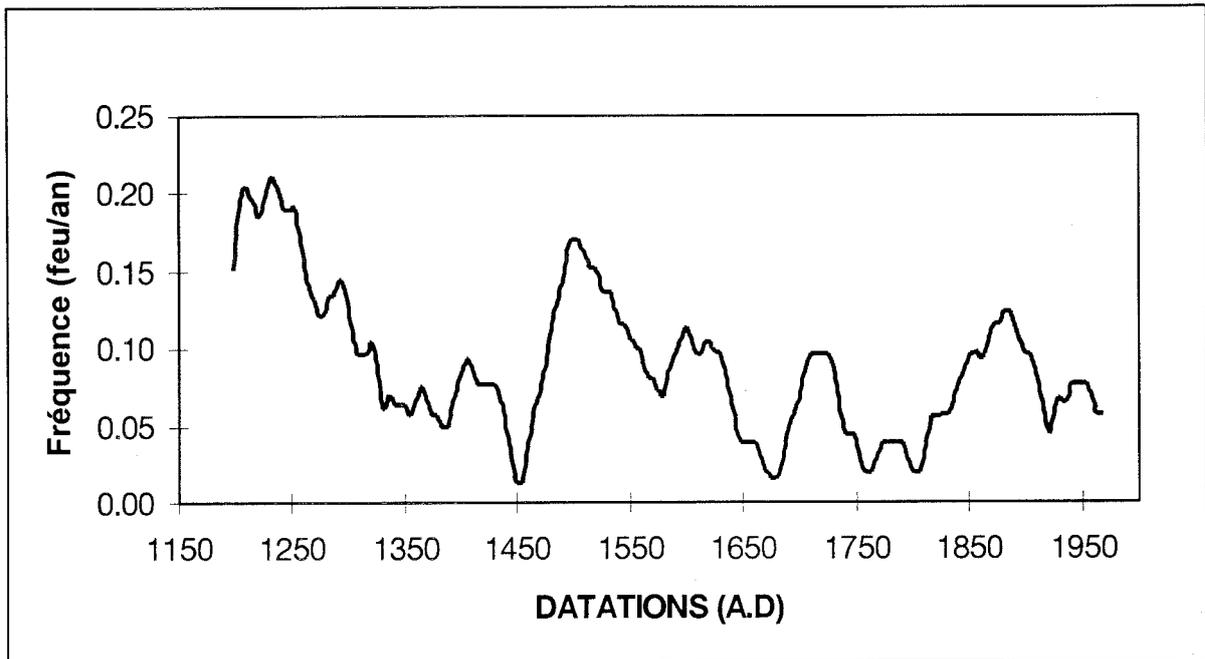


Figure 6.5 : Spectre en fréquence des feux sur le dernier millénaire, obtenu grâce aux archives glaciologiques du Groenland.

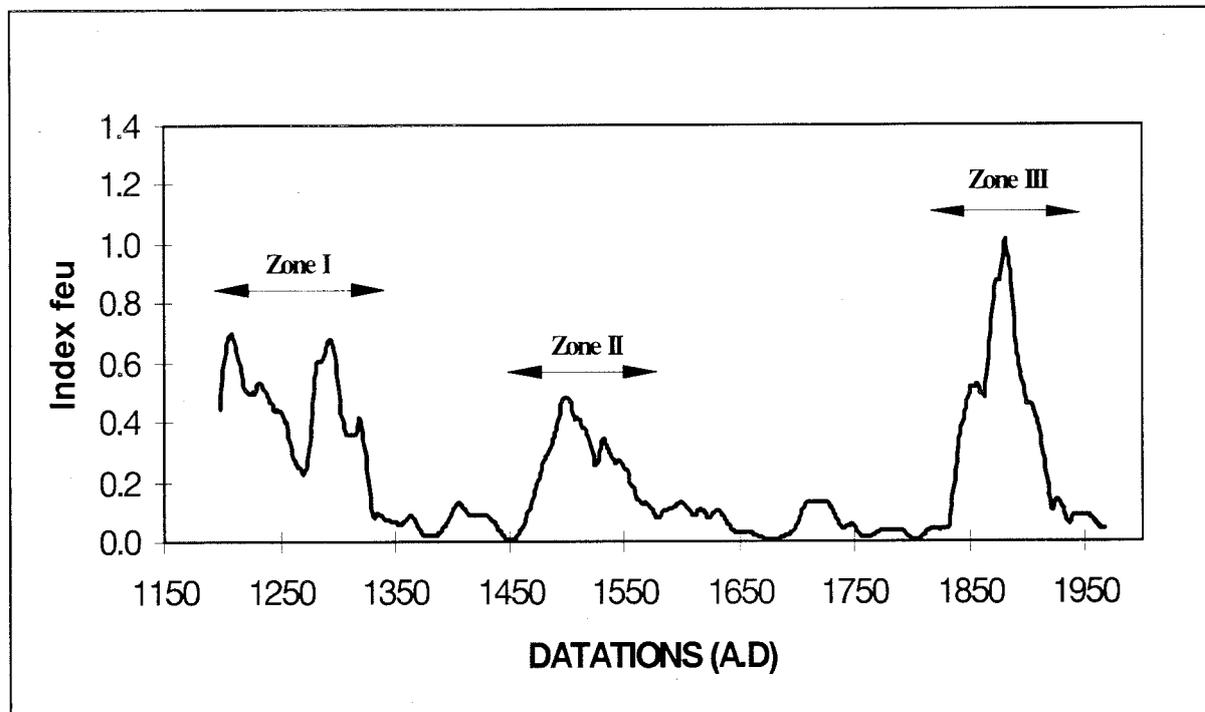


Figure 6.6 : Index de feu obtenu par le produit de l'analyse datation/fréquence et du flux moyen sur une fenêtre de 50 ans. Nous avons figuré les trois zones présentant une activité plus importante.

Le flux s'obtient en divisant M par la durée de la zone considérée et par le nombre de feux s'y étant produits. Le tableau 6.2 met clairement en évidence les différences visibles sur la figure 6.6. Il en ressort une différence de dynamique entre les zones I et II et la zone III. Les deux premières présentent une fréquence de feux élevée, avec des flux plus faibles. La zone III affiche des caractéristiques opposées. Nous retrouvons, ici, un comportement similaire à celui signalé par Swetnam (1993). Cet auteur a étudié les cicatrices des feux enregistrés dans des cernes d'arbre. Son étude porte sur cinq forêts de séquoia situées en Sierra Nevada (Californie) et couvrant les 2000 dernières années. Il note un comportement analogue au nôtre. Plus la fréquence de feux est élevée et plus l'étendue des incendies est faible. Une possible raison de ce comportement est l'accumulation de combustible durant les périodes à faible fréquence. Le bois mort s'accumule en grande quantité au sol. Lorsqu'un feu se produit, le combustible accumulé permet son extension sur de vastes surfaces. De fait, ce feu réduit la possibilité d'un nouveau déclenchement rapproché dans le temps. Inversement, des feux rapprochés dans le temps empêchent l'accumulation de combustible. Il leur sera plus difficile de s'étendre. En résumé, les grands feux ont tendance à reproduire des grands feux mais sont séparés par de grands intervalles de temps et vice versa. Swetnam (1993) remarque que ce comportement est une sorte de réponse de la végétation au climat qu'elle subit. Les feux peu étendus et fréquents se produisent pendant la

	Période (A.D)	Temps moyen séparant deux feux consécutifs (années/feu)	Flux (g/km ² /an./feu)	
			HCOO ⁻	NH ₄ ⁺
Zone I (N=22) ^a	1200-1350	6.8	11.1	11.1
Inter-zone (N=7) ^a	1350-1500	21.4	8.3	10
Zone II (N=19) ^a	1500-1600	5.3	15	15
Inter-zone (N=9) ^a	1600-1830	25.5	10	10
Zone III (N=9) ^a	1830-1930	11.1	84.6	38.4

Tableau 6.2 : Caractéristiques principales des périodes définies et comparaison avec les périodes les séparant.

^a Nombre de feux dans la période considérée.

période chaude du MWP, alors que les grands feux, peu fréquents, se retrouvent surtout durant les périodes froides comme le LIA. Il remarque de même que le paramètre climatique semblant le plus en relation avec les feux à l'échelle de plusieurs décennies, est la température. Les fluctuations de précipitations agiraient elles, plutôt à l'échelle annuelle.

3.5. Conclusion

Nous avons, dans ce paragraphe, établi notre historique des feux. Celui-ci est basé sur le profil de HCOO^- , lequel nous semble plus approprié à l'étude des paléofeux. Pour cela, tous les pics dont la valeur centrée réduite est supérieure à trois pour HCOO^- et à deux pour NH_4^+ ont été considérés comme étant représentatifs d'un paléofeu. Sur cette base, nous avons établi la fréquence des feux sur la période étudiée. Le profil obtenu est alors pondéré par le flux d' HCOO^- déposé à Summit. C'est ce signal qui nous a permis d'identifier trois périodes durant lesquelles la combustion de biomasse a été plus importante. Nous avons montré, de plus, que la dynamique de ces feux semble en accord avec l'étude précédente de Swetnam (1993).

Nous allons maintenant tenter d'établir une relation entre notre signal et les différentes reconstitutions climatiques que l'on peut trouver dans la littérature.

4. COMPARAISON AVEC LES RECONSTITUTIONS PALÉOCLIMATIQUES ET PALÉOFEUX

4.1. Les données disponibles

Nous focaliserons nos efforts sur l'étude climatique du Nord-Est de l'Amérique du Nord, compte tenu des remarques faites précédemment. Plusieurs types de travaux sont à notre disposition. Ils s'appuient principalement sur l'étude des spectres polliniques et des cernes d'arbre. Ces études tentent de reconstituer les variations de température ou de précipitation passées (Swain, 1978 ; Cropper et Fritts, 1981 ; Gajewski, 1988 ; Jacoby et D'Arrigo, 1989 ; Archambault et Bergeron, 1992). D'autres études font appel à de la documentation historique

pour reconstituer les feux, mais ces données restent limitées dans le temps (Wien and Moore, 1977 ; Cogbill, 1985). A partir des années 70, la communauté des palynologistes a porté un regard nouveau sur leurs échantillons. Ils se sont mis à utiliser les particules de charbon fossilisées dans les varves lacustres pour établir la dynamique des feux (Swain, 1973 ; Clark, 1990 ; MacDonald et al., 1991 ; Hann et al, 1994). Ils ont ainsi pu mettre en avant le rôle joué par les feux dans les équilibres d'une végétation donnée. De même, il leur a été possible d'appréhender la dynamique des feux en liaison avec des changements climatiques (Clark, 1988). Nous nous aiderons de ces informations pour voir si notre histoire des feux s'accorde avec leurs observations.

4.2. Paléo températures et paléo précipitations

Comme nous le mentionnons en début de chapitre, le dernier millénaire semble avoir été marqué par une période chaude (12^{ème}-13^{ème} siècle) puis par un refroidissement graduel jusqu'au LIA (1700-1800 A.D.). Williams and Wigley (1983) ont synthétisé des données de moraine glaciaire, de ligne de végétation, de cernes d'arbres, de pollens et de rapports isotopiques dans les carottes de glace pour reconstituer les variations de température de l'hémisphère Nord sur les 2000 dernières années. Bien que leur analyse soit en accord avec les vues de Lamb (1977), ils n'en notent pas moins que durant le 15^{ème} siècle une période chaude semble avoir eu lieu au Sud du Groenland et dans l'Est Arctique canadien ; alors que dans le même temps, l'Europe et le Nord-Ouest de l'Amérique du Nord subissaient un épisode froid. Gajewski (1988) a reconstruit les températures et les précipitations en trois sites de la région Nord Est des Etats Unis (Maine) sur les 2000 dernières années. Son analyse montre des tendances au refroidissement (ou au réchauffement) à une échelle de temps supérieure au siècle. L'échantillonnage à 70 ans de ces signaux ne nous a pas permis de confronter avec robustesse ces résultats et les nôtres. Jacoby et D'Arrigo (1989) ont rétabli les températures de l'hémisphère Nord aux hautes latitudes, depuis 1671 A.D. Basée sur une fonction de transfert dendrochronologique, la reconstruction montre une amélioration partielle du LIA au début des années 1700. Cette amélioration est suivie par un abrupt retour à des conditions froides au début du 19^{ème} siècle, puis il faut attendre 1840 pour voir les températures remonter vers les valeurs actuelles. Du côté des forages glaciologiques, nous avons récupéré le signal isotopique (δO^{18}) de la carotte de GRIP (Johnsen et al., 1992). Sur notre

période d'étude, ce signal est constitué d'une valeur moyenne tous les deux ou trois ans. Sa description sera faite au paragraphe 5.

Du côté des précipitations, la seule étude à notre connaissance pouvant être exploitée, est celle de Archambault et Bergeron (1992). Cette étude retrace, grâce à une chronologie de cernes d'arbres, 800 ans de précipitations d'une forêt boréale du Québec. Une période sèche a eu cours au 13^{ème} siècle, laquelle est suivie par trois siècles d'excellentes croissances (14^{ème}, 15^{ème}, 16^{ème} siècles), synonymes de conditions humides. Bien que le profil marque une décroissance de la largeur des cernes entre 1475 et 1500 A.D., ils n'attribuent pas cette décroissance à une période sèche, personne ne l'ayant auparavant signalée. Les 18^{ème} et 19^{ème} siècles sont caractérisés par un climat sec, le 20^{ème} voit le retour à des conditions plus humides.

4.3. Les paléofeux

Exception faite des méthodes glaciologiques, il n'existe que deux autres manières de reconstituer les feux passés antérieurs à la documentation historique. La première reconstruit l'histoire des feux grâce aux charbons fossilisés dans les sédiments lacustres (Swain, 1973, 1978 ; Terasmae and Week, 1979 ; Clark, 1988, 1990a, 1990b ; MacDonald et al., 1991). L'autre technique s'intéresse aux cicatrices des feux enregistrées dans les cernes d'arbres (Cogbill, 1984 ; Swetnam, 1993 ; Hann et al., 1994). Malgré le nombre important de ce type d'étude, il paraît très difficile de pouvoir reconstituer une quelconque histoire globale des feux d'une région à partir d'eux. En effet, elles restent toutes limitées à une petite échelle spatiale. Comme l'ont montré Flannigan et Harrington (1988), beaucoup de paramètres interviennent à cette échelle spatiale. Ces études n'intégrant pas assez d'espace, elles ont peu de représentativité géographique en terme statistique. De surcroît, dans le cas des charbons, des problèmes inhérents à ce type d'analyse sont venus compliquer leur interprétation. Par exemple, seul MacDonald et al. (1991) fait une classification des particules de charbon suivant leur taille. Celles-ci pouvant avoir des origines spatiales très différentes (Patterson et al., 1987 ; Clark, 1988b). Dans ces conditions, établir une comparaison entre notre histoire et celle proposée dans la littérature semble difficile. Les cicatrices enregistrées dans les cernes couvrent une petite région alors que les charbons mélangent plusieurs

échelles géographiques. Nous avons, malgré cela, répertorié dans le tableau 6.3 les dates de feux identifiés par ces études. Y sont associés les feux pour lesquels il existe des documents historiques les signalant.

Auteurs	Sites	Dates	Sources
MacDonald et al (1991)	Wood Buffalo National Park, Alberta.	1844, 1862, 1873, 1875, 1880, 1894, 1943.	cicatrices sur les troncs d'arbre
Cogbill (1985)	Laurentian Highlands, Québec.	1661, 1662, 1785, 1808, 1845, 1870, 1897.	documents historiques
Wein et Moore^a (1977)	New Brunswick (forêt acadienne), Québec.	1677, 1761, 1825, 1934, 1935, 1938, 1944, 1947, 1950, 1961, 1962, 1965.	documents historiques
Heinselman^a (1973)	Boundary Waters Canoe Area (Minnesota)	1681 ^b , 1692 ^b , 1727 ^b , 1759 ^b , 1796, 1801 ^b , 1822, 1824 ^b , 1846, 1854, 1864 ^b , 1875, 1881, 1894 ^b , 1910, 1936, 1971.	cicatrices sur les troncs d'arbre
Hann et al. (1994)	Addison County, Vermont.	1504, 1546, 1570, 1574, 1584, 1586, 1616, 1655, 1660, 1664, 1666, 1681, 1685, 1709, 1713, 1792, 1802, 1806, 1830, 1841, 1851.	cicatrices sur les troncs d'arbre

Tableau 6.3 : Dates de feux reconstitués à partir de la littérature.

^a feux dont la superficie est supérieure à 40 Km².

^b année à feu majeur, brûlant une superficie supérieure à 256 km²

Pour une meilleure lecture de ces informations, l'ensemble de ces feux est reporté figure 6.7.

5. DISCUSSION

Nous avons synthétisé l'ensemble des informations décrites plus haut sur la figure 6.7. Il comprend notre index de feux ainsi que les pics attribués à des feux. Nous avons placé sous ce profil les feux identifiés du tableau 6.3. Y figure l'index de croissance de Archambault et Bergeron

(1992). Cet index est relié aux taux de précipitation du site. Les reconstitutions des températures sont de Gajewski (1988), pour les deux sites de l'Etat du Maine, et de Jacoby et D'Arrigo (1989) pour la région Arctique. Les données isotopiques sont de Johnsen et al., 1992. L'index de charbon vient de Gajewski (communication personnelle). Les découpages chauds froids du dernier millénaire sont de Williams et Wigley (1983).

Le peu de correspondance entre nos enregistrements (1200-1770 A.D.) et les dates de feux reconstitués du tableau 6.3, n'est pas surprenant. En effet, comme nous le mentionnons plus haut, les feux déduits des cicatrices retracent une histoire bien trop locale. S'ils ont un intérêt pour la dynamique des forêts (cf Swetnam, 1993), ils ne peuvent, par contre, prétendre à reconstruire une histoire globale. Les documents historiques, eux, souffrent d'un appauvrissement grandissant de faits relatés avec le temps. Ce n'est qu'à partir du début du 20^{ème} siècle que le gouvernement canadien s'est attaché à établir des statistiques précises sur les feux, avec une couverture globale. Les statistiques précédant cette prise de décision sont donc bien trop peu représentatives pour que l'on puisse leur attribuer une quelconque signification. Dans ce contexte, il n'est pas étonnant de voir aussi peu de corrélation entre les différents historiques de feux avant 1800 A.D.. En revanche, les feux reconstitués à partir du 19^{ème} siècle semblent en meilleur accord avec les archives glaciaires. On remarquera, notamment l'absence de feu entre 1900 et 1930 sur l'ensemble des paléodonnées, déjà soulignée par Legrand et al. (1995) lors d'une comparaison avec les statistiques de Stocks (1991).

Si l'on s'intéresse aux autres reconstitutions, la zone I est une période caractérisée par un climat chaud et sec (signaux c, d, f et h de la figure 6.7). Nos feux y sont nombreux et de faibles amplitudes. Les charbons sédimentés restituent ce comportement malgré un décalage dans le temps d'une cinquantaine d'années, toutefois compensable par l'incertitude de datation (2 à 5 %). Le MWP semble donc bien avoir eu un effet sur la dynamique des feux. La conjonction de températures élevées et de faibles précipitations est un mécanisme générateur de feux. Ce qui somme tout est un phénomène attendu. Moins évidente est la faible importance des feux soumis à un tel climat. Nous rejoignons, ici, les conclusions de Swetnam (1993). Les climats chauds et secs favorisent les déclenchements de feu, mais de fait, limitent leurs extensions. Le combustible composé de bois mort et de matière organique en décomposition ne peut s'accumuler au sol.

La période allant de 1350 à 1470 A.D. n'est pas active en feux. On peut supposer que les conditions plus humides et l'entrée dans le LIA (visible sur le profil isotopique et le découpage de Williams et Wigley, 1983) ont fortement limité la combustion de biomasse. La présence des charbons sur cette période peut provenir soit comme précédemment, d'une incertitude de datation, soit d'une mauvaise représentativité de l'échelle globale. Ce signal n'en conserve pas moins une ressemblance troublante avec notre index de feu, on y décerne aisément trois périodes actives.

La zone II est plus difficile à interpréter. Elle se trouve caractérisée par un retour vers des conditions climatiques plus chaudes, immédiatement suivi par une reprise du LIA (Williams et Wigley, 1983). Au niveau de l'humidité, par manque d'information sur cette période, Archambault et Bergeron (1992) n'attribuent pas la diminution de leur index à une réduction de précipitation. Cependant, l'analyse faite par Williams et Wigley (1983) suppose un climat chaud et sec au cours du 15^{ème} siècle à l'Est du continent Nord Américain, ce qui, au niveau des températures, semble être confirmé par le profil isotopique. On peut donc penser que la baisse d'index de croissance, visible sur le profil de Archambault et Bergeron (1992), est bien due à une diminution des précipitations. La présence de la zone II à cette période vient conforter cette hypothèse, d'autant qu'un regain de l'index de charbon est toujours envisageable compte tenu de l'incertitude de datation. Cependant, notre zone se prolonge au-delà de cette possible période chaude, chevauchant, ainsi, un retour vers des conditions plus froides et humides. Dans ce contexte, il devient difficile d'attribuer uniquement ce regain d'activité à des conditions climatiques favorables.

Une grande partie de l'inter zone 1600 - 1850 A.D. est caractérisée par une faible combustion de biomasse aussi bien visible sur notre index que sur celui des charbons, et ce, bien que des conditions sèches semblent avoir pris place. Elle correspond à la phase climatique du Petit Âge de Glace. Si l'on tient pour exactes les propositions faites par Ji et al. (1993), l'extension vers le Sud du vortex circumpolaire pourrait être à l'origine de cet assèchement et des températures plus froides observées (signaux c, d, e et f). Une hypothèse envisageable, pour concilier la faible fréquence des feux et l'assèchement de la région Québec-Labrador, est de considérer la diminution de la principale cause de déclenchement des feux en période pré industrielle, les éclairs.

En effet, l'apport d'humidité de cette région provient certainement du conflit des masses d'air continentales (sèches et froides) et océaniques (plus chaudes et plus humides). Les observations satellitaires de la distribution spatiale des éclairs témoignent de ce conflit. Elles montrent une ceinture active entre les latitudes 40°-60°N (Orville et Spencer, 1979), avec une très forte fréquence d'éclairs dans la région Québec-Labrador durant les mois de Mars, Avril et Mai (Pradeep Kumar et al., 1995). L'hypothèse est alors de penser que l'extension du front polaire serait à l'origine d'une diminution de la fréquence des éclairs et des précipitations dans cette région, en repoussant plus au Sud les conflits des masses d'air. Ce dernier point est d'ailleurs peut-être observé par Gajewski (1988). Il note une augmentation des précipitations (alors que les températures diminuent) dans le Maine, région justement située à environ 20° au Sud du Labrador.

La sortie du Petit Âge de Glace montre, par contre, la présence de grands feux. L'accumulation de combustible durant la période précédente, ainsi que le retour vers un climat plus chaud et humide pourrait alors expliquer ces feux suivant un schéma à l'inverse du cas précédent. Cependant, on ne peut exclure, ici, une possible conséquence de l'installation des européens. En effet, les spectres polliniques du lac Crawford (Ontario), montrent une déforestation intensive suivie par l'installation d'espèces graminées en relation avec les cultures céréalières (McAndrews et Boyko-Diakonow, 1989). Les auteurs situent cette modification du spectre pollinique à partir de 1830. La présence bien établie de nouvelles cultures pose inévitablement le problème de la déforestation par le feu, d'autant plus que ce fait est synchrone avec la mise en place d'une politique active du gouvernement fédéral américain ("Homestead Act", 1862) en vue de l'installation de fermiers dans des régions telles que le Minnesota ou la Pennsylvanie (Feeley, communication personnelle). Heinselman (1973) rapporte, dans une étude détaillée d'une région du Minnesota ("Boundary Waters Canoe Area"), la fréquence de feux la plus élevée lors de l'installation des immigrants (1868-1910). Une attribution d'origine humaine à l'activité de la zone III doit donc être envisagée. Seule une recherche approfondie sur l'étendue du "Homestead Act" (population déplacée, surfaces défrichées, techniques utilisées...) pourrait

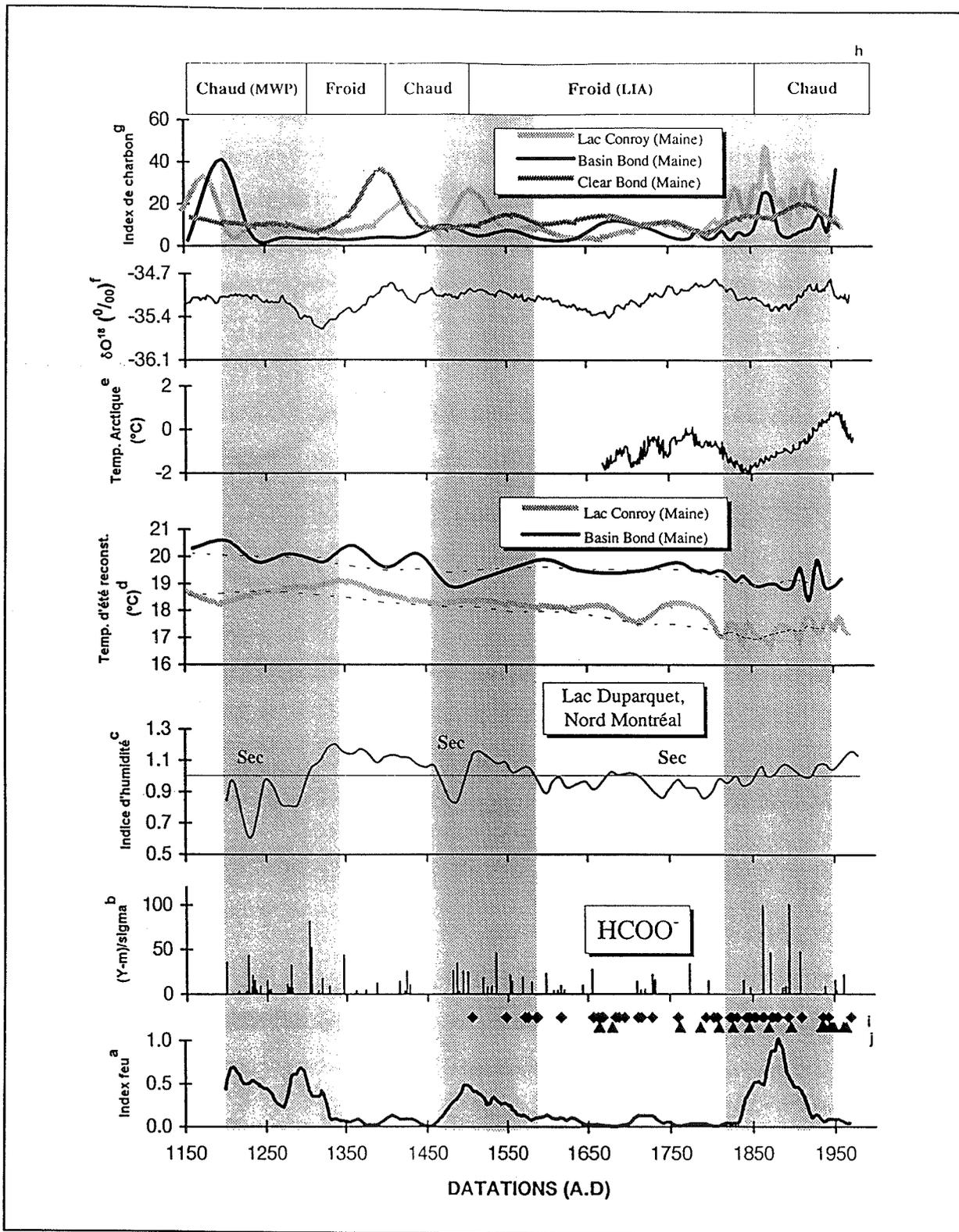


Figure 6.7 : Synthèse des différents signaux climatiques et comparaison avec nos profils.

^{a,b} : cette étude, voir texte

^c : index de croissance des cernes d'arbres caractérisant l'humidité, Archambault et Bergeron (1992)

^d : températures reconstituées, Gajewski (1988)

^e : températures dendrochronologiques (Jacoby et D'Arrigo, 1989)

^f : profil isotopique de GRIP (Johnsen et al., 1992)

^g : index charbon (Gajewski, communication personnelle)

^h : phases climatiques du bassin Arctique, Williams et Wigley (1983)

ⁱ : feux déduits des cernes d'arbres, MacDonald et al. (1991), Hann et al. (1994) et Heinzelman (1973)

^j : feux déduits des documents historiques, Wien et Moore (1997) et Cogbill (1985)

trancher entre effet anthropique ou effet naturel. On ne peut pas, cependant, ne pas remarquer que chaque période active en feux semble correspondre à une transition climatique, attribuée par Williams et Wigley (1983).

A partir de 1920 la politique de suppression des feux mise en place, limite l'extension possible des feux de végétation (Clark, 1988 ; Stock, 1991).

6. CONCLUSIONS

Nous avons, dans ce chapitre, voulu voir si l'on pouvait établir une relation de cause à effet entre notre histoire des feux et les variations du climat. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur le profil de formiate, lequel nous a semblé le plus apte à décrire cette histoire. Le profil obtenu montre trois périodes durant lesquelles les feux sont plus fréquents. Ces périodes d'une centaine d'années environ, sont entrecoupées par des périodes de durée variable beaucoup moins actives.

C'est à partir de données climatiques, principalement issues d'études dendrochronologiques et palynologiques de la région Nord-Est du continent Américain, qu'a été comparée notre histoire des feux au climat de l'époque. En effet, cette région est considérée comme la source la plus importante des feux enregistrés au Groenland (Osada et Langway, 1994 ; Whitlow et al., 1994 ; Legrand et al., 1995 ; Fuhrer et al., 1996).

Il semble difficile de pouvoir corréler dans l'absolu les variations climatiques avec notre dynamique des feux. La zone I (1200-1350 A.D) et l'inter-zone qui suit (1350-1500 A.D.) semblent pouvoir être reliés au climat de l'époque. Nous n'avons pas pu montrer une telle relation avec la zone II. Cette dernière est à cheval entre des conditions favorables (chaud, sec) et des conditions qui le sont moins (froid, humide). La période 1600 - 1800 A.D. est faiblement active, malgré des conditions sèches. L'hypothèse du déplacement du front polaire plus au Sud pourrait alors expliquer cette contradiction apparente. Ces hautes pressions bloqueraient les dépressions en provenance de l'Est, asséchant peut-être la région, mais limitant aussi le déclenchement des

feux. Les feux du 19^{ème} siècle (zone III) correspondent au retour à un climat chaud et plus humide. Faut-il y voir le retour des dépressions et donc de la foudre, principale cause de déclenchement des feux ? L'installation des immigrants européens à cette période vient compliquer l'interprétation. On ne peut totalement exclure leur rôle dans le départ des feux.

Nos résultats semblent en accord avec ceux de Swetnam (1993). Il existe une relation inverse entre la fréquence des feux et leur étendue. Cette relation est expliquée par la présence ou non de matériaux combustibles déposés au sol.

Nous portons aussi un regard critique sur nos données. Sur le dernier siècle, la comparaison entre les feux enregistrés et les surfaces brûlées s'accordent mal (Legrand et al., 1995 ; Fuhrer et al., 1996). Le caractère sporadique, bien défini dans le temps et dans l'espace des feux rend ce phénomène très sensible aux conditions météorologiques. Les vents constituent certainement un paramètre important. Ils conditionnent aussi bien l'étendue des feux que la possibilité de les voir s'enregistrer au Groenland (vitesses et directions du transport). De fait, notre discussion soutient implicitement un régime de transport à peu près constant sur la période étudiée. Cette hypothèse devra être vérifiée à l'avenir.

Sur la base de ces observations, nous montrons que la dynamique et l'histoire des feux peuvent être en partie appréhendées grâce aux carottes de glace. Il est clair qu'une meilleure précision des fluctuations du climat sur cette période est nécessaire. De même, une étude plus approfondie sur le transport de ces panaches depuis les zones sources vers le Groenland permettrait de mieux contraindre les paramètres contrôlant l'enregistrement final dans la glace.

CHAPITRE 7

CHIMIE DU BRUIT DE FOND AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE

CHAPITRE 7 :

CHIMIE DE BRUIT DE FOND

AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE

1. INTRODUCTION

Nous entendons par chimie de bruit de fond, la composition “typique” de la glace en dehors de tout événement particulier. Nous nous sommes donc attachés à éliminer les apports sporadiques relatifs aux feux de forêt et aux éruptions volcaniques.

Grâce à notre choix de découpage, l'étude de la saisonnalité des apports pour les différentes espèces sera possible. Cette discussion portera plus particulièrement sur NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , espèces clefs contrôlant l'acidité de la neige. La discussion géochimique sera focalisée sur l'activité biogénique marine qui est importante pour le cycle du soufre, grâce aux profils de sulfate et de MSA. Les émissions de la biosphère continentale seront abordées par l'examen des espèces azotées et organiques.

Mais avant cela, rappellerons l'état des connaissances actuelles sur les cycles du soufre et de l'azote.

2. LE SOUFRE HORS VOLCANISME ERUPTIF

2.1. Cycle du soufre

Le soufre est présent dans l'atmosphère sous la forme de différents composés chimiques émis à partir de trois grands réservoirs naturels (la lithosphère, l'hydrosphère et la biosphère), auxquels il faut maintenant rajouter les émissions anthropiques. A raison de 70 Teragrammes de soufre (TgS/an) injectés par an dans l'atmosphère (Figure 7.1), les émissions anthropiques ont dépassé les émissions naturelles. Les estimations actuelles montrent que 70 % du soufre émis dans l'atmosphère est liée à la source anthropique. En raison de la concentration des activités polluantes dans l'hémisphère Nord, la répartition de cette source sur le globe n'est pas homogène. La part anthropique atteint actuellement 84 % dans l'hémisphère Nord, tandis qu'elle n'est que de 50 % dans l'hémisphère Sud (Spiro et al., 1992). Le soufre est l'un des éléments dont le budget naturel est le plus perturbé par l'homme. Les principaux gaz soufrés émis dans l'atmosphère sont le SO_2 (combustions, industries, volcans), le DMS et H_2S (biosphère), et dans une moindre mesure d'autres gaz réduits comme COS, CS_2 par exemple. Les gaz réduits sont oxydés

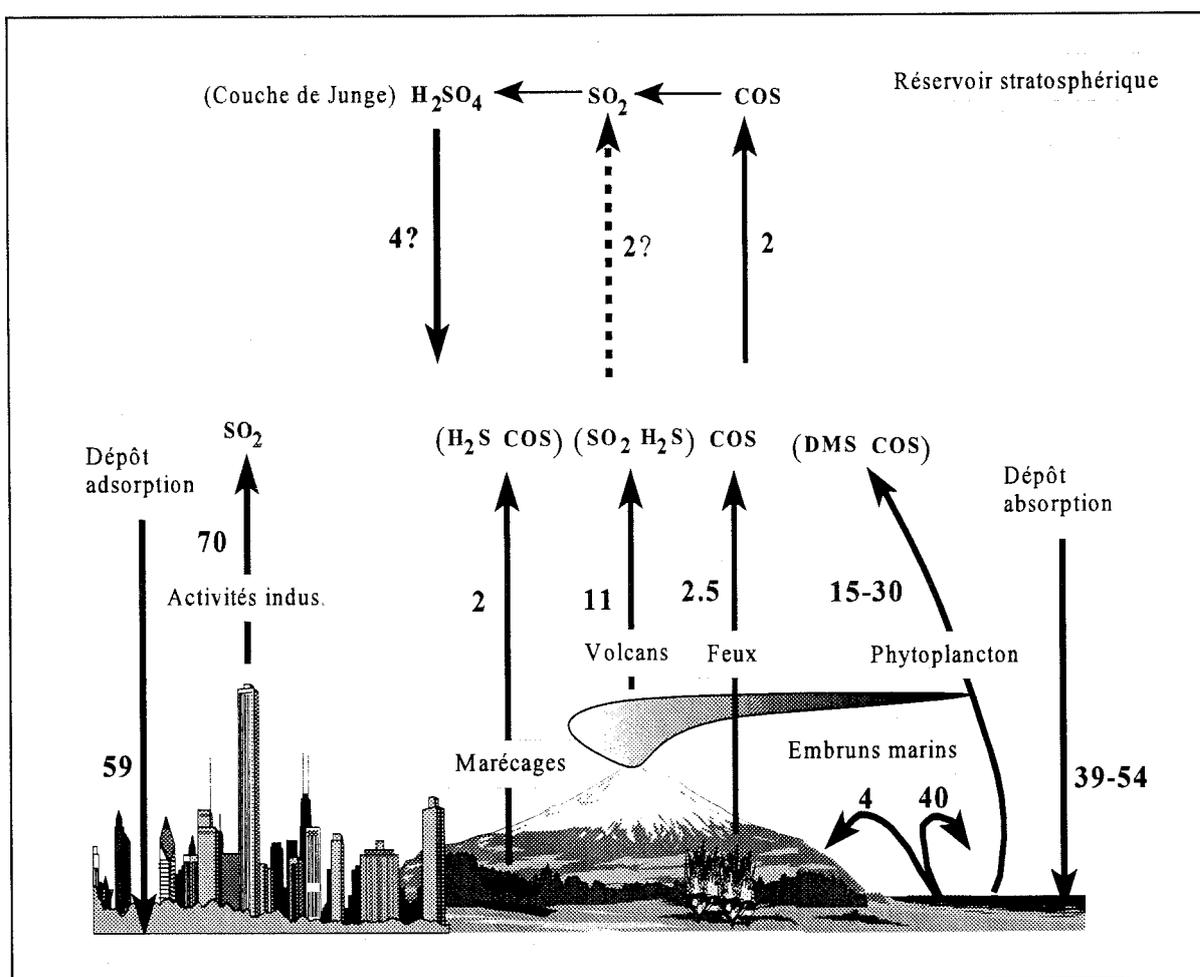


Figure 7.1 : Schéma simplifié du cycle du soufre à l'ère industrielle ; les valeurs sont données en Tg/an (10^{12} g/an).

généralement en SO_2 . L'oxydation du DMS conduit également à la formation de MSA qui à son tour est oxydé en sulfate particulaire. Des sulfates sont aussi émis directement par des processus mécaniques (embruns marins, poussières continentales). Les dépôts sec et humide du sulfate sont les principaux mécanismes d'élimination du soufre de l'atmosphère.

2.2. Origine du sulfate et du MSA aux hautes latitudes Nord

Plusieurs sources de sulfate sont à l'origine de sa présence dans l'atmosphère (Figure 7.1). Ne voulant considérer que l'étude du bruit de fond, nous avons écarté le volcanisme explosif. La présence bien définie dans le temps de ces événements (pics de sulfate) permet une élimination facile de cette source. Pour une information complète sur le volcanisme explosif du dernier millénaire, le lecteur pourra se reporter à l'annexe D où une identification ainsi qu'une caractérisation de la chimie et de la dynamique des éruptions sont exposées.

Cette composante volcanique éruptive écartée, il n'en reste pas moins que les volcans par leur dégazage en continu constituent une autre source importante de bruit de fond. Les estimations de Stoiber et al. (1987) suggèrent que les émissions continues atteignent environ 7 Tg SO_2 /an, soit 36 % des émissions totales de SO_2 par les volcans. Il est clair que cette contribution ne peut être négligée, notamment en période pré industrielle et de surcroît dans la région Arctique où de nombreuses bouches volcaniques sont présentes (Iles Kouriles et Aléoutiennes, Islande).

Les émissions par les embruns sont une source de sulfate. Cependant, cette source, importante en site côtier, ne représente qu'environ 6% du sulfate au centre du Groenland. En effet, avec une concentration moyenne de 7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de sodium et un rapport dans l'eau de mer de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de 0,25, la contribution des embruns marins ne dépasse guère 1 à 3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Le sulfate, corrigé à l'aide du sodium de sa composante marine, sera noté SO_4^{2-*} (excès de sulfate).

Les poussières terrestres constituent une autre source de sulfate. Cette composante se rencontre essentiellement sous la forme de gypse (CaSO_4).

Avec un flux océan-atmosphère de 15 à 30 TgS/an (Andreae, 1986), le DMS représente la source la plus importante de gaz soufré émis par les océans (Figure 7.1). La source continentale, pour sa part, ne représente que quelques pour cent de ce flux (Andreae, 1986). Le DMS provient du clivage enzymatique de le DMSP (dimethylsulfonium propionate). Le DMSP est synthétisé par

certaines espèces phytoplanctoniques pour être utilisé comme substance osmorégulatrice. A la sénescence de ces espèces ou lors de variations brutales de salinité de l'eau de mer (e.g. en régions polaires), le DMSP est dilué dans l'eau de mer et en partie converti en DMS (Gibson et al., 1990). Le DMS étant peu soluble dans l'eau, l'océan se trouve rapidement saturé. Il s'ensuit une émission de DMS de l'océan vers l'atmosphère. Oxydé par différents agresseurs (par exemple OH^\bullet), le DMS conduit à la formation d'aérosols sulfatés. L'oxydation du DMS par OH^\bullet peut se faire selon deux voies : la voie d'abstraction d'un hydrogène par OH^\bullet ou la voie d'addition par OH^\bullet . Si les principaux produits résultant de ces voies d'oxydation sont le MSA, l'acide sulfurique et le diméthylsulfone, les voies préférentielles de formation de l'acide sulfurique ou du MSA ne sont pas identifiées en raison de la complexité des schémas réactionnels (Yin et al., 1990). En revanche, le diméthylsulfone n'est produit que par la voie d'addition. Hynes et al. (1986) ont montré que la voie d'abstraction était favorisée par une élévation de la température et qu'elle était susceptible d'avantager la formation d'acide sulfurique. Bates et al. (1992) ont mesuré le long d'une traversée Nord-Sud de l'océan Pacifique, le rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$. Ils trouvent un rapport plus faible aux basses qu'aux hautes latitudes. Ils suggèrent donc que les hautes températures favorisent la formation de l'acide sulfurique alors que les basses températures avantagent la formation du MSA. Comme le rappelle Saltzman (1995), l'idée de relier les études de terrain et les mesures de laboratoire, en associant la voie d'abstraction à la formation d'acide sulfurique et le MSA à la voie d'addition n'est pour l'instant qu'une hypothèse et rien d'autre, aucune vérification expérimentale n'ayant été faite (Saltzman, 1995). La seule source connue de MSA, à l'heure actuelle, est l'oxydation du DMS. Il peut donc être un traceur de l'activité biologique marine. Les échanges océan-atmosphère de DMS sont fortement dépendants de la vitesse des vents à l'interface océan-atmosphère (voir la revue de Saltzman, 1995). En région polaire, la formation de la glace de mer constitue un autre paramètre contrôlant l'émission de DMS. Elle peut être vue soit comme un "couvercle" empêchant l'émission de DMS, soit comme un stimulant d'émission de DMSP lors de sa fonte (Gibson et al., 1990). Si l'on souhaite un jour pouvoir quantifier ces phénomènes (dynamique des vents, activité biologique, glace de mer), il est nécessaire de connaître auparavant le rôle précis de la température sur la formation du MSA. Notons que de nombreux articles ont traité de l'étude du MSA et du sulfate dans les neiges polaires (voir Legrand, 1995 pour une revue).

2.3. Le rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$, mise en évidence des sources non marines au Groenland

A la différence de l'Antarctique, faiblement soumis aux émissions continues de sulfate volcanique et encore épargné par les émissions anthropiques, le Groenland est fortement influencé par ces deux sources supplémentaires (Legrand, 1995 ; Mayewski et al., 1990, 1993). Si nous comparons quelques rapports $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$ actuels en différentes régions du monde (Tableau 7.1), nous observons que les rapports des hautes latitudes Nord présentent des valeurs bien plus faibles par rapport aux hautes latitudes Sud, comme l'ont déjà discuté plusieurs auteurs (voir par exemple Whung et al., 1994). En revanche, les valeurs des rapports de l'hémisphère Nord sont proches des rapports de la bande de latitude tropicale. Compte tenu des plus faibles émissions de l'activité biologique marine des latitudes Nord comparées aux latitudes Sud (Bates et al., 1992), une efficacité du transport méridien des basses latitudes aux latitudes Nord pourrait expliquer cette différence des rapports $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$. Cependant, cette hypothèse est écartée par les mesures effectuées par Prospero et al. (1995) sur un site côtier d'Islande (cf Tableau 7.1). Il est évident qu'en ce site les émissions locales dominent, pourtant la faiblesse des rapports $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$ rappelle les mesures effectuées au Groenland. De fait, si l'on veut maintenir le rôle de la température sur la partition MSA-sulfate, les faibles rapports mesurés au Groenland ne peuvent être dus qu'à des sources supplémentaires de sulfate dans cette partie du monde. Il est bien évident que la contamination de la troposphère de l'hémisphère Nord par les émissions anthropiques de sulfate, ainsi que les émissions continues par les volcans sont alors les sources à envisager.

Cependant, si l'on compare les rapports $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$ obtenus dans les précipitations solides des régions polaires, tout en restant dans les mêmes gammes d'altitude et de distance à la côte (Tableau 7.2), on s'aperçoit que les sites groenlandais présentent systématiquement des rapports plus faibles. En comparant les flux de retombées, nous nous apercevons rapidement que cette différence de rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$ est imputable à des quantités plus importantes de sulfate au Groenland relativement au MSA. Des sources supplémentaires de sulfate sont donc présentes au Groenland. La forte densité des chaînes volcaniques dans les hautes latitudes Nord (arc insulaire du Japon, îles Kouriles, Kamchatka, îles Aléoutiennes, péninsule d'Alaska et Islande)

Sites	MSA (ng.m ⁻³)	SO ₄ ^{2-*} (ng.m ⁻³)	MSA/SO ₄ ^{2-*}	Période du prélèvement	Références
Summit indus. (72 °N)	1-22	10-550	0.002-0.035	été 1990/été 1991	Jaffrezo et al. (1994)
Islande (63 °N)	10-150	300-1500	0.001-0.2	1991-1992	Prospero et al. (1995)
Ireland (53 °N)	58	1430	0.04	1989-1990	Galloway et al. (1993)
Barbade (13 °N)	21	750	0.03	1984-1987	Savoie et al. (1989)
Fanning (4 °N)	40-49	590-710	0.06-0.07	-	Saltzman et al. (1986)
Samoa (14 °S)	22-23	375-370	0.06-0.06	1983-1994	Savoie et Prospero (1994)
N. Calédonie (22 °S)	26-14	470-540	0.05-0.02	1983-1984	Saltzman et al. (1986)
Palmer (65 °S)	49	98	0.5-0.6	1990-1991	Savoie et al. (1993)
Mawson (68 °S)	19-28	81-97	0.35-0.23	1987-1992	Savoie et al. (1993)
Dumont d'Urville (66 °S)	50-1.5	300-40	0.3-0.04	1991-1994	Ducroz (1996)

Tableau 7.1 : Concentrations atmosphériques de MSA et sulfate en excès et rapports massiques par zone de latitude.

Sites	MSA (kg.km ⁻² .an ⁻¹)	SO ₄ ^{2-*} (kg.km ⁻² .an ⁻¹)	MSA/SO ₄ ^{2-*}	Période analysée	Références
Camp Century (77 °N, alt. 1880 m)	0.4	11	0.04	1770-1780	Osada et Langway (1993)
Dye 2 (66 °N, alt. 2100 m)	0.8	11	0.07	1760-1770	Osada et Langway (1993)
Dye 3 (65 °N, alt. 2486 m)	1.4	12	0.12	1169-1860	Osada et Langway (1993)
South Dome (63 °N, alt. 2831 m)	0.5	10	0.05	1830-1838	Osada et Langway (1993)
Gomez (74 °S, alt. 1130 m)	9.3	26	0.36	1971-1981	Mulvaney et al. (1992)
Dyer Plateau (70 °S, alt. 1900 m)	4.1	13	0.31	1978-1989	Mulvaney et al. (1992)
Law Dome (66 °S, alt. 1370 m)	4.2	10	0.40	1920-1923	Ivey et al. (1986)

Tableau 7.2 : Concentrations en MSA et en sulfate non marin mesurées sur différentes carottes de glace au Groenland et Antarctique.

et la proximité des continents sont forcément des sources de sulfate à envisager en période pré industrielle (Legrand, 1995).

La discussion des rapports MSA/SO_4^{2*} faite plus haut rejoint les conclusions d'une étude menée à partir de nos données pré industrielles et de données Holocènes et glaciaires (Legrand et al., 1996). Les auteurs remarquent que les flux comparés de dépôt de sulfate au Groenland et en Antarctique sont identiques. Or, l'inventaire de Bates et al. (1992) donne des flux d'émissions comparés de l'activité biologique marine environ deux fois inférieures entre 50 et 85 °N qu'entre 50 et 85 °S (respectivement de 0.8 Tg S/an et 1.8 Tg S/an). En revanche, si l'on considère le dégazage volcanique non éruptif, les tendances sont inversées avec une émission de 1.5 Tg S/an pour l'hémisphère Nord alors qu'ils ne sont plus que de 0.03 Tg S/an au Sud (Bates et al., 1992). Ainsi le total des émissions de soufre est à peu de chose près identique entre les hautes latitudes Sud et Nord, expliquant alors des flux de dépôt de sulfate observés comparables. Cependant, la source de MSA est, quant à elle, bien plus importante dans les régions Antarctiques que dans les régions Arctiques.

2.3.1. Estimation de la source terrigène de sulfate au Groenland

En fait, il nous est extrêmement difficile d'extraire cette source de nos données, même s'il n'est pas absurde de penser qu'une partie du sulfate se trouve sous forme de $CaSO_4$. La figure E.5 de l'annexe E montre qu'en période pré industrielle les maxima de sulfate sont en phase avec ceux du calcium. De plus, comme nous l'évoquions plus haut, la proximité des continents donne la possibilité à des quantités importantes de poussière terrigène d'atteindre la calotte groenlandaise. Une façon de déterminer cette composante terrigène est de comparer les données de calcium aux données de sulfate. Pour ce faire, nous avons utilisé des profils rééchantillonnés suivant la méthode décrite au chapitre 3. Nous rappelons que cette technique permet de réduire le bruit des signaux. La figure 7.2 présente les résultats obtenus pour les périodes caractérisant l'Optimum Médiéval (1200-1300) et le Petit Âge de glace (1700-1800).

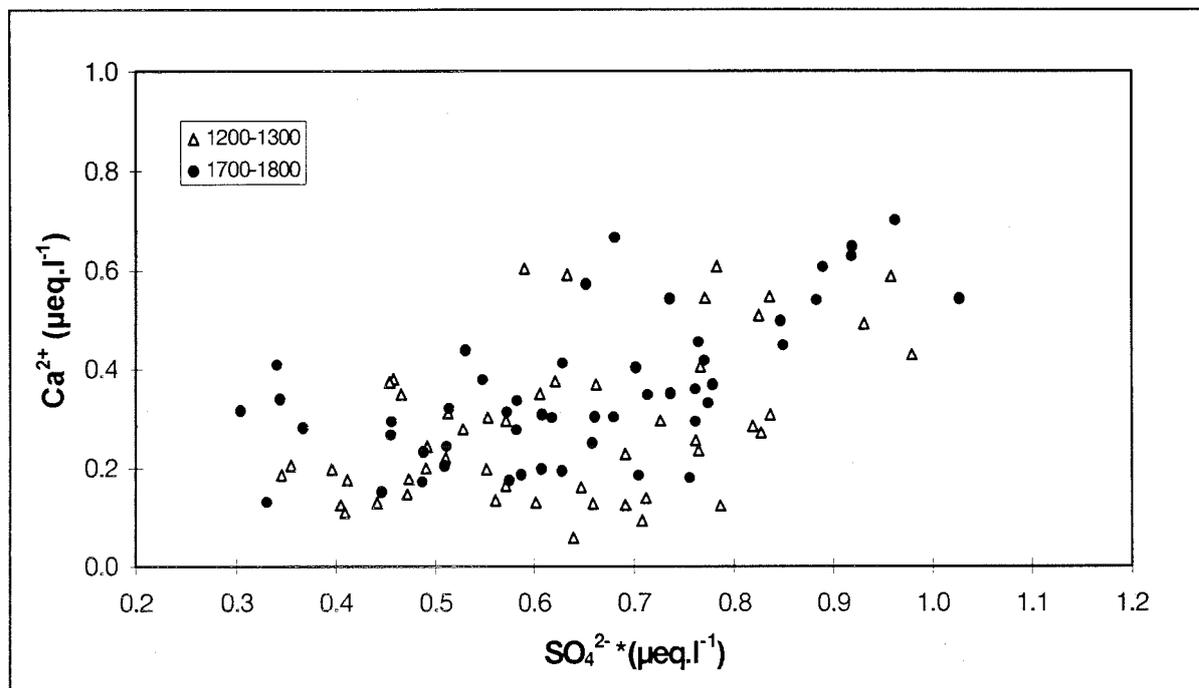


Figure 7.2 : Concentrations ($\mu\text{Eq.l}^{-1}$) de Ca^{2+} en fonction de SO_4^{2-*} obtenus pour différentes périodes à partir des profils rééchantillonnés.

Il semble qu'une corrélation positive se dessine entre ces deux espèces à partir d'une valeur seuil de calcium fixée autour de $0.4 \mu\text{Eq.l}^{-1}$ (8 ng.g^{-1}), ce seuil correspondant à l'arrivée printanière du calcium dans la saison. Cependant, la principale difficulté consiste à séparer la part de CaSO_4 issue d'une neutralisation dans l'atmosphère des carbonates de calcium par de l'acide sulfurique (R7.1) de celle des émissions directes de gypse.



Dans l'intervalle de temps étudié par cette étude, il est impossible de répondre à cette question. L'étude des périodes glaciaires, où la troposphère avait perdu tout caractère acide en raison des quantités importantes de poussière qu'elle contenait, montre que le rapport massique $\text{SO}_4^{2-*}/\text{Ca}^{2+}$ est voisin de 0.18 (Legrand et al., 1996), c'est à dire proche de la composition moyenne des sols. Si nous extrapolons ce résultat à notre période de temps, il est clair qu'avec des rapports massiques $\text{SO}_4^{2-*}/\text{Ca}^{2+}$ toujours supérieurs à 2.4 (rapport stoechiométrique en masse), nous sommes plus proche des conditions de neutralisation. En utilisant la contribution de la composante

terrigène obtenue par Legrand et al. (1996), il est dès lors possible d'estimer la contribution du sulfate volcanique.

2.3.2. Estimation de la source volcanique de sulfate au Groenland

Ce calcul reprend la méthode que nous avons utilisée dans Legrand et al. (1996). En hiver, les émissions biologiques marines sont minimales comme le suggèrent les faibles concentrations en surface mesurées durant cette saison ($< 1 \text{ ng.g}^{-1}$, Legrand et al., 1996). La mobilité du MSA, observée en profondeur (cf annexe E) et que nous discuterons plus bas, ne permet pas l'utilisation de glace ancienne pour rendre compte des faibles émissions hivernales. On fait l'hypothèse que les émissions biologiques marines sont nulles en hiver et que le sulfate non marin mesuré durant cette saison provient uniquement des sources terrigènes et volcaniques. Sur une période 1274-1285 A.D. libre de toute perturbation liée à du volcanisme éruptif, la concentration moyenne hivernale de sulfate non marin s'élève à 14.6 ng.g^{-1} et celle de calcium à 3.9 ng.g^{-1} . Après correction de la composante terrigène, estimée à 2 % en période pré industrielle (Legrand et al., 1996) la limite supérieure du sulfate volcanique est estimée à 13.9 ng.g^{-1} . Avec une moyenne annuelle de sulfate non marin de $25.0 \pm 15.0 \text{ ng.g}^{-1}$, la limite supérieure de la source volcanique de sulfate est estimée à 58.1 %, c'est à dire conforme aux estimations de Bates et al. (1992).

2.4. Etude du MSA en période pré industrielle

2.4.1. Les variations saisonnières

Avant de procéder à l'interprétation globale du profil de MSA, nous allons revenir à un problème déjà évoqué plus haut et en annexe E. La migration du MSA est déjà signalée dans des conditions de terrain (Mulvaney et al., 1992 ; Wolff, 1995) et de laboratoire (Legrand et al., 1992). Mulvaney et al. (1992) ont prélevé sur un site côtier Antarctique (Dolleman, 70 °S, alt. 398 m) une carotte de névé. Ils notent, sur des sections profondes de cette carotte, un signal saisonnier bien marqué de MSA, avec des maxima en hiver alors qu'ils sont attendus en été. Sur

ces sections de carotte, les pics de MSA sont de plus déphasés par rapport au sulfate non marin, suggérant un déplacement des pics d'été en profondeur. En revanche, sur les couches de surface, les pics de MSA sont en phase avec ceux du SO_4^{2-} , et situés sur les couches d'été. Le traitement statistique de l'annexe E (cf Figure E.5) fait ressortir un comportement similaire du MSA au Groenland. Nous avons reproduit sur la figure 7.3 trois échantillons du profil de MSA à des époques différentes. Les profils de sodium et d'ammonium permettent d'identifier les saisons d'hiver et d'été. Nous rappelons que les couches d'hiver correspondent aux maxima de sodium et les couches d'été aux maxima d'ammonium (Whitlow et al., 1992). Le résultat est clair, le MSA est minimum en hiver sur les couches de surface (Legrand et al., 1996) ; plus en profondeur, les pics de MSA se retrouvent en partie sur les couches d'hiver. Toutefois ce résultat n'est pas systématique. Par exemple, deux pics de MSA (un à 86.5 m et l'autre à 175.8 m) se retrouvent sur des couches de calcium, situées au printemps. En toute rigueur, ces pics ne peuvent être considérés comme déphasés puisque les mesures actuelles de MSA affichent des maxima aussi au printemps (Jaffrezo et al., 1994 ; Suzuki et al., 1995 ; Legrand et al., 1996). Il semble difficile d'invoquer un changement de saison de la floraison phytoplanctonique pour expliquer la présence de pics de MSA en hiver. Nous suggérons, tout comme Mulvaney et al. (1992), qu'une relocalisation du MSA se produit au cours du temps, aboutissant à la fixation de ce composé sur des couches riches en sodium. En l'absence d'étude physico-chimique sur l'affinité de ce composé avec d'autres espèces présentes dans la matrice glace, nous ne connaissons pas la raison qui pousse le MSA à migrer sur les couches de sodium plutôt qu'à rester sur les couches de printemps, pourtant riches en calcium.

En définitive, il est très difficile d'étudier le MSA au niveau des variations saisonnières. Ce problème de relocalisation conduit à la disparition progressive d'un signal saisonnier bien reproductible. Toute étude de corrélation entre le MSA et les autres espèces nous est donc interdite. De même, le rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$ ne peut être étudié à l'échelle de l'année.

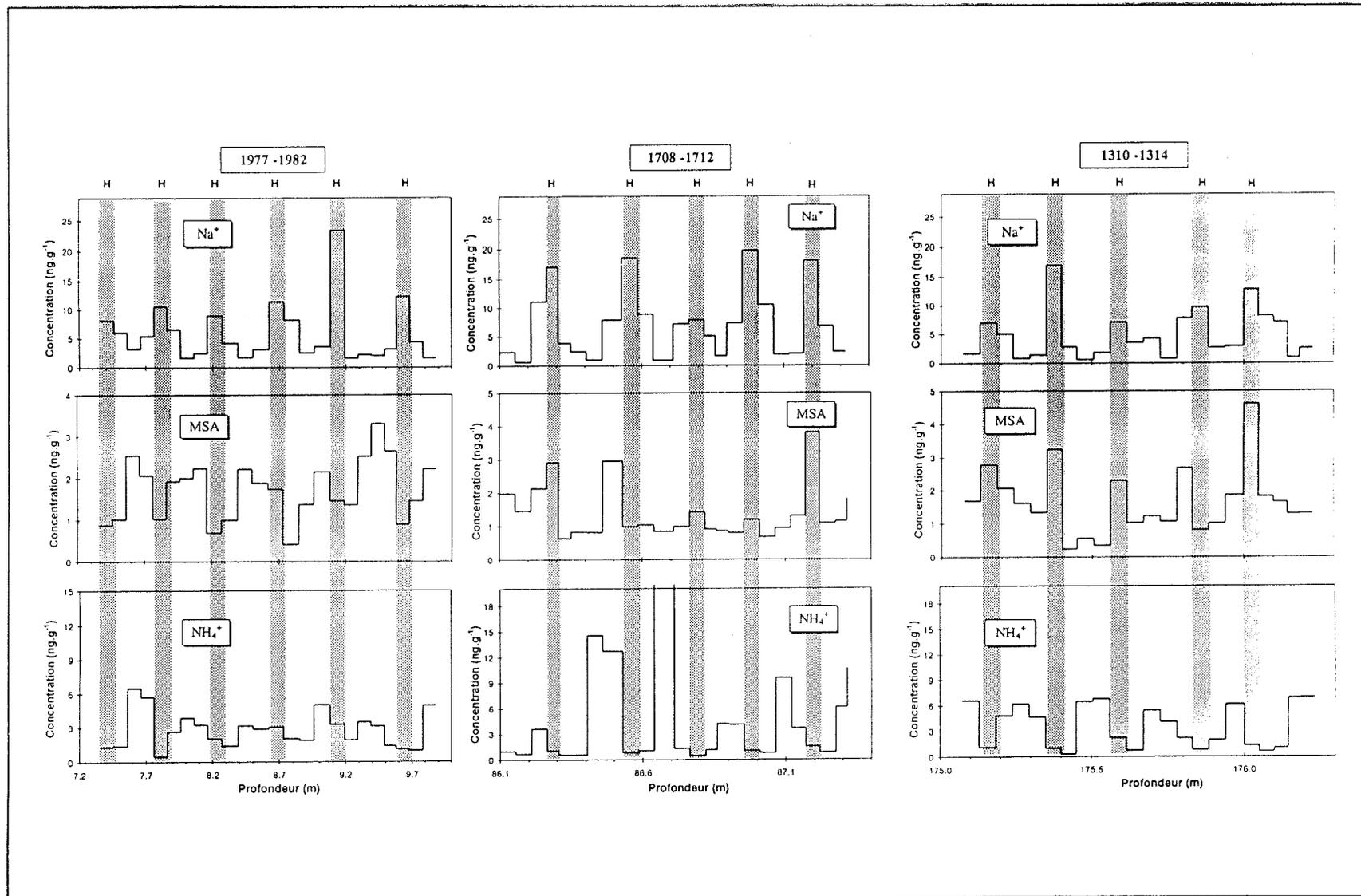


Figure 7.3 : Mise en évidence de la migration du pic de MSA au cours de l'enfouissement des couches de neiges. Données de 1977-1982 d'après Legrand et al. (1996).

2.4.2. Les variations des concentrations au cours du temps

Nous avons vu, en introduction de cette étude, les paramètres pouvant contrôler l'émission du MSA. Nous rappelons qu'hormis l'effet de source, c'est à dire la concentration en espèce phytoplanctonique émettrice de DMS, les concentrations de MSA peuvent être modulées par :

- la température et l'effet qu'elle a sur le rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$ (effet négatif)
- l'extension de la glace de mer et son rôle de "couvercle" (effet négatif) mais aussi l'effet sur la salinité de l'eau (effet positif)
- l'intensité des vents et leur rôle sur la vitesse d'échange océan-atmosphère (effet positif)

Les interconnexions entre ces différents paramètres sont nombreuses. Par exemple, la formation de la glace de mer est favorisée par l'abaissement des températures, tandis que des fréquences élevées de tempêtes entraînent une diminution de la glace flottante. De fait, tout en ayant une source unique, la déconvolution des paramètres agissant sur le signal MSA reste difficile. La période de temps que nous avons étudiée, qui ne présente que de faibles fluctuations climatiques, peut permettre d'écarter certains effets. Par exemple, le rôle négatif de la glace de mer par son effet de "couvercle" peut être négligé. Il est peu probable, en effet, que les surfaces de mer recouvertes en permanence de glace aient beaucoup évolué sur le dernier millénaire, ce qui n'est pas le cas durant les périodes glaciaires (Legrand et al., 1996). De même, la productivité primaire de l'océan n'a pas dû énormément fluctuer à l'échelle du millénaire. Notre discussion pourrait alors se limiter à ne considérer que les effets du vent, de la température et de la glace de mer par son action sur la salinité de l'eau. Cependant, l'étude de la glace de mer ou de la productivité des océans au cours du dernier millénaire reste peu connue. Seul le paramètre "température" pourra faire l'objet d'un examen. Les épisodes des tempêtes matérialisés par la présence d'une fréquence élevée des pics de sodium, pourront aussi être utilisés comme paramètre lié à la vitesse du vent.

Description du profil

La figure 7.4 présente les profils obtenus des concentrations de MSA sur la période 1200-1770 A.D.. Le profil représenté est la moyenne annuelle des concentrations, tandis que le lissage correspond à une moyenne glissante de 20 ans (fluctuations à l'échelle d'un demi siècle).

Les concentrations autour de 1200 A.D. sont assez basses ($1.5 \pm 0.5 \text{ ng.g}^{-1}$) comparée à la moyenne globale ($2.5 \pm 1.0 \text{ ng.g}^{-1}$). Il s'ensuit une augmentation progressive des concentrations pour atteindre, vers 1450, des valeurs autour de $2.7 \pm 0.6 \text{ ng.g}^{-1}$. Par la suite, les concentrations se stabilisent en moyenne autour de cette valeur bien que des oscillations en 1420, 1520, 1570, 1650 et 1730 soient encore visibles.

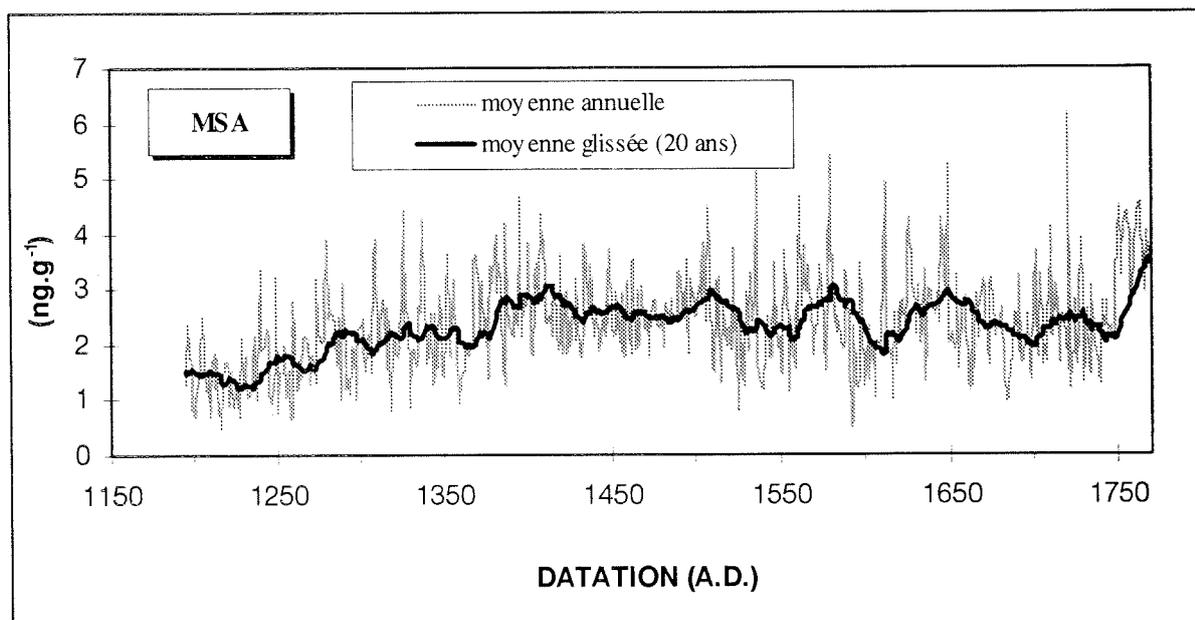


Figure 7.4 : Profil de concentration annuelle de MSA et superposition de la moyenne glissée sur 20 ans.

Interprétation

Dans leur étude portant sur les deux cents dernières années (1770-1990), exception faite de la partie fortement perturbée par les émissions anthropiques 1945-1990, Legrand et al. (1996)

notent un effet négatif entre les concentrations en MSA de la neige de Summit et la température de l'air de l'hémisphère Nord. Sur cette même période de temps, Legrand et al. (1996) notent une corrélation positive entre l'index de sévérité de la glace hivernale en mer Baltique, établi par Koslowski et Glaser (1995) et le niveau de MSA. La même observation a été faite par Whung et al. (1994) sur une carotte de D20.

La comparaison du MSA avec un signal de température se heurte aux mêmes problèmes que ceux rencontrés lors de l'étude des feux de forêt : trouver un signal suffisamment détaillé couvrant notre période d'étude et ayant un caractère régional, voire global. La seule étude, dont nous disposons et pouvant satisfaire aux critères de bonne représentation spatiale, est celle de Williams et Wigley (1983). Nous rappelons que cette étude est une compilation de paléodonnées climatiques de l'hémisphère Nord (voir § 4.2, chapitre 6 pour plus de détail). Cependant, cette étude se limite à ne donner qu'un découpage grossier des phases climatiques marquantes des deux derniers millénaires. Pour compléter l'étude de Williams et Wigley (1983), nous nous sommes servis de la reconstruction des anomalies de température du Nord de la Fennoscandinavie, obtenue à partir des cernes d'arbre (Briffa et al., 1992). Le choix de ce signal climatique tient au fait que Legrand et al. (1996) montrent une bonne relation entre le MSA et l'index de sévérité de glace hivernal de la mer Baltique. De plus, le signal de température de Briffa et al. (1992) constitue l'un des plus détaillés existant. Nous avons regroupé sur la figure 7.5, le découpage climatique de Williams et Wigley (1983), l'anomalie de température de Briffa et al. (1992) et notre profil de concentration de MSA moyenné sur 20 ans sur la période 1200-1770.

Dans l'ensemble les deux études de température s'accordent bien. Les principales phases climatiques de Williams et Wigley (1983) (MWP, 1350, 1450, LIA) se retrouvent sur l'étude de Briffa et al. (1992). Durant l'Optimum Médiéval, les concentrations de MSA sont faibles, puis, à l'entrée du Petit Age de glace (1250), l'augmentation des teneurs en MSA y est nettement visible. En revanche, la période chaude de 1450 A.D., signalée par les deux études paléoclimatiques, n'est pas enregistrée sur le MSA. Toutefois, comme le soulignent Williams et

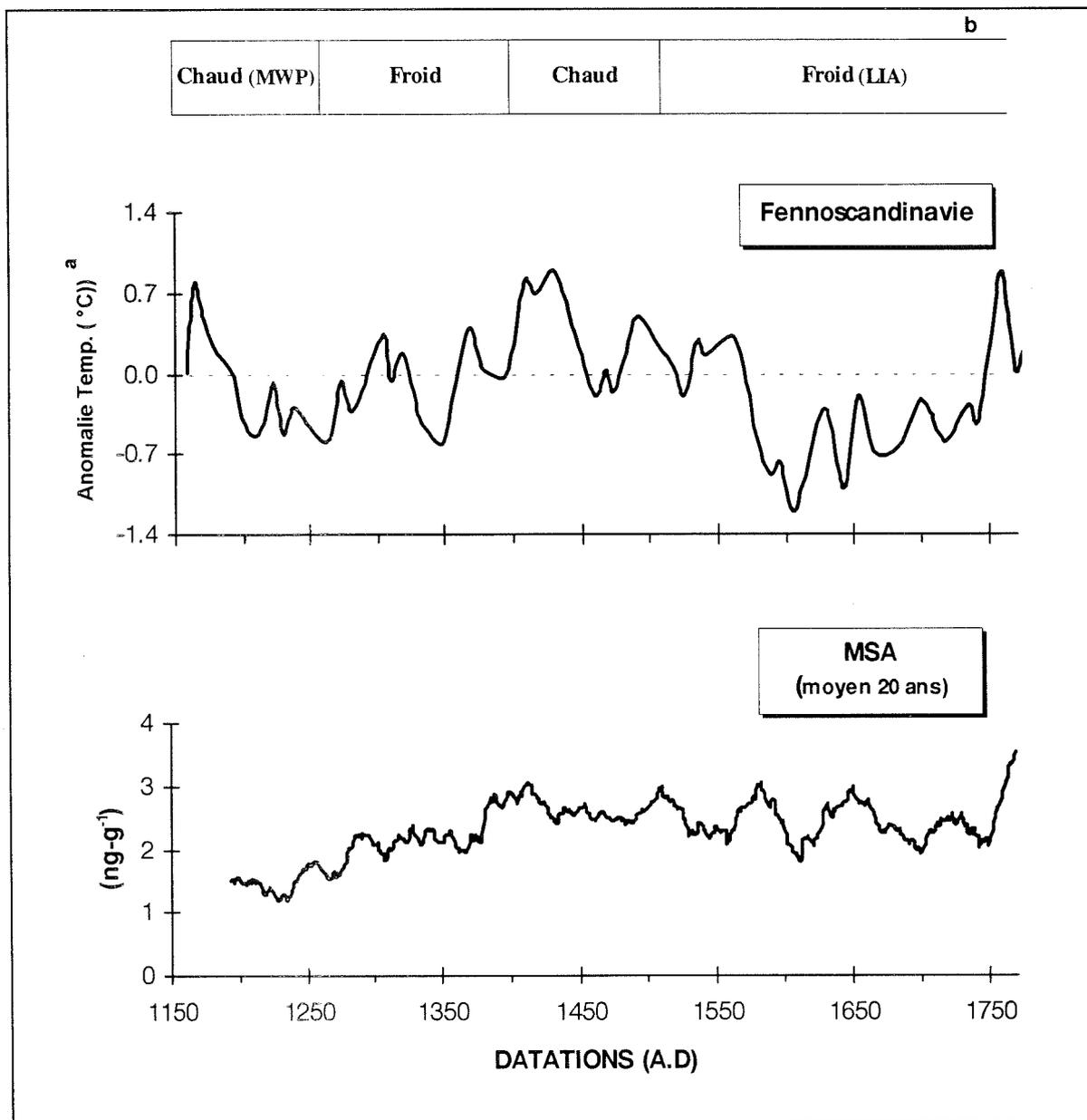


Figure 7.5 : Etude comparative entre notre profil de MSA moyenné sur 20 ans et des données de la bibliographie sur les températures.

^a : anomalie de température du Nord de la Fennoscandinavie (Briffa et al., 1992)

^b : découpage du dernier millénaire en phase climatique (Williams et Wigley, 1983)

Wigley (1983), Briffa et al. (1992), cette période n'est qu'une caractéristique locale non représentative de l'ensemble de l'hémisphère Nord puisqu'une période froide est simultanément enregistrée en Europe (Lamb, 1977). En s'en tenant strictement aux deux grandes caractéristiques

du dernier millénaire, le MWP et le LIA, notre profil de concentration de MSA semble confirmer l'effet négatif observé par Legrand et al. (1996) entre les températures en surface de l'air de l'hémisphère Nord et les concentrations de MSA de la neige de Summit.

N'ayant aucun signal de glace de mer et de vent à notre disposition sur le dernier millénaire, nous pouvons alors utiliser la comparaison entre le profil de MSA, le rapport

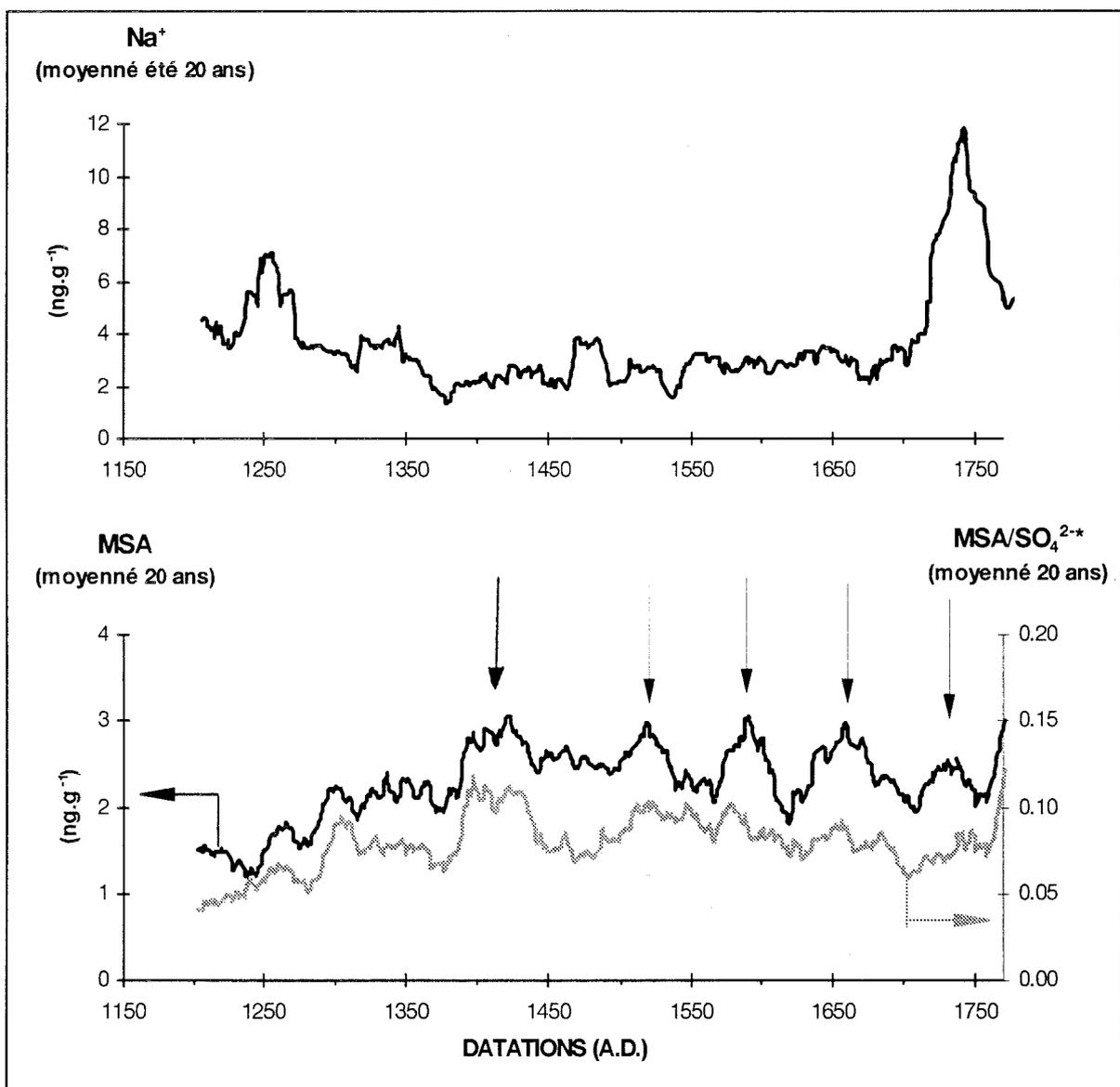


Figure 7.6 : Superposition des profils de concentration de MSA, Na^+ (valeur d'été) et du rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$ moyennés sur 20 ans. Les flèches indiquent des augmentations de concentration de MSA non accompagnées d'une élévation du rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-*}$.

MSA/SO₄^{2-*} et le profil de Na⁺. Le signal des vents est examiné à partir des valeurs de sodium d'été, ceci afin de ne pas découpler les deux signaux. En effet, nous rappelons que les maxima de sodium sont obtenus en hiver alors que ceux du MSA se situent principalement au printemps.

Nous avons signalé par des flèches cinq perturbations du profil de MSA (Figure 7.6). Il n'existe aucune corrélation entre ces perturbations des concentrations de MSA et le profil de sodium, en particulier entre 1700 et 1750 A.D., où une forte perturbation de sodium est enregistrée.

2.5. Conclusions

Nous avons clairement mis en évidence la migration post-dépôt du MSA, des couches estivales aux couches hivernales. Des expériences actuellement menées sur la migration du MSA au British Antarctic Survey devraient dans le futur permettre de mieux comprendre les mécanismes responsables du phénomène (L. Pasteur, communication personnelle).

Devant la difficulté à opposer le profil de MSA à d'autres proxy données, seule une comparaison avec des signaux de température a été effectuée. En ne considérant que les grandes phases climatiques du dernier millénaire (MWP, LIA), une anti corrélation à la température semble se dessiner confirmant aussi les conclusions avancées par Legrand et al. (1996). Cette dernière étude (Legrand et al., 1996), ainsi que celle de Whung et al. (1994) montrent un effet positif de la glace de mer sur les concentrations de MSA au Groenland.

Les oscillations du profil de sodium (considéré comme un indicateur de tempête) ne semblent pas influencer les dépôts de MSA.

Nous rappelons que dans l'étude récente de Legrand et al. (1996), à laquelle nous avons participé, le budget des sulfates a pu être décomposé comme 58 % en provenance du dégazage continu des volcans, environ 2 % du sulfate serait issu des apports directs des sols sous la forme de gypse et autour de 40 % pour la source biologique marine.

3. ETUDE DES COMPOSÉES AZOTÉS

3.1. Le cycle de l'azote

L'azote (N_2) est le gaz majoritaire de l'atmosphère (~ 75 % en volume). Élément indispensable à la constitution des acides aminés, il entre activement dans les cycles biogéochimiques. Sa présence dans la matière organique comme dans l'atmosphère font qu'on le retrouve sous une multitude de formes chimiques. Une classification basée sur les propriétés chimiques tel que la réactivité a été adoptée. Les composés oxydés sont regroupés dans une famille appelée les NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , plus les organonitrés PAN (peroxyacethyl nitrate) et PPN (peroxypropionyl nitrate) ...), qui est elle même composée d'un sous groupe les NO_x (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_4), qui correspond aux espèces à court temps de vie. A cette grande famille des oxydes d'azote, il faut ajouter des composés plus réduits (NH_3 , N_2O). La figure 7.7 résume les interconversions possibles entre les composés azotés, la

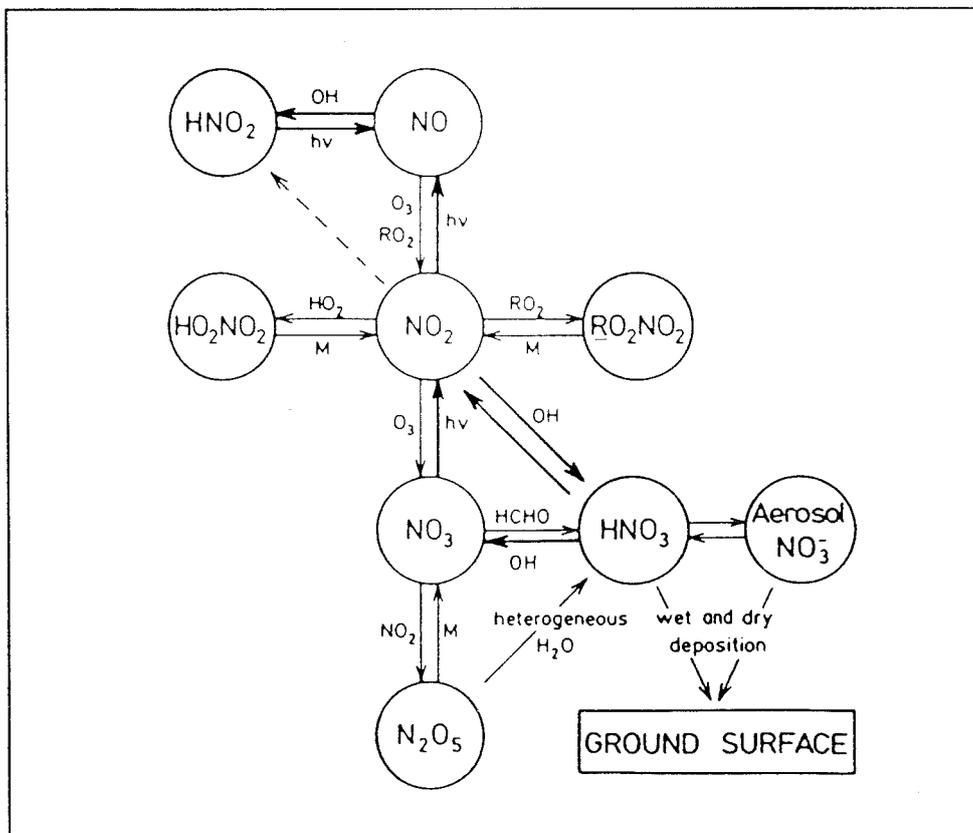


Figure 7.7 : Schéma d'oxydation des oxydes d'azotes et des composés associés (d'après Warneck, 1988).

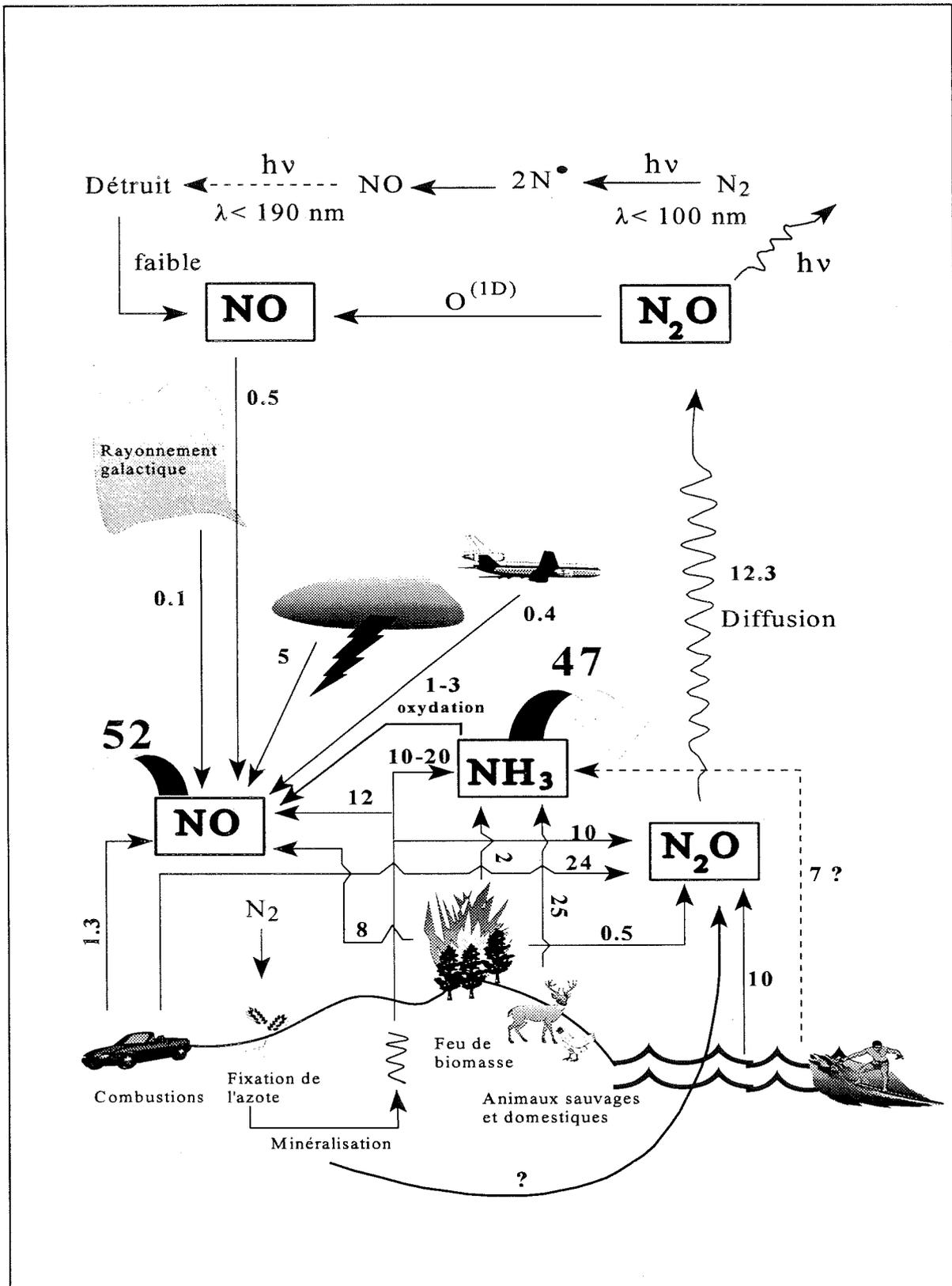


Figure 7.8 : Schéma simplifié du cycle de l'azote à l'ère industrielle. Les valeurs sont données en Tg N/an (10^{12} g N/an).

figure 7.8 montre un schéma du cycle biogéochimique de l'azote à travers toute l'atmosphère depuis les sources de surface jusqu'aux sources agissantes dans la très haute atmosphère.

Nous nous proposons de discuter dans les paragraphes qui suivent une partie du cycle de l'azote. Contrairement aux régions Antarctiques, les régions Arctiques sont proches des continents. Nous tenterons, donc, d'estimer l'influence que peut occuper la biosphère continentale sur le budget du nitrate et de l'ammonium.

3.2. Étude de la période pré industrielle

3.2.1. Situation du problème

L'étude faite en annexe E montre qu'en période pré industrielle, les variations des teneurs en ammonium sont en phase avec celles de nitrate, et non pas avec celles de sulfate. Ce résultat confirme les premières observations faites par Whitlow et al. (1992). Or, les mesures actuelles effectuées dans la neige et dans l'aérosol de Summit montrent que l'ammonium arrive principalement sous la forme de bisulfate d'ammonium (Silvente et Legrand, 1993). Nous avons voulu comprendre cette apparente contradiction.

A partir des valeurs centrées et réduites du bruit de fond de la période pré industrielle (sans feu et sans volcan), nous avons reporté sur la figure 7.9 l'ammonium en fonction du nitrate et sur la figure 7.10 l'ammonium en fonction du sulfate. Malgré une certaine dispersion des points observée dans les deux cas, une corrélation existe entre NO_3^- et NH_4^+ à la différence de SO_4^{2-} et NH_4^+ . Afin de réduire plus encore le bruit généré par un ensemble de phénomènes liés à l'archivage des composés (effets de source, de transport, d'incorporation...), nous allons discuter sur les signaux saisonniers construits suivant la méthode décrite au Chapitre 3 et visibles en annexe E. Nous conserverons le même nombre d'échantillons annuels que l'échantillonnage expérimental (5 points par an), afin d'éviter tout biais sur le calcul des coefficients de corrélation.

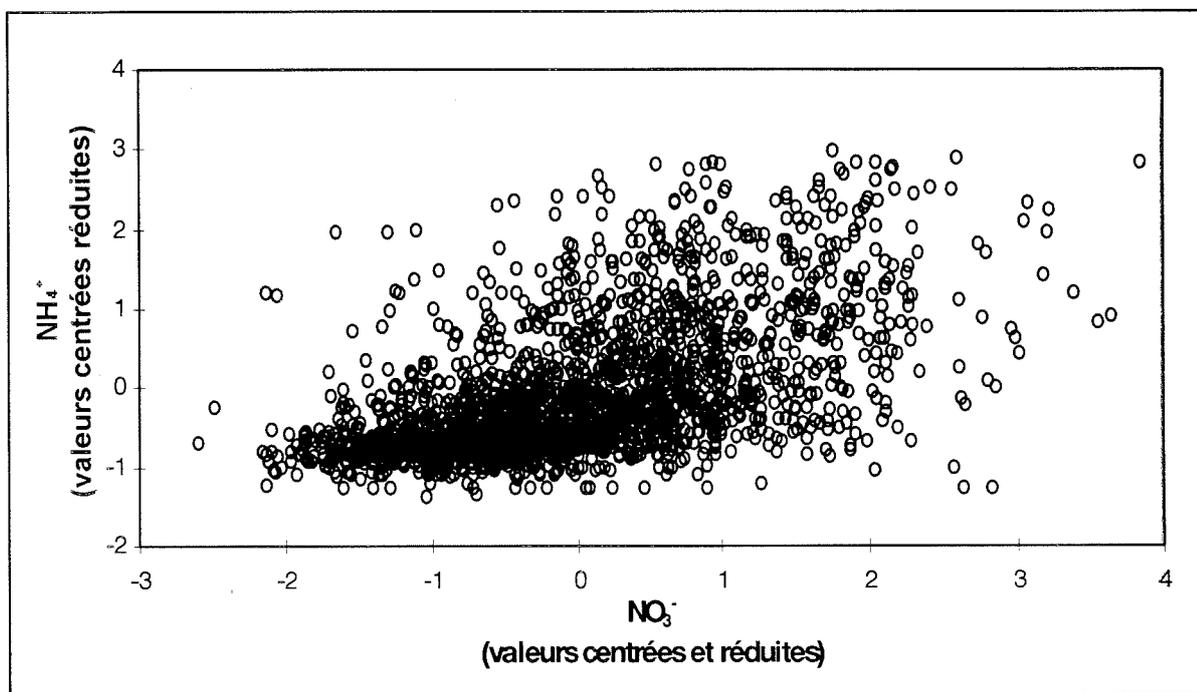


Figure 7.9 : Valeurs centrées et réduites d'ammonium en fonction des valeurs centrées et réduites de nitrate pour des concentrations de bruit de fond.

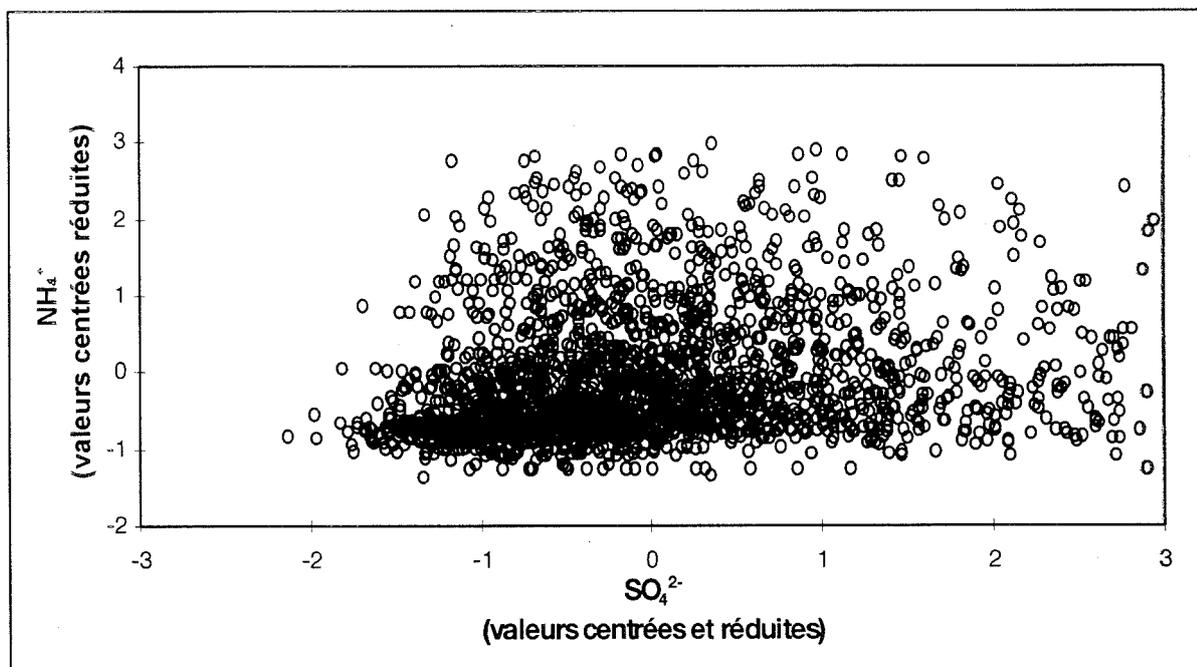


Figure 7.10 : Valeurs centrées et réduites d'ammonium en fonction des valeurs centrées et réduites de sulfate pour des concentrations de bruit de fond.

Nous avons reproduit à partir des données interpolées les relations ammonium-nitrate et ammonium-sulfate (Figures 7.11 et 7.12). Les tendances visibles, déjà mentionnées auparavant, apparaissent plus nettement. Une relation linéaire existe entre ammonium et nitrate, tandis qu'aucune relation n'est visible entre sulfate et ammonium. En revanche, l'étude des composés soufrés nous a permis de voir qu'une partie des sulfates est sous la forme de CaSO_4 , une fraction de ce sulfate de calcium provenant certainement d'une neutralisation partielle de l'acide sulfurique par les carbonates de calcium (cf Figure 7.2).

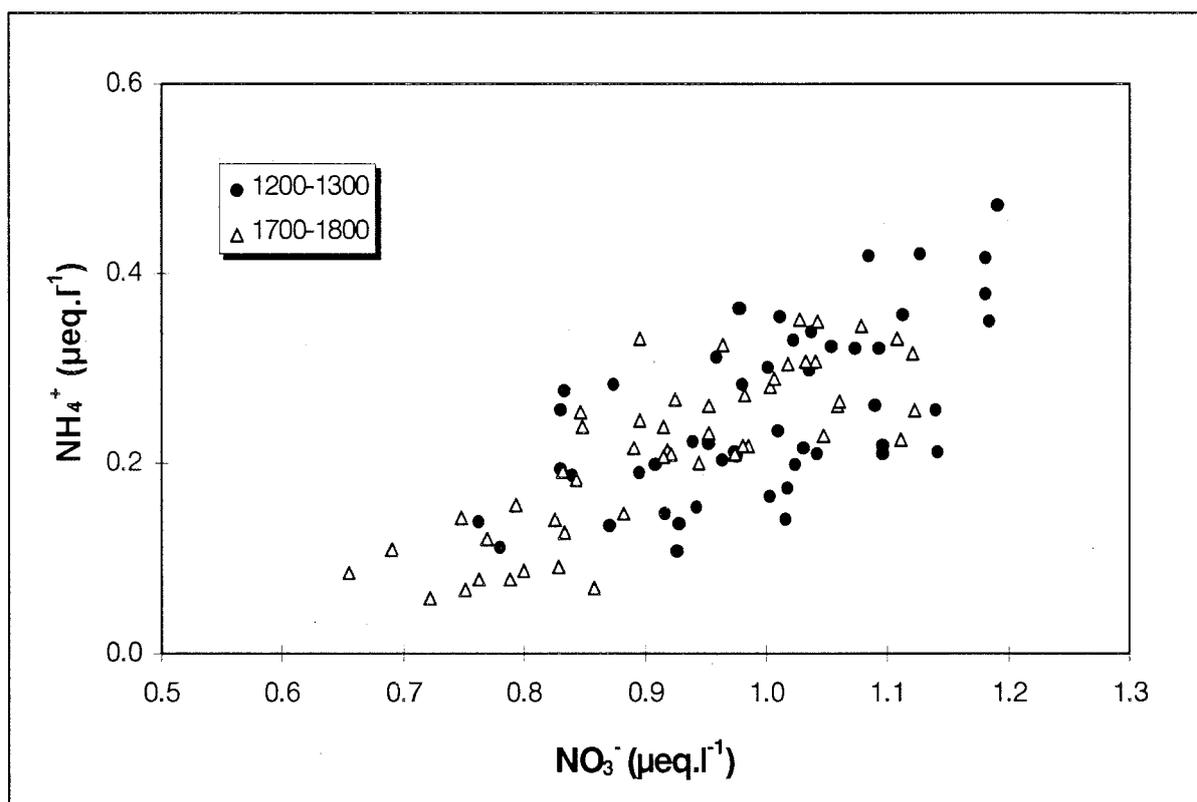


Figure 7.11 : Relation entre l'ammonium et le nitrate obtenue à partir des concentrations saisonnières interpolées sur des périodes pré industrielles.

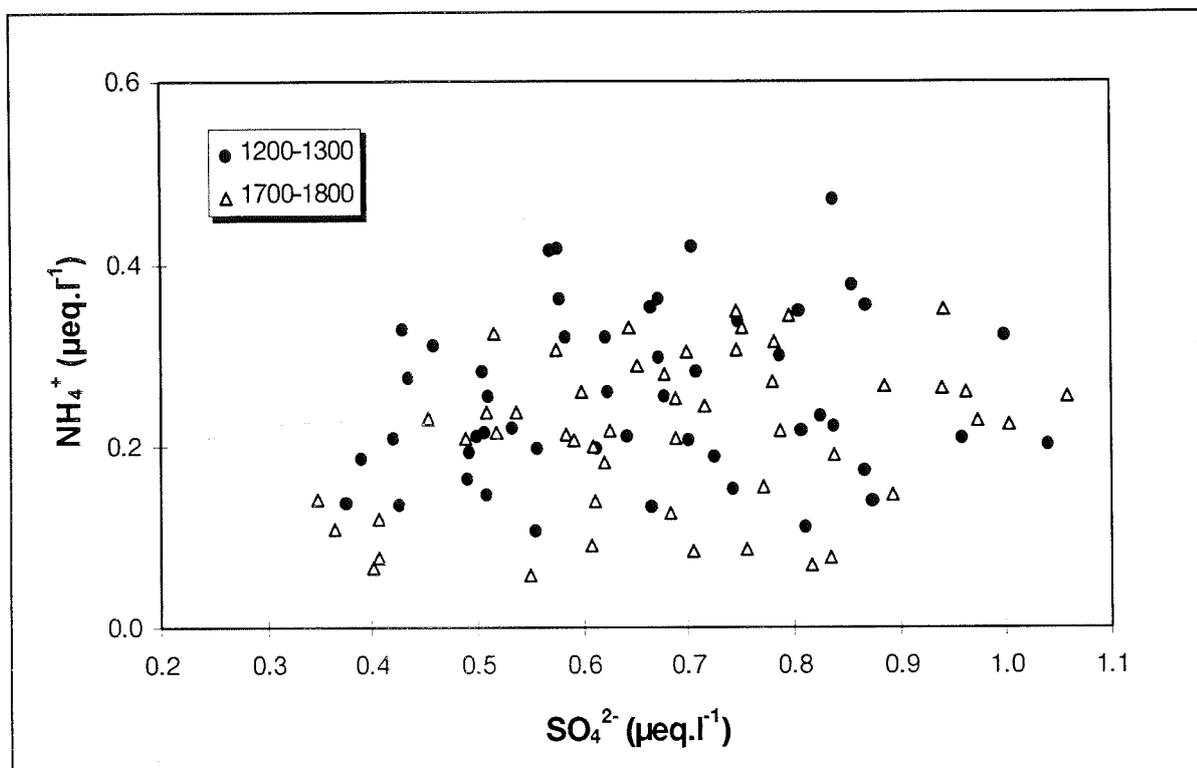


Figure 7.12 : Relation entre l'ammonium et le sulfate obtenue à partir des concentrations saisonnières interpolées sur des périodes pré industrielles.

3.2.2. Etude de la relation NO_3^-/NH_4^+

Une association type nitrate d'ammonium peut être envisagée. L'étude des feux de végétation nous a montré que du nitrate d'ammonium arrivait parfois sur le Groenland. Cependant, l'instabilité de ce composé dans certaines conditions d'humidité et de température (Stelson et Seinfeld, 1982), rend surprenante une telle hypothèse. Les transports longue distance ayant plutôt tendance à favoriser les composés stables, on s'attend à ce que $(NH_4)_2SO_4$ (ou NH_4HSO_4) soit préférentiellement formé. Si nous considérons tous les pics de nitrate ($NO_3^- > 100$ ppb) qui ont la particularité de ne pas être associés à des perturbations de feux de végétation ($HCOO^- < 10$ ppb) ou d'éruptions volcaniques ($SO_4^{2-} < 80$ ppb), ils s'alignent sur les points de bruit de fond, confirmant ainsi la relation précédente de NO_3^- et NH_4^+ (Figure 7.13).

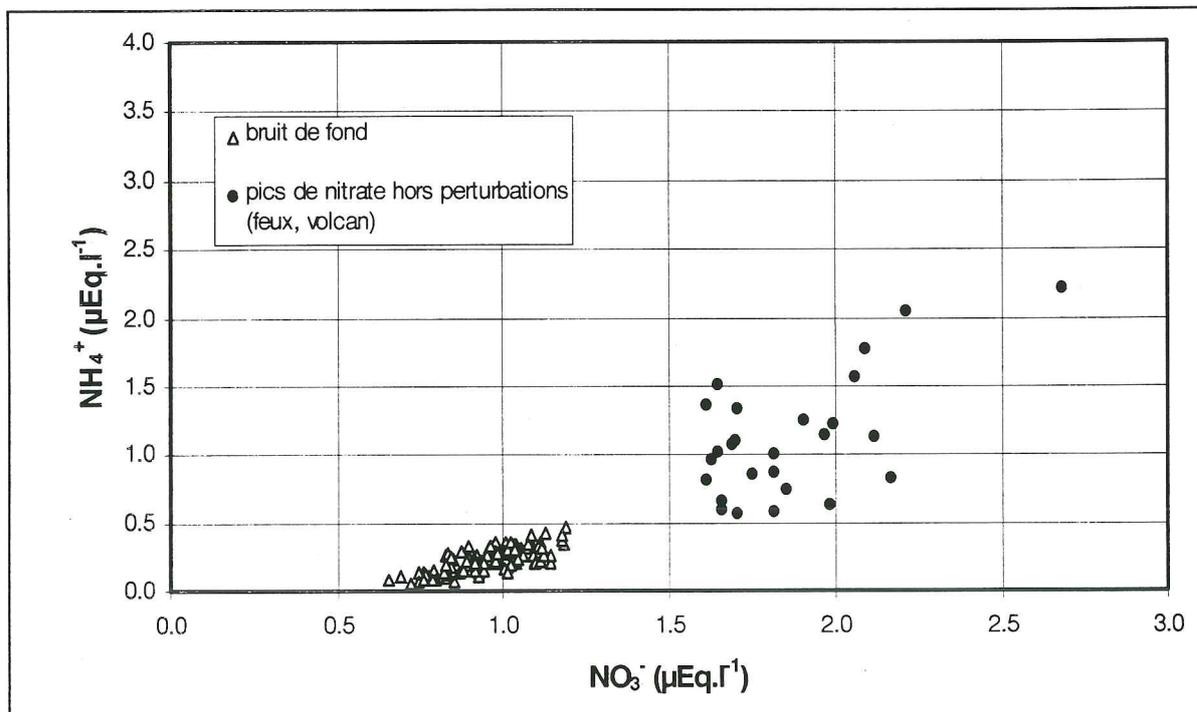


Figure 7.13 : Concentrations de NH_4^+ en fonction des concentrations de NO_3^- , valeurs expérimentales et interpolées associées.

L'équation de la droite de régression entre NH_4^+ et NO_3^- exprimée en $\mu\text{Eq.l}^{-1}$ vaut :

$$[\text{NH}_4^+] = 0.8 * [\text{NO}_3^-] + 0.6 \quad (r=0.73)$$

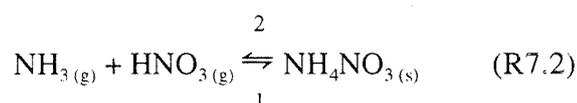
La pente est donc proche de la valeur stoechiométrique. En d'autres termes, ~ 80% des variations saisonnières du nitrate sont, semble-t-il, dues à des apports de nitrate d'ammonium. Suivant ceci, le signal de nitrate pré industriel peut être décomposé de la manière suivante :

- * une composante continue d'environ $0.6 \mu\text{Eq.l}^{-1}$, nécessairement sous forme de HNO_3
- * une composante saisonnière ($\sim 0.5 \mu\text{Eq.l}^{-1}$), elle même divisée en 2 parties :
 - i) une première partie sous forme de NH_4NO_3 , estimé au maximum à $0.4 \mu\text{Eq.l}^{-1}$ ($\sim 80\%$ des variations saisonnières)
 - ii) une deuxième partie sous forme de HNO_3 , estimée au maximum à $0.1 \mu\text{Eq.l}^{-1}$ ($\sim 20\%$ des variations saisonnières)

3.3. Implications sur la formation de l'aérosol (NH_4NO_3 , NH_4HSO_4)

3.3.1. Etat des connaissances sur la stabilité du nitrate d'ammonium

En atmosphère urbaine polluée, le nitrate d'ammonium est un composé courant de l'aérosol atmosphérique (Grosjean, 1982 ; Hildemann et al., 1984). La présence de cet aérosol est, de même, mentionnée en atmosphère rurale (Allen et al. 1989). En 1979, Stelson et al. ont postulé que ce sel d'ammonium était en équilibre thermodynamique avec ces précurseurs gazeux suivant la réaction :



Depuis, de nombreux travaux se sont attachés à étudier avec précision ce système thermodynamique. En fait, le développement des mesures d'acide nitrique par tube dénudeur a redynamisé les recherches sur cet équilibre (Harrison et al., 1990 ; Bai et al., 1995). Les premières considérations théoriques ont montré que la constante d'équilibre de la réaction ... était fonction de la température ambiante, mais aussi de l'humidité relative. Nous reproduisons figure 7.14 les résultats théoriques de Stelson and Seinfeld (1982a). Ces résultats montrent que la constante d'équilibre de la réaction R7.2 baisse fortement lorsque le point de déliquescence est atteint (62% h.r. à 25°C). En d'autres termes, la mise en solution du nitrate d'ammonium tend à déplacer l'équilibre dans le sens 1, aux dépens de la phase gazeuse ; les basses températures favorisant de même la phase solide. Ces mêmes auteurs, dans un second article, montrent en revanche que l'équilibre est indépendant du pH lorsque le nitrate d'ammonium se trouve en phase aqueuse (Stelson et Seinfeld, 1982b). Basset et Seinfeld (1983) ont, de leur côté, tenté une modélisation d'un mélange composé d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'ammoniac. Dans tous les cas de figure, la présence de nitrate d'ammonium nécessite des quantités importantes d'ammoniac afin de neutraliser dans un premier temps l'acide sulfurique. La présence de complexe de nitrate d'ammonium/sulfate d'ammonium en phase solide n'est possible qu'à des humidités relatives inférieures au point de déliquescence. Si la plupart des points énoncés plus haut ont été confirmés par des études de terrain (Mehlmann et Warneck, 1995), des mesures *in situ* effectuées

auparavant mettaient en défaut les modèles thermodynamiques aux basses températures (Allen et al., 1989). Ces mesures laissaient suggérer qu'aux températures inférieures à 5°C, le système n'était plus en équilibre. Harrison et al. (1990), puis Bai et al., (1995) ont tenté de réconcilier mesures et théories, notamment en introduisant dans les modèles des phénomènes dynamiques tels que la diffusion, la coagulation ou la condensation. Le modèle de Bai et al. (1995) est, à l'heure actuelle, le modèle le plus évolué ; il prend en compte la distribution en taille de l'aérosol et

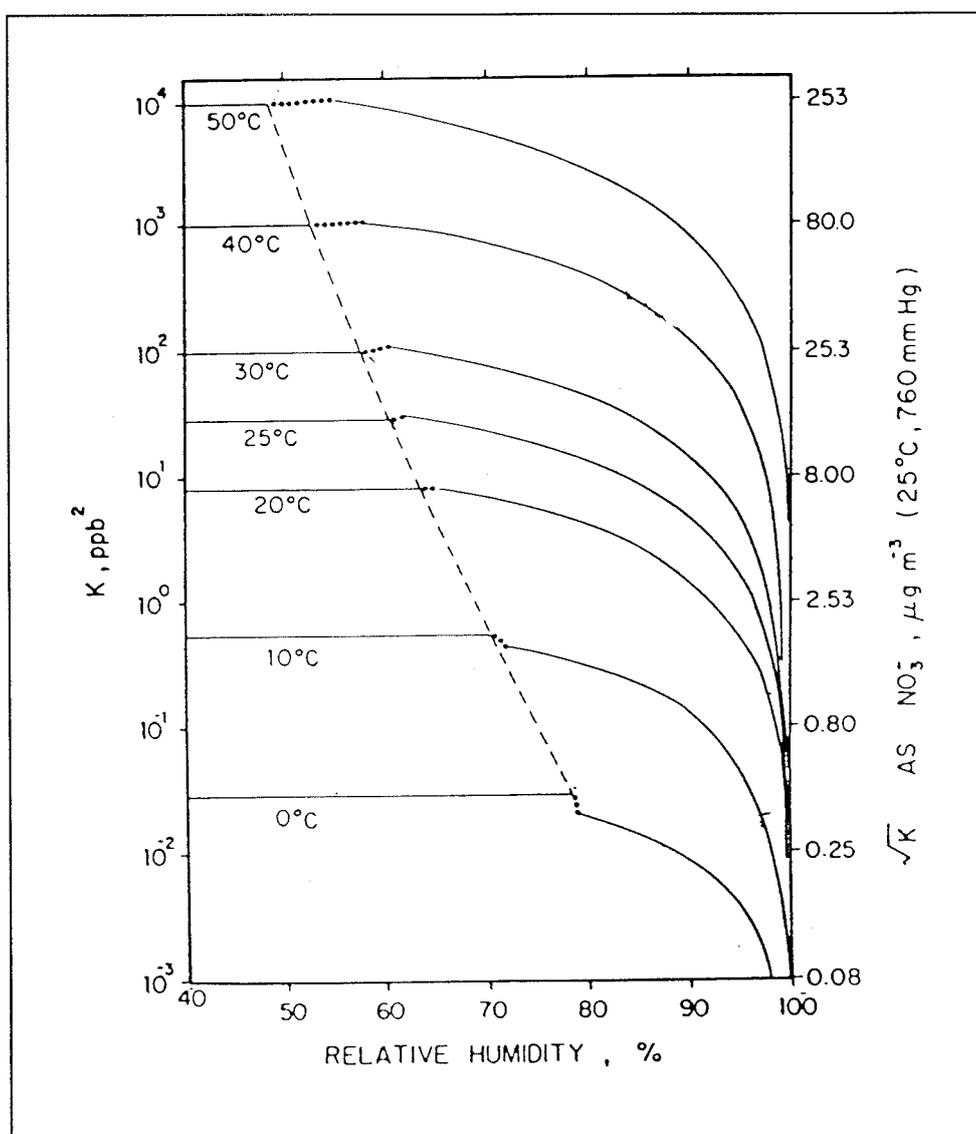


Figure 7.14 : Constante de dissociation de NH_4NO_3 en fonction de l'humidité relative et de la température (d'après Stelson et Seinfeld, 1982a).

permet l'étude du régime transitoire. Ce dernier est un état physique à mi chemin entre les limites dites à transport limitant (diamètre de particule \gg parcours moyen libre des molécules, l'équilibre dépend de la diffusion) et à bombardement moléculaire (diamètre de particule \ll parcours moyen libre des molécules, théorie cinétique des chocs avec coefficient d'accommodation). Les résultats de ce modèle ont pu reproduire les vitesses d'évaporation mesurées par Harrison et al. (1990) sans devoir ajuster, comme dans ce dernier, le coefficient d'accommodation *a posteriori* pour rendre compte des mesures. Dans des conditions hors équilibre, le temps mis pour évaporer totalement une particule de nitrate d'ammonium de 0.45 μm de rayon est alors environ 100 mn à 20°C. Des limitations d'ordre cinétique peuvent donc être à l'origine des déséquilibres observés. Comme le souligne Bai et al. (1995), il existe peu de données cinétiques disponibles à basses températures. Cependant, on s'attend à un renforcement des déséquilibres dans ces conditions, les vitesses de réactions chimiques diminuant avec la température.

Cette étude bibliographique a fait apparaître plusieurs points. Tout d'abord, la présence de nitrate d'ammonium est une composante de l'aérosol. L'équilibre $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{\text{aq}}/(\text{NH}_3, \text{HNO}_3)_{\text{gaz}}$ est indépendant du pH. Lorsque de l'acide sulfurique est simultanément présent, cette composante se manifeste essentiellement lors d'excès d'ammoniac. L'humidité relative joue un rôle de stabilisation du nitrate d'ammonium en lui permettant de se dissocier en solution (point de deliquescence). Les basses températures favorisent la présence de NH_4NO_3 dans les équilibres thermodynamiques. Enfin, la cinétique est un facteur limitant l'établissement d'un équilibre. L'évaporation d'une particule de nitrate d'ammonium en condition hors équilibre n'est pas instantanée, ce phénomène étant renforcé à basses températures. Ces informations tendent à montrer que la présence du nitrate d'ammonium peut être conséquente en région froide en l'absence de quantité de importante d'acide sulfurique.

3.3.2. Proposition d'un modèle simpliste justifiant la présence de NH_4NO_3 en période pré industrielle

Afin de concilier les mesures actuelles de l'aérosol à Summit et nos mesures sur de la glace pré industrielle, nous proposons le schéma suivant :

En période pré industrielle, l'ammonium et une part des NO_x sont émis conjointement par la biosphère continentale avec un cycle saisonnier prononcé, maximum en été (sols et végétations pour NH_4^+ ; sols pour NO_x , Warneck, 1988). L'absence de source anthropique de SO_2 permet la formation du nitrate d'ammonium *via* ses précurseurs. Formé juste au dessus de la source, NH_4NO_3 peut alors être stabilisé par hydratation, mais aussi par les faibles températures rencontrées durant le transport. Même si au cours de ce transport, l'aérosol se déshydrate par des processus d'évaporation/condensation, les effets cinétiques décrits plus haut permettent au nitrate d'ammonium de subsister. Les productions d'acide sulfurique à partir des émissions biogéniques marines et volcaniques ne peuvent modifier l'état du nitrate d'ammonium, celui-ci étant insensible en phase aqueuse aux modifications de pH (Stelson et Seinfeld, 1982b). NH_4NO_3 serait alors réintroduit dans la précipitation solide et serait à l'origine des variations saisonnières de nitrate à Summit (Figure 7.15).

En période industrielle, l'ammoniac émis par la biosphère continentale est préférentiellement neutralisé par l'acide sulfurique anthropique présent au dessus des continents. Cet excès d'acide sulfurique par rapport à la neutralisation de l'ammoniac ne permet plus la formation de nitrate d'ammonium, conformément à l'étude de Basset et Seinfeld (1983). Les NO_x émis par les sols sont convertis alors en acide nitrique qui reste dans cet état (Figure 7.16). En introduisant les données de la période industrielle de Legrand et al. (1996) sur les figures précédentes, nous voyons que la période de transition provoquée par les émissions anthropiques ne permet plus de reproduire l'étude précédente (Figure 7.17). Cependant, si l'on se réfère à des études récentes de la phase aérosol à Summit (Silvente et Legrand, 1993 ; Kuhns et al., 1996) et de neiges fraîches (Silvente et Legrand, 1993), l'ammonium est principalement sous la forme de bisulfate d'ammonium. Leurs résultats confrontés aux nôtres semblent alors indiquer un changement de la composition de l'aérosol à Summit entre la période pré industrielle et industrielle. Nous pensons que le déplacement dans l'espace de la source de sulfate, ainsi que son intensification sont les raisons du changement de composition de l'aérosol.

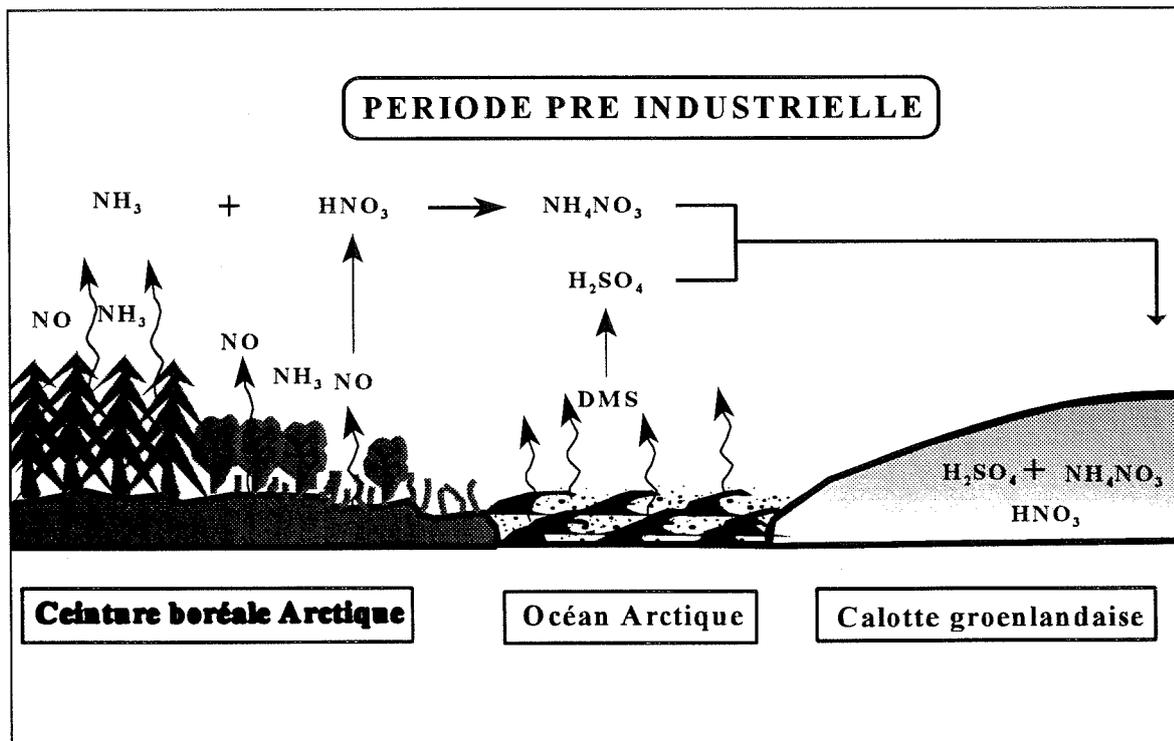


Figure 7.15 : Schéma de principe expliquant la présence de nitrate d'ammonium en période pré industrielle.

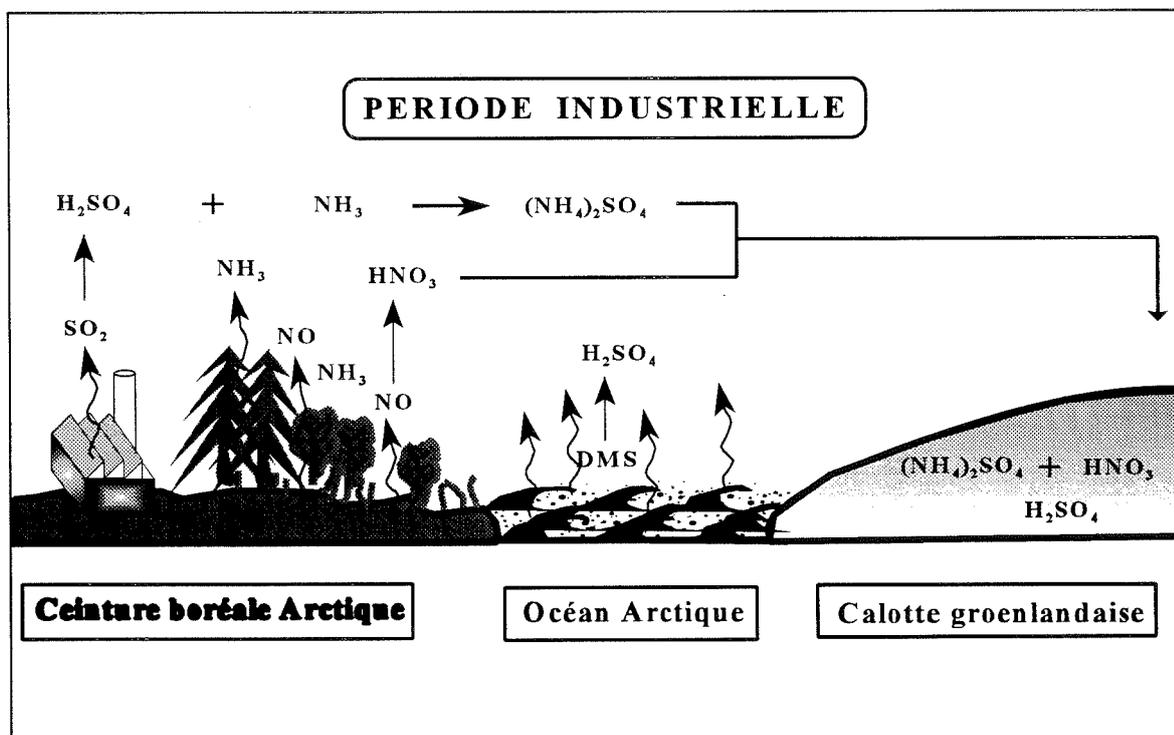


Figure 7.16 : Schéma de principe de la non formation du nitrate d'ammonium en période industrielle.

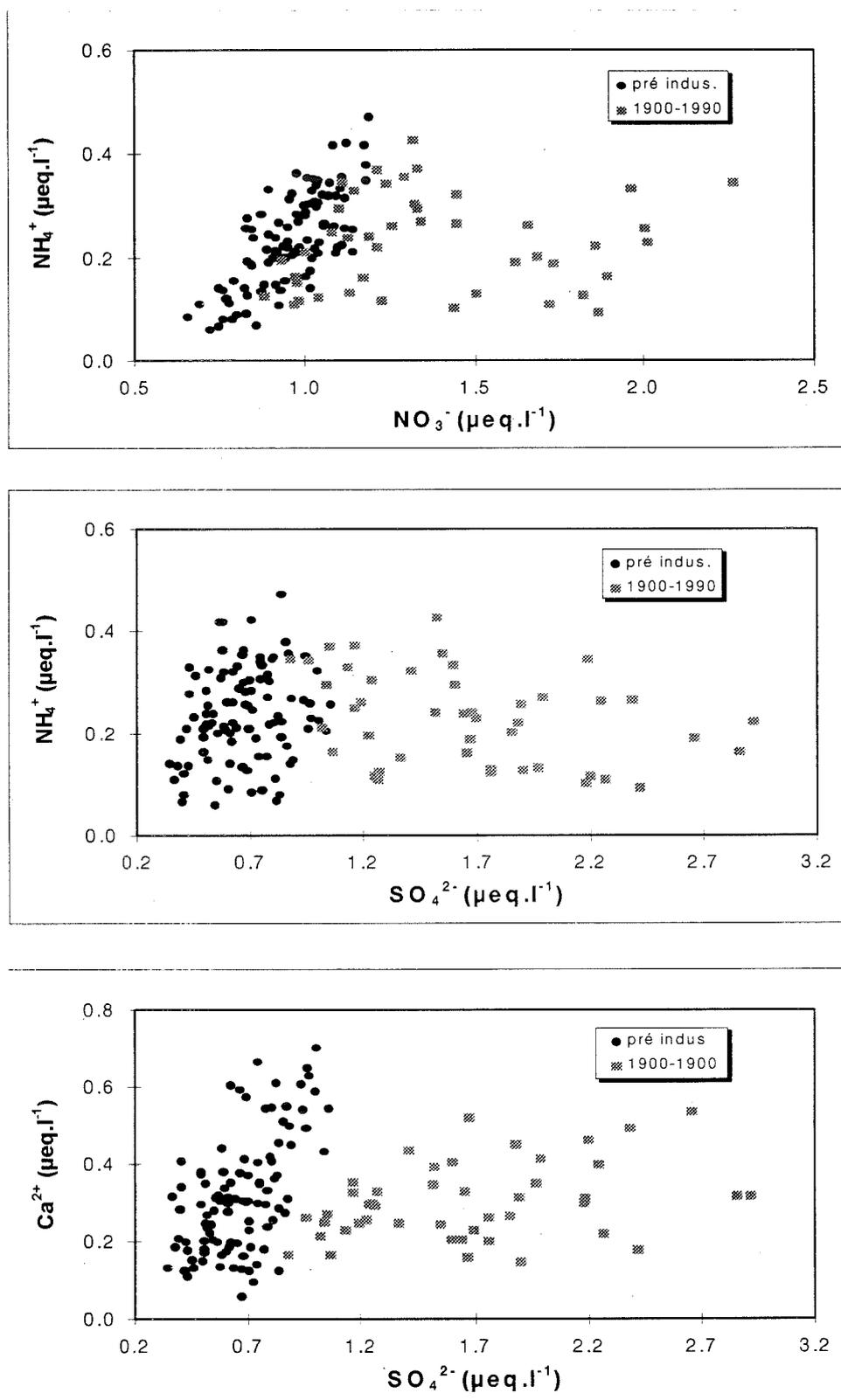


Figure 7.17 : Mise en évidence des perturbations provoquées par les émissions anthropiques sur les relations entre NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et NO_3^- .

3.3.3. Les effets post dépôt : une confirmation de nos propositions ?

Des effets post dépôt de nitrate ont été mis en évidence sur des neiges de surface à Summit (Silvente et Legrand, 1995 ; De Angelis et Legrand, 1995) et sur des sites à faible accumulation en Antarctique (Dôme C et Vostok) (Mayewski et Legrand, 1990). Durant la densification du névé, les processus métamorphiques de la neige conduiraient à une réémission en phase gazeuse de la composante acide du nitrate.

Si l'on se réfère à la figure E2 de l'annexe E que nous reproduisons ici (Figure 7.18), nous voyons qu'en période industrielle les variations saisonnières du nitrate durant les décades 1950-1980 disparaissent, au contraire de celle de 1980-1990. En période pré industrielle, les variations saisonnières de NO_3^- sont visibles aux différentes époques. Compte tenu du système climatique Arctique et de la forte concentration des activités polluantes aux latitudes moyennes de l'hémisphère Nord, le signal saisonnier de nitrate devrait être bien marqué sur toute la période industrielle, à l'égale du signal de sulfate par exemple (cf Figure E2, annexe E). Nos propositions sur la spéciation du nitrate, qui si elles sont couplées aux effets *post* dépôt, rendent un tel comportement cohérent. En période pré industrielle, le signal saisonnier est conservé grâce à la présence de nitrate d'ammonium, composé particulaire qui ne peut diffuser. En période industrielle, le nitrate est sous la forme de HNO_3 (variations saisonnières comprises) . Cet acide peut repartir en phase gazeuse et diffuser dans le névé au point de lisser les variations saisonnières enregistrées. En surface (décade 1980-1990), la présence du cycle saisonnier du nitrate suggèrent que les effets post-dépôt n'ont pas totalement lissé les variations. En tout état de cause, le déplacement de phase du signal de nitrate observé en annexe E, tout comme l'augmentation des concentrations depuis 1940, milite en faveur d'un changement de source.

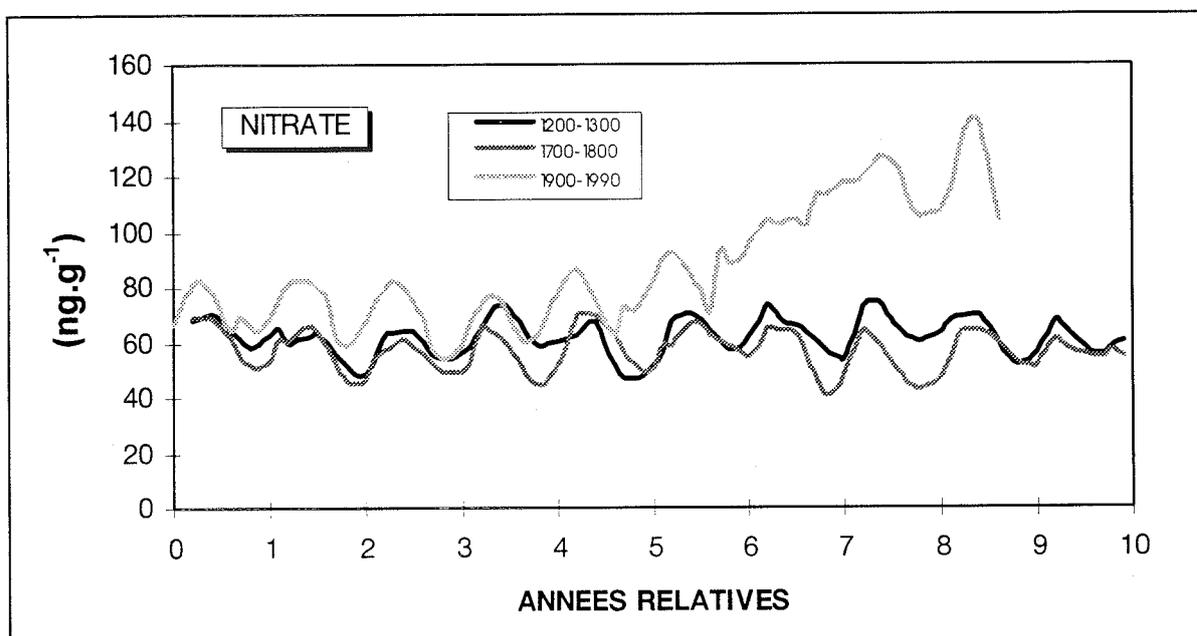


Figure 7.18 : Profils des cycles saisonniers du nitrate sur deux périodes pré industrielles et sur la période industrielle.

3.4. Les sols, une source importante d'azote pour l'hémisphère Nord

3.4.1. Estimation de la source sol de nitrate

Dans le modèle proposé, considérant que le nitrate saisonnier est lié à la source sol, il nous est possible d'estimer la part de cette source dans le budget global du nitrate aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère Nord. La production de NO_x par les éclairs, les sols, le réservoir stratosphérique et l'oxydation de NH_3 représentent les principales sources de NO_x . En reprenant les valeurs du tableau 3.3 du chapitre 3, le rapport entre la concentration moyenne de nitrate et sa variabilité annuelle (supposée provenir des sols) conduit à une source sol de nitrate de 25 %. Une autre approche pour appréhender le rôle des sols peut se faire par intercomparaison hémisphérique des dépôts de NO_3^- . Nous avons repris dans la littérature toutes les données disponibles sur le nitrate en Antarctique (exception faite des sites de Vostok et Dôme C en raison des effets post dépôt) et au Groenland (avec pour ce dernier une limitation à la période pré industrielle en raison des effets anthropiques). En première approximation, nous pouvons

supposer que les différences de sources de nitrate entre ces deux régions de hautes latitudes se situent essentiellement au niveau de la source sol, cette dernière devant être négligeable en Antarctique. Yang et al. (1995) ont montré que le flux de nitrate déposé par les précipitations solides de l'hémisphère Nord était proportionnelle à l'accumulation du site. A partir du tableau 7.3, nous avons tracé la relation flux-accumulation pour les deux régions polaires (Figure 7.19 et 7.20). Dans les deux cas, nous retrouvons une bonne linéarité flux -accumulation ($R \sim 0.85$), comme Yang et al. (1995). En émettant l'hypothèse que la source sol est négligeable en Antarctique et que les autres sources sont de même intensité dans les deux régions, le rapport des pentes donne directement la part de la source sol au Groenland. Ce calcul suggère que la source sol au Groenland représente 40 % du flux total de nitrate déposé.

Une modélisation de la troposphère, estimant les sources de NO_x en période pré industrielle, rapporte une différence d'émission entre les latitudes 30-90°S et 30-90°N de 40 % en faveur de l'hémisphère Nord (Valentin, 1990), soit la même estimation que celle donnée par les flux. Notons que cette modélisation ne tient pas compte des émissions de NO_x par les feux dans ces bandes de latitude. La différence observée entre les résultats obtenus par le cycle saisonnier (25 %) et les flux (40 %) peut provenir de plusieurs raisons. La première pourrait être une mauvaise estimation de l'émission d'acide nitrique par la biosphère continentale dans notre premier calcul. En effet, nous considérons implicitement en effectuant le calcul $[\text{NH}_4\text{NO}_3]/[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 25 \%$ que la part des sols au nitrate total n'est que le nitrate présent sous la forme de nitrate d'ammonium. Il est donc possible qu'une partie du nitrate, sous la forme d'acide nitrique dans notre budget, provienne des sols. Cependant, nous pensons que cela est peu probable car, globalement, les sols émettent environ trois fois plus de NH_3 que de NO_x (Warneck, 1988). Il faut alors envisager dans le calcul des flux une source supplémentaire de NO_x influençant plus fortement le Groenland que l'Antarctique. Par la méthode des flux, nous avons (F pour flux) :

$$1 - F[\text{NO}_3^-]_{\text{antarctique}} / F[\text{NO}_3^-]_{\text{groenland}} = 40 \%$$

Site	Altitude (m)	Période étudiée	Nombre d'années	Accumulation (kg.m ⁻² .an ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (ng.g ⁻¹)	Flux de dépôt (kg.km ⁻²)
Groenland						
Dye3	2486	Holocène	220 ^b	496	52	26
Dye3 18C	2617	1780-1909	30	459	55	26
Dye3 18C	2617	1910-1949	40	459	61	28
Dye3 4B	2491	1920-1930	11	487	52	26
Milcent	2410	1256-1262	7	487	61	30
Crête	3172	1000-1700	60	275	60	17
Site A	3092	1891-1902	12	285	69	20
Site D	3018	1891-1902	12	340	72	25
North Cent.	2930	1442-1450	9	129	83	11
North Cent.	2930	1900-1920	21	129	112	15
Camp. Cent.	1880	Holocène	100 ^c	349	71	25
Camp. Cent.	1880	1256-1265	10	349	46	16
Camp. Cent. I	1880	1788-1800	13	349	65	23
Camp. Cent. II	1910	1906-1918	13	349	52	18
Summit ^a	3040	1193-1773	575	210	65	14
Antarctique						
Pôle Sud	2835	1811-1820	10	73	67	5
Pôle Sud	2835	1876-1885	10	73	70	5.2
Pôle Sud	2835	1923-1936	14	73	74	5.5
Pôle Sud	2835	1959-1969	11	85	88	7.6
D 80	2525	1959-1969	11	237	55	13
D 55	2050	1959-1969	11	70	33	2.3
D 57	2050	1780-1820	40	170	37	6.4
Byrd	1530	Holocène	d	101	41	4.2
Byrd	1530	1254-1261	8	101	40	4.1
Dolleman	398	1973-1985	13	404	37	15
Dolleman	398	1978-1980	3	404	37	11
Gomez	1130	1942-1980	39	343	25	8.7
Siple	1000	post 1900	e	400	28	11
RISP C16	70	1590-1598	9	100	44	4.5
RISP J9	55	1245-1290	45	92	52	4.9
RISP Q13	50	1973-1977	5	140	46	6.5
RISP C16	70	1971-1977	7	100	39	4
RISP Q13	50	1590-1598	9	140	46	6.5

Tableau 7.3 : Concentrations moyennes et dépôts annuels moyens de nitrate dans des carottes de glace (d'après Clausen et Langway et références incluses, 1989 ; Wolff et références incluses, 1995).

^a cette étude

^b 220 ans sur la période 8400 B.C. - 1900 A.D.

^c 100 ans sur la période Holocène

^d non spécifié

^e non spécifié

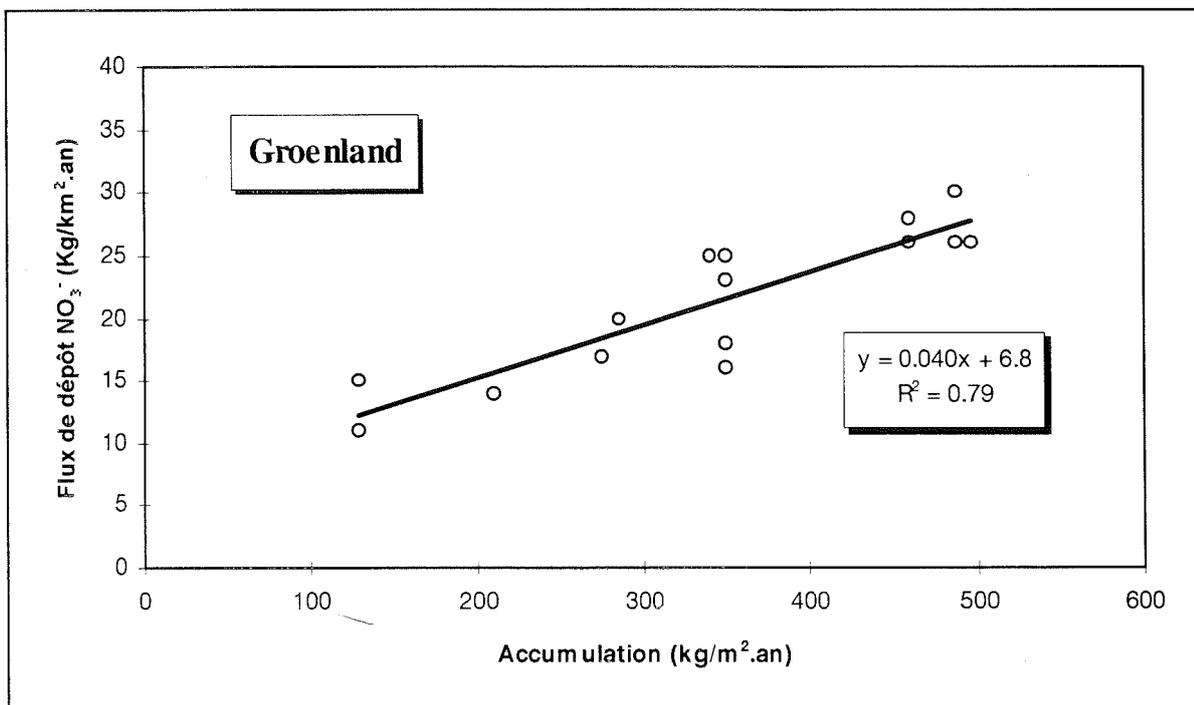


Figure 7.19 : Flux de dépôt du nitrate en fonction de l'accumulation de différents sites du Groenland (d'après le tableau 7.3).

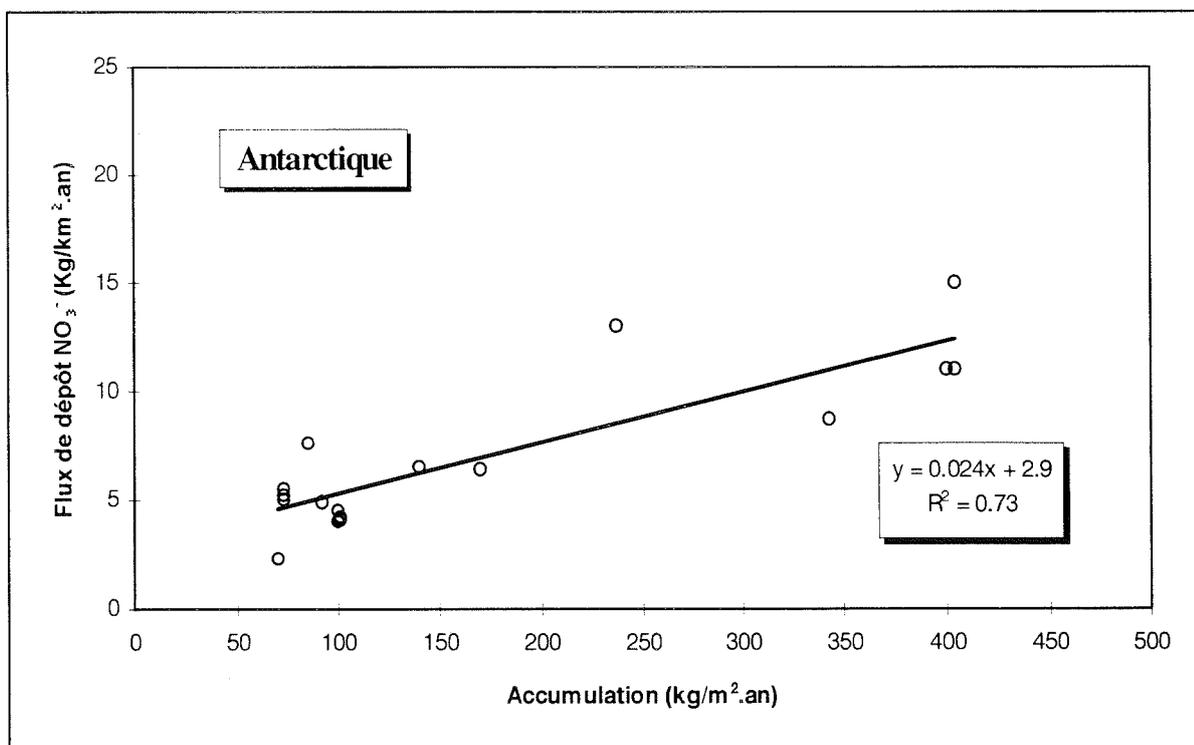


Figure 7.20 : Flux de dépôt du nitrate en fonction de l'accumulation de différents sites Antarctiques (d'après le tableau 7.3).

Considérons que $F[\text{NO}_3^-]_{\text{groenland}} = F[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ (le Groenland est soumis à toutes les sources), alors au Groenland nous avons :

$$(F[\text{NO}_3^-]_{\text{sol}} + \Delta F[\text{NO}_3^-]_x) / [\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 40 \%$$

où $\Delta[\text{NO}_3^-]_x$ est un apport supplémentaire au Groenland d'une source de NO_x autre que les sols.

Or, si $F[\text{NO}_3^-]_{\text{sol}}/F[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 25 \%$ au Groenland, nous obtenons alors:

$$\Delta F[\text{NO}_3^-]_x / [\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 15 \%$$

En plus des sols, le Groenland serait alors soumis à une source supplémentaire estimée à 15 % du flux total de nitrate déposé. La modélisation de Valentin (1990) donne la même estimation que celle obtenue par les flux sans avoir, pour autant, pris en compte les feux de forêt. Cette source ne semble donc pas être à l'origine de la disparité des résultats. La source stratosphérique ne peut être invoquée puisqu'on s'attend à ce qu'elle soit plus importante en Antarctique (voir § 3.5). Il nous reste alors à considérer l'oxydation de NH_3 et la source des éclairs.

Récemment, Pradeep Kumar et al. (1995) ont estimé la production de NO_x par les éclairs à 2 Tg N/an (rappelons que cette source est très mal connue, son estimation variant de 1 à 100 Tg N/an suivant les auteurs), mais que le consensus actuel la situe entre 2 et 8 Tg N/an. Nous avons reproduit une partie des résultats de Pradeep Kumar et al. (1995) sur la figure 7.21. Intégrés sur les bandes de latitudes 30°-90° de l'hémisphère Sud et Nord, les résultats montrent que la production d'oxyde d'azote est plus importante de 30 % dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud (0.36 et 0.26 Tg N/an respectivement). En prenant l'estimation annuelle de Valentin (1990), la source d'émission de NO_x , aux moyennes et basses latitudes de l'hémisphère Nord, est de 0.5 Tg N/an, toutes sources confondues. Le $\Delta F[\text{NO}_3^-]_{\text{éclair}}$ de Pradeep Kumar et al. (1995) entre l'hémisphère Nord et Sud est de 0.1 Tg/an, soit un rapport :

$$\Delta F[\text{NO}_x]_{\text{éclair}} / F[\text{NO}_x]_{\text{total}} = 20 \%$$

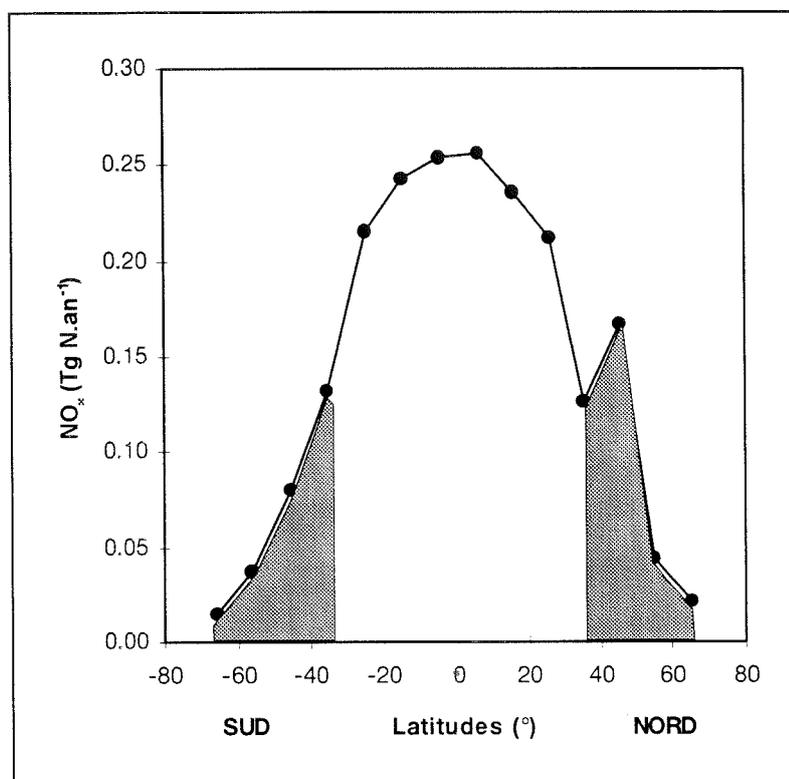


Figure 7.21 : Production des NO_x par les éclairs en fonction de la latitude (d'après Pradeep Kumar et al., 1995).

Les éclairs sont donc une possible cause des différences observées. Ils réconcilient notre estimation de la source des sols obtenue par le bruit de fond, les résultats du modèle de Valentin (1990) et de la comparaison de flux de dépôt entre les deux régions polaires.

L'oxydation de NH₃ dans l'hémisphère Nord Arctique serait aussi une cause envisageable de l'excès de HNO₃, d'autant plus que les émissions d'ammoniac y sont importantes relativement à l'hémisphère Sud, au moins aux hautes et moyennes latitudes. Cependant, il est difficile d'estimer le devenir de NH₃ car son oxydation peut aussi bien se révéler être une source qu'un puits de NO_x, la voie d'oxydation dépendant majoritairement du rapport des concentrations en O₃ et en NO_x. Notons tout de même que dans les budgets globaux, l'oxydation de NH₃ conduit à une source de NO_x à peu de chose près équivalente à celle des éclairs (1 à 5 Tg N/an).

3.4.2. Conséquence pour le transport de l'ammonium

Fuhrer et al. (1996), sur un profil détaillé (résolution au mm) du névé de Summit, reportent des bruits de fond en légère augmentation (< 3 ppb) à partir de 1950 et uniquement pour les mois d'hiver. Aucune augmentation n'est observée avant cette date, et ce, quelle que soit la période de l'année considérée. La source anthropique surpassant les sources naturelles de NH_x ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) bien avant 1950, les auteurs attribuent l'augmentation des mois d'hiver à un transport plus efficace de l'ammonium. En effet, à partir de 1950, l'augmentation brutale de l'acidité de la précipitation (Legrand et De Angelis, 1995 ; Mayewski et al., 1993) aurait eu pour conséquence de convertir plus efficacement NH_3 en NH_4^+ , prolongeant ainsi le temps de vie des NH_x (Dentener et Crutzen, 1994). Quoiqu'il en soit, la stabilité globale du profil d'ammonium suggère que le budget de NH_4^+ aux hautes latitudes Nord n'est pas affecté de manière drastique par l'augmentation des sources anthropiques de NH_x , comme par un transport plus efficace des NH_x . La taïga et la toundra dominent encore de nos jours les émissions de NH_x en région Arctique.

Notre schéma, exposé figure 7.16 et 7.17, s'adapte en partie à la modélisation du cycle des NH_x du Nord de l'Europe faite par Hov et Hjøllø (1994). Le modèle montre, dans le cas où les émissions de SO_2 sont stoppées (cas extrême), une augmentation des concentrations de nitrate d'ammonium, passant de 2% (référence) à 28% du budget des NH_x . Dans le cas où les sources de NO_x sont mises à zéro, le nitrate d'ammonium n'existe pratiquement plus (0.3%). Cependant, dans ces deux cas de figure, la charge atmosphérique de NH_x diminue jusqu'à 20 %, ce qui ne semble pas être le cas dans les mesures reportées par Fuhrer et al. (1996).

3.4.3. Conclusion

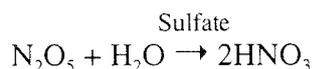
Si les hypothèses énoncées plus haut se révèlent exactes, nous sommes en totale contradiction avec les idées avancées à ce jour sur le nitrate pré industriel au Groenland, où l'existence du nitrate d'ammonium est complètement ignorée, en revanche certains auteurs attirent l'attention sur une possible contribution des sols (voir l'article de revue de Wolff, 1995 par exemple). Nous sommes convaincus que la source sol joue un rôle important sur le budget du

nitrate aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord (i.e. au moins 25 % du budget). Nous rejetons l'hypothèse d'un pic d'été de nitrate comme conséquence de l'émission de NO_x par dégradation thermique du PAN en présence de concentration élevée de OH, proposée par Yang et al. (1995). La biosphère continentale du pourtour Arctique serait donc une composante majoritaire du budget des NH_x à ces latitudes.

3.5. Volcanisme et dénitrification de la stratosphère

3.5.1. Les mécanismes mis en jeu

Un aspect de l'étude paléovolcanique est le problème de la dénitrification de la stratosphère par injection massive de SO_2 dans ce réservoir. Lors d'une injection massive de H_2SO_4 dans la stratosphère, au contact de l'aérosol sulfaté, N_2O_5 se convertit en acide nitrique gazeux. Cette acide nitrique peut alors co-condenser avec de la vapeur d'eau sur des aérosols d'acide sulfurique (lorsque les températures de la stratosphère descendent en dessous de -78°C , Turco et al., 1989), ou se "coller" sur les gouttelettes d'acide sulfurique (Bekki, 1994). Ces deux processus lui donnent la possibilité de sédimenter dans la stratosphère.



Malgré les températures plus "chaudes" de la stratosphère Arctique (système moins isolé l'hiver que l'Antarctique), ces régions atteignent localement les conditions thermodynamiques requises pour la formation des PSC I (Polar Stratospheric Cloud) (Pawson et al., 1995) :



En sédimentant, ces PSC descendent dans la troposphère où ils se subliment. La stratosphère se trouve ainsi dénitrifiée et déshydratée. Contrairement à l'Antarctique où la dénitrification de la stratosphère se fait régulièrement et sur de vastes étendues (globalement la superficie de

l'Antarctique), seulement 1 % en moyenne de la superficie du bassin Arctique atteint les conditions nécessaires pour la formation de PSC I en condition naturelle non perturbée (Pawson et al., 1995). Cette valeur peut atteindre 4 % en variabilité inter annuelle (Pawson et al., 1995). Plusieurs études rapportent une diminution de la colonne de NO_2 suite à l'éruption du Pinatubo (Johnston et al., 1992 ; Coffey et Mankin, 1993 ; Rinsland et al., 1994). Rinsland et al. (1994) ont de plus simultanément mesuré une augmentation de HNO_3 gazeux autour de 25 km d'altitude près de l'équateur. Fast et al. (1993) rapportent aussi une augmentation du rapport de mélange de HNO_3 au dessus de Alert (82 °N, 61.5 °W) lors de l'entrée du Pinatubo dans le vortex polaire. Toutefois, la comparaison à d'autres profils non perturbés par une éruption volcanique et mesurés à la même époque montre des concentrations équivalentes. Ainsi, ils concluent que cette augmentation serait imputable à une perturbation thermique du vortex polaire plutôt qu'à un effet des aérosols volcaniques, sans cependant écarter cette dernière possibilité.

3.5.2. Estimation du flux de retombée stratosphérique de nitrate

McElroy et al. (1988) suggèrent que la moitié de la colonne totale de HNO_3 de la stratosphère Antarctique est perdue au printemps, soit près de 10 kg.km^{-2} chaque année. Ce résultat rejoint les observations satellites de Poole et Pitts (1994), où entre 1978 et 1989, ils notent une probabilité d'apparition d'un PSC de 50 % lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables, ajoutant de plus que les températures de formation des PSC en Antarctique sont très similaires de celles de l'Arctique.

Les mesures de la colonne de NO_2 à Syowa Station (69 °S, Antarctique) montrent qu'une diminution de plus de 30 % s'est produite lors de l'arrivée des aérosols volcaniques du Pinatubo (Kondo et al., 1994). Une telle diminution est aussi rapportée en d'autres endroits de l'hémisphère Sud (40 % Nouvelle Zélande, Johnston et al., 1992). En hémisphère Nord (HN), de telles diminutions sont aussi mesurées. Koike et al. (1993), sur un site du Japon (44 °N), ont mesuré une diminution de la colonne de NO_2 de 40 %, tandis que Coffey et Mankin (1993) rapportent une diminution de 50 % à la latitude 50 °N.

Considérons un rendement de 100 % entre la perte de NO_2 et la formation de HNO_3 , et de plus, des mécanismes de formation des PSC similaires en Arctique et en Antarctique (Poole et Pitts, 1994). L'éruption du Pinatubo produisant une diminution supplémentaire de 50 % de la colonne de NO_2 dans l'HN (Coffey et Mankin, 1993) par rapport aux années non perturbées, le flux de HNO_3 supplémentaire apporté par la conversion volcanique de $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ peut être estimé à 5 kg.km^{-2} . Ce flux est basé sur le flux de 10 kg.km^{-2} calculé par McElroy (1989) pour des conditions naturelles. Hormis la foliation de la stratosphère permettant les échanges stratosphère-troposphère, l'acide nitrique pénètre dans la troposphère par sédimentation des PSC. Dans cette atmosphère plus chaude, les PSC se vaporisent et libèrent de l'acide nitrique gazeux à l'intérieur du vortex polaire. A la différence de l'Antarctique, seule une petite partie du vortex polaire Arctique est assez froide pour permettre la formation de PSC (Pawson et al., 1995). Il se produit, par conséquent, une dilution de l'acide nitrique gazeux à l'intérieur du vortex polaire Arctique, que l'on peut considérer comme isolé du reste de l'hémisphère. Ce facteur de dilution peut être estimé à partir des cartes de vortex polaire Arctique et de la superficie de l'HN impliquée dans la formation de PSC. En moyenne, en hiver, le vortex polaire Arctique s'étend jusqu'au 60ème parallèle, alors que seulement 1 % de l'HN est impliqué dans la formation des PSC (Pawson et al., 1995). Ce rapport de surface conduit à un facteur de dilution d'environ 15. De fait, au niveau du sol, le flux à l'intérieur du vortex polaire Arctique n'est plus que de 0.33 kg.km^{-2} dans le cas du Pinatubo. Si tout est piégé dans la précipitation en trois mois d'accumulation, une concentration de 6.5 ng.g^{-1} est attendue dans la précipitation. Ce type de perturbation est donc trop faible pour être décelé dans nos profils.

De même, nous aurions pu utiliser la perte de $2 \cdot 10^{15} \text{ molé.cm}^{-2}$ de NO_2 mesurée lors de l'éruption du Pinatubo par Coffey et Mankin (1993) plutôt que le flux de McElroy (1989). En considérant que cette perte se retrouve au sol sous forme de HNO_3 et diluée dans les mêmes proportions que précédemment, les concentrations obtenues seraient alors de 3 ng.g^{-1} . Ces calculs montrent que les ordres de grandeur obtenus ne permettent pas la détection au Groenland d'une dénitrification induite par une éruption volcanique de forte amplitude comme le Pinatubo (20 TgS émis, McCormick et al., 1995).

Nous allons voir que ces résultats semblent compatibles avec nos observations. Toutefois, dans les calculs précédents, nous n'avons pris en compte que le transfert stratosphère-troposphère

de HNO_3 par les PSC, or les simulations de Bekki (1994) préconisent un transfert important de l'acide nitrique par collage sur les aérosols de sulfate. De toute évidence nos résultats sont en contradiction avec cette modélisation. L'éruption de 1259, ayant émis environ 245 Tg de SO_2 (Zielinski, 1995) (~ 10 fois le Pinatubo), ne produit aucune augmentation des concentrations de nitrate.

3.5.3. Les résultats des carottes de glace

Mulvaney et Wolff (1993) ont montré l'enregistrement de pics de nitrate se produisant au printemps ou au début de l'été dans une carotte de névé prélevée à l'intérieure du vortex polaire, dans le secteur Antarctique de la mer de Weddell. Ils suggèrent que ces pics soient dus à la sédimentation des PSC de la stratosphère durant l'hiver et le printemps, comme il l'a déjà été suggéré par d'autres auteurs (Legrand et Kirchner, 1988, 1990). La possibilité de voir un tel phénomène au Groenland est bien plus difficile en raison d'une probabilité de formation des PSC bien plus faible qu'en Antarctique (5 fois moins, Poole et Pitts, 1994), et de la proximité des autres sources de nitrate (cf § 3.4). En revanche, Bekki (1994) suggère que lors d'événements volcaniques de grande amplitude, HNO_3 gazeux colle aux aérosols d'acide sulfurique et sédimente. L'action conjointe de cette sédimentation et de celle des PSC permettraient aux sites Arctiques d'être plus sensible à la dénitrification provoquée par le volcanisme. En utilisant la composition chimique d'une carotte de glace du Groenland central, Laj et al. (1993) rapportent des rapports de concentration de NO_3^- entre l'hiver et l'été plus élevés durant les années perturbées par des éruptions volcaniques (Katmai, Tambora, Laki). Bien qu'ils n'excluent pas un possible effet post-dépôt dans le manteau neigeux, et bien que l'éruption du Laki n'ait pas été stratosphérique, ils proposent que l'augmentation dans la stratosphère des particules de H_2SO_4 ait favorisé la condensation et l'élimination de HNO_3 de la stratosphère durant l'hiver Arctique. Nous avons voulu confronter leurs résultats aux nôtres.

La figure 7.22 reproduit les quatre éruptions stratosphériques les plus fortes du dernier millénaire ayant eu un effet planétaire (Tambora, 1815 ; Huaynaputina, 1600 ; Kuwae, 1452 ; Le Chichon?, 1259 ; cf annexe D). Sur cette figure est reproduit les profils de sulfate, auxquels ont

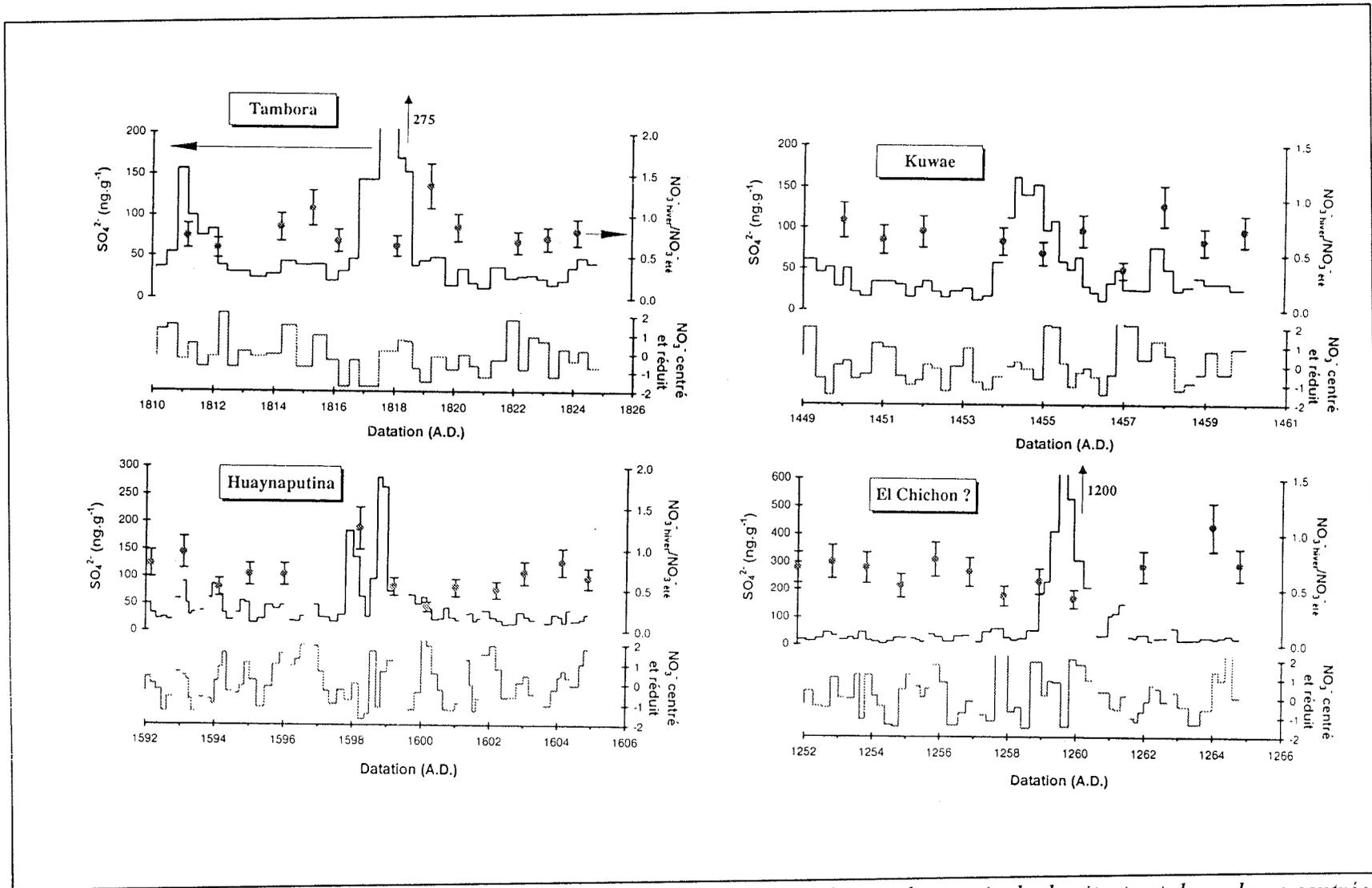


Figure 7.22 : Profils des concentrations de sulfate, des rapports de concentration hivernale et estivale de nitrate et des valeurs centrées réduites du nitrate sur les quatre plus fortes éruptions volcaniques du dernier millénaire. Données du Tambora d'après Legrand et al. (1996).

été superposées les valeurs centrées réduites de nitrate, ainsi que les rapports des concentrations hivernales et estivales du nitrate.

Le profil centré réduit de nitrate ne montre aucune augmentation significative durant, ou peu après les éruptions volcaniques. De fait, les quelques rapports de concentration hiver/été de nitrate élevés sur les profils volcaniques du Tambora, ou du Huaynaputina sont essentiellement imputables à des concentrations estivales basses plutôt qu'à des concentrations hivernales hautes. Nos résultats ne confirment pas la proposition de Laj et al. (1993) et de Bekki (1994), aucune augmentation significative des concentrations de nitrate durant les éruptions volcaniques stratosphériques n'est observée.

Legrand et Kirchner (1990), Wagon (1992), sur des sites Antarctiques (Pôle Sud, Vostok), ont mis en évidence sur des carottes de glace une diminution prononcée des concentrations de nitrate lors des grandes éruptions volcaniques du dernier millénaire. Après avoir écarté une possible modification du budget des HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) par l'oxydation de SO_2 , les auteurs proposaient une modification de la capacité oxydante de la troposphère par réduction du rayonnement ultra violet induite par la couche d'aérosols d'acide sulfurique. Cette proposition n'est pas satisfaisante car si tel était le cas nous aurions dû observer le même phénomène au Groenland. La comparaison des résultats de Legrand et Kirchner (1990) (Figure 7.23) et de nos résultats (Figure 7.24) illustre cette observation. De plus, une telle proposition ne tient pas compte de la dénitrification de la stratosphère, laquelle injecte directement de l'acide nitrique dans la troposphère. On ne peut invoquer une diminution de la capacité oxydante de la troposphère l'atmosphère pour expliquer le déficit de nitrate sur les horizons volcaniques de Pôle Sud.

Nous savons maintenant qu'une dénitrification de la stratosphère faisant suite à une éruption volcanique de grande ampleur devrait être visible en Antarctique où, contrairement à l'Arctique, le phénomène de dilution est négligeable (probabilité de formation des PSC élevée sur tout l'Antarctique ; Poole et Pitts, 1994). Des études récentes (De Angelis et Legrand, 1995 ; Jaffrezo et al., 1995) signalent des modifications post-dépôt d'espèces gazeuses piégées dans la neige. En Antarctique, le nitrate ne serait pas maintenu ou incorporé dans une précipitation trop acide puisqu'on le retrouve principalement sous forme d'acide nitrique gazeux. Au Groenland,

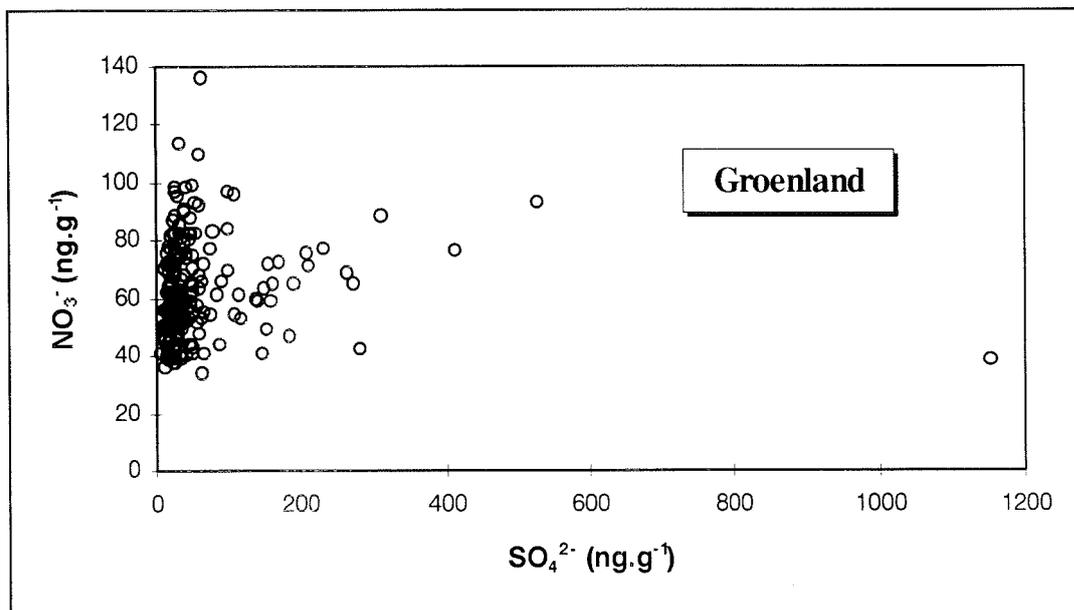


Figure 7.23 : Concentrations de nitrate en fonction du sulfate pour des horizons volcaniques et des valeurs de bruit de fond au Groenland.

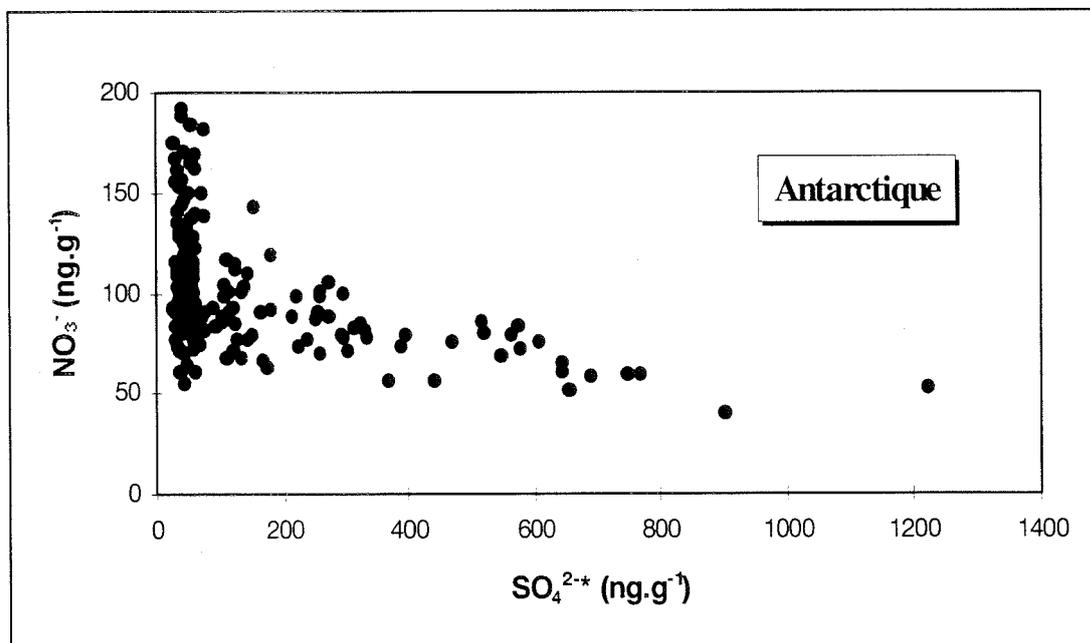


Figure 7.24 : Concentrations de nitrate en fonction du sulfate en excès pour des horizons volcaniques et des valeurs de bruit de fond à Pôle Sud (Antarctique) (d'après Legrand et Kirchner, 1990).

au contraire, une partie non négligeable du nitrate se trouvant sous une forme particulière (nitrate d'ammonium) (voir § 3.4), cette espèce n'est pas remobilisée dans le manteau neigeux, amortissant ainsi l'effet de perte observé en Antarctique. Cette proposition est appuyée par la figure 7.25, où l'on peut se rendre compte qu'une part importante du nitrate semble être sous la forme de nitrate d'ammonium sur les échantillons acidifiés par les éruptions volcaniques précédemment étudiées. De même, nous pouvons noter que l'accumulation importante du site de Summit (à comparer à Pôle Sud) doit contribuer à une meilleure conservation de l'acide nitrique gazeux.

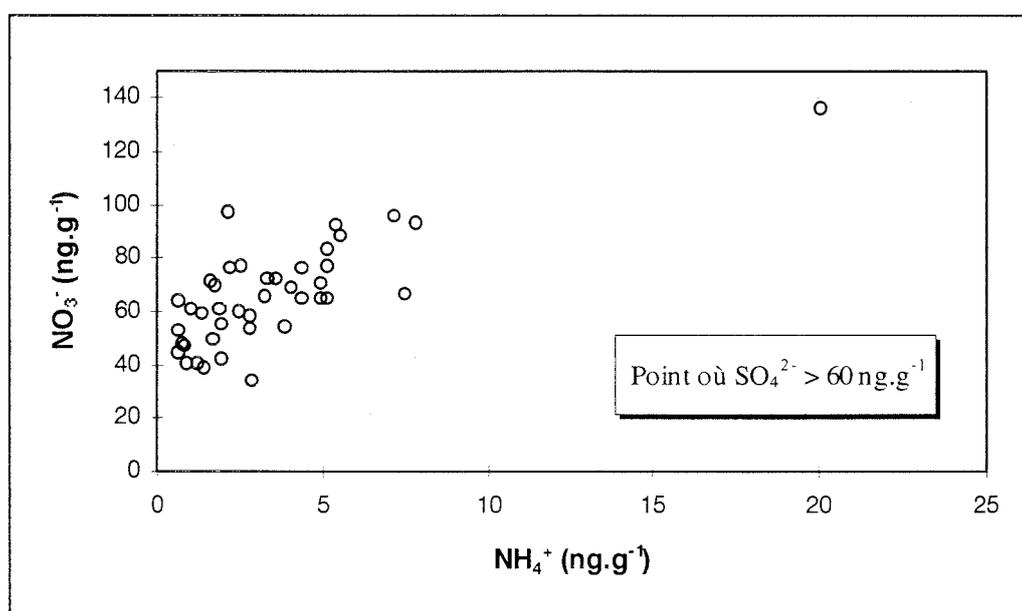


Figure 7.25 : Concentrations de nitrate en fonction de l'ammonium pour des valeurs de sulfate supérieures à 60 ng.g^{-1} correspondant aux éruptions volcaniques étudiées (voir texte).

L'étude des quatre plus grandes éruptions volcaniques du dernier millénaire ne nous a pas permis de mettre en évidence l'enregistrement d'une quelconque dénitrification de la stratosphère, même durant l'éruption de 1259. Si, lors de tels événements, le flux de nitrate en provenance de la stratosphère ne participe pas au budget du nitrate de la glace, nous pouvons alors suggérer qu'en condition de bruit de fond cette source est certainement négligeable.

4. ETUDE D'UN TRACEUR DE L'ACTIVITÉ VÉGÉTALE DE LA BIOSPHÈRE CONTINENTALE : LE FORMIATE

4.1 Introduction

L'étude du bruit de fond des concentrations de formiate et d'acétate en relation avec le climat des 150 000 dernières années effectuée par Legrand et De Angelis (1995, 1996) sur les carottes de GRIP suggère une origine continentale importante de ces composés, sans pour autant exclure une possible source marine dans le cas de l'acétate. Dans ces mêmes études, Legrand et De Angelis (1995, 1996) ont mis en évidence le rôle de l'acidité sur les concentrations de formiate mesurées dans la glace.

4.2. Le rôle du pH sur les teneurs de formiate

4.2.1. Mise en évidence

Des concentrations plus faibles de formiate sont mesurées sur des couches de neige très acides ($> 2 \mu\text{Eq.l}^{-1}$) (Legrand et De Angelis, 1995, 1996). Cette dépendance du contenu en formiate et de l'acidité de la glace semble cohérente avec le rôle attendu du pH sur la partition entre l'acide formique gazeux et le formiate (forme dissociée) piégé dans une phase aqueuse (Legrand et De Angelis, 1995).

Nous avons à notre disposition un certain nombre d'éruptions volcaniques (50 éruptions identifiées grâce au profil de sulfate, voir annexe D), susceptibles d'acidifier de façon importante la précipitation. A partir d'éruptions ayant conduit à une acidité de la glace supérieure à $2.2 \mu\text{Eq.l}^{-1}$, nous avons tracé la réponse du formiate suivant la présentation adoptée par Legrand et De Angelis (1995). Le rapport entre la concentration mesurée dans la couche acide et la concentration moyenne de formiate (sur 10 ans) centrée autour de la couche acide, est tracé en fonction de l'excès de H^+ par rapport à son bruit de fond (Figure 7.26a). L'éruption de 1259 est à l'origine de l'acidité maximale de nos échantillons ($[\text{H}^+] = 23 \mu\text{Eq.l}^{-1}$) et est reportée en encadré

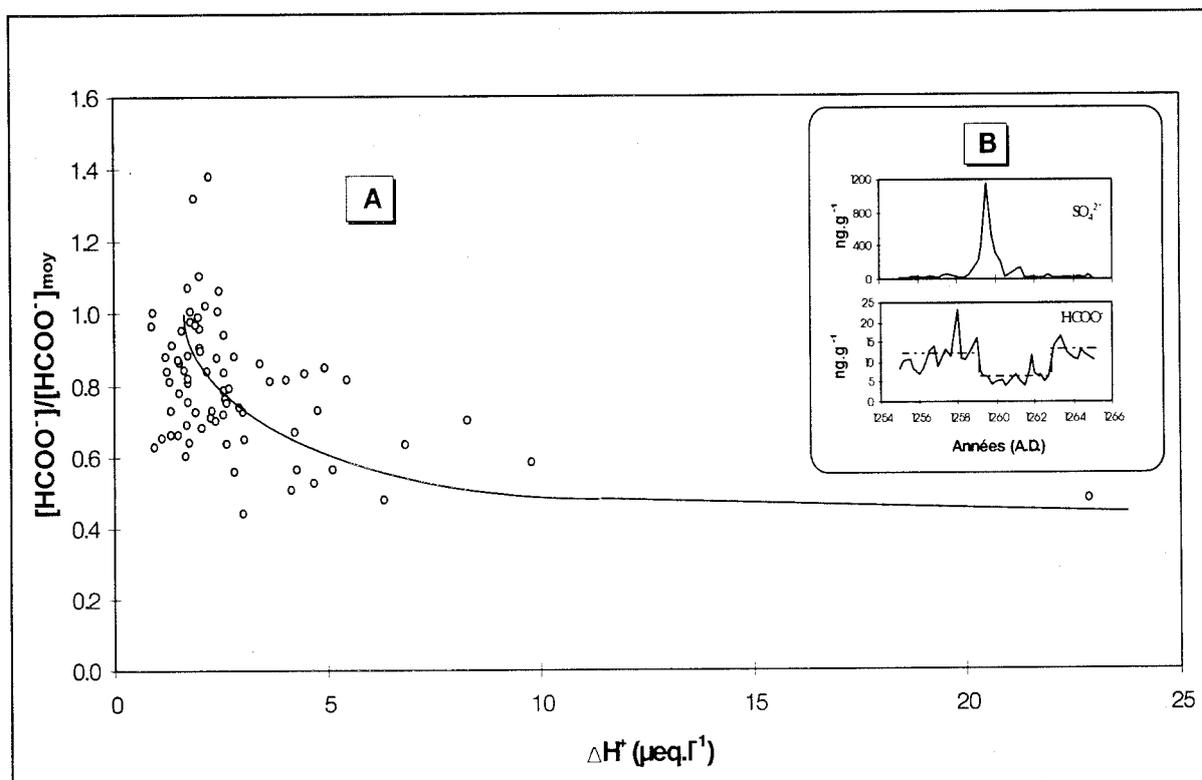


Figure 7.26 : Réponse du formiate à l'acidité induite par des éruptions volcaniques (A) et exemple d'amortissement observé sur le profil de formiate (éruption de 1259 A.D.) (B).

sur cette figure. Nos résultats confirment les études antérieures de Legrand et De Angelis (1995, 1996), à savoir un effet important des $[H^+]$ entre 2 et 5 $\mu Eq.l^{-1}$, plus faible au delà.

4.2.2. Relation entre les concentrations de formiate et le pH

Legrand et De Angelis (1996) ont établi deux relations empiriques entre $[HCOO^-]/[HCOO^-]_{moy}$ et $\text{Log}([H^+])$:

$$[HCOO^-]/[HCOO^-]_{moy} = - 4.075 - 0.8775 \text{Log}([H^+]) \quad R = 0.82 \quad \text{si } [H^+] < 8 \mu Eq.l^{-1}$$

$$[HCOO^-]/[HCOO^-]_{moy} = - 0.9734 - 0.2706 \text{Log}([H^+]) \quad R = 0.76 \quad \text{si } [H^+] > 8 \mu Eq.l^{-1}$$

Ces relations mettent en avant le rôle de l'acidité sur les concentrations de formiate, et notamment

l'amortissement plus faible du formiate pour les acidités supérieures à $8 \mu\text{Eq.l}^{-1}$. Cette baisse de sensibilité de $[\text{HCOO}^-]/[\text{HCOO}^-]_{\text{moy}}$ aux acidités élevées est conforme à ce qui est attendu avec une pseudo loi d'équilibre de Henry (détaillée Legrand et De Angelis, 1995). Il est donc nécessaire avant toute interprétation des profils de formiate en terme de modification des concentrations atmosphériques et des sources, de s'affranchir des effets de l'acidité.

4.3. Corrections des profils

Sur la période 1200-1770 A.D., la correction est mineure tant au niveau des tendances à long terme qu'au niveau des variations saisonnières. Ces résultats sont liés aux faibles variations de l'acidité de la glace sur cette période. Legrand et De Angelis (1996), sur la période 1770-1990, montrent qu'à partir de 1950 cette correction est significative du fait de l'augmentation marquée de l'acidité de la précipitation ces dernières décennies (voir figure 7.27).

4.4. Interprétation géochimique

4.4.1. L'absence de variations saisonnières

L'absence de variations saisonnières de l'espèce formiate est un premier point surprenant au regard de ces sources probables. Jobson et al. (1994) ont mesuré une série d'alcane, ainsi que l'isoprène dans un site reculé de la forêt boréale canadienne. Sur une période de deux ans, la plupart des composés organiques montrent un signal saisonnier très marqué. Les concentrations d'isoprène sont maximales en été, les auteurs attribuant ceci à un effet de source. En revanche, les alcanes sont minimales à la même saison car ils sont rapidement oxydés par OH. Au Groenland, Staffelbach et al. (1991) ont mesuré le formaldéhyde à Summit, précurseur possible de l'acide formique. Dans plusieurs puits, situés autour du site de forage de EUROCORE, HCHO montre des fluctuations saisonnières qui s'estompent rapidement en profondeur. Sur la partie où le cycle saisonnier reste conservé (jusqu'à 1 m de profondeur), les concentrations sont élevées en hiver

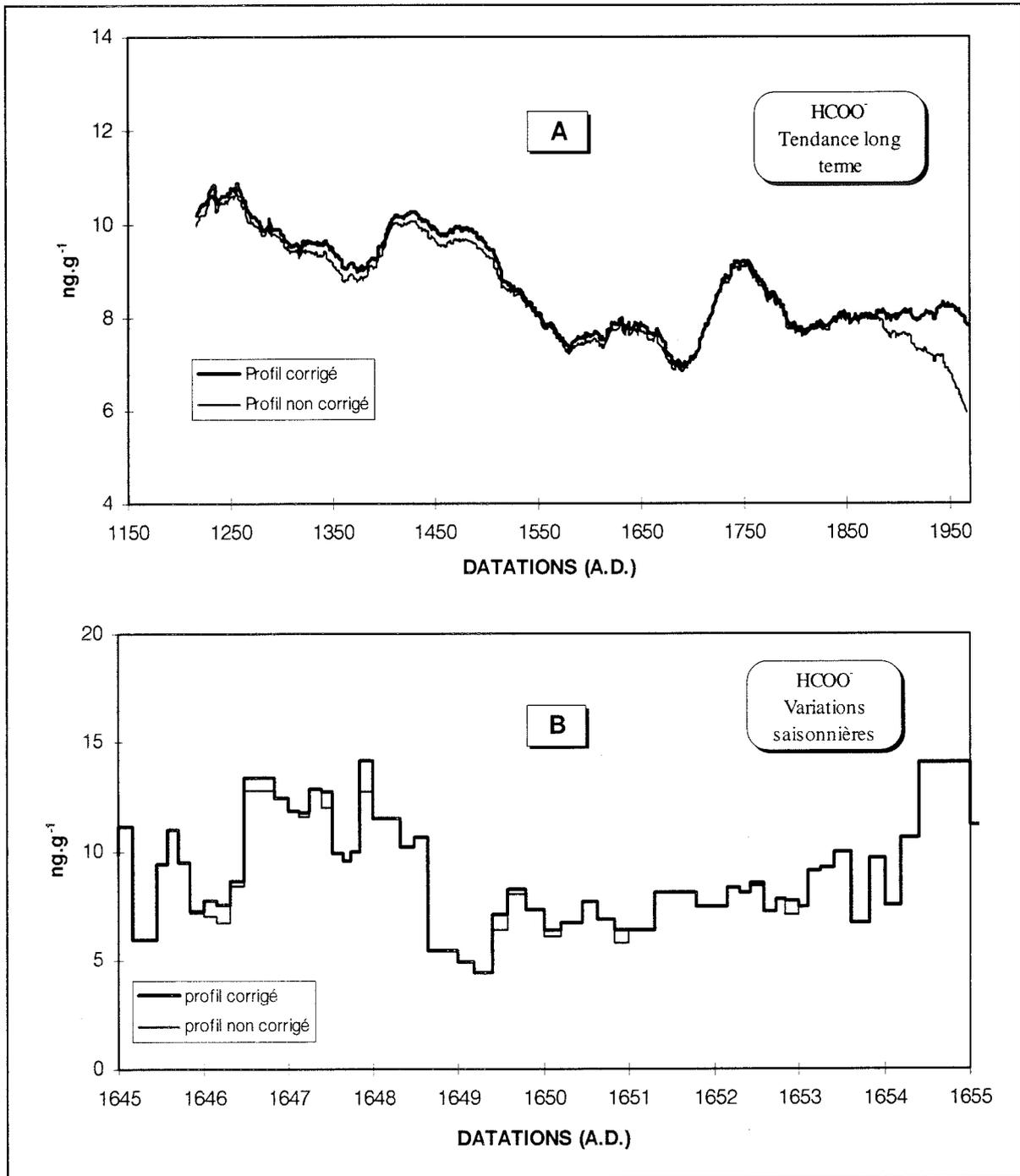


Figure 7.27 : Profil moyenné sur 50 ans du bruit de fond de formiate sur la période 1200-1960 et correction d'acidité appliquée (A). Visualisation des corrections d'acidité appliquées au formiate à l'échelle des variations saisonnières en période pré industrielle (B).

(7 ppb) et basses en été (2 ppb), suggérant alors une élimination rapide de ce composé en été par l'action conjointe des processus d'oxydation et de photodissociation. Au regard des données de cette littérature, on s'attend donc à ce que les concentrations d'acide formique soient maximales en été, que la source soit **primaire** ou **secondaire**.

Visiblement, les concentrations mesurées dans la glace (Figure 7.27b) ne retranscrivent en aucune mesure le cycle attendu. Il est alors possible, si l'on se réfère aux propos tenus précédemment sur le rôle de l'acidité, que l'incorporation de HCOOH gazeux dans les gouttelettes des nuages soit contrôlée par le pH. Avec toutes les hétérogénéités qu'un tel système comporte (taille des gouttelettes, composition chimique....) le signal saisonnier attendu ne serait pas retranscrit. Il est de même possible que les effets post dépôt des composés organiques observés *in situ* par De Angelis et Legrand (1995) (i.e. disparition au fil du temps dans une couche de neige fraîche d'un événement riche en composés organiques), soient à l'origine d'un profil homogène à l'échelle de quelques années. Ce phénomène serait alors comparable à celui observé dans les cas de H₂O₂ (Sigg et al., 1991) et de HCHO (Staffelbach et al., 1991).

Dès lors qu'aucune modification majeure de la partie soluble ne s'est produite au cours de la période 1200-1770 A.D. (acidité, température, circulation générale...), nous avons tout lieu de penser que les tendances à long terme sont le reflet des variations des sources. Cependant, une bonne compréhension des profils de formiate (et probablement des autres composés organiques) devra sans doute passer par une étude approfondie des mécanismes de formation, d'incorporation et de maintien de cette espèce dans la précipitation.

4.4.2. Les tendances à long terme

Comme nous l'avions exposé au chapitre de présentation des résultats, le profil de formiate est le seul à montrer une diminution progressive des teneurs entre 1200-1700 A.D, les concentrations passant respectivement de 10.5 ng.g⁻¹ à 7 ng.g⁻¹. A partir de 1800 A.D., juste après un saut de concentration (9 ng.g⁻¹) sur une centaine d'années, les teneurs se stabilisent autour de 7 ng.g⁻¹ pour ne plus évoluer jusqu'à nos jours (Figure 7.27a).

Situés dans un contexte plus global, nos points prolongent la tendance à la diminution des concentrations de formiate observée depuis le milieu de l'Holocène par Legrand et De Angelis (1995, 1996) (Figure 7.28). Les concentrations maximales de formiate sont atteintes entre 4000 et 6000 ans B.P., en phase avec l'établissement de la végétation sur la partie Est du Canada (Quebec Labrador) ; région dont la déglaciation est intervenue bien après la partie Ouest du Canada (Mayewski et al., 1981). A partir de cet optimum climatique déterminé d'après les assemblages polliniques (Matthews et al., 1989), le climat se détériore jusqu'à nos jours.

Depuis l'optimum climatique de l'Holocène, les forêts se sont progressivement ouvertes (surtout dans l'actuelle zone de la taïga), conduisant à une diminution du volume de biomasse (P. Richard, communication personnelle). La résurgence de pollens d'épicéa, généralement accompagnée de l'augmentation de sapins et du déclin en abondance des pollens de hêtres, au

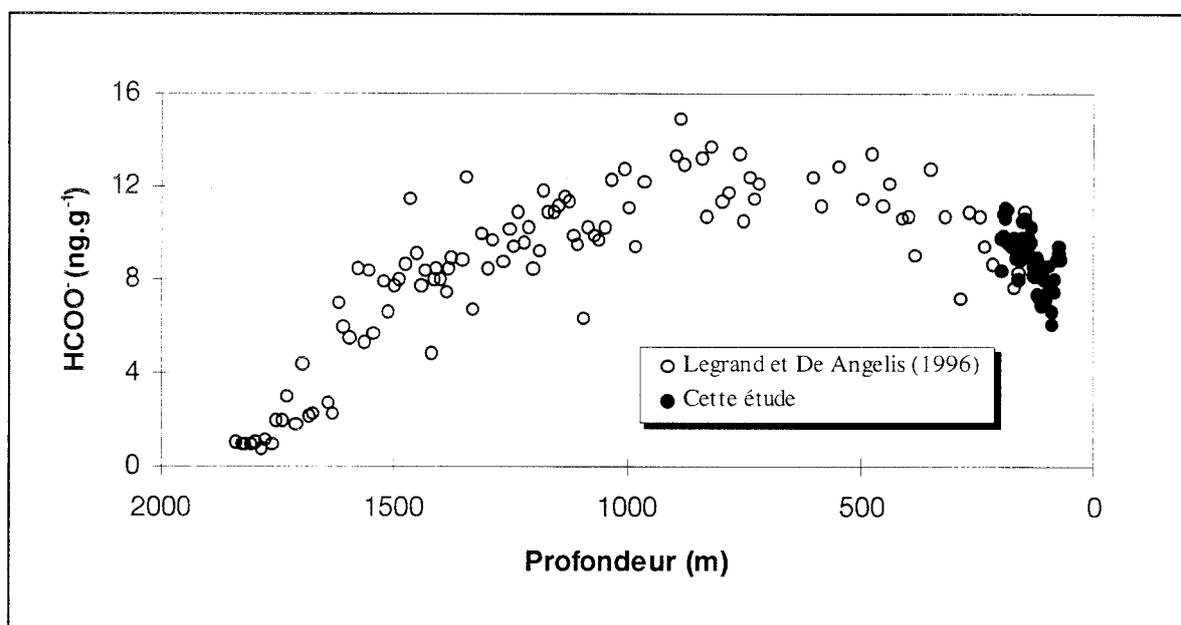


Figure 7.28. : Evolution dans le temps des concentrations de formiate à Summit depuis le LGM jusqu'à nos jours. Cette courbe est composition de nos données et de celles de Legrand et De Angelis (1996).

cours des deux milles dernières années dans les forêts mixtes du Nord-Est des Etats Unis (Swain, 1978 ; Gajewski, 1987) a été définie sous le terme de "tendance boréale" ("*Boréal Trend*") par Davis (1984). La progression vers le Sud d'une forêt de type boréale est alors interprétée comme la conséquence de l'action concomitante d'un refroidissement climatique et d'une ouverture de la canopée. Nous reproduisons figure 7.29 le diagramme de pollen original de McAndrews et Boyko-Diakonow (1984) mesuré sur une carotte de sédiment prélevée dans un lac (Crowford) situé à l'intérieur d'une forêt mixte du Sud de l'Ontario, à la limite de la taïga. A notre connaissance, cet enregistrement constitue à l'heure actuelle le diagramme le plus détaillé du dernier millénaire dans cette région du monde. Les traits généraux de ce diagramme sont confirmés par d'autres mesures effectuées dans le même secteur (Swain, 1973 ; Gajewski et al., 1987 ; Clark, 1995). Ce spectre de pollens montre clairement le phénomène de "*Boréal Trend*", c'est à dire la diminution relative des espèces caractéristiques des forêts mixtes comme le hêtre

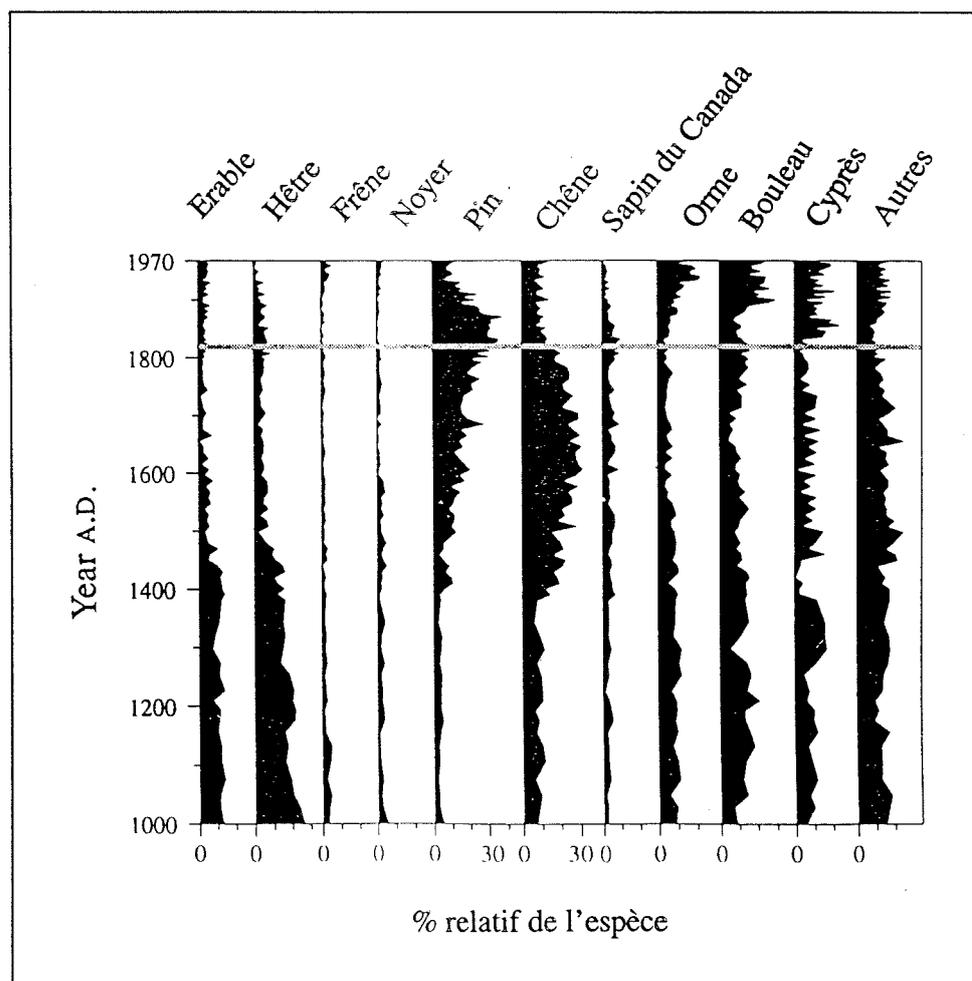


Figure 7.29 : Diagramme pollinique obtenu sur une carotte de sédiment du lac Crawford (Ontario), d'après Mc Andrews et Boyko-Diakonow (1984).

et l'érable et l'augmentation des pollens de pins et de chênes, plus proches du faciès boréal.

Campbell et McAndrews (1993), à partir d'un modèle d'évolution de forêt, ont tenté de reconstituer ce diagramme pollinique. Partant d'une simulation climatique du Petit Âge de Glace dont l'hypothèse de base est le refroidissement monotone de 2°C entre 1200 et 1850 A.D., les résultats obtenus reproduisent, dans les grandes lignes, le diagramme de pollen original. Néanmoins, ils notent que l'augmentation des abondances relatives de pin et de chêne est surtout due à la faculté qu'ont ces arbres à émettre et à disperser de grandes quantités de pollen, et non pas à une augmentation de leur nombre. Un résultat intéressant de leur modélisation, découlant de cette dernière remarque, est la reconstitution de l'aire basale totale ou densité arborée (exprimée en m^2 arbre par ha sol). Nous avons reproduit sur la figure 7.30 ce résultat. Nous voyons que cette densité diminue d'environ 30 % entre 1200 et 1750 A.D.. Or, les observations faites sur notre profil de formiate montrent précisément une telle diminution (33 %). Toutefois, un léger déphasage dans le temps se produit puisque sur notre profil le minimum est obtenu en 1700 et non pas en 1750. L'existence d'une fluctuation de $2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ entre 1700 et 1800 A.D. sur

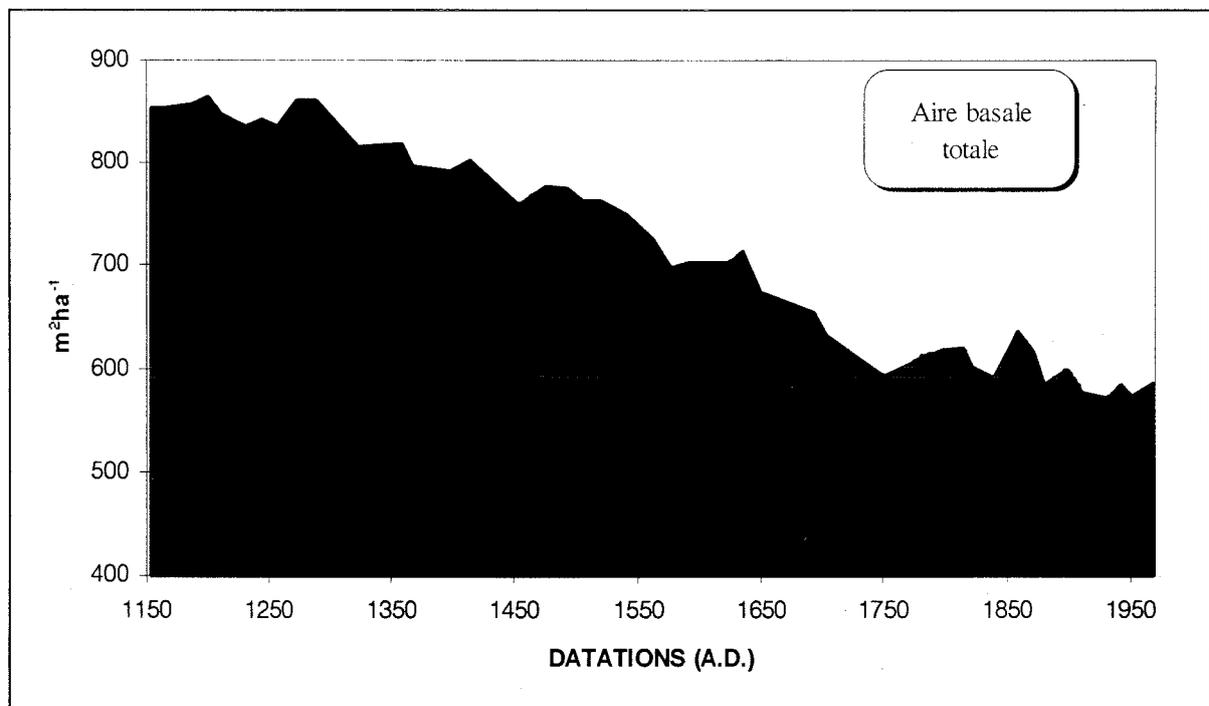


Figure 7.30 : Reconstitution par modélisation de l'aire basale totale (ou densité arborée) dans une région du Sud de l'Ontario (d'après Campbell et McAndrews, 1993).

notre profil (Figure 7.27a) met un terme à la lente décroissance des concentrations de formiate. Cette perturbation sera discutée plus en avant.

Sous réserve que les hypothèses de Campbell et McAndrews (1993) soient extrapolables dans l'espace (ce qui semble être confirmé par d'autres études, Swain, 1978 ; Davis, 1984 ; Clark, 1995) et que l'origine du formiate au Groenland soit en connexion directe avec la végétation du continent Nord Américain comme le suggère Legrand et De Angelis (1996), la diminution observée sur le profil de formiate serait alors la conséquence de la réduction de la biomasse végétale des zones boréales canadiennes. Une réponse quasi linéaire existerait, sur cette période, entre la végétation et les concentrations de formiate au Groenland. Cependant, nous ne pouvons ignorer les critiques de Clark (1995) à l'encontre de l'étude Campbell et McAndrews (1993). Ce dernier considère que les modifications survenues sur le site de prélèvement (lac Crawford, Ontario) n'auraient pas comme origine une modification climatique, mais seraient le résultat de l'installation d'un campement indien entre le 15^{ème} et 17^{ème} siècle. Bien que la présence d'un tel campement ne soit pas mise en doute, les effets de l'homme sur la végétation semblent cependant surestimés par Clark (1995) (Gajewski, communication personnelle).

4.4.3. Origine probable de la perturbation de 1750

Comme nous le mentionnions plus haut, la présence d'une perturbation vers 1750 sur le profil de formiate met un terme à la décroissance des concentrations et provoque, de fait, une désynchronisation entre le formiate et la reconstitution de la densité arborée de Campbell et McAndrews (1993). Quelle peut être alors l'origine de ce dérèglement ? D'après Lamb (1977), l'apogée du Petit Âge de Glace aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord se situe précisément autour de 1750 A.D. Au paragraphe 2.2 du chapitre 3, nous avons signalé une perturbation des profils de Cl⁻ et Na⁺ à cette époque, par ailleurs confirmée par les mesures de Mayewski et al. (1993). De la même manière qu'au paragraphe 2.4.2 de ce chapitre (étude du profil de MSA), nous attribuons cette perturbation de NaCl à une augmentation en intensité et en fréquence des tempêtes d'équinoxe. Doit-on y voir là une conséquence de la transition entre le Petit Âge de

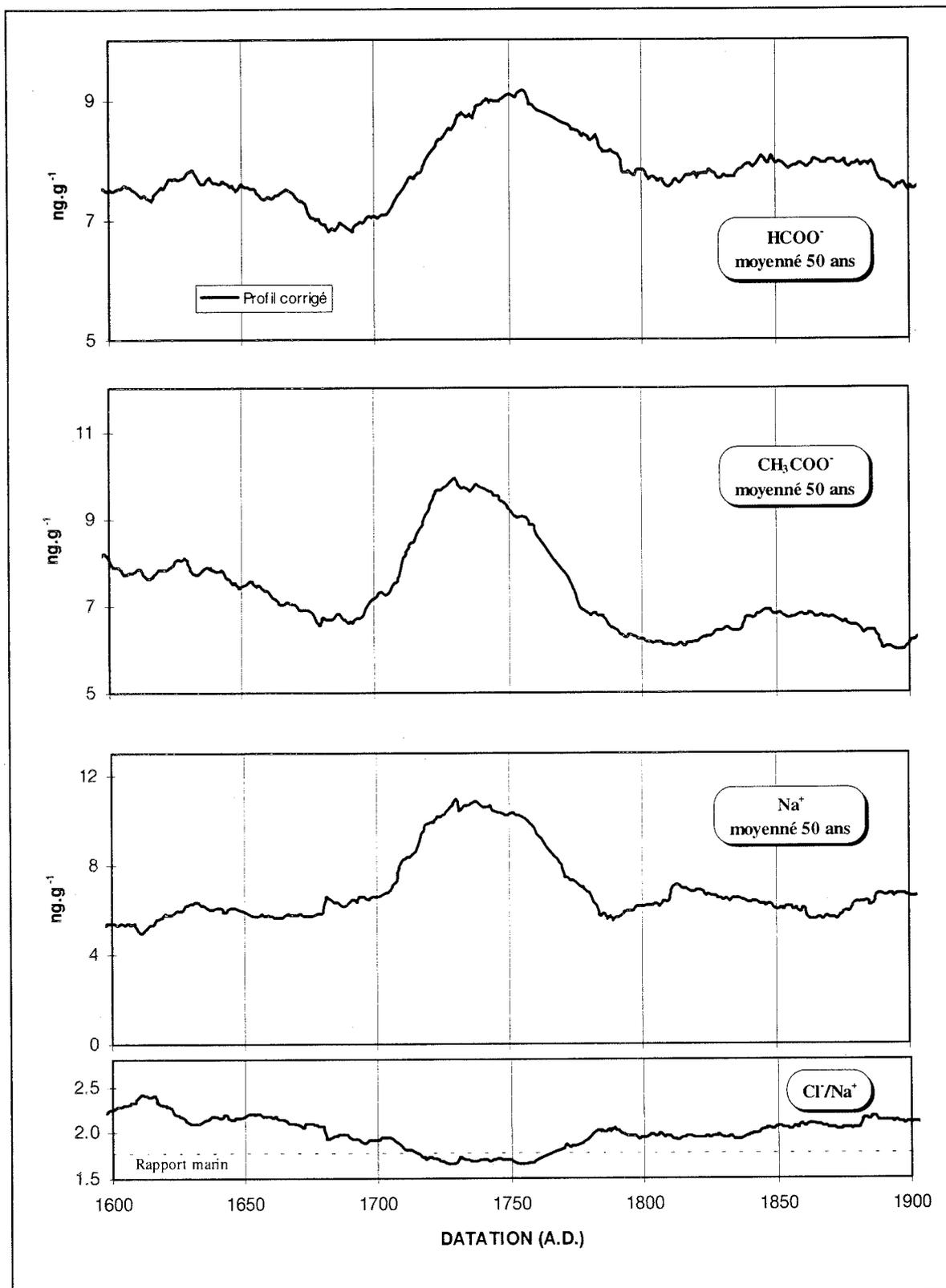


Figure 7.31 : Détail de la perturbation de 1700-1800 A.D. visible sur les profils de HCOO⁻, CH₃COO⁻, Na⁺ et rapport Cl⁻/Na⁺.

Glacé et la période plus chaude qui suit ? En l'état, nous manquons d'éléments pour répondre à cette question. Quoiqu'il en soit, la figure 7.31 montre que le rapport en masse de Cl^-/Na^+ , situé en moyenne à des valeurs supérieures (2.3) à l'eau de mer (1.8), diminue entre 1700 et 1800 et devient voisin du rapport marin.

Si l'on compare l'anomalie de sodium à celle du formiate (Figure 7.31), nous observons une ressemblance globale entre les deux perturbations, malgré un léger déphasage des maxima et un étalement sur une plus longue durée de la perturbation de formiate. Parmi les autres espèces analysées, le magnésium et le calcium (non représentés ici) subissent, de même, une petite augmentation de leur bruit de fond sur cette période (respectivement de +28 % et +24 %), semblant aussi confirmer l'idée d'une dynamique de transport plus importante à cette époque. Mais le fait le plus marquant de cette comparaison est la présence d'une anomalie sur le profil d'acétate, d'amplitude comparable au formiate, et cette fois parfaitement en phase avec le sodium (Figure 7.31). Nous excluons ici un possible effet des contaminations sur le profil d'acétate. En effet, d'une part nous avons pris soin d'éliminer tous les points visiblement contaminés (voir chapitre analytique), et d'autre part, la distribution aléatoire des contaminations le long du profil a peu de chance de provoquer une telle anomalie. Aucun autre composé, et notamment l'ammonium n'accompagne cette irrégularité, suggérant que cette observation n'est pas due à une mauvaise élimination des événements de feux de végétation.

Comment doit-on alors interpréter la co-existence d'une anomalie de formiate et d'acétate en réponse à une intensification du transport ? Legrand et De Angelis (1996) suggèrent une source océanique non négligeable pour l'acétate au regard de leur concentration en période glaciaire. La parfaite synchronisation des indicateurs de la source marine et de l'ion acétate sur cet événement va dans le sens de la proposition de Legrand et De Angelis (1996). Toutefois, dans ce cas précis, la présence de formiate vient contredire cette hypothèse puisqu'aucune contribution marine ne semble influencer le budget du formiate (Legrand et De Angelis, 1996 ; Talbot et al., 1992). Un effet d'intensification du transport depuis les zones continentales et le Groenland pourrait alors expliquer la présence conjointe de l'acétate et du formiate. Cependant, le déphasage de ces signaux de près de 15 ans s'oppose à cette idée. De même, cette anomalie n'est pas suivie par l'ammonium, dont les sources à défaut d'être rigoureusement identiques à celles du formiate,

sont essentiellement continentales. Dans l'état actuel des connaissances sur les cycles des acides carboxyliques, nous n'avons donc aucune explication satisfaisante à proposer sur le comportement de l'acétate et du formiate à la sortie du Petit Âge de Glace.

4.4.4. Formiate et formaldéhyde dans la glace

Ce composé, comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, est un sous produit d'oxydation de la matière organique. Si l'oxydation du méthane est considérée comme la principale source de HCHO, notamment en atmosphère marine (Warneck, 1988), au dessus des continents une multitude d'autres sources existent (e.g. oxydation des HCNM). Par exemple, Jobson et al. (1994) indiquent que la vitesse d'oxydation par OH de l'isoprène (C_5H_8), à une concentration supérieure à 0.15 ppbv, est plus rapide que celle de CH_4 lorsque la concentration du méthane est de 1.8 ppmv. Les principaux puits de HCHO dans l'atmosphère sont son oxydation par OH et sa photodissociation ($\lambda < 335$ nm). Bien que la production de HCOOH à partir de l'oxydation de HCHO ne soit encore totalement élucidée, nous avons voulu comparer notre profil de formiate à celui de HCHO, publié par Staffelbach et al. (1991).

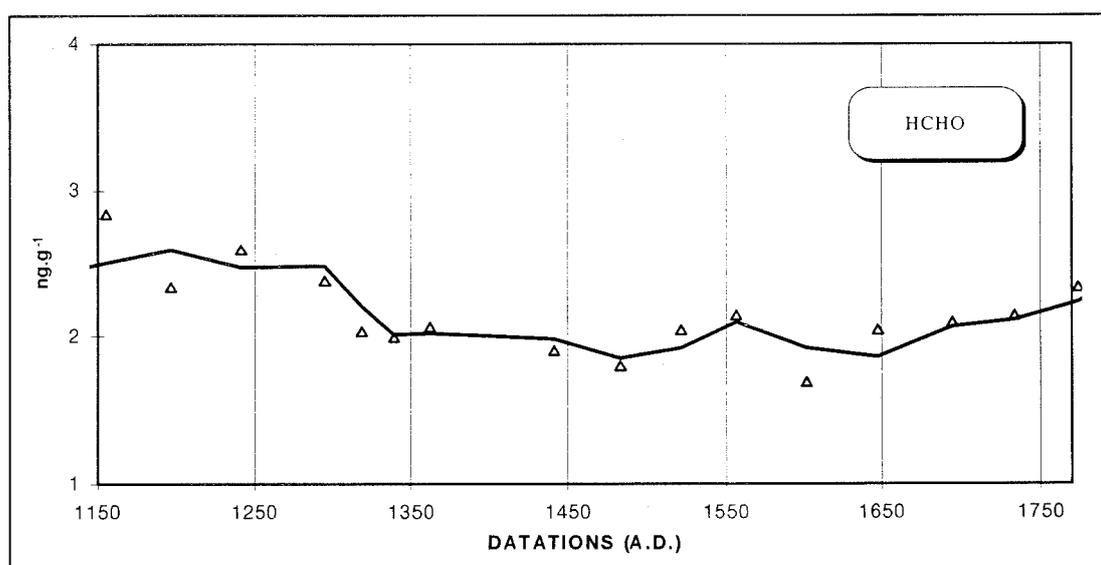


Figure 7.32 : Concentrations de HCHO à Summit obtenues sur la période 1150-1770 A.D. par Staffelbach et al. (1991).

Hormis une légère tendance à la diminution des concentrations de HCHO entre 1200 et 1650 A.D. (Figure 7.32), aucune covariance des profils n'est visible. Fuhrer et al. (1993) signalent la présence de pics de HCHO en liaison avec les feux de biomasse. Il est alors possible que le profil de Staffelbach et al. (1991) ne soit pas une représentation fidèle du bruit de fond de HCHO dans la mesure où l'échantillon a pu intégrer des périodes de feux.

4.5. Conclusion

Après avoir, dans un premier temps, confirmé la dépendance des concentrations de formiate à l'acidité de la glace et corrigé les profils de cet effet, l'analyse montre qu'aucune variation saisonnière du formiate n'est enregistrée dans la neige de Summit. Nous pensons que les phénomènes d'incorporation dans la phase précipitante, mais aussi les phénomènes *post* dépôt (diffusion/réémission) ont pu effacer le signal saisonnier atmosphérique.

A l'échelle de plusieurs siècles, la comparaison entre notre profil de bruit de fond et la reconstitution du couvert végétal de Campbell et McAndrews (1993) semble encourageante. La diminution de la densité de la canopée semble être la réponse de la végétation au changement climatique du Petit Âge de Glace et s'inscrit dans le phénomène de "*Boréal trend*" mis en évidence depuis les deux mille dernières années (Davies, 1984). Nous avons donc interprété cette diminution du formiate en terme d'activité de la végétation.

L'arrêt précoce de la diminution de HCOO^- pourrait être due à une intensification du transport au paroxysme du Petit Âge de Glace.

5. LE PROFIL DE BRUIT DE FOND D'AMMONIUM AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE

5.1. Introduction

Dans les sols, l'activité bactérienne joue un rôle central dans les processus d'émissions de NH_3 (Marion, 1995). En décomposant la matière organique accumulée, les bactéries incorporent à l'humidité des sols de l'ammoniac. L'ammoniac peut être soit renitrifié par la végétation, soit être émis dans l'atmosphère (Figure 7.34). Si la concentration atmosphérique est inférieure à la tension de vapeur correspondant à la concentration des sols (sursaturation des terrains), les sols

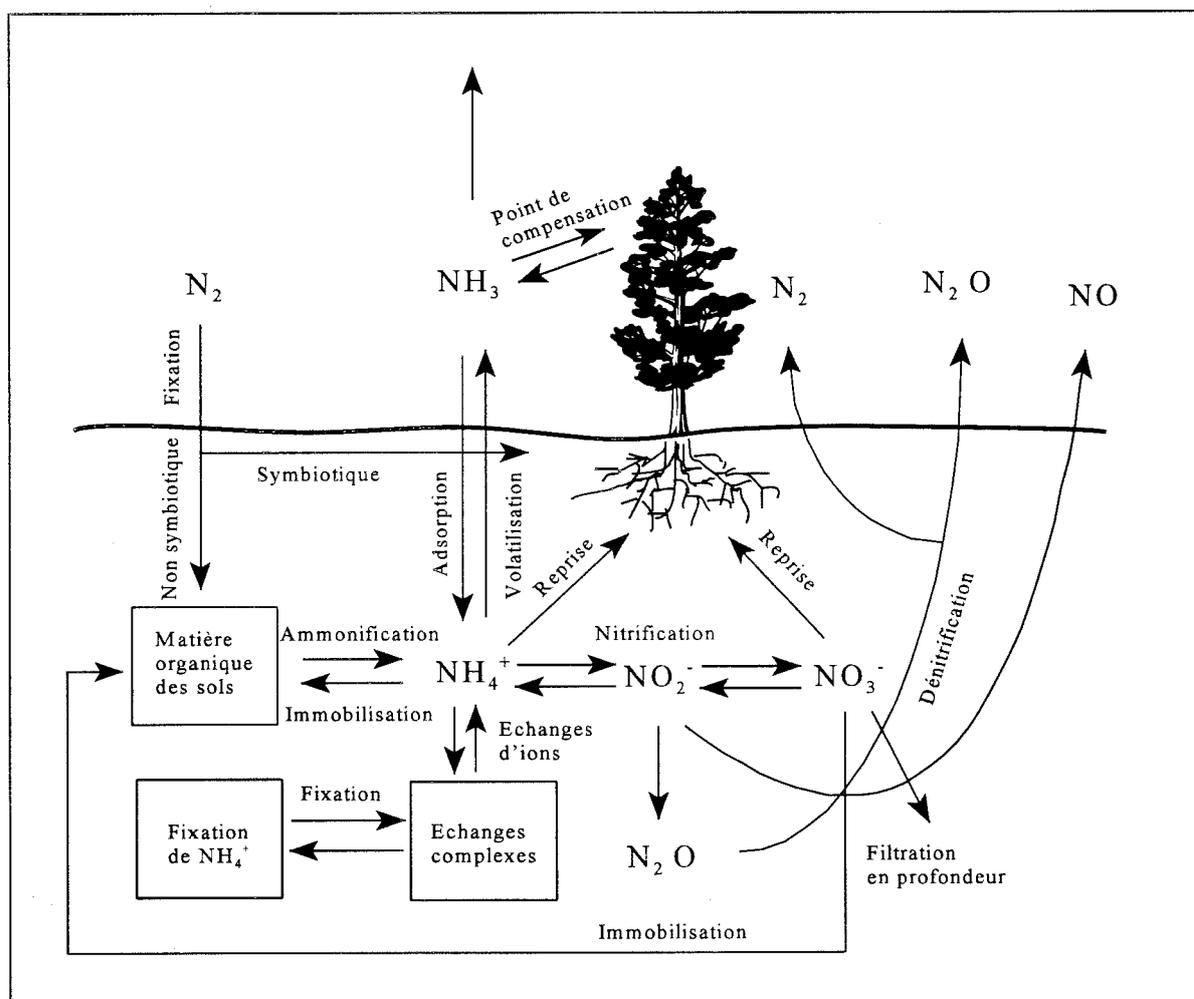


Figure 7.34 : Schéma de principe des sources et puits de NH_x par les sols et la végétation (adapté de Marion, 1995).

sont alors une source pour l'atmosphère. Les cycles de gel-dégel des sols seraient une cause importante de la dénitrification (conversion $\text{NO}_3^-_{\text{sol}}$ en $\text{N}_{2\text{atmos}}$ et $\text{N}_2\text{O}_{\text{atmos}}$) et de la volatilisation de NH_3 (conversion $\text{NH}_4^+_{\text{sol}}$ en $\text{NH}_{3\text{atmos}}$) (Marion, 1995). En effet, ce phénomène diminue le potentiel redox des sols, favorisant, de fait, l'activité des bactéries anaérobies ammonifiantes (Marion, 1995). La température et l'humidité des terrains sont d'autres paramètres agissant sur la volatilisation de NH_3 . L'équation chimique d'équilibre entre $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ montre la sensibilité à ces paramètres.



L'augmentation d'humidité déplace l'équilibre vers la gauche, réduisant les émissions d'ammoniac vers l'atmosphère, tandis qu'une augmentation du pH aura l'effet inverse. C'est ainsi que les sols acides, au $\text{pH} < 6$, ne sont pas émetteurs d'ammoniac, exceptés en automne lorsque la décomposition de la matière organique est au maximum (Warneck, 1988). L'augmentation de la température est un facteur important de l'augmentation des émissions d'ammoniac par les sols. Elle joue en faveur d'une augmentation de l'activité bactérienne, mais elle aura, aussi, tendance à accroître la pression partielle de NH_3 dans les sols suite à l'évaporation de l'eau qu'elle provoque. C'est cette double action de la température sur l'émission de NH_3 qui rend la source "sol" maximale en été. Les émissions par les sols sont donc dépendantes du pH, de la température, de l'humidité, du nombre de bactéries, et du contenu en azote de la matière organique (Langford et al., 1992).

La végétation a un comportement semblable aux sols. Elle est une source d'ammoniac si la pression de vapeur de l'air ambiant est inférieure au point de compensation de la canopée, point qui caractérise le contenu en ammoniac de la végétation. Dans le cas contraire, elle est un puits (Langford et al., 1992 ; Andersen et al., 1993). Dentener et Crutzen et références incluses (1994) notent que ce point de compensation est, lui aussi, très dépendant de la température, avec une émission vers l'atmosphère favorisée l'été (2.5 ppb à 25 °C et 0.2 ppb à 5 °C, pour une forêt d'Amérique du Nord). Les estimations de cette source sont exposées dans le tableau 7.3.

Les excréments d'animaux (principalement l'urée, NH_2CONH_2) constituent une autre source possible d'ammoniac. Si cette source est importante de nos jours en raison de la forte

augmentation de l'élevage d'animaux domestiques, elle reste modeste si l'on ne considère que les animaux sauvages (Tableau 7.3).

Les feux de biomasse ne contribueraient qu'à hauteur de 5% des émissions globales (Seiler et Crutzen, 1980). En région Arctique, si l'on se réfère à nos données, cette valeur atteint 30 %, valeur en accord avec l'estimation de Fuhrer et al. (1996) sur la période Holocène (10 à 40 %). Quinn et al. (1988) ont montré que l'océan est une source possible d'ammoniac. Cependant, compte tenu de son temps de vie moyen en atmosphère marine (3.6 h) et des incertitudes toujours existantes sur le budget marin de NH_3 , certains auteurs ne considèrent pas l'océan comme une source importante d'ammoniac à l'échelle globale (e.g. Warneck, 1988). D'autres (Dentener et Crutzen, 1994) placent l'océan comme la principale source naturelle (Tableau 7.3).

SOURCES	NH_3 (Warneck, 1988)		NH_3 (Dentener et Crutzen, 1994)	
	Anthropique + Naturelle	Naturelle	Anthropique + Naturelle	Naturelle
Industries	< 2 (4)	-	-	-
animaux	26 (48)	4 (21)	25 (56)	7 (37)
feux de végétation	2-8 (11)	-	2 (4)	-
sols/canopé	18 (33)	15 (79)	11 (24)	5 (26)
océans	-	-	7 ^a (16)	7 ^a (37)
excréments humains	3 (4)	-	-	-
TOTAL	54	19	45	19

Tableau 7.3 : Estimations des émissions naturelles et anthropiques d'ammoniac (Tg/an) selon différents auteurs. Les nombres entre parenthèses correspondent au pourcentage par rapport au total.

^a source océanique estimée à partir des émissions de DMS et du rapport NH_3/DMS en atmosphère océanique.

Le temps de vie de NH_3 dans la couche limite atmosphérique, au dessus des continents, est estimé tout au plus à quelques heures (Asman et Janssen, 1987). Extrêmement soluble, il est vite dissous dans les gouttelettes des nuages où, compte tenu du caractère acide de la précipitation, il est rapidement neutralisé et converti en NH_4^+ (Dentener et Crutzen, 1995). Il peut, de même, être directement éliminé de l'atmosphère par dépôt sec. Le temps de vie de l'ammonium

est lui estimé à plusieurs jours (Warneck, 1988). Tant que des quantités importantes de H_2SO_4 sont simultanément présentes, l'ammonium est préférentiellement sous la forme de NH_4HSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (voir discussion § 3.2). Cet aérosol particulaire peut atteindre la troposphère libre et être transporté sur de longues distances. On le retrouve actuellement dans l'atmosphère de Summit (Silvente et Legrand, 1993).

5.2. Le bruit de fond de l'ammonium

Au cours des chapitres et paragraphes précédents, nous avons abondamment discuté en liaison avec la problématique de la chimie des feux et du nitrate. Le présent paragraphe est consacré à la discussion du profil de bruit de fond. Lors de la comparaison de notre profil de bruit de fond avec celui de Fuhrer et al. (1996), nous avons soulevé le risque qu'il pouvait y avoir à interpréter des micro fluctuations du profil. Nous restreindrons donc notre discussion aux tendances visibles sur les deux profils (Figure 7.35).

Nous avons reproduit sur la figure 7.35 notre bruit de fond d'ammonium et celui de Fuhrer et al (1996) en fonction de l'âge, en y joignant le découpage climatique du bassin Arctique proposé par Williams et Wigley (1983). Cette comparaison permet de mettre en évidence les fluctuations communes aux deux profils et leurs synchronismes avec le découpage climatique. Durant l'optimum médiéval, les concentrations de NH_4^+ d'ammonium sont globalement plus élevées (5 ng.g^{-1}) puis chutent à environ 3 ng.g^{-1} à la sortie de cette période chaude. En revanche, le retour à une courte période chaude, autour de 1450 A.D., ne semble pas provoquer une réponse aussi rapide, les concentrations s'élevant lentement sur une durée bien plus longue. Durant le Petit Âge de glace, les teneurs en NH_4^+ se stabilisent à 4 ng.g^{-1} sur les deux enregistrements.

Le synchronisme des signaux, observé autour de 1350 A.D., suggère une réponse en phase de l'ammonium avec les fluctuations climatiques. Nous proposons que cette fluctuation soit la réponse de la biosphère continentale aux sollicitations des variations de température.

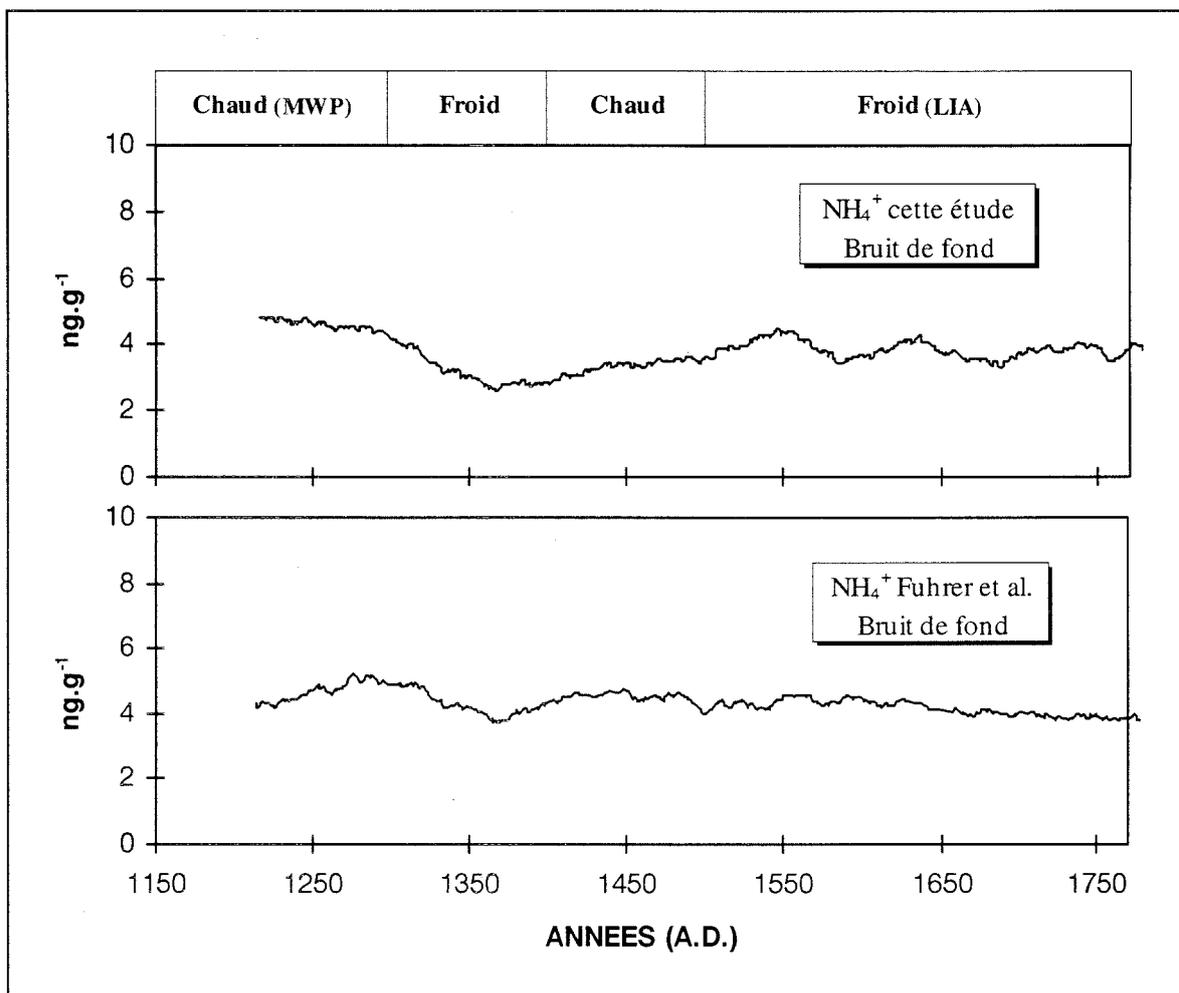


Figure 7.35 : Comparaison sur la période 1200-1770 A.D. des concentrations de NH_4^+ , lissées sur 50 ans (cette étude et Fuhrer et al., 1996). Les découpages climatiques sont de Williams et Wigley (1983).

Au regard des sources possibles en période pré industrielle (Tableau 7.3), les émissions par les sols/végétations constituent une part importante du budget de NH_3 (de 26 à 80 %). Comme nous venons de l'exposer au paragraphe précédent, cette source est fortement dépendante de la température, *via* l'activité bactérienne, le point de compensation de la canopé (un facteur 10 pour un $\Delta T = 20^\circ\text{C}$), mais aussi, *via* les cycles importants de gel -dégel des sols des régions hautes latitudes (Marion, 1995).

L'autre source envisageable est l'océan (37 %, Dentener et Crutzen, 1994). Cependant, pour plusieurs raisons, nous écartons cette possibilité. Si l'on compare les concentrations d'ammonium observées au Groenland et en Antarctique, nous nous apercevons que celles-ci sont largement en faveur du Groenland (Tableau 7.4). Or, compte tenu des situations géographiques respectives de ces deux régions, l'influence maritime devrait être plus importante en Antarctique, or les concentrations d'ammonium y sont pourtant plus basses. Il semble donc que les océans des hautes latitudes ne soient pas une source importante d'ammoniac. Les concentrations élevées

Sites	NH ₄ ⁺ (ng.g ⁻¹)	Références
Pôle Sud (été 1980)	1.1 ± 0.5	Legrand et Kirchner (1988) Legrand et al. (1992)
Sites côtiers Antarctiques (4 à 430 km de la côte)	2.0 ± 0.8	Legrand (1985)
Summit (moyenne annuelle, dernier siècle)	3.9 ± 3.6	Fuhrer et al. (1996)
Summit (moyenne annuelle, dernier siècle)	3.7 ± 3.4	cette étude

Tableau 7.4 : Comparaison des concentrations de NH₄⁺ mesurées en Antarctique et au Groenland.

d'ammonium au Groenland ne peuvent être expliquées que par la présence toute proche des continents. La campagne de mesure de ABLE 3B confirme ce résultat. Gorzelska et al. (1994) relèvent des concentrations de NH₄⁺ supérieures dans la couche limite de la région Québec-Labrador (220 ± 85 pptv) comparées à une atmosphère marine (150 ± 32 pptv). Si nous comparons les concentrations de bruit de fond de NH₄⁺ et de MSA (ce dernier composé pouvant être un traceur de l'activité biogénique marine, voir § 2.4), le résultat obtenu de la figure 7.36 est clair. Il n'existe aucune corrélation entre ces deux espèces. Pour leur estimation de la source océanique de l'ammoniac, Dentener et Crutzen (1994) se sont appuyés sur le rapport NH₃/DMS, or ils n'en notent pas moins que ce mode de calcul est spéculatif car localement les flux d'émissions du DMS et de NH₃ ne sont pas du tout corrélés.

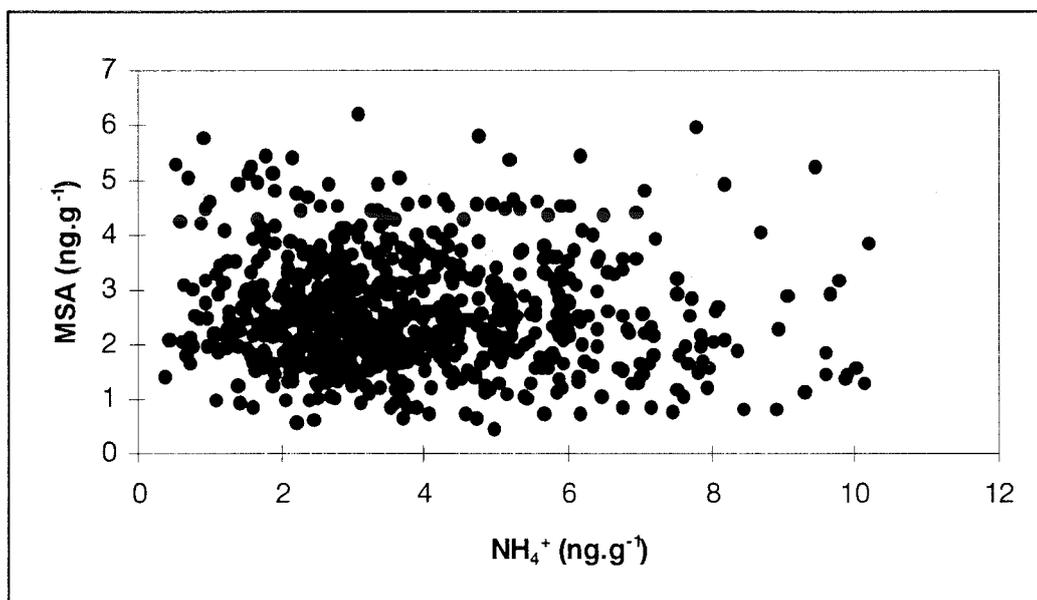


Figure 7.37 : Concentration de MSA en fonction de NH_4^+ sur le dernier millénaire, et pour des valeurs lissées.

L'ensemble de ces remarques suggère une source océanique d'ammonium peu influente en région Arctique. Même si cette source atteignait l'importance indiquée par Dentener et Crutzen (1994), il faudrait qu'elle varie dans les mêmes proportions que les concentrations de NH_4^+ . Nous pouvons exécuter un calcul approximatif en nous appuyant sur la courbe d'émission d'ammoniac de l'océan tracée en fonction de la température (Figure 7.38), et calculée par Quinn et al. (1987). Pour rendre compte des 40 % de diminution observées sur notre profil d'ammonium entre 1200 et 1350 A.D., et en fixant une température de l'océan à 5 °C pendant l'optimum médiéval, il faudrait que la température de l'océan chute de 4 °C. Cette chute de température est inconcevable à l'échelle de l'océan Arctique. Le même type de calcul appliqué à l'activité bactérienne (Figure 7.39) et au point de compensation de la végétation (extrapolé selon une loi exponentielle, Figure 7.40) pris d'égale intensité, conduit à une diminution de 50 % des émissions d'ammoniac pour une variation de température de l'air de 20 à 17 °C. Ce résultat semble plus raisonnable.

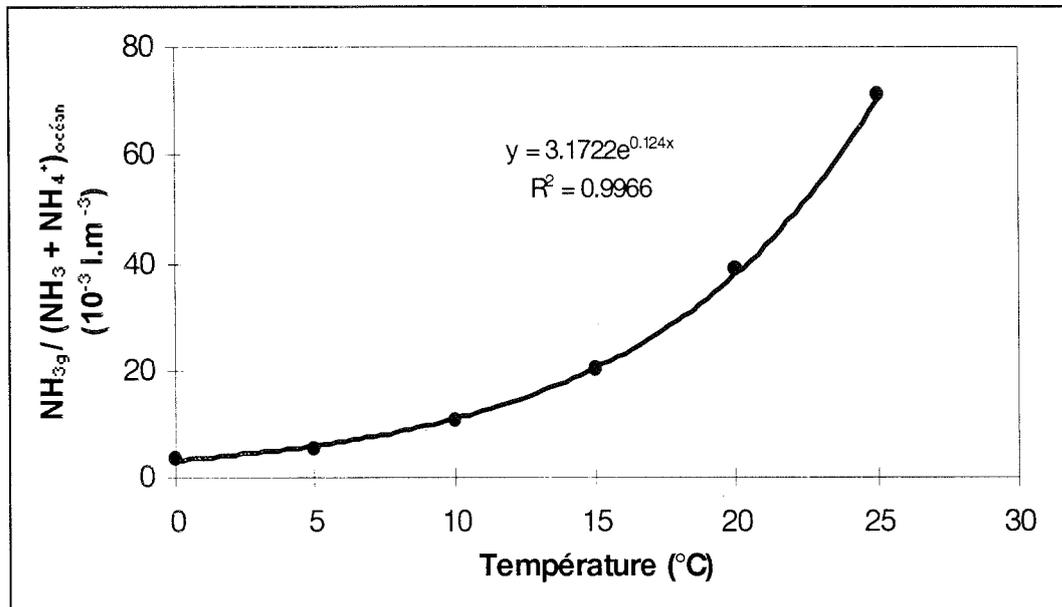


Figure 7.38 : Emission de NH_3 par les océans en fonction de la température (d'après Quinn et al., 1987). L'unité des ordonnées correspond au rapport entre les concentrations de NH_3 émises par l'océan et la concentration de NH_x de l'océan.

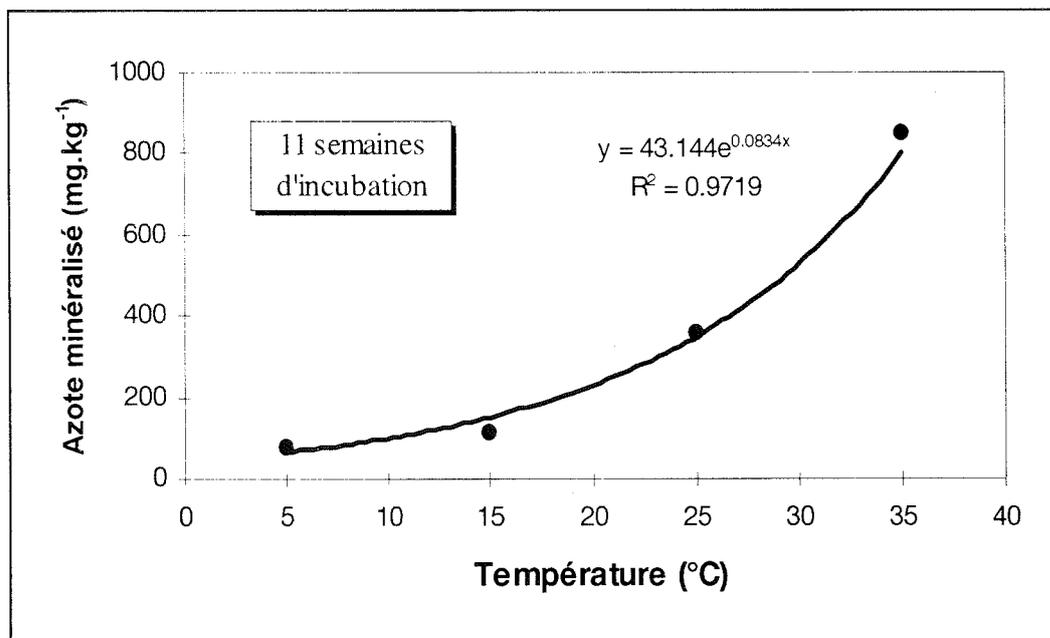


Figure 7.39 : Minéralisation de l'azote (= ammonification + nitrification) en fonction de la température, pour 11 semaines d'incubation (d'après Marion, 1995).

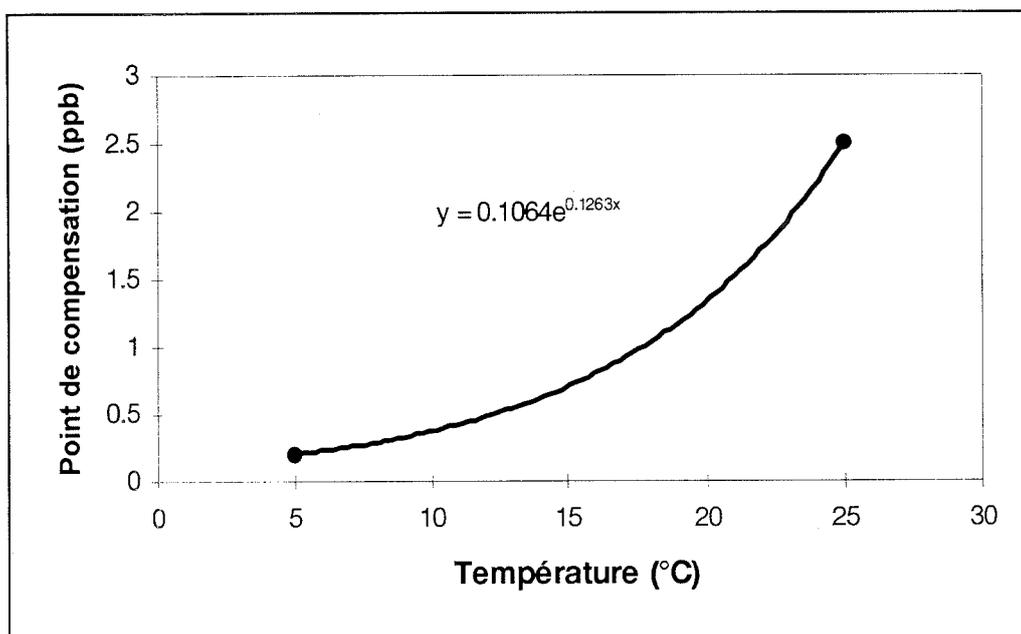


Figure 7.40 : Evolution du point de compensation de la végétation en fonction de la température. La courbe est une interpolation exponentielle à partir des deux points communiqués par Dentener et Crutzen (1994).

En conclusion, nous suggérons que la perturbation observée autour 1350 A.D. les profils d'ammonium est une conséquence de la réduction des émissions d'ammoniac par la biosphère continentale, suite à la diminution des températures atmosphériques. L'absence de ce comportement durant la phase chaude située autour de 1450 A.D. pourrait, en partie, être due à la durée assez courte de cette période. Sur le reste du profil, l'ammonium montre des concentrations globalement plus faibles au LIA que durant l'optimum médiéval. L'étude de l'ammonium semble indiquer une nouvelle fois l'importance de la biosphère continentale sur la chimie des précipitations au Groenland.

6. LE PROFIL DE BRUIT DE FOND D'OXALATE AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE

6.1. Introduction

De même que l'ammonium, l'oxalate a déjà été discuté au cours des chapitres précédents (chimie des feux, paléofeux). Nous rappelons que ce composé se trouve principalement sous la forme d'aérosol (Ludwig et Klemm, 1988). Il serait issu des processus d'oxydation des hydrocarbures aromatiques (Norton, 1983). De même, Kawamura et al. (1995), Lefer et al. (1994) préconisent une formation par oxydation de précurseur hydrocarbure pour $C_2O_4^{2-}$. On retrouve systématiquement ce composé en phase aérosol aussi bien dans des panaches de feu tropicaux (Andreae et al., 1988), que dans des panaches de feu boréaux (Talbot et al., 1992 ; Lefer et al., 1994). La similitude de comportement entre le carbone suie et l'oxalate sur la période 1870 - 1950 suggèrent que le bruit de fond d'oxalate pourrait être issu de combustions produisant moins d'ammoniac (e.g. feu à flamme) (Legrand et De Angelis, 1996).

6.2. Le bruit de fond de l'oxalate

Dans l'optique de voir si une information pouvait être extraite du profil de bruit de fond d'oxalate, nous avons procédé à la transformation du signal brut d'oxalate. Cette transformation a consisté à éliminer tous les feux identifiés à l'aide du formiate et de l'ammonium. Cette procédure est l'identique de celle nous ayant permis d'étudier le profil de bruit de fond de formiate.

Le résultat est présenté avec notre index de feu établi au chapitre 6 (Figure 7.41). Les concentrations oscillent entre 0.2 et 0.8 ng.g⁻¹, en bon accord avec les valeurs mesurées par Legrand et De Angelis (1996) sur la période 1770-1950. Cependant, nous n'excluons pas une erreur systématique sur les valeurs d'oxalate provenant de la difficulté à retraiter ce composé sur les chromatogrammes. Cela pourrait expliquer l'apparente discontinuité entre nos valeurs (1200-1770) et celles de Legrand et De Angelis (1996).

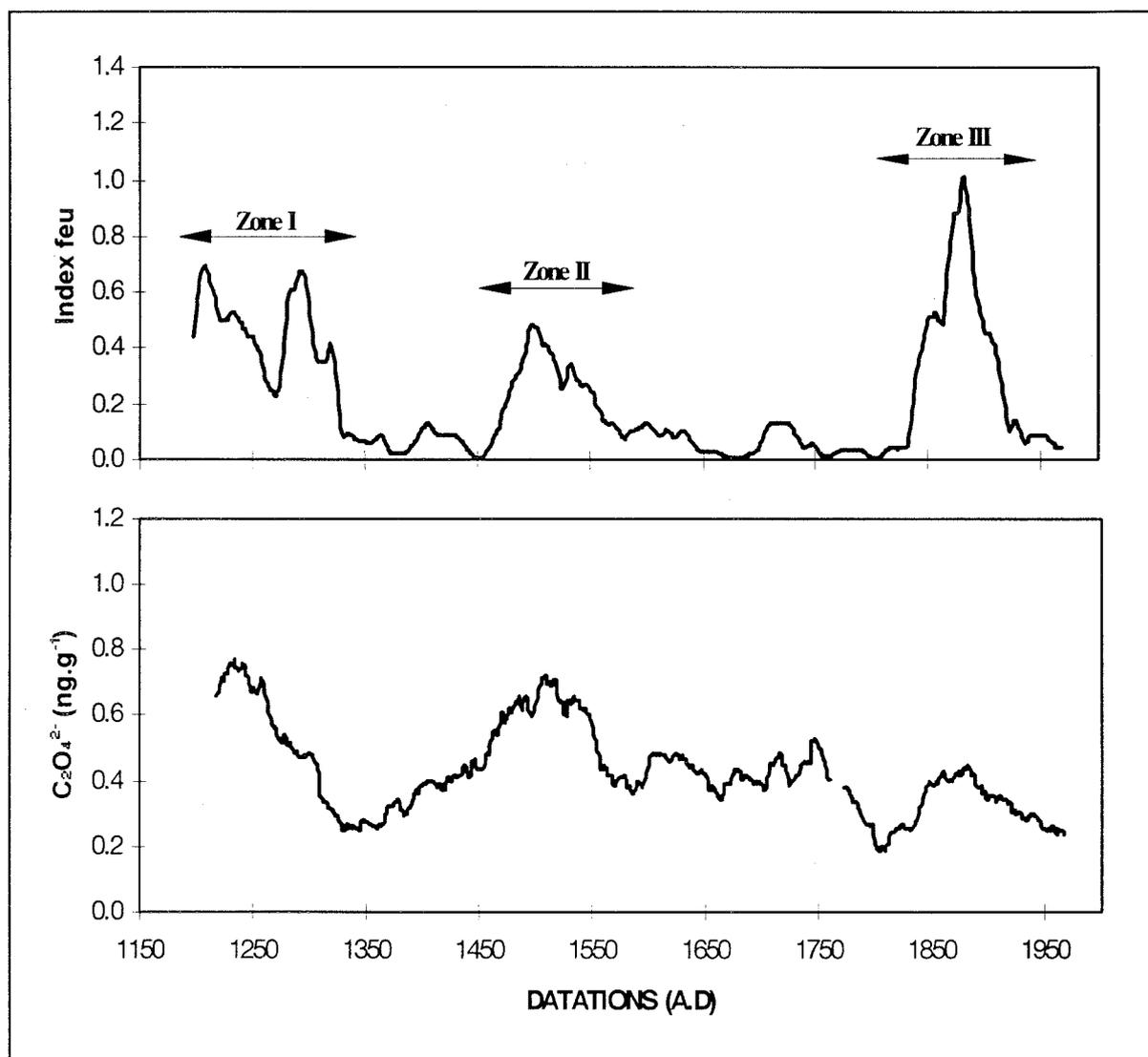


Figure 7.41 : Comparaison entre le profil de bruit de fond d'oxalate et l'index des feu établi au chapitre 6.

Nous retrouvons sur le profil de bruit de fond d'oxalate les périodes intense en feu, et ce malgré l'élimination de ces événements. Nous avons déjà noté au chapitre 6 l'existence de pics d'oxalate non suivis par le formiate d'ammonium. S'il est vrai que la présence de formiate d'ammonium est, à quelques exceptions, toujours accompagnée de l'oxalate, l'inverse ne se vérifie pas. Dès lors, il semble, qu'effectivement, le profil d'oxalate soit porteur d'une information supplémentaire. Legrand et De Angelis (1996) suggèrent que ces valeurs élevées soient représentatives de feux produisant peu d'ammonium, notamment lors de feu "flamboyant" ou un bruit de fond correspondant à des combustions prenant place à plus basse latitudes.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude des cycles biogéochimiques (azote, soufre,...) et de leurs relations avec le climat passé obtenu à partir des archives glaciaires. Le travail a porté sur l'étude d'une carotte de glace prélevée à Summit (centre du Groenland) couvrant une période pré industrielle allant des années 1200 à 1770 A.D. (projet EUROCORE).

Dans le cadre de ce programme européen, plusieurs laboratoires ont travaillé sur la même carotte. Compte tenu de la faible quantité de matière dont nous disposions et de notre volonté d'effectuer une analyse continue à haute résolution (permettant l'examen des cycles saisonniers), nous avons recouru à deux techniques de décontamination ("grattage des surfaces" et "fusion-lavage"). Nous avons ainsi montré que la technique de "fusion-lavage", antérieurement utilisée pour des carottes entières de glace et bien que plus délicate, reste bien adaptée à la décontamination de petits échantillons de glace.

Des travaux récents (Legrand et al., 1992, 1995 ; Whitlow et al., 1994 ; Legrand et De Angelis, 1995, 1996, Cachier, 1995, Chylek et al., 1995) ont suggéré que les fines couches de glace des carottes du Groenland, avec des concentrations anormalement élevées de NH_4^+ , HCOO^- , carbone et K^+ , représentaient le dépôt de débris de feu de la forêt canadienne ayant atteint le Groenland. Nous avons effectué une étude systématique de ce type d'événement pour la période 1200 et 1770 A.D. Si nous confirmons la présence simultanée de fortes quantités d'ammonium et de certaines espèces organiques (e.g. HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans certaines couches de glace du Groenland, notre étude montre, cependant, que la signature des retombées de panache de feux n'est pas homogène. En effet, certains événements se caractérisent par des concentrations élevées de nitrate que l'on ne retrouve pas sur d'autres. Plusieurs indicateurs nous laissent penser que cette différence de signature est liée au temps de vieillissement du panache, la présence de nitrate marquant l'arrivée d'un panache "frais". L'étude comparative de nos signatures chimiques avec celles obtenues lors des campagnes de mesure atmosphérique de ABLE 3A et 3B confirme cette

hypothèse. Elle montre une très forte diminution des espèces particulières ne présentant pas d'équilibre avec une phase gazeuse (e.g. SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+}) et une diminution moins prononcée dans le cas contraire (e.g. NO_3^- , NH_4^+). Le formiate est le seul composé à montrer un enrichissement relatif des concentrations au cours du vieillissement. Ce phénomène est conforme à l'idée d'une production de ce composé dans le panache, déjà proposée par différents auteurs (Jacob et Wofsy, 1988 ; Keene et Galloway, 1988 ; Grojean, 1992 ; Legrand et De Angelis, 1995, 1996 ; Dibb et al., 1996).

En associant à notre travail celui de Legrand et De Angelis (1996), l'étude de la fréquence des feux et des flux déposés sur la période 1200-1900 A.D. est en accord avec l'étude de Swetnam (1993). Les feux en période chaude sont fréquents mais peu importants, à l'inverse des feux se produisant en période froide. Ce fait peut être relié à la quantité de matière combustible s'accumulant au sol dans la forêt boréale. L'étude comparative de nos événements de feu et des charbons de bois fossilisés dans des sédiments lacustre du Nord-Est des Etats Unis est globalement en bon accord. Cette comparaison dégage trois périodes intenses en feu : 1200-1350, 1500-1600, 1830-1930. Ces périodes actives semblent correspondre à des conditions climatiques favorables aux déclenchements des feux dans la taïga canadienne, faibles humidités et températures relativement chaudes. Toutefois, nous ne pouvons exclure une cause humaine pour la période 1830-1930, l'installation des immigrants ayant conduit à une modification radicale des pratiques agricoles indiennes.

Notre étude des dérivés azotés (NO_3^- , NH_4^+) montre que la biosphère continentale joue un rôle important sur leur budget au Groenland. La comparaison des flux entre le Groenland et l'Antarctique montre que 20 % du budget des nitrates provient de cette source. De plus, les maxima de nitrate dans les couches d'été sont liés à des apports de nitrate d'ammonium, formés à partir des émissions de la biosphère continentale. La présence de nitrate d'ammonium en période pré industrielle serait due à l'absence d'acide sulfurique au-dessus de la biosphère continentale, condition qui n'est plus respectée de nos jours (présence d'acide sulfurique d'origine anthropique). Les variations des concentrations de NH_4^+ peuvent être expliquées par la variation des sources "sol" et "végétation" en réponse à une modification de la température de l'air.

Le profil de formiate en décroissance de concentration montre une bonne correspondance avec la modélisation de la densité arborée de Campbell et McAndrews (1993) du continent Nord Américain. Le bruit de fond d'oxalate semble compatible avec les idées avancées par Legrand et De Angelis (1996) qui suggèrent que les valeurs élevées d'oxalate soient représentatives de feux produisant peu d'ammonium ou d'un bruit de fond de combustion en provenance des plus basses latitudes.

Au-delà de l'étude du paléovolcanisme, l'étude des bruits de fond des composées soufrés (SO_4^{2-} , MSA), dans les limites strictes de cette étude, est rendue très difficile par manque de connaissance sur l'océan passé. Toutefois, le détail de notre analyse nous a permis de confirmer l'existence d'une migration du MSA dans les couches profondes de la glace. Un travail de synthèse auquel nous avons participé (M. Legrand, C. Hammer, M. De Angelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen et S.J. Johnson, "Sulphur derived species (MSA and SO_4^{2-}) over the last climatic cycle in GRIP (Central Greenland) ice cores", soumis JGR, 1996), a permis d'obtenir les résultats suivants. Durant la période pré industrielle la limite supérieure des émissions continues de sulfate par les volcans est estimée à 58 %, la source terrigène (gypse) a 2 %, le reste provenant de la source biologique marine (40 %). Les concentrations de MSA montrent une corrélation positive avec l'index de sévérité de la glace de mer hivernale, particulièrement pour celle se produisant en mer Baltique depuis 1770. Une corrélation négative est obtenue avec les températures de surface de l'hémisphère Nord. Notre travail sur la période 1200-1770 confirme cette corrélation négative entre les teneurs de MSA et la température de surface. Le vent, obtenu en l'assimilant au signal des concentrations estivales de sodium, ne montre aucune corrélation avec les concentrations de MSA.

ANNEXES

ANNEXE A :

BILAN ET CHARGE IONIQUE

1. BILAN IONIQUE

Normalement le bilan ionique (ou électro neutralité), défini comme :

$$\Delta C = \Sigma \text{ cations} - \Sigma \text{ anions}$$

constitue un outil puissant du contrôle de la qualité des mesures. La solution étant électriquement neutre, cette somme, exprimée en $\mu\text{eq.l}^{-1}$, doit être égale à 0. Ce simple moyen permet immédiatement de voir si l'ensemble des espèces solubles majeures sont mesurées. L'assemblage des ions peut alors être envisagé avec plus de sécurité. Malheureusement, la chromatographie ionique ne permet pas la mesure du proton, pourtant espèce essentielle à l'établissement du bilan ionique. L'acidité libre se mesure généralement par une titration acide dans le cas des solutions de faible force ionique (Legrand, 1980 ; Legrand et al., 1982). Il ne nous a pas été possible d'effectuer une telle mesure. En toute rigueur, nous n'avons pas pu valider le bilan ionique de notre glace. Cependant, Legrand et De Angelis (1996) ont pu établir le bilan ionique sur le même type d'échantillon que les nôtres. Ils montrent une balance ionique équilibrée à moins de 5% de la charge ionique totale ($0.3 \mu\text{eq.l}^{-1}$ en bruit de fond), et ce pour des échantillons correspondant à des périodes industrielles, préindustrielles ou lors d'événements volcaniques et de feux de forêt.

A défaut d'avoir accès à H^+ par la mesure, il est possible de le calculer. Pour chaque échantillon, quand cela était possible, nous avons calculé H^+ suivant les relations (exprimé en $\mu\text{eq.l}^{-1}$) :

$$\Sigma \text{ cations} = [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{++}] + [\text{Ca}^{++}]$$

et

$$\Sigma \text{ anions} = [\text{F}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{SO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

alors

$$\Sigma \text{ cations} - \Sigma \text{ anions} = [\text{H}^+]$$

Nous avons délibérément écarté les ions acétates et glycolates en raison de leur probable contamination (voir chapitre analytique). De toute manière, ceux-ci ont peu d'influence sur le calcul de $[\text{H}^+]$. En effet, ces ions sont présents en faibles concentrations, $\sim 0.2 \mu\text{eq.l}^{-1}$ et $\sim 0.02 \mu\text{eq.l}^{-1}$ pour respectivement CH_3COO^- et $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$. De plus, les acides associés à ces ions sont faibles. Par exemple, compte tenu du pK_a de CH_3COO^- (4.75) et du pH de la précipitation (~ 5.4), cet acide n'est que partiellement dissocié. Il ne participe pas dans sa globalité à l'acidité libre de glace. Toutefois, l'éluant utilisé en chromatographie étant basique, les acides faibles sont totalement dissociés en solution basique, ce qui peut entraîner une source de désaccord entre l'acidité établie par calcul d'après le bilan ionique et l'acidité mesurée par titration.

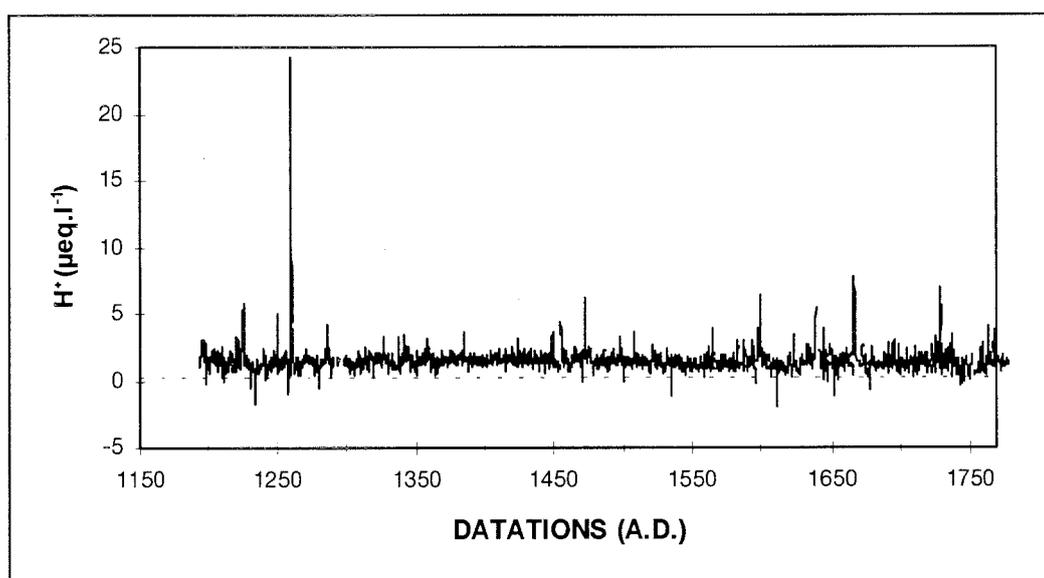


Figure A1 : Profil d'acidité sur la période 1200-1770 calculé à partir du bilan ionique.

La figure A1 présente le profil d'acidité obtenu par calcul. On y distingue aisément des pics d'acidité produits par certaines éruptions volcaniques, notamment la grande éruption de 1259 ($23 \mu\text{eq.l}^{-1}$). Toutefois, on notera la difficulté à discerner certaines autres éruptions, identifiées pourtant à l'aide du profil de sulfate, confirmant qu'une identification des éruptions basée sur l'acidité est insuffisante. Il n'existe pas de cycles saisonniers bien marqués de l'acidité (non représentés). Globalement, la précipitation est acide avec en moyenne $[\text{H}^+] = 1.3 \mu\text{eq.l}^{-1}$, avec cependant l'existence de glace alcaline liée à l'enregistrement de feux de forêt. Une étude conductimétrique serait alors susceptible de révéler la présence de tels événements. Un effort de recherche devrait être porté dans cette direction.

2. LA CHARGE IONIQUE

On définit la charge ionique comme la somme de toutes les espèces exprimées en $\mu\text{eq.l}^{-1}$. Elle peut être vue comme l'expression du nombre de $\mu\text{mol.l}^{-1}$ de valence contenu dans la solution, en d'autres termes, elle est une mesure du degré de ionique de la solution ou charge ionique.

$$\begin{aligned} \Sigma = & [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{++}] + [\text{Ca}^{++}] + [\text{F}^-] + [\text{HCOO}^-] \\ & + [\text{CH}_3\text{SO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{--}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] \end{aligned}$$

Nous présentons (Tableau A1) une comparaison de la charge ionique entre des glaces de différentes époques et lieux géographiques. Il nous a semblé intéressant d'y faire figurer une eau minérale courante vendue dans le commerce. Elle permet de situer le niveau de pureté de la glace des calottes polaires.

	Groenland central Holocène ^a	Antarctique central Holocène ^b	Groenland dernier maximum glaciaire ^b	eau minérale courante
ions majeurs, en concentration décroissante	H ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , (Cl ⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺)	SO ₄ ²⁻ , H ⁺ , Na ⁺ , (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , Mg ²⁺)	Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , (Cl ⁻ , Na ⁺ , Mg ²⁺), NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ , (Ca ²⁺ , Mg ²⁺), Na ⁺ , Cl ⁻ , (K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻)
charge ionique	4,5 µeq.l ⁻¹	6,1 µeq.l ⁻¹	33,1 µeq.l ⁻¹	3,2.10 ³ µeq.l ⁻¹

Tableau A1 : Comparaison de la charge ionique et des éléments présents dans différents types de glaces. L'eau minérale est donnée à titre d'exemple. Les éléments entre crochets sont au même niveau de concentration.

^a cette étude

^b d'après Legrand (1995)

La première des remarques est que la glace des calottes polaires est d'une extrême pureté. Elle présente trois ordres de grandeur de moins en charge ionique que de l'eau minérale. Les nitrates et sulfates y sont en général majoritaires en période Holocène, avec de faibles quantités d'aérosol d'origine terrigène, conférant à la neige un caractère acide, aussi bien au Groenland

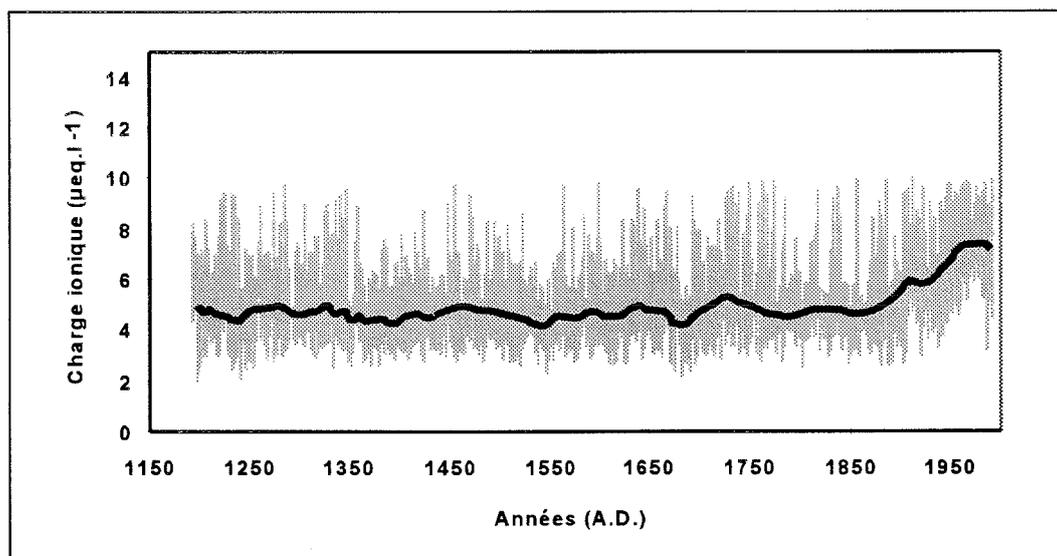


Figure A2 : Charge ionique du bruit de fond (< 10 µeq.l⁻¹) du carottage EUROCORE (1200-1770, cette étude ; 1750-1990, Legrand et De Angelis, communication personnelle) et moyenne glissante sur 20 ans.

qu'en Antarctique. Cette simple comparaison met en lumière l'importance des apports terrigènes dans la neutralisation de l'acidité. Comme l'ont mentionné Maupetit et al. (1994), sur de la neige des massifs alpins, les apports de carbonate en provenance de l'aérosol saharien sont les principales causes de la neutralisation de l'acidité de la neige des Alpes.

La figure A2 montre la charge ionique obtenue le long de la carotte EUROCORE. Nous n'y avons fait figurer que les valeurs inférieures à $10 \mu\text{eq.l}^{-1}$. La moyenne glissante (fenêtre de 20 ans environ) est alors un reflet des variations du bruit de fond. Comme on peut le voir, la charge ionique reste à une valeur pratiquement constante de $4.5 \mu\text{eq.l}^{-1}$ entre 1200 et 1900 A.D. L'augmentation observée à partir de 1900 est attribuée à des quantités plus importantes de H_2SO_4 et HNO_3 piégées dans la précipitation. Elle est une réponse à l'augmentation croissante des rejets atmosphériques produite par les activités industrielles (Mayewski et al., 1993). Le MWP n'est pas enregistré, pas plus que le LIA. Ces modifications climatiques de faibles amplitudes n'ont pas modifié de façon drastique les apports en impuretés sur le plateau groenlandais. On peut donc penser que les sources sont restées les mêmes et quasi-constantes durant la période 1200-1900 A.D..

ANNEXE B

ETALONNAGE ET CALCULS D'ERREUR

L'erreur analytique absolue d'étalonnage a été estimée au seuil de confiance de 5 % grâce à la loi de probabilité de Student suivant les relations :

$$e = (t.S_i)/p$$

où t est le coefficient de la loi de Student à $n - 2$ degrés de liberté (n nombre de point de la régression linéaire), p la pente de la droite de régression linéaire, et S_i la variance totale de la surface du pic /

$$S_i^2 = S_2^2.(1 + 1/n)$$

et

$$S_2^2 = \Sigma (s_i - s_i^d)^2/(n-1)$$

où S_2^2 est la variance résiduelle autour de la droite de régression linéaire, s_i la surface mesurée d'un pic d'échantillon i (concentration C_i) de la régression linéaire et s_i^d la surface calculée par la régression linéaire.

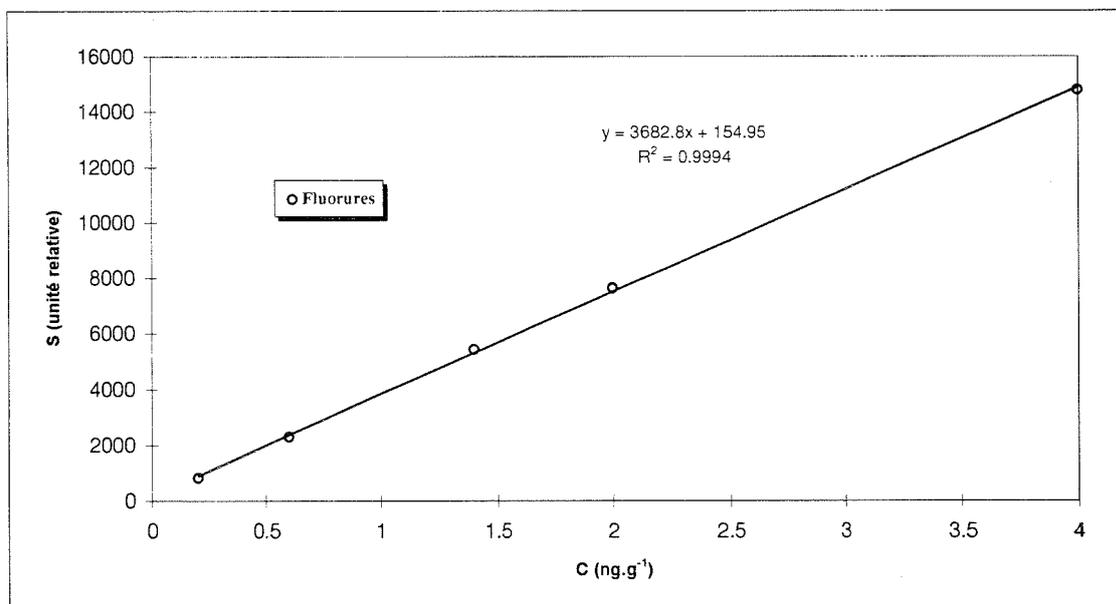
Fluorures						
C (ng.g ⁻¹)	0.2	0.6	1.4	2	2	4
Surface mesurée	791	2269	5412	7619	7644	14759
Surface calculée	892	2365	5311	7521	7521	14887
Erreur relative (%)	15	5	2	2	2	1

Tableau A.1. : Etalonnage de F⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

origine	155
pende	3683
variance résiduelle	14115.13
variance totale	16467.65
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.03

Droite de régression linéaire

$$S = 3683 C + 155 \quad R^2 = 0.9994 \quad e = 0.03$$

Figure A.1. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de F⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

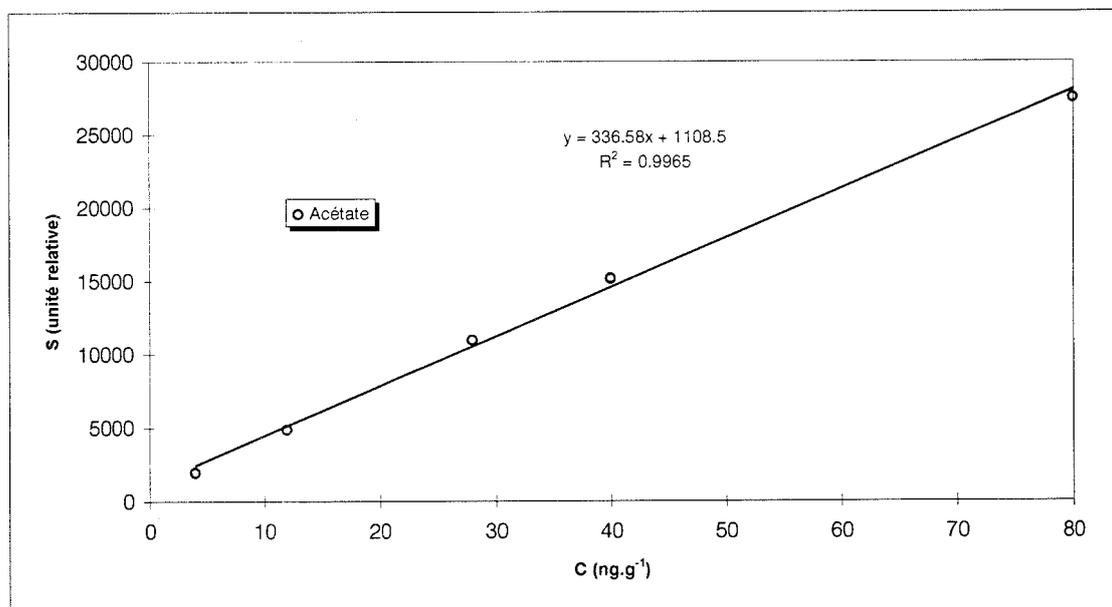
Acétate						
C (ng.g ⁻¹)	4	12	28	40	40	80
Surface mesurée	1930	4828	10893	15136	15079	27447
Surface calculée	2457	5153	10545	14589	14589	28069
Erreur relative (%)	32	11	5	3	3	2

Tableau A.2. : Etalonnage de CH₃COO⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

origine	1109
penste	337
variance résiduelle	286130.20
variance totale	333818.57
erreur absolue sur les concen. (95%)	1.27

Droite de régression linéaire

$$S = 337 C + 1109 \quad R^2 = 0.9965 \quad e = 1.27$$

Figure A.2. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de CH₃COO⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

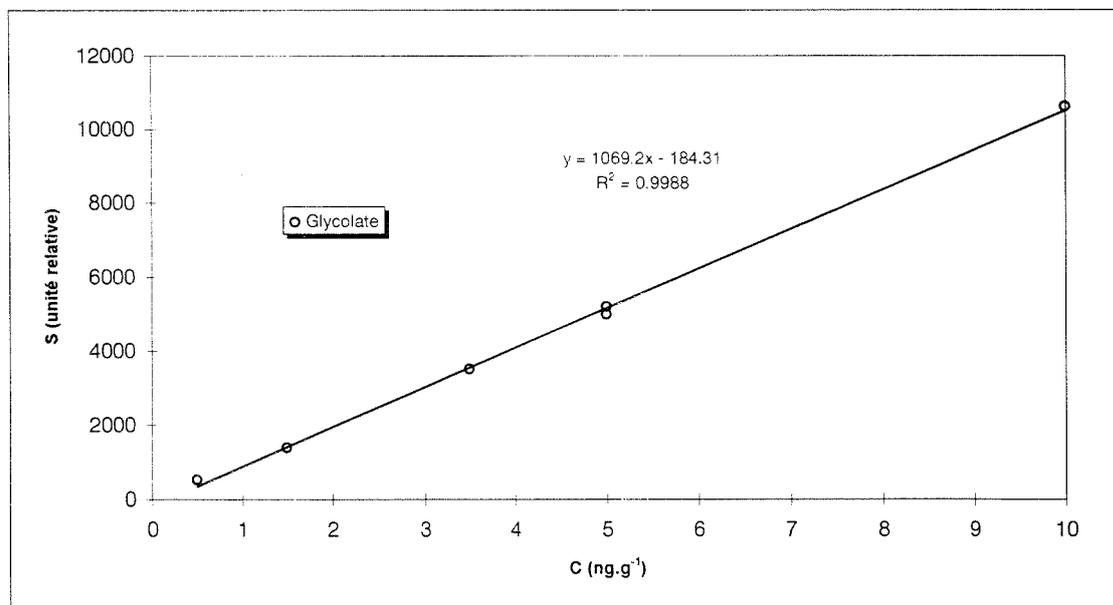
Glycolate						
C (ng.g ⁻¹)	0.5	1.5	3.5	5	5	10
Surface mesurée	512	1382	3492	4980	5185	10607
Surface calculée	351	1420	3558	5161	5161	10506
Erreur relative (%)	18	6	3	2	2	1

Tableau A.3. : Etalonnage de CH₂OHC(OO)⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i.

origine	-184
pende	1069
variance résiduelle	15063.35
variance totale	17573.91
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.09

Droite de régression linéaire

$$S = 1069 C - 184 \quad R^2 = 0.9988 \quad e = 0.09$$

Figure A.3. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de CH₂OHC(OO)⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

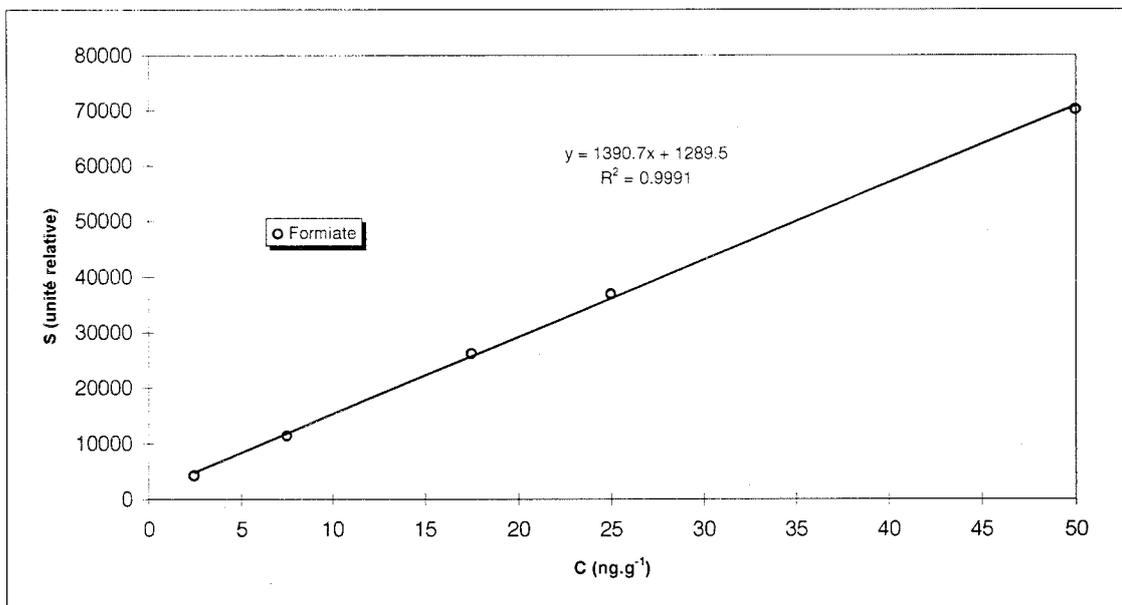
Formiate						
C (ng.g ⁻¹)	2.5	7.5	17.5	25	25	50
Surface mesurée	4171	11193	26054	36739	36848	70049
Surface calculée	4768	11723	25633	36065	36065	70840
Erreur relative (%)	16	5	2	2	2	1

Tableau A.4. : Etalonnage de HCOO⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

origine	1290
penste	1391
variance résiduelle	501378.15
variance totale	584941.18
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.41

Droite de régression linéaire

$$S = 1391 C + 1290 \quad R^2 = 0.9991 \quad e = 0.41$$

Figure A.4. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de HCOO⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

MSA						
C (ng.g ⁻¹)	1	3	7	10	10	20
Surface mesurée	704	2122	5418	7458	7305	14449
Surface calculée	814	2262	5158	7330	7330	14570
Erreur relative (%)	18	6	3	2	2	1

Tableau A.5. : Etalonnage de MSA sur le chromatographe Dionex 4000i.

origine 90
 pente 724
 variance résiduelle 26190.00
 variance totale 30555.00
 erreur absolue sur les concen. (95%) 0.18

Droite de régression linéaire

$$S = 724 C + 90 \quad R^2 = 0.9989 \quad e = 0.18$$

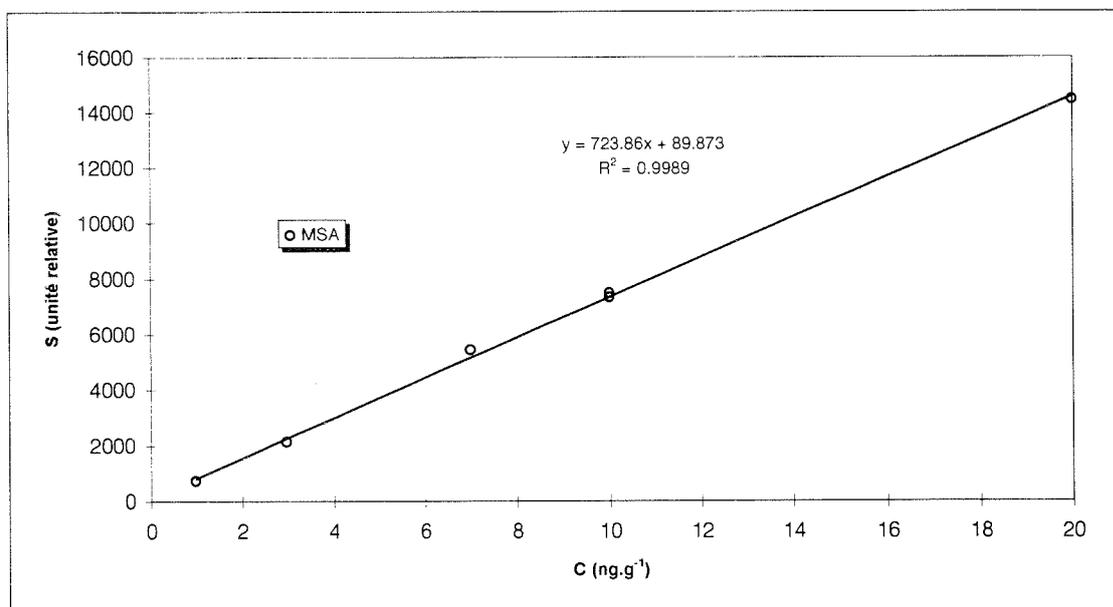


Figure A.5. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de MSA sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

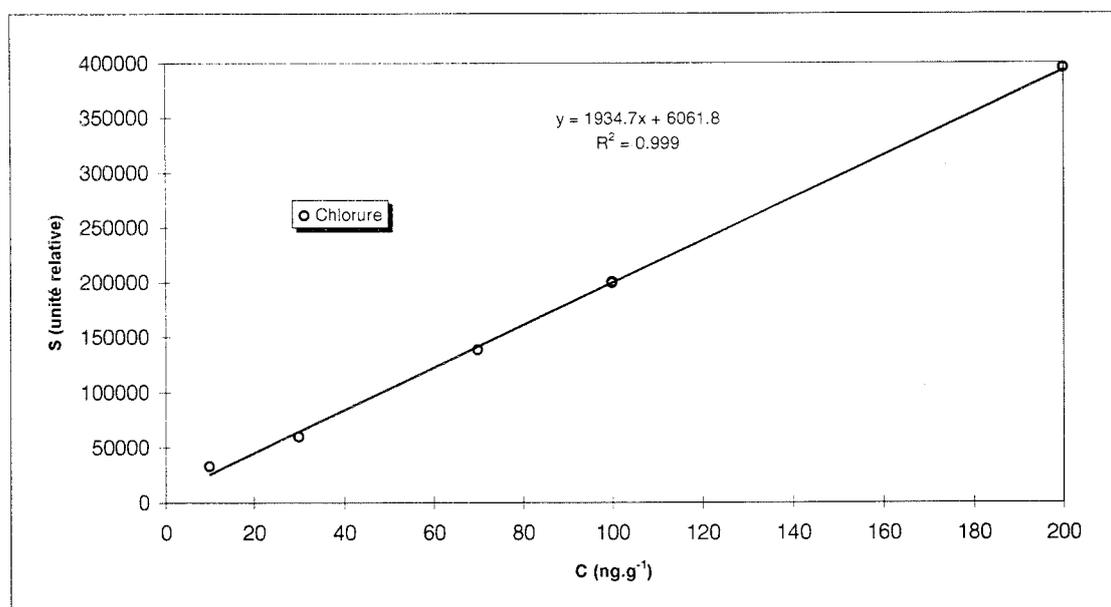
Chlorure						
C (ng.g ⁻¹)	10	30	70	100	100	200
Surface mesurée	32199	59191	138117	199103	199779	394656
Surface calculée	25412	64112	141512	199562	199562	393062
Erreur relative (%)	17	6	2	2	2	1

Tableau A.6. : Etalonnage de Cl⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

origine	6062
penste	1935
variance résiduelle	16920848.20
variance totale	19740989.57
erreur absolue sur les concen. (95%)	1.70

Droite de régression linéaire

$$S = 1935 C + 6062 \quad R^2 = 0.999 \quad e = 1.70$$

Figure A.6. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de Cl⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

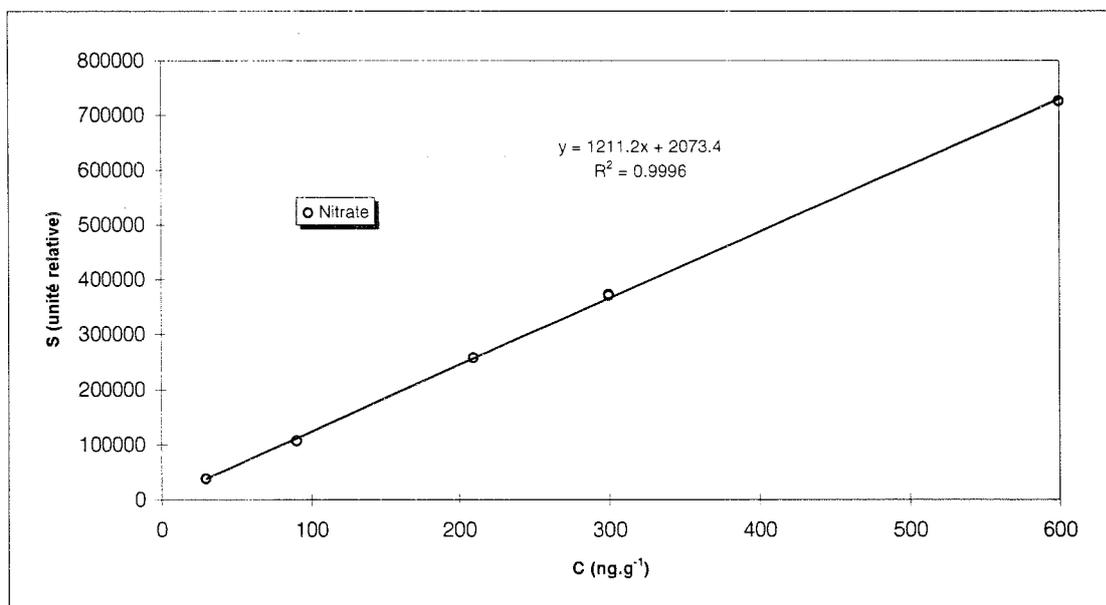
Nitrate						
C (ng.g ⁻¹)	30	90	210	300	300	600
Surface mesurée	37592	105295	256707	369392	372526	724103
Surface calculée	38403	111063	256383	365373	365373	728673
Erreur relative (%)	11	4	2	1	1	0.2

Tableau A.7. : Etalonnage de NO₃⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

origine	2073
pente	1211
variance résiduelle	24447038.20
variance totale	28521544.57
erreur absolue sur les concen. (95%)	3.27

Droite de régression linéaire

$$S = 1211 C + 2073 \quad R^2 = 0.9996 \quad e = 3.27$$

Figure A.7. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de NO₃⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

Sulfate						
C (ng.g ⁻¹)	20	60	140	200	200	400
Surface mesurée	33762	90580	218135	315879	315841	619649
Surface calculée	32994	95034	219114	312174	312174	622374
Erreur relative (%)	9	3	1	1	1	0.4

Tableau A.8. : Etalonnage de SO₄²⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i.

origine 1974
 pente 1551
 variance résiduelle 11197184.00
 variance totale 13063381.33
 erreur absolue sur les concen. (95%) 1.73

Droite de régression linéaire

$$S = 1551 C + 1974 \quad R^2 = 0.9997 \quad e = 1.73$$

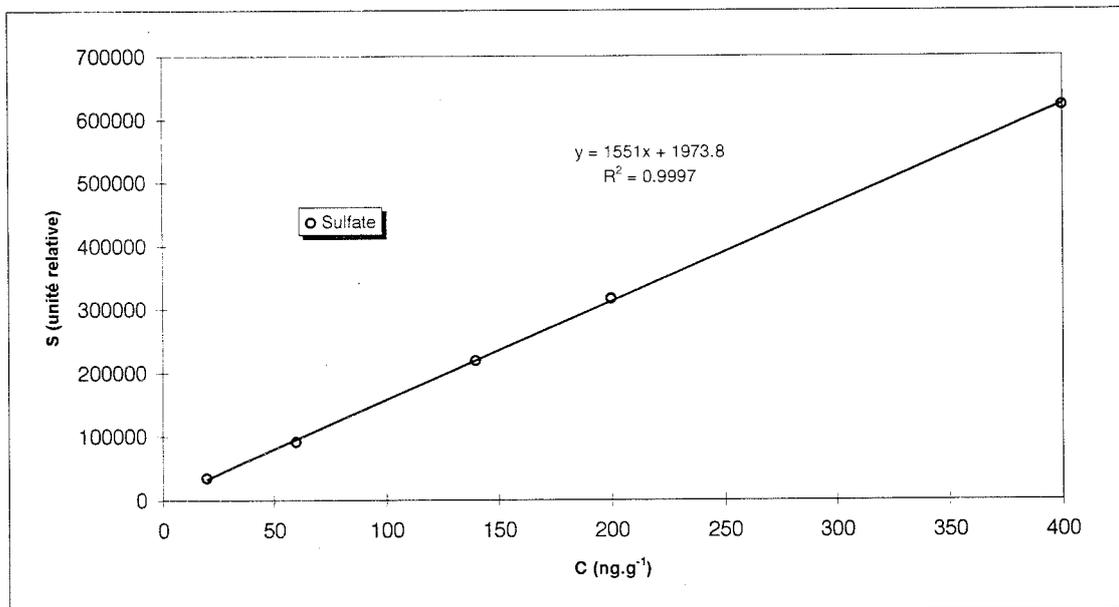


Figure A.8. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de SO₄²⁻ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

Oxalate						
C (ng.g ⁻¹)	0.5	1.5	3.5	5	5	n.b
Surface mesurée	370	867	2316	3154	3433	n.b
Surface calculée	301	965	2293	3289	3289	
Erreur relative (%)	26	9	4	3	3	

Tableau A.9. : Etalonnage de $C_2O_4^{2-}$ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

n.b. Le dernier étalon d'oxalate ne peut être quantifié en raison de sa proximité avec le sulfate.

origine	-31
pente	664
variance résiduelle	10771.00
variance totale	12566.17
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.13

Droite de régression linéaire

$$S = 664 C - 31 \quad R^2 = 0.9927 \quad e = 0.13$$

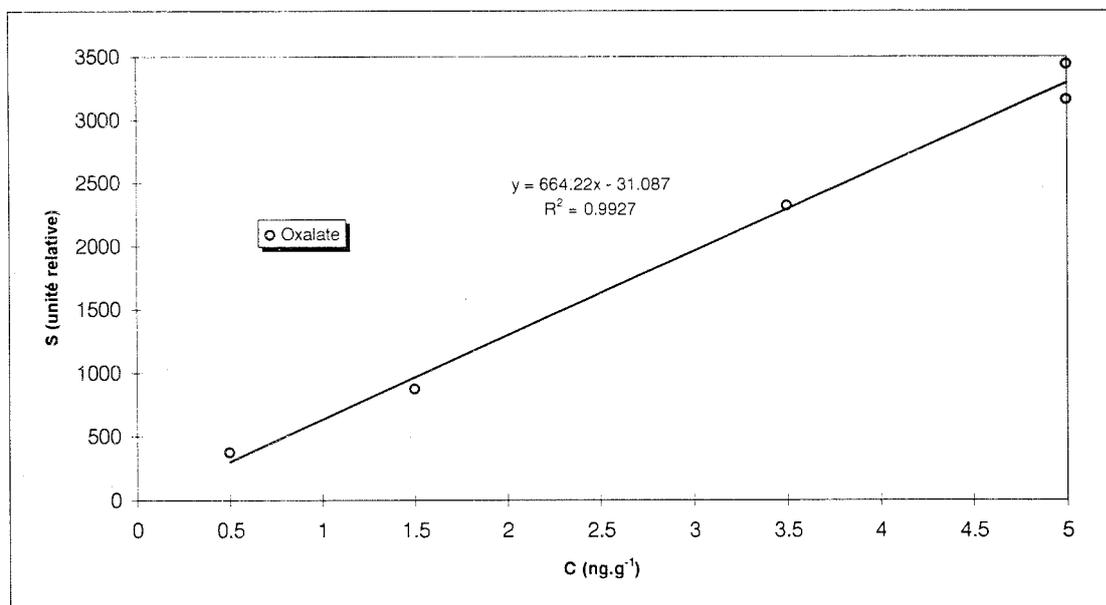


Figure A.9. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de $C_2O_4^{2-}$ sur le chromatographe Dionex 4000i (AS 5).

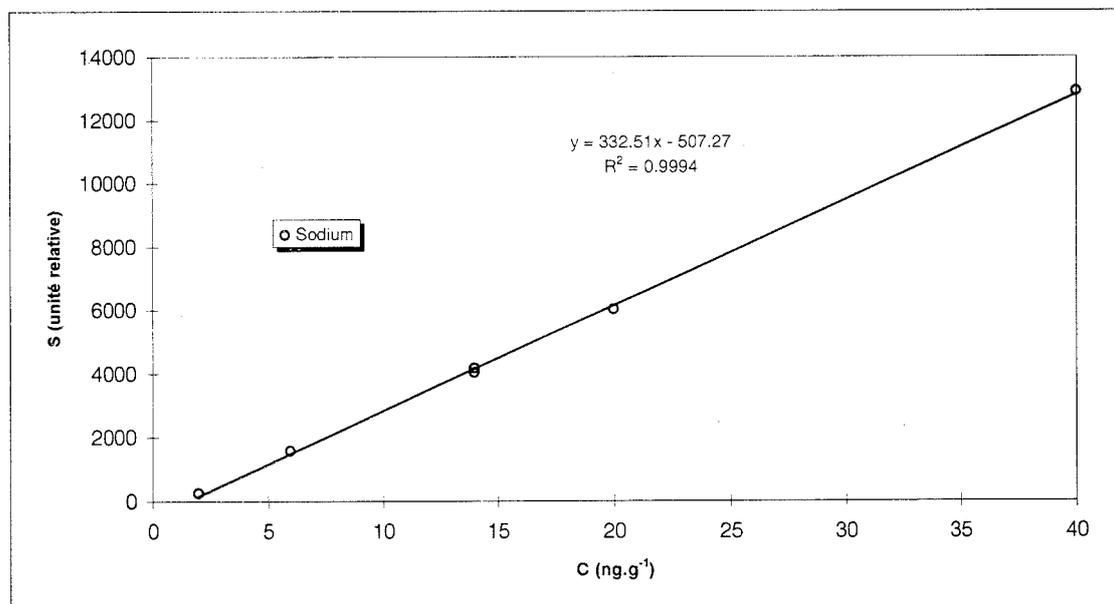
Sodium						
C (ng.g ⁻¹)	2	6	14	14	20	40
Surface mesurée	238	1563	4020	4166	6005	12885
Surface calculée	157	1485	4141	4141	6133	12773
Erreur relative (%)	97	32	14	14	10	5

Tableau A.10. : Etalonnage de Na⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

origine	-507
penne	332
variance résiduelle	1476683.00
variance totale	1722796.83
erreur absolue sur les concen. (95%)	1.93

Droite de régression linéaire

$$S = 332 C - 507 \quad R^2 = 0.9994 \quad e = 1.93$$

Figure A.10. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de Na⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

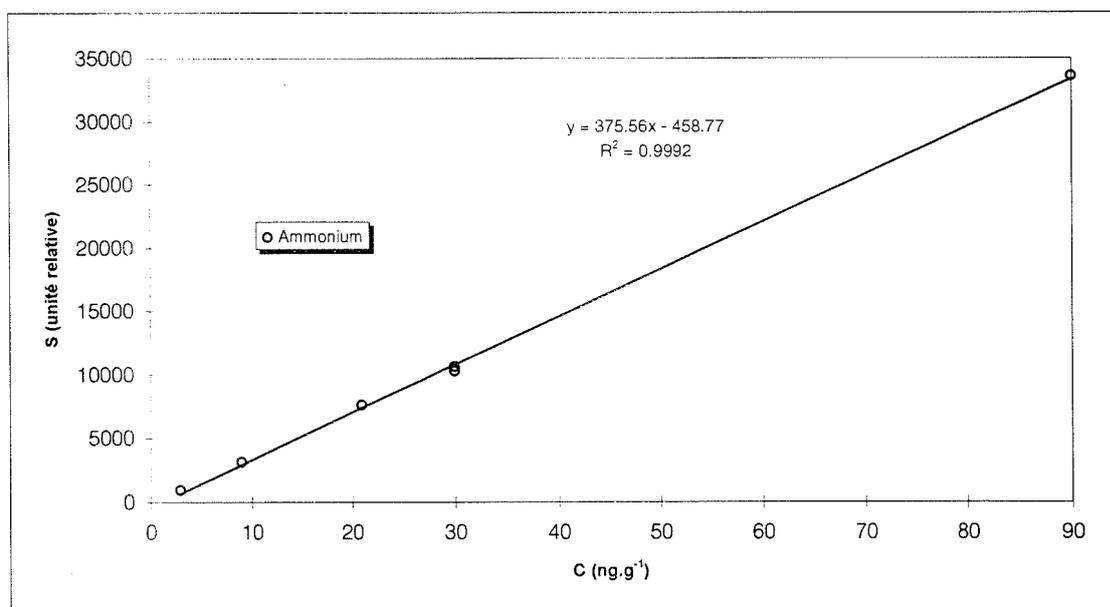
Ammonium						
C (ng.g ⁻¹)	3	9	21	30	30	90
Surface mesurée	905	3101	7606	10235	10590	33538
Surface calculée	668	2921	7428	10808	10808	33341
Erreur relative (%)	23	8	3	2	2	1

Tableau A.11. : Etalonnage de NH₄⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

origine	-459
pente	376
variance résiduelle	106932.82
variance totale	124754.96
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.70

Droite de régression linéaire

$$S = 374 C - 459 \quad R^2 = 0,999 \quad e = 0,70$$

Figure A.11. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de Na⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

Potassium						
C (ng.g ⁻¹)	0.5	1.5	3.5	5	5	10
Surface mesurée	66	116	511	642	705	1324
Surface calculée	50	186	458	662	662	1342
Erreur relative (%)	54	18	8	5	5	3

Tableau A.12. : Etalonnage de K⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

origine -18
 pente 136
 variance résiduelle 2107.60
 variance totale 2458.87
 erreur absolue sur les concen. (95%) 0.27

Droite de régression linéaire

$$S = 136 C - 18 \quad R^2 = 0.99 \quad e = 0.27$$

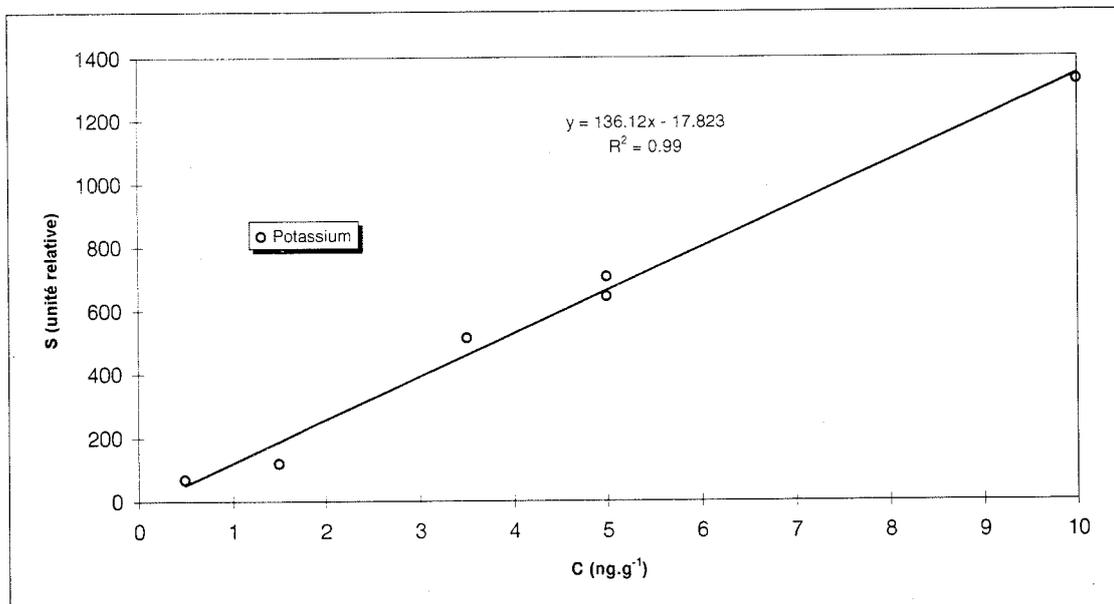


Figure A.12. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de K⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

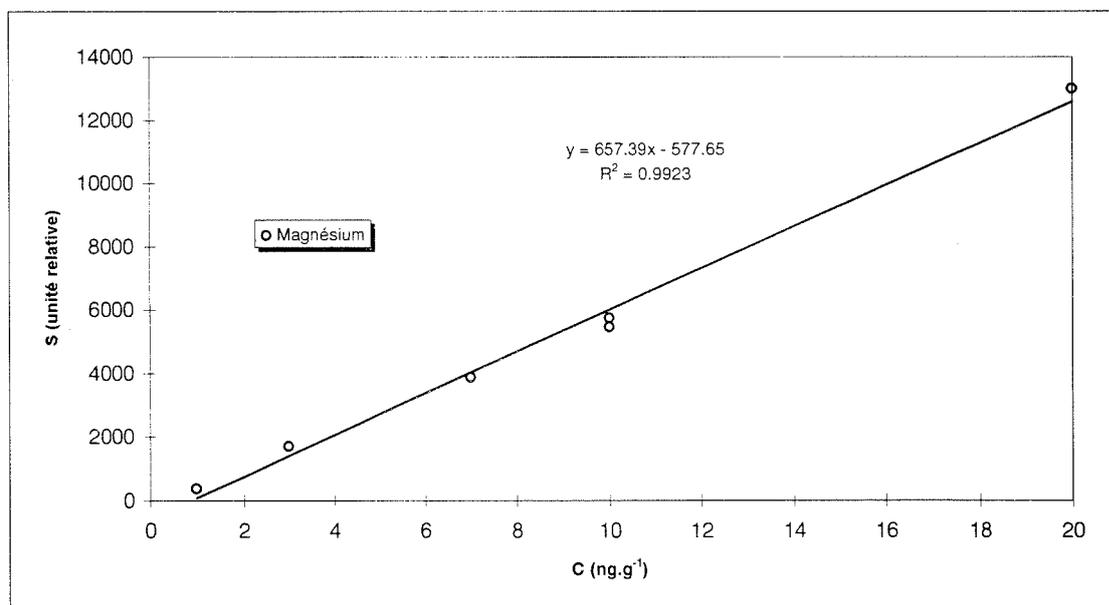
Magnésium						
C (ng.g ⁻¹)	1	3	7	10	10	20
Surface mesurée	367	1692	3851	5725	5441	12985
Surface calculée	79	1393	4021	5992	5992	12562
Erreur relative (%)	47	16	7	5	5	2

Tableau A.13. : Etalonnage de Mg²⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

origine	-578
pente	657
variance résiduelle	151012.80
variance totale	176181.60
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.47

Droite de régression linéaire

$$S = 657 C - 578 \quad R^2 = 0.9986 \quad e = 0.47$$

Figure A.13. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de Mg²⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

Calcium						
C (ng.g ⁻¹)	2	6	14	20	20	40
Surface mesurée	851	2375	4937	6786	6522	13854
Surface calculée	818	2170	4874	6902	6902	13662
Erreur relative (%)	26	9	4	3	3	1

Tableau A.14. : Etalonnage de Ca²⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

origine	142
penne	338
variance résiduelle	48360.60
variance totale	56420.70
erreur absolue sur les concen. (95%)	0.52

Droite de régression linéaire

$$S = 338 C + 142 \quad R^2 = 0.9977 \quad e = 0.52$$

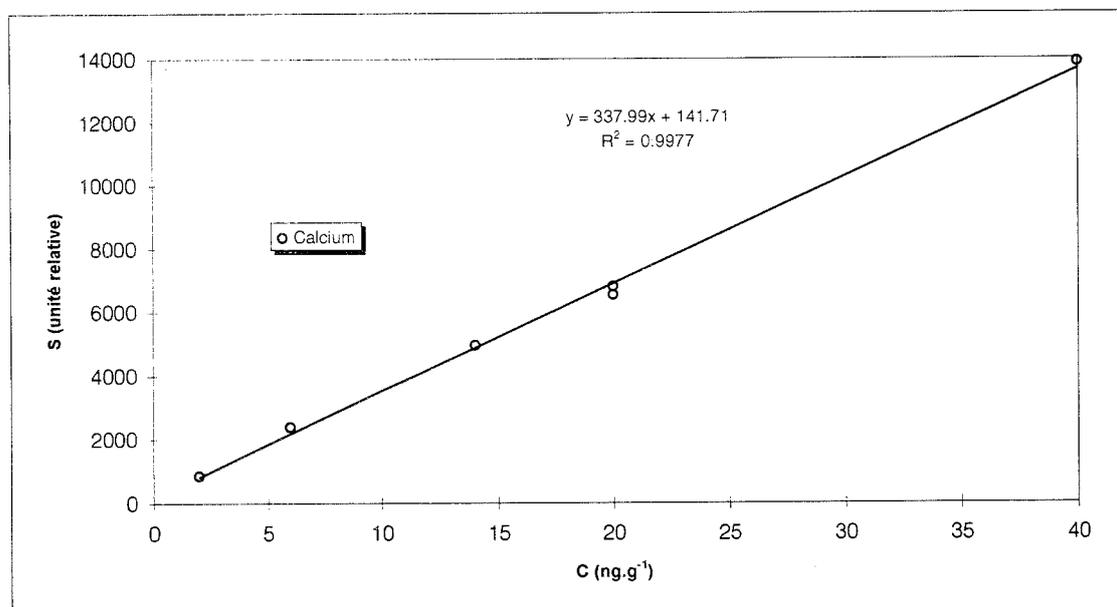


Figure A.14. : Droite d'étalonnage $S = f(C)$ de Ca²⁺ sur le chromatographe Dionex 4500i (CS10).

ANNEXE C: INTERCALIBRATION DU SODIUM

La chromatographie ionique est une technique puissante d'analyse, cependant elle n'en comporte pas moins quelques faiblesses. L'une d'entre elle est la limitation des mesures de concentration aux espèces uniquement solubilisées, lorsque, ces dites espèces, pénètrent dans la colonne de séparation. Les éléments composant les poussières terrigènes (Si, Al, Na, K, Ca...) font notamment partie des espèces difficilement solubilisées. Cette difficulté est en partie résolue par la nature acide (ou basique) de l'éluant, lequel attaque et dissout une partie des poussières insolubles durant le transport dans les tubulures du chromatographe. Legrand (1985) a montré, pour de la glace Antarctique, qu'une bonne intercalibration entre la spectroscopie par absorption atomique (AAS) et la chromatographie ionique était obtenue pour le calcium et le potassium, de même, ce résultat se retrouvait pour le chlore lorsque que la chromatographie ionique était comparée à l'activation neutronique. Qu'en est-il au Groenland où la proximité des continents renforce la composante terrigène ?

Par manque de temps et de disponibilité des instruments de mesure, ne nous sommes limités qu'à l'intercalibration du sodium. Ce choix est conditionné par l'utilisation de cet élément comme référence de la composante marine. Une bonne utilisation de ce traceur passe nécessairement par une quantification exacte de sa concentration. La figure C1 présente les résultats obtenus entre la technique AAS et la chromatographie ionique. Hormis, les trois points pleins, l'excellente corrélation entre les deux techniques montre que la quasi totalité du sodium se trouve solubilisée. Ceci suggère deux propositions : soit la composante terrigène du sodium est très minoritaire, soit cette composante est dissoute par l'éluant acide. La présence sur des échantillons de rapport Cl/Na^+ inférieure au rapport marin tendrait à ne considérer que la deuxième proposition comme exacte. Les trois points se trouvant hors corrélation montrent qu'une composante sodium n'est pas mesurée par chromatographie ionique. Ces points ont la particularité d'être associés à l'éruption volcanique de 1259 A.D., laissant ainsi entrevoir une

composante insoluble importante dans la couche marquée par l'éruption. On remarquera pour finir que ces trois points n'en conservent pas moins une linéarité avec une pente proche de un, laissant suggérer que seule une composante continue n'est pas mesurée.

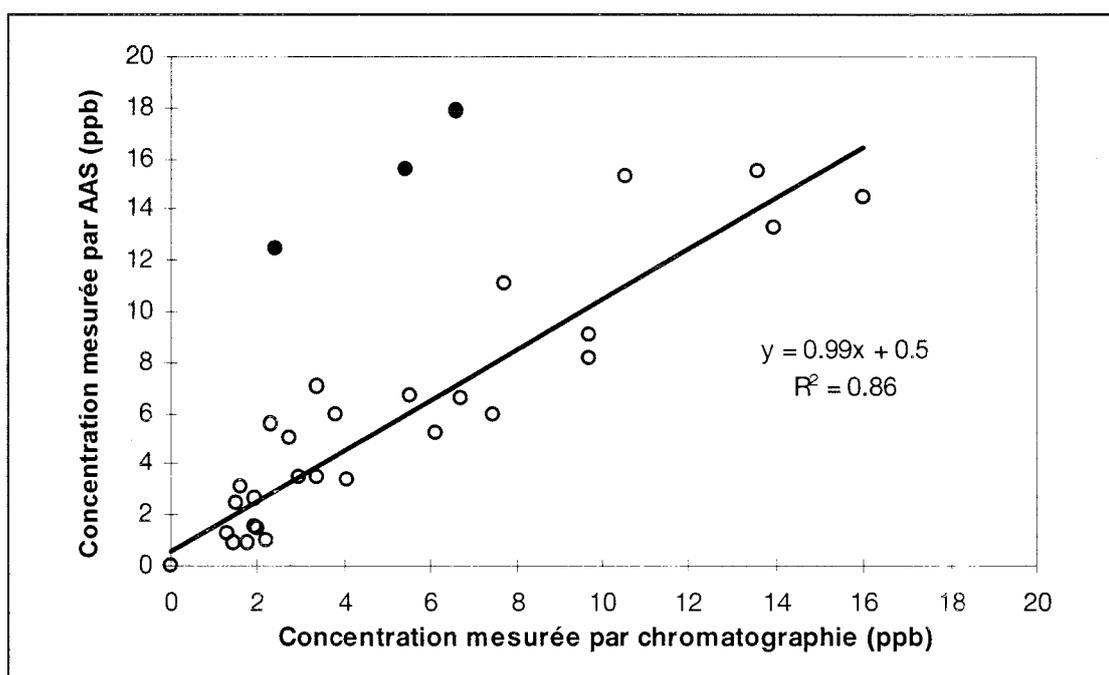


Figure C1 : Intercalibration des mesures de sodium par spectroscopie d'absorption atomique et par chromatographie ionique. Les points (●) correspondent à l'éruption volcanique de 1259.

ANNEXE D

ETUDE DU VOLCANISME ERUPTIF

Cette annexe est consacrée à l'étude du paléovolcanisme. Nous étudierons essentiellement le sulfate sous l'angle du volcanisme explosif. Après avoir identifié et caractérisé les éruptions enregistrées, une comparaison sera faite avec Pôle Sud et ainsi qu'avec d'autres données groenlandaises.

1. PALÉOVOLCANISME DU DERNIER MILLÉNAIRE

Il est assez bien admis, de nos jours, que les émissions de gaz par les volcans et autres épanchements magmatiques sont à l'origine de modifications importantes de la composition de l'atmosphère primitive, laquelle était issue de la contraction de la nébuleuse proto solaire. Cet impact des rejets volcaniques sur l'atmosphère n'a eu de cesse de se poursuivre, quoique vite concurrencé par l'apparition de la vie sur la Terre. A notre échelle de temps, les éruptions volcaniques brutales et violentes constituent la manifestation la plus perceptible de ces époques lointaines. Bien que les éruptions récentes du El Chichon (Mexique, 1982) et du Pinatubo (Philippines, 1991) aient permis de mettre clairement en évidence les effets climatiques des aérosols volcaniques (Graf et al., 1993 ; Brasseur et al., 1990), nos connaissances sur l'étendue et l'importance de tels phénomènes dans le passé reste encore incertaine (Self et Rampino, 1988).

Lorsqu'ils entrent en éruption, les volcans injectent dans l'atmosphère des poussières et des gaz. Si pour ces premiers, la majeure partie est vite éliminée de l'atmosphère (quelques semaines) par gravité, en revanche, les gaz peuvent y séjourner plusieurs années comme dans le cas d'injection stratosphérique (Cadle et al., 1976). Les gaz magmatiques rejetés de nos jours par les volcans contiennent principalement du CO₂ et de la vapeur d'eau, et dans une moindre mesure des espèces telles que SO₂/H₂S, HCl, HF, CO, H₂ et N₂ (Warneck, 1988) ; les quantités émises

dépendant alors de nombreux paramètres (la durée de l'éruption, la composition chimique des roches encaissant la chambre magmatique, le type d'éruption, le magma). Parmi ces composés, les gaz soufrés revêtent un intérêt tout particulier. Avec environ 11 TgS émis annuellement (Bluth et al., 1993), les volcans constituent une importante source naturelle de soufre (Figure 7.1). Ces gaz s'oxydent dans l'atmosphère et se condensent sous la forme de gouttelettes de H_2SO_4 . La présence de cet aérosol en forte quantité provoque alors des modifications importantes des propriétés radiatives, dynamiques et chimiques de l'atmosphère, dont les magnitudes dépendent de l'importance de l'éruption. Par exemple, dans les cas d'injection stratosphérique, la répartition des flux de chaleur entre la troposphère et la stratosphère est modifiée, conduisant au réchauffement de cette dernière partie de l'atmosphère (Labitzke et McCormick, 1992) aux dépens de la troposphère (Hansen et al., 1992). Ce schéma reste toutefois fortement modulé régionalement par les effets dynamiques (Graf et al., 1993). Un autre effet de l'injection massive d'aérosols dans la haute atmosphère vient de la prise en considération récente des mécanismes hétérogènes de destruction de l'ozone stratosphérique, lesquels ont permis de mettre en évidence le rôle joué par les sulfates dans ce réservoir (conversion $NO_2 \rightarrow HNO_3$ et dénitrification) (Hofmann et al., 1992 ; Solomon et al., 1993 ; Bekki, 1994).

De part leurs capacités à enregistrer une partie des perturbations chimiques produites par les éruptions volcaniques (Hammer 1979, 1980 ; Hammer et al., 1980, Legrand et al., 1984 ; Legrand et Delmas, 1987 ; Langway et al., 1988 ; Delmas et al., 1992 ; Langway et al., 1995), les carottes de glace sont un outil unique d'étude du paléovolcanisme et de ces conséquences. Après avoir procédé à l'identification des volcans enregistrés sur notre profil, nous tenterons de dégager certaines caractéristiques chimiques et dynamiques. La comparaison de notre série volcanique avec celle d'autres études similaires sera faite, puis, dans une dernière partie, nous aborderons des problèmes plus spécifiques à la relation volcan-atmosphère.

2. IDENTIFICATIONS

2.1. Incertitudes d'identification

Nous avons déjà en partie soulevé ce problème lors de l'étude de l'accumulation et de la datation de notre carotte au chapitre 4. Si sur les derniers siècles, la plupart des éruptions figurant dans la série de Simkin et Siebert (1994) sont datées historiquement avec une très bonne précision, des absences, et pas des moindres, existent dans le passé (e.g éruption de 1259) comme de nos jours (Yue et al., 1994)! De plus, l'importance des éruptions est bien moins connue que les datations. Pour preuve, il existe une multitude d'index (DVI : Dust Veil Index, VEI : Volcanic Explosivity Index, Mitchell Index etc ; voir la synthèse de Robock et Free, 1995 à ce sujet) pour tenter de mesurer la quantité de matière expulsée par éruption, chaque index possédant ces avantages et ces inconvénients respectifs. Robock et Free (1995) signalent le danger qui existe à utiliser, par exemple le VEI, pour les études climatiques. Ils rapportent le cas du Mont St Helens en 1980 pour lequel avec un fort VEI de 5, l'impact stratosphérique était négligeable alors qu'avec des VEI équivalents ou même inférieurs, El Chichon (1982) et l'Agung (1963) ont présenté un impact non négligeable sur la stratosphère. Cependant, malgré l'incertitude reliant le VEI et l'effet climatique de l'explosion, seul cet indice est reporté dans le registre paléovolcanique de Simkin et Siebert (1994). De fait, nous nous aiderons de cette mesure pour déterminer les éruptions sans pour autant lui accorder un caractère exclusif.

En ce qui concerne les carottes de glace, d'autres difficultés surgissent. Tout d'abord, les méthodes d'identification des éruptions par la mesure de l'acidité (conductivité solide ou titration acide) ne sont pas vraiment adaptées à ce type de travaux, soit parce que la sensibilité et la reproductibilité ne sont pas bonnes (comme dans le cas de la conductivité solide (voir § 2.3)), soit parce que la mesure porte sur l'acidité totale (dans les deux techniques $H^+ \propto H_2SO_4 + HCl + HNO_3 + RCOOH$) et non uniquement sur le sulfate.

Cependant, la mesure unique du sulfate ne peut être entièrement satisfaisante. Bien que l'essentiel de l'aérosol stratosphérique soit composé de H_2SO_4 , la présence d'autres sources de sulfate (e.g. biologie océanique, embrun marin) vient ajouter du bruit au signal. De fait, l'étude passée du volcanisme ne peut se faire sans l'économie d'une analyse complète des ions (Langway et al.,

1995 ; cette étude), d'autant plus que d'autres indicateurs d'éruptions, comme les halogénures, existent (De Angelis et Legrand, 1994).

La difficulté à déterminer la nature de l'éruption (stratosphérique ou troposphérique) pose de réels problèmes d'identification, surtout au Groenland où la proximité des volcans islandais rend les choix multiples plus nombreux. L'identification nécessiterait alors parfois l'analyse minéralogique scientifique des tephra (Palais et al., 1991, 1992 ; Fiacco et al., 1993).

La nature stochastique de la précipitation (Jaffrezo et al., 1995) peut conduire à des hauteurs de signal dramatiquement différentes pour un même événement mesuré sur différentes carottes de glace. Une partie de cette difficulté peut être levée en se basant sur le flux total déposé plutôt que les concentrations de sulfate. Cependant, cela n'est pas toujours suffisant. Zielinski et al. (1992) notent que sur huit puits de neige creusés sur l'inlandsis groenlandais, le signal du El Chichon (1982) était présent sur certains puits, alors qu'il était complètement absent sur d'autres.

La dernière des difficultés, et pas la moindre, réside dans la datation des carottes, même si certains auteurs revendiquent une incertitude absolue de ± 2 ans tout en identifiant des éruptions qui dépassent cette incertitude (e.g. Zielinski et al., 1994 ; Zielinski, 1995). Comme nous le verrons plus loin, lors d'une d'inter-comparaison, cet excès d'optimisme est mis à rude épreuve. Pour notre part, le comptage des années grâce aux composés présentant une forte saisonnalité (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+}), nous a conduit à estimer une erreur de datation de ± 5 ans (voir § 2.2. chapitre 4) de l'ensemble du profil (1200-1770 A.D.).

L'identification des éruptions se limitera à la période non influencée par les émissions anthropiques (1220-1920) puisque la montée des concentrations de sulfate rend ensuite difficile toute déconvolution du signal.

2.2. Principes d'identifications et résultats

Notre identification s'appuie sur le registre exhaustif des éruptions établis par Simkin et Siebert (1994) et régulièrement mis à jour. Avant cela, afin d'augmenter le rapport signal/bruit du profil de sulfate, nous avons retranché à chaque point de mesure la valeur de bruit de fond obtenue sur une moyenne centrée de 10 ans, préalablement débarrassée de tous les pics supérieurs

à 2σ , où σ est l'écart type de la totalité du profil. Sur ce même intervalle de 10 ans, il a été recalculé l'écart type $\sigma_{10\text{ans}}$. Seules les valeurs centrées réduites de sulfate supérieures à deux ont été conservées ($\text{SO}_4^{2-} \sim 80 \text{ ng.g}^{-1}$). Une attention particulière est portée sur les années suivantes permettant la reconstitution de pics secondaires souvent moins visibles. Le flux déposé est alors calculé avec l'aire comprise entre le niveau de bruit de fond et le signal volcanique. Après quoi, toutes les éruptions identifiées ont été attribuées par simple comparaison du registre de Simkin et Siebert (1994) et les dates probables de nos pics de sulfate (dans l'intervalle permis par l'incertitude de datation). Compte tenu de toutes les difficultés exprimées plus haut cette méthode reste très subjective, et relève parfois de la "cuisine". Nous nous sommes cependant astreints à respecter certaines règles logiques lors des choix multiples :

- i) recherche des VEI supérieurs ou égales à 5
sinon
- ii) recherche des VEI égales à 4 pour des éruptions islandaises
sinon
- iii) recherche des VEI égales à 4 pour des éruptions hautes latitudes nord
sinon
- iv) recherche des éruptions islandaises

Le résultat de cette identification est présenté dans le tableau D1. Nous avons pu associer à chaque éruption au $\text{VEI} \geq 5$ un pic de sulfate, alors qu'en revanche, certains pics de sulfate n'ont pu être attribués et demeurent avec une origine inconnue.

3. LES CARACTÉRISTIQUES

Indépendamment de la mise en place de cette identification, nous pouvons rechercher dans nos signaux certaines caractéristiques éruptives accessibles par la nature de nos données (évolution temporelle des concentrations des espèces solubles). Deux caractéristiques facilement identifiables nous semblent pertinentes. La première est de nature chimique (contenu en halogène), la deuxième, plus dynamiques, est la nature stratosphérique ou troposphérique de l'éruption. Nous

verrons que, d'une certaine manière, ces deux caractéristiques sont étroitement liées.

Année du signal (±5)	Flux SO ₄ ²⁻ retombées (kg/km ²) ^a	Source possible des éruptions ^b	VEI ^b	Année du signal (±5)	Flux SO ₄ ²⁻ retombées (kg/km ²) ^a	Source possible des éruptions ^b	VEI ^b
1917	13	Katla, Islande, 1918	4	1598	27	Huaynaputina, Pérou, 1600	6?
1915	7	Sakura-Jima, Japon, 1914	4	1582	12	Kelut, Java, 1586	5?
1912	32	Katmai, Alaska, 1912	6	1564	9	Billy Mitchell, île Salomon, 1580±20	6
1885	18	Krakatau, Indonésie, 1883	6	1521	2	Non attribuée	
1878	9	Askja, Islande, 1875	4	1507	9	Hekla, Islande, 1510	4
1873	8	Grimsvotn, Islande, 1873	4	1497	6	Katla, Islande, 1490±?	4+
1857	6	Sheveluch, Kamchatka, 1854 Chikurachki, îles Kourile, 1853	5 5?	1475	9	Mont St Helens	5
1837	17	Cosiguina, Nicaragua, 1835	5	1472	> 14	Bardarbunga, Islande, 1477	5?
1833	26	Babuyan, Philippines, 1831	4?	1454	34	Kuwae, Vanuata, 1452±10	6
1817	50	Tambora, Indonésie, 1815	7	1448	29	Aniakchak, Alaska, 1450	5?
1811	25	Non attribuée		1385	9	Hekla, Islande, 1389	3
1784	124	Laki, Islande, 1783	4	1358	5	Oraefajokull, Islande, 1362	5
1767	8	Hekla, Islande 1766	4	1341	30	Mono Craters, USA, 1345±20	4
1763	14	Prevo peak, île Kourile	>3	1337	4	Hekla, Islande, 1341	3
1736	27	Shikotsu, Japon, 1739	5	1327	16	Cerro Bravo?, Colombie, 1325±75	4
1727	21	Oraefajokull, Islande, 1727	4	1286	24	Non attribuée	
1693	26	Komaga Take, Japon 1694	4	1259	131	El Chichon ?, Mexique	?
1691	9	Hekla, Islande, 1693	4	1250	9	Non attribuée	
1672	4	Gamkonora, Indonésie, 1673	5?	1240	7	Non attribuée	
1666	19	Shikotsu 1667, Japon Usu 1663, Japon	5 5	1224	46	Reykjanes, Islande, 1226	3?
1658	4	Long Islande, N. Guinée, 1660±20	6	1221	13	Hekla, Islande, 1222	2
1644	5	Awu, Indonésie, 1641	5?	1210	8	Reykjanes ?, Islande, 1211	2
1638	18	Komaga-Take, Japon, 1640	5	1207	6	Hekla ?, Islande, 1206	3
1632	6	Fumas, Açores, 1630	4	1205	7	Non attribuée	
1623	5	Katla, Islande, 1625	4	1195	21	Non attribuée	

Tableau D1 : Éruptions volcaniques susceptibles d'être responsables de l'enregistrement des pics de SO₄²⁻ sur la carotte EUROCORE durant le dernier millénaire.

^a : Voir texte pour le détail du calcul du flux

^b : Éruptions identifiées d'après le registre de Simkin et Siebert, 1994

3.1. Les éruptions halogénées

Comme nous l'avons mentionné en début d'étude, en plus du SO_2 , les éruptions sont généralement accompagnées d'émissions d'acides hydrohalogénés comme HF et HCl. Or, ces composés sont soupçonnés avoir un temps de vie dans le panache volcanique plus faible que SO_2 (Lazrus et al., 1979 ; De Angelis et Legrand, 1994), de sorte que leur présence se retrouve essentiellement sur des couches volcaniques d'éruptions proches et non stratosphériques (Legrand et Delmas, 1988 ; Herron, 1982). A partir de l'identification des volcans (Tableau D1), nous avons classé les éruptions par bandes de latitude suivant le découpage proposé par Zielinski et al. (1995) (éruption < 30 °N ; 30 °N < éruption < 45 °N et éruption < 45 °N), lesquelles prennent en compte de manière grossière les positions moyennes du front subtropical et du front polaire. Le nombre d'éruption contenant des composés halogénés est alors reporté pour chaque bande de latitude. Notons que dans le cas de F⁻, un phénomène de diffusion est observé qui se produit sur les pics de sulfate lorsque les couches neigeuses contiennent peu de cendre. Dans le cas contraire, ces dernières, matérialisées par la présence de Ca²⁺, semblent fixer le fluor (De Angelis et Legrand, 1994). L'identification des pics de fluor nécessite alors d'observer les bordures des pics de sulfate. De plus, De Angelis et Legrand (1994) notent une corrélation entre le bruit de fond de fluor et celui du calcium, suggérant une contribution de la source terrigène au fluor ($[\text{F}^-] = 5.10^{-3} [\text{Ca}^{2+}] + 1.5.10^2$, R = 0.53 pour 525 points). Nous avons retranché cette contribution avant d'identifier les éruptions ayant amené du fluor. En ce qui concerne le chlore, seule la composante en excès par rapport au sel de mer a été conservée. Le tableau D2 donne les résultats obtenus.

Bande de latitude	< 30 °N	30 °N < et < 45 °N	45 °N <	Non attribué
Nombre d'éruption	13	9	21	7
Nbr de couches halogénées	1	2	15	1

Tableau D2 : Nombre de couches halogénées distribuées en fonction des bandes de latitudes où elles se sont produites.

Nous constatons que les éruptions halogénées représentent une minorité d'éruption, toutes latitudes confondues (36 %). En revanche, elles deviennent nettement majoritaires aux hautes latitudes, avec 71 % des éruptions. Sur ces 71 %, 87 % sont des volcans islandais, représentant 76 % des éruptions islandaises reconnues. Ces résultats suggèrent des magmas particulièrement riches en halogénures pour les volcans d'Islande, généralisant ainsi les observations faites sur les émissions fluorées de l'Hekla, 1970 (Oskarsson, 1980), l'Hekla, 1947, 1766, le Laki, 1783 (De Angelis et Legrand, 1994) ou l'Eldgja, 934 (De Angelis et Legrand, 1994). La deuxième observation vient de la diminution croissante du contenu en halogène lorsque les éruptions se trouvent de plus en plus éloignées du Groenland. Nous rejoignons, ici, les propositions faites par De Angelis et Legrand (1994) sur HCl et HF. L'acide chlorhydrique, de part sa forte solubilité ($K_H(\text{HCl}) = 2.04 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ à 25 °C, Brimblecombe et Clegg (1988)), serait préférentiellement lessivé du panache, qui présente une concentration non négligeable en vapeur d'eau. La condensation de cette vapeur d'eau lors du refroidissement du nuage volcanique entraînerait HCl au sol plus rapidement (De Angelis et Legrand, 1994). En revanche HF est bien moins soluble dans l'eau ($K_H(\text{HF}) = 9.61 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ à 25 °C, Brimblecombe et Clegg (1988)), cependant, l'affinité que semble avoir HF avec les cendres (Oskarsson, 1980 ; De Angelis et Legrand, 1994) suggère une possible élimination conjointe de HF et des cendres. Compte tenu de la durée de vie des cendres dans l'atmosphère (quelques semaines), HF serait rapidement lessivé par ce processus proche du dépôt sec.

Nos données mettent en évidence l'absence de composés halogénés accompagnant le dépôt de sulfate volcanique lorsque les éruptions sont éloignées du Groenland (latitude < 45°N). Conformément aux idées de De Angelis et Legrand (1994), ces composés seraient préférentiellement éliminés par l'eau pour HCl et par les cendres pour HF. Si les propositions avancées, ici, se révèlent à l'avenir vérifiées, la présence dans les couches volcaniques de composés halogénés serait susceptible d'indiquer plus précisément la situation géographique d'éruptions inconnues.

3.2. Les éruptions stratosphériques

Il est possible d'extraire une information sur la dynamique éruptive des volcans. L'injection directe de SO₂ dans la stratosphère accroît le temps de vie atmosphérique de ce gaz, la stabilité de l'air stratosphérique (inversion du gradient de température) couplée à un faible contenu en vapeur d'eau (environ moitié moins que la troposphère, 4 ppmv) en étant les principales raisons. Dès lors, le SO₂ converti en H₂SO₄ peut séjourner quelques années dans la stratosphère (Cadle et al., 1976 ; Jäger, 1992 ; Goldman et al., 1992). L'enregistrement d'éruptions volcaniques stratosphériques dans la glace présente alors la particularité de montrer des perturbations de sulfate d'une durée supérieure à l'année. Nous avons utilisé ce critère pour attribuer à chaque éruption un caractère stratosphérique ou non. Toutefois, ce critère contient implicitement l'hypothèse qu'aucune éruption ne se produit dans l'année qui suit.

Adoptant le découpage géographique précédent, le tableau D3 présente les résultats obtenus. La prédominance d'éruption "stratosphérique" dans les basses latitudes est clairement visible. Non que les volcans de basses latitudes soient généralement des éruptions plus violentes que celles aux moyennes et hautes latitudes. L'enregistrement de ces événements au Groenland est fortement dépendant de la nature de l'explosion, le transfert dans la stratosphère procurant aux aérosols un temps de vie élevé. Ainsi, la possibilité leur est donnée de traverser la zone intertropicale de convergence (ITCZ) et de quitter la bande équatoriale.

Bande de latitude	< 30 °N	30 °N < et < 45 °N	45 °N <	Non attribués
Nombre d'éruption	13	9	21	7
Nbr d'éruption "stratosphérique"	12	3	3	3

Tableau D3 : Nombre d'éruptions classées "stratosphérique" en fonction des bandes de latitudes où elles se sont produites.

Si l'on croise ce critère lié à la dynamique avec nos hypothèses concernant les halogènes, nous voyons que seules les éruptions hautes latitudes peuvent produire conjointement ces deux

caractéristiques (Tableau D4). Indirectement, ce tableau confirme notre identification basée sur l'index VEI et la proximité des volcans islandais, puisque aucun critère chimique ou dynamique n'avait guidé nos choix. Ces résultats sont en accord avec les propositions faites sur les composés halogénés et les éruptions stratosphériques ; la possibilité de voir enregistrer ces deux caractéristiques conjointement n'est offerte qu'à de rares éruptions de proximité.

Bande de latitude	< 30 °N (N = 13)	30 °N < et < 45 °N (N = 8)	45 °N < (N = 21)	Non attribués (N = 7)
"Halogénée" et "Stratosphérique"	0	0	2	0

Tableau D4 : Nombre d'éruptions classées "stratosphérique" et "halogène" en fonction des bandes de latitudes où elles se sont produites.

4. ETUDE COMPARATIVE

Il existe un nombre important d'études reconstituant une partie du paléovolcanisme du dernier millénaire. Citons par exemple les études en Antarctique de Legrand et Delmas (1987), Delmas et al. (1992), Langway et al. (1995), au Groenland, celles de Hammer (1977), Hammer et al. (1980), Langway et al. (1988), Clausen et al. (1995), Zielinski et al. (1994), Zielinski (1995). Ces études ont utilisé différentes techniques d'analyse (conductivité solide, micro particule, chimie en phase soluble) mais si l'on admet que toute éruption volcanique est émettrice de forte quantité de dioxyde de soufre, seule l'analyse détaillée et continue des sulfates de la glace peut permettre une étude exhaustive des éruptions enregistrées, les deux dernières techniques (particule et conductivité) ne révélant que les principales éruptions.

Par exemple, si l'on compare le profil originel de conductivité solide donné par Clausen et al. (1995), obtenu à partir d'une composition de la carotte EUROCORE (0-102 m) et de GRIP (102-300 m), sur les 50 éruptions identifiées dans la présente étude, seuls six éruptions sont répertoriées par Clausen et al. (1995) sur les parties communes. Il s'agit de Katmaï, 1912, Tambora, 1815, Laki, 1783, Huaynaputina, 1600, Bardarbunga, 1477, El Chichon ?, 1259).

Exception faite du Bardarbunga (1477) dont le flux est donné par une limite basse (perte de notre échantillon pour cet événement), la conductivité ne semble pas pouvoir déterminer des éruptions dont le flux de retombé de sulfate est inférieur à $\sim 30 \text{ kg.km}^{-2}$, ce qui constitue un bruit fond élevé.

Intéressons nous maintenant à la comparaison entre Pôle Sud (Antarctique) et Summit (Groenland). Delmas et al. (1992) mentionnent 18 éruptions sur la période 1200-1910 à Pôle Sud. Sur ces 18 éruptions, 11 sont identifiées par les auteurs. Le tableau D5 présente les éruptions mentionnées dans l'étude de Delmas et al. (1992) auquel nous avons retiré deux éruptions hautes latitudes Sud ; les dates de ces éruptions ne sont par ailleurs assignables à aucun horizon volcanique de Summit. Sur ce même tableau figurent les seules éruptions basses latitudes considérées comme stratosphériques par cette étude. Nous avons volontairement retiré les éruptions aux latitudes supérieures à 45° N pour deux motifs : soit en raison de leur proximité nous leur avons attribué par erreur un caractère stratosphérique qu'elles n'ont pas ; soit leur éloignement par rapport à Pôle Sud ne leur permet probablement pas de marquer significativement le bruit de fond de sulfate de ce site (par ailleurs plus élevé à Pôle Sud ($\sim 50 \text{ ng.g}^{-1}$) qu'à Summit ($\sim 35 \text{ ng.g}^{-1}$)). En fonction des datations attribuées par chaque étude, nous avons, lorsque cela était raisonnable, fait correspondre un horizon "stratosphérique" de Summit à un horizon de Pôle Sud. Que voit-on apparaître dans le tableau D5 ?

a) Ce qui fonctionne bien.

Les grandes éruptions du 19ème siècle sont répertoriées dans les deux hémisphères (Krakatoa, Coseguina, Tambora), ainsi que quelques autres plus anciens tels que l'éruption du Huaynaputina (1600) et le fameux horizon 1259 du possible El Chichon. Nous confirmons l'existence d'une grande éruption autour de 1810, peu avant celle du Tambora, et non répertoriés dans le registre de Simkin et Siebert (1994). La proximité de cette éruption à celle du Tambora a posée, en son temps, des difficultés d'indentification (Legrand et Delmas, 1987). Toutefois, en regard des flux de retombés équivalents dans les deux hémisphères (25 kg.m^{-2} Summit, 32 kg.m^{-2} Pôle Sud), il semble acquit qu'une éruption de type stratosphérique

SUMMIT (Groenland)					PÔLE SUD (Antarctique)			
Volcan	Latitude	Date du signal A.D.	VEI	Flux de dépôt kg.km ⁻²	Volcan	Latitude	Date du signal A.D.	Flux de dépôt kg.km ⁻²
Krakatoa	6°10' S	1885	6	18	Krakatoa	6°10' S	1884	9.4
Coseguina	12°98' N	1837	5	17	Coseguina	12°98' N	1836	12.2
Babuyan	19°52' N	1833	4?	26				
Tambora	8°25' S	1817	7	50	Tambora	8°25' S	1816	67.6
?		1811	?	25	?		1809	32.0
Gamkonora	1°37' N	1672	5?	4				
Awu	3°67' N	1644	5?	5	Deception?	62°97' S	1641	19.7
Huaynaputina	16°58' S	1598	6?	27	Huaynaputina	16°58' S	1601	22.5
					Ruiz (VEI 4)	4°88' N	1596	21.5
Kelut	7°93' S	1582	5?	12				
Billy Mitchell	6°09' S	1564	6	9				
Kuwae	16°83' S	1454	6	34	?		1450	74.4
Mono Craters	37°88' N	1341	4	30	?		1340	19.0
Cerro Bravo?	5°09' N	1327	4	16				
?		1286	?	24				
					?		1279	87.3
					?		1269	10.5
El Chichon ?	13°36' N	1259	?	131	El Chichon ?	13°36' N	1259	135.7
?		1195		21	?		1191	12.1

Tableau D5 : Comparaison des éruptions volcaniques basses latitudes "stratosphériques" de Summit (Groenland) avec celles de Pôle Sud (Antarctique). Les données de Pôle Sud sont tirées de Delmas et al. (1992).

de la bande équatoriale soit à l'origine de cet horizon. Les éruptions du Kuwae (1452) et du Mono Craters (1345 ± 20) semblent pouvoir être attribuées à deux horizons inconnus de Pôle Sud, datés respectivement à 1450 et 1340. La répartition des flux en fonction de la latitude de l'éruption est un argument favorable à cette attribution : ce flux est environ deux fois plus important sur le site situé dans le même hémisphère que l'éruption.

b) Ce qui continue à fonctionner.

Delmas et al. (1992) ont attribué l'horizon de 1641 au volcan de l'île de Deception avec une possible superposition de l'éruption du Awu (1641). Notre enregistrement semble confirmer leur idée, avec flux de retombé de 5 kg.km^{-2} au Groenland, l'Awu a du injecter peu de dioxyde soufre. Les quantités mesurées à Pôle Sud doivent alors effectivement tenir compte d'une éruption plus proche. Il semble qu'une seule éruption puisse être attribuée à l'horizon "1195" du Groenland et "1191" de Pôle Sud. Compte tenu de la répartition des flux, elle devrait se situer dans l'hémisphère Nord. Cependant dans le registre de Simkin et Siebert (1994), il n'apparaît aucune éruption convenant à cette hypothèse.

c) Ce qui peut encore être expliqué.

Un certain nombre d'éruptions classées "stratosphériques" ne sont pas identifiées en Antarctique. Toutefois, de part la faiblesse des flux de retombés du Gamkonora (1673), Kelut (1586) et Billy Mitchell (1564) au Groenland (voir tableau D5), il est possible que leur signal ne soit pas visible sur les profils de Pôle Sud (bruit plus élevé, vortex polaire accentué, problème de dépôt).

d) Ce qui ne marche pas très bien.

Trois éruptions ne s'accordent à aucun horizon de Pôle Sud, le Babuyan (1831), Cerro Bravo (1325 ± 75) et un volcan non identifiée (1286). L'ensemble de ces éruptions se retrouve toutefois sur le profil de GISP2 (Zielinski, 1995). Avec des flux non négligeables, les hypothèses suivantes peuvent être avancées : soit ces horizons correspondent en fait toutes à des éruptions inconnues situées à des plus hautes latitudes, soit elles ne sont pas stratosphériques, où alors, comme dans les cas précédents, elles n'ont pu être enregistrées à Pôle Sud. Rien ne nous permet de trancher entre ces hypothèses.

Sur 16 éruptions stratosphériques retenues et comparées à l'enregistrement de Pôle Sud (Delmas et al., 1992), cinq ont été identifiées avec certitude (Krakatoa, 1883 ; Coseguina, 1835 ; Tambora, 1815 ; Huaynaputina, 1600 ; El Chichon?, 1259), cinq éruptions semblent pouvoir l'être avec une bonne certitude : inconnu (1811), Awu (1641), Kuwae (1452), Mono Craters (1345 ± 20) et inconnu (1195). Enfin, pour trois autres éruptions (Gamkonora (1673), Kelut (1586) et Billy Mitchell (1580 \pm 20)) la faiblesse des flux observés au Groenland aurait pu prévenir

un bon enregistrement à Pôle Sud. Enfin, les horizons du Babuyan (1831), Cerro Bravo? (1325±75) et d'une éruption non identifiée (1286) ne se trouvent pas à Pôle Sud. Ces deux premières éruptions sont alors peut être mal identifiées.

Afin de ne pas alourdir la présente annexe par une énumération longue et fastidieuse, nous ne détaillerons pas ici la comparaison de la série volcanique de EUROCORE et de GISP2 (Zielinski, 1995). Notons seulement qu'il existe de part et d'autre des horizons manquants mais qu'ils ne concernent que des éruptions mineures, leur enregistrement peut alors être fortement dépendant des conditions du dépôt (Jaffrezo et al., 1995).

La chimie détaillée des horizons volcaniques pourrait apporter de nouvelles informations sur l'origine spatiale d'éruptions inconnues. Nous pensons avoir montré que la présence de composés halogénés (HF, HCl) ne se retrouve que rarement sur des éruptions de type stratosphérique. Comme le suggèrent De Angelis et Legrand (1994), ces composés seraient préférentiellement lessivés au cours du transport. L'existence de fluore ou d'acide chlorhydrique sur des horizons volcaniques tendraient à contraindre l'origine spatiale des éruptions.

ANNEXE E :

MESURES DES DÉPHASAGES ENTRE LES SIGNAUX

1. LA MÉTHODE EMPLOYÉE

1.1 Constitution des signaux saisonniers

Les variations saisonnières sont analysées après application du traitement numérique décrit au chapitre 3 et dont les résultats sont reportés figure E1 et E2. Dans l'analyse faite ici, le premier cycle saisonnier est constitué d'une moyenne des 10 premières années de la période considérée ; le deuxième cycle est la moyenne des 10 années suivantes et ainsi de suite. En d'autres termes, chaque année relative est la moyenne de 10 ans. Finalement, un lissage est effectué sur les moyennes, permettant d'obtenir un signal continu.

1.2. Mesures des déphasages

Grâce à la reconstitution des signaux saisonniers, nous avons la possibilité d'étudier les déphasages du signal saisonnier pour différentes espèces. Nous utiliserons les signaux de calcium comme référence. Ces variations saisonnières sont d'une extrême régularité et reproductibilité d'une période à l'autre (Figure E1 et E2). Ils constituent en sorte des signaux stationnaires sur toutes les périodes, ils sont des références idéales. Une fonction d'intercorrélation peut être calculée entre chaque composé et le calcium. Cette opération est exécutée pour chaque période de temps, la référence étant le profil de calcium de l'époque considérée. Cette fonction d'intercorrélation permet de mesurer les décalages entre les signaux. Le maximum est atteint lorsque les signaux sont artificiellement mis en phase. Le décalage d'un signal par rapport à l'autre est alors mesuré. Mathématiquement l'opération est la suivante :

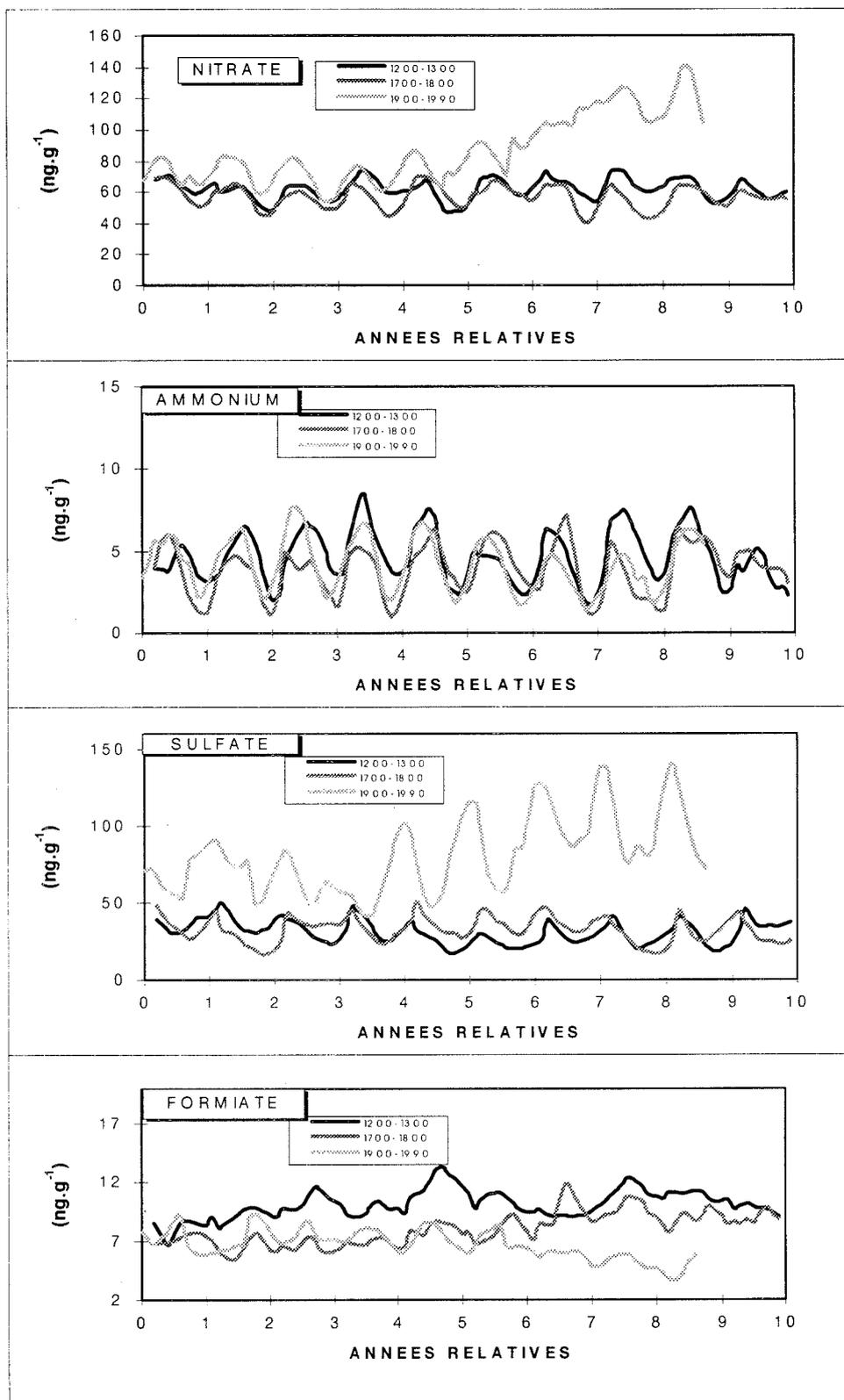


Figure E1 : Signal de nitrate, ammonium, sulfate et formiate rééchantillonné à pas constant et moyenné sur trois périodes choisies. Une année relative représente la moyenne d'une décade (voir méthode Chapitre 3).

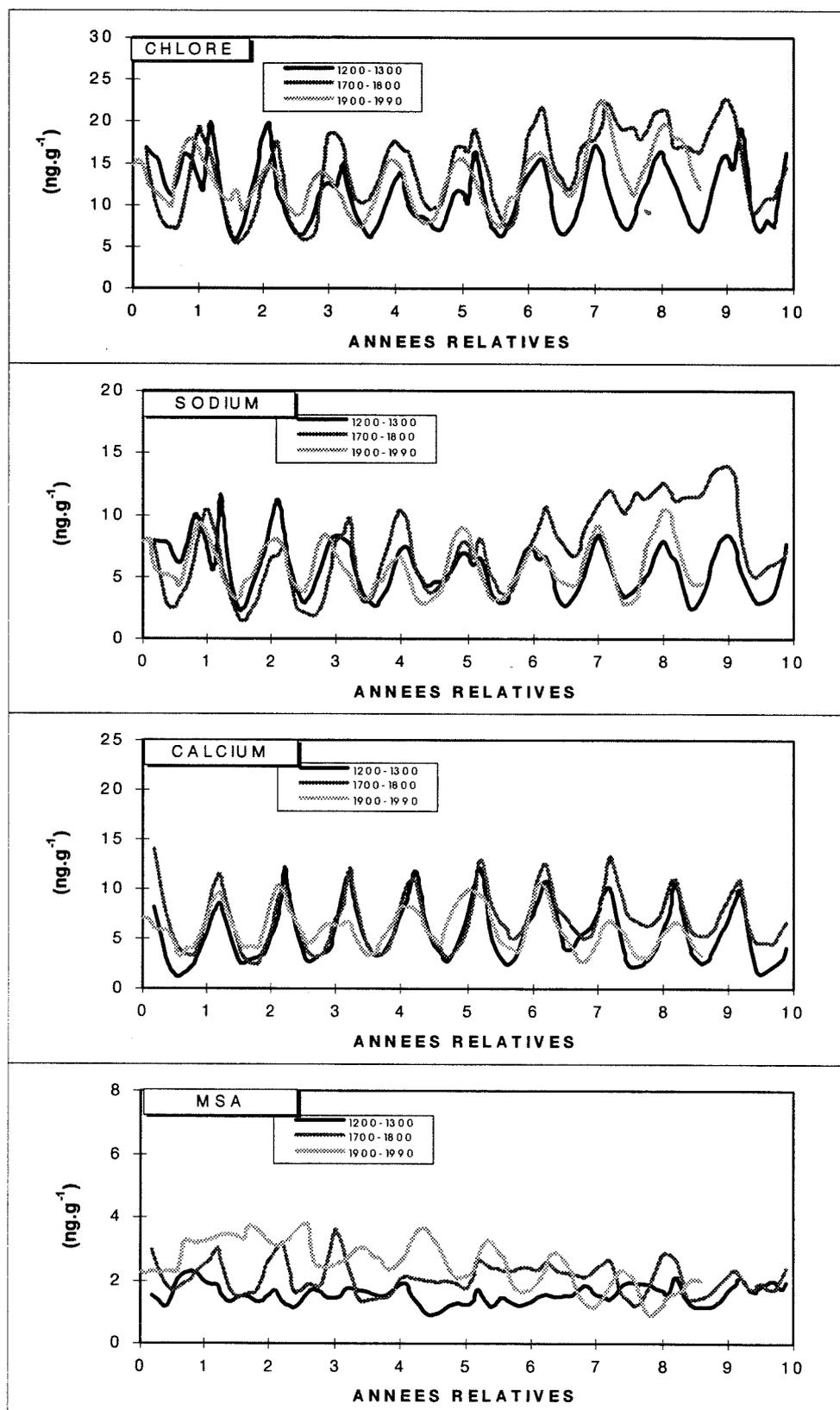


Figure E2 : Identique à la figure E1 mais pour chlore, sodium, calcium et MSA.

soit deux signaux à temps discret $x(i)$ et $y(i)$ avec $i = 0, \dots, N$ et N étant le nombre total d'échantillons, la fonction d'intercorrélation Γ_{xy} est alors définie par :

$$\Gamma_{xy}(\tau) = \sum x(i) \cdot y(i-\tau)$$

où τ variant de $-N$ à $+N$, est une translation dans le temps d'un des signaux. Lorsque Γ_{xy} est maximum, nous obtenons le décalage recherché τ_0 , correspondant au maximum de ressemblances entre les deux signaux. La figure E3 décrit visuellement l'opération. Une fois le décalage fixé, la somme des produits termes à termes donne la valeur de Γ_{xy} . Nous voyons facilement que pour

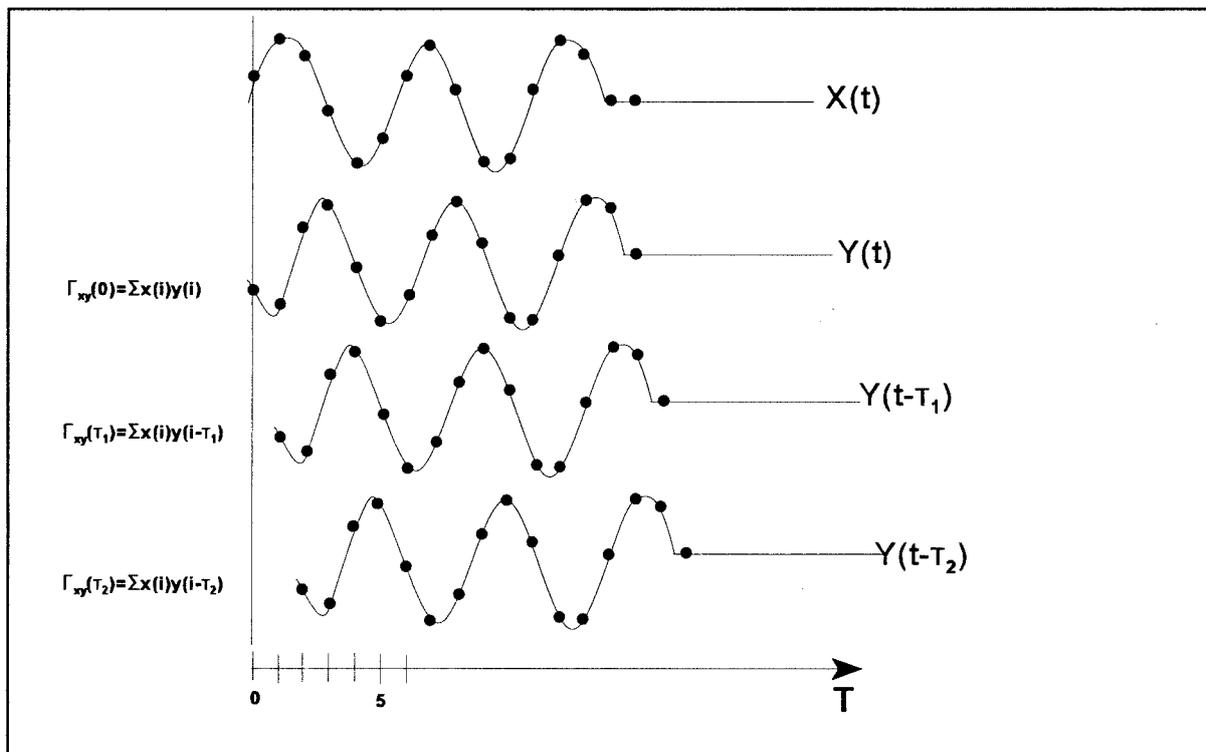


Figure E3 : Schéma représentatif du calcul des trois premiers termes du produit d'intercorrélation entre $x(t)$ et $y(t)$.

tenir compte du maximum d'informations incluses dans les signaux, nous devons nous attacher à ne considérer que la position du premier maximum (c.a.d. $0 < \tau_0 < \tau_{\max} = 1$ période). Si les signaux sont stationnaires, la position des maxima est identique quel que soit la période considérée pour la mesure τ_0 .

Par exemple, dans le cas de la figure E3, $y(t)$ est en retard temporel par rapport à $x(t)$. La fonction Γ_{xy} serait alors maximale pour un décalage négatif. En fait, le produit d'intercorrélation s'apparente de près au produit de convolution bien connu en traitement du signal. Il est alors possible d'obtenir Γ_{xy} en passant par les transformées de Fourier (TF) des signaux.

$$\Gamma_{xy}(\tau) = x(\tau) \wedge y^*(-\tau)$$

\wedge : produit de convolution et $*$ conjugué de y

d'où

$$\Gamma_{xy}(\tau) = \text{TF}^{-1} [X(\nu)Y^*(\nu)]$$

avec $X(\nu) = \text{TF}[x(i)]$ et $Y^*(\nu) = \text{TF}[y^*(-\tau)]$

Nous avons calculé Γ_{xy} par cette dernière méthode, plus facile à mettre en oeuvre.

Nous présentons sur la figure E4 les résultats des intercorrélations du calcium. Les maxima de la fonction sont toujours obtenus pour des décalages de signal de $0 + kT$, avec k entier et T période du signal. Ainsi, dans ce cas précis, et pour les trois époques étudiées, les signaux de calcium sont toujours en phase entre eux, les signaux sont stationnaires. Nous remarquerons, d'autre part, que l'amplitude maximale est une fonction décroissante du décalage puisque qu'au fur et à mesure du glissement de $y(t)$, de moins en moins d'échantillons interviennent dans le calcul de Γ_{xy} .

A partir de ce type de traitement, nous avons calculé les déphasages des composés par rapport au calcium. Nous avons délibérément éliminé l'étude du formiate qui ne présente pas des signaux saisonniers. Le MSA a été conservé car il présente, quoique bien moins marqué que les autres composés, un cycle saisonnier (Figure E2). L'étude de la période industrielle a été réduite aux années caractérisant au mieux cette époque (1940-1990).

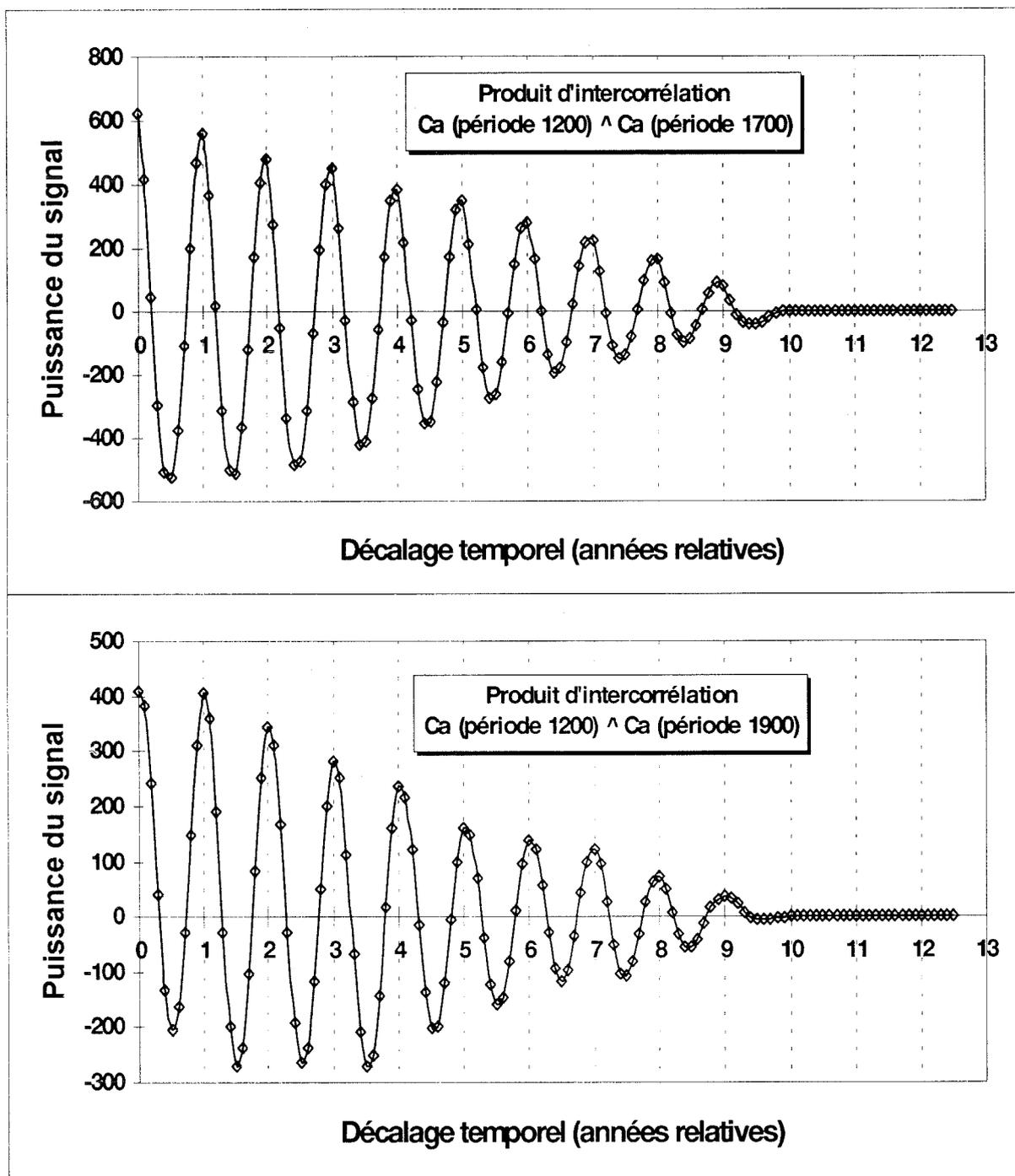


Figure E4 : Exemple de fonction d'intercorrélation obtenu pour les signaux de calcium. Les maxima, étant obtenus pour une valeur entière de période, indique qu'il n'existe pas de déphase des signaux de calcium au cours du temps.

Il nous reste, avant de présenter les résultats, à estimer l'incertitude sur la mesure des déphasages. En fait sur nos profils bruts, l'incertitude sur la position "vrai" du pic saisonnier dépend de l'incertitude de datation auquel se rajoute l'incertitude d'échantillonnage. L'incertitude d'échantillonnage caractérise la possibilité au vrai maximum de se trouver quelque part dans l'intervalle de l'échantillon présentant la concentration plus élevée de la saison. Soit t_{vrai} la position vraie recherchée, T le pas d'échantillonnage temporel et $\Delta t/t$ l'incertitude relative de datation, nous avons alors :

$$t_{\text{vrai}} \in [- ((\Delta t/t + 1) * \Delta T/2) ; ((\Delta t/t + 1) * \Delta T/2)]$$

or au chapitre 4, nous avons estimé $\Delta t/t$ à 0.2, d'où

$$t_{\text{vrai}} \in [- 0.6 * \Delta T ; 0.6 * \Delta T]$$

Si nous en restions là, l'incertitude sur t_{vrai} serait assez grande compte tenu du pas d'échantillonnage ΔT . Cependant, dans le calcul de l'intercorrélations, les déphasages sont calculés à partir de la position moyenne du pic de 100 saisons. Le découpage des échantillons ayant été aléatoire, nous avons tout lieu de penser que lors de l'interpolation linéaire, les pics de chaque saison se trouvent distribués normalement autour de la position vraie. A partir du rééchantillonnage interpolé, nous avons établi la distribution des maxima. Une estimation de l'incertitude sur la position du pic vrai peut alors être mesurée par l'écart type des positions moyennes. Appliquant cette méthode, nous trouvons que 95% des mesures (2σ) sont compris dans l'intervalle $\Delta T = 1.2$ mois. Notre échelle étant découpée en 1/10ème d'années, l'incertitude sur t_{vrai} devient :

$$t_{\text{vrai}} \in [0.06 ; 0.06], (t_{\text{vrai}} \text{ exprimé en } 1/10\text{ème d'années})$$

2. INTERPRÉTATIONS

La figure E5 présente les résultats obtenus. Nous rappelons que les intercorrélations du calcium ont montré que cet élément était stationnaire, avec des maxima toujours en phase. En

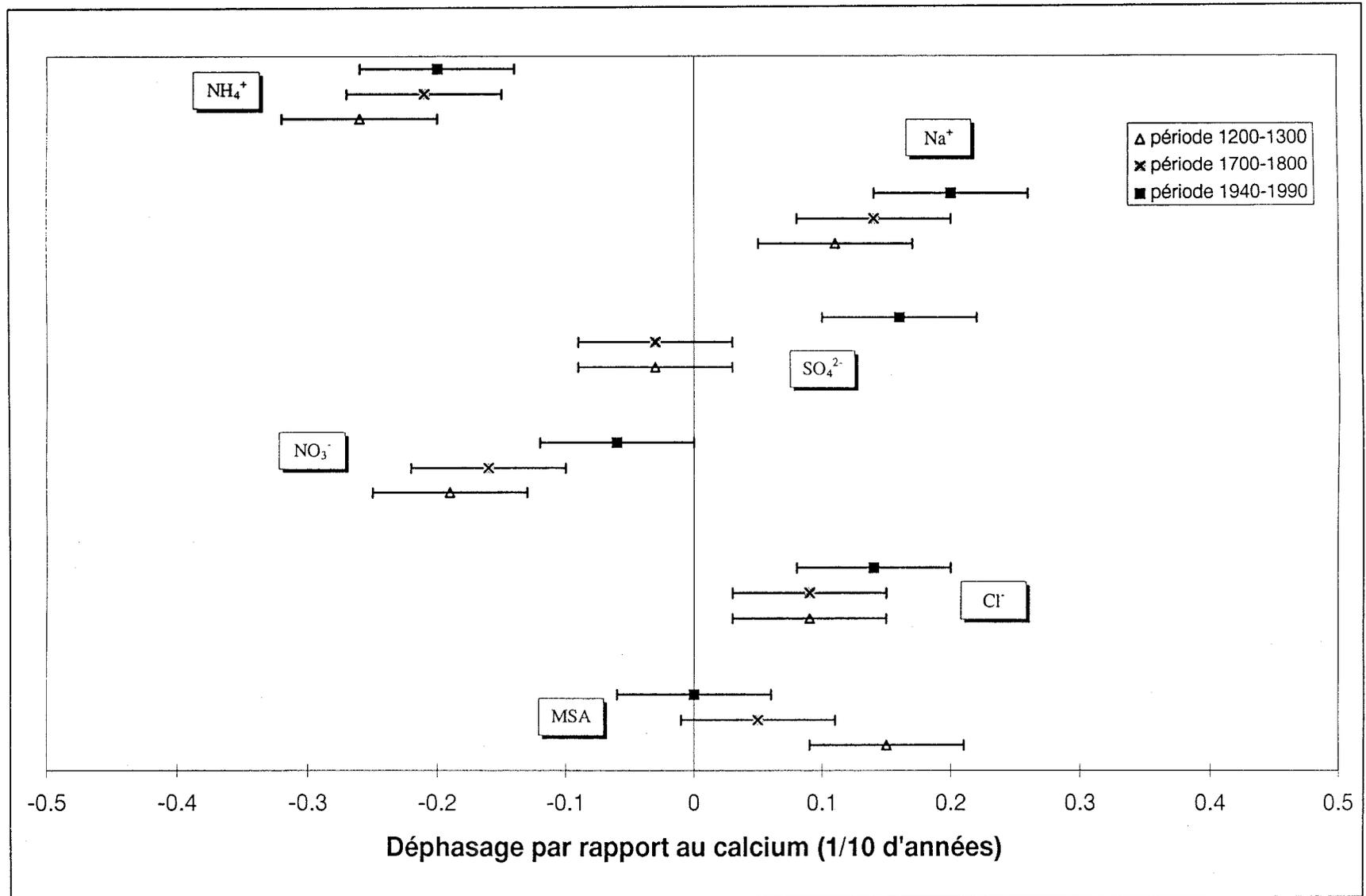


Figure E5 : Mesures des déphasages des signaux obtenues à partir des fonctions intercorrélations. L'échelle des abscisses est en dixième d'année.

conséquence tous les déphasages de la figure E5 sont calculés par rapport au signal de calcium, symbolisé par la valeur 0.

2.1. Les signaux “immobiles”

Le chlore, l'ammonium et le sodium n'affichent aucune modification significative de phase au cours du temps. Avec un maximum du calcium généralement situé au printemps (Whitlow et al., 1992), le pic d'ammonium est en été et ceux du chlore et sodium en hiver. Nous retrouvons ici des résultats déjà bien connus (Mayewski et al., 1990 ; Whitlow et al., 1992). Il en est tout autrement pour des espèces soumises à aux influences anthropiques comme le sulfate ou le nitrate. Les effets anthropiques semblent influencer la chronologie de l'arrivée de ces espèces dans la saison.

2.2. Les signaux “mobiles”

Les autres composés présentent donc des déplacements de phase significative au cours du temps. Si aucune distinction ne peut être faite entre les époques pré industrielles, il en va tout autrement entre ces périodes et l'ère industrielle.

Nous mettons clairement en évidence le glissement du pic de sulfate du printemps (période pré industrielle) à l'hiver (période industrielle), confirmant les résultats de Whitlow et al. (1992) et Laj et al. (1992). Cependant nos résultats ainsi que ceux de Whitlow et al. (1992) ne sont pas au total accord avec les résultats de Laj et al. (1992) où, pour ces derniers, le glissement se fait de l'été au printemps. Il est généralement admis que le glissement du pic de sulfate est dû à un changement de source. En période pré industrielle, la source biologique marine et le volcanisme non éruptif dominant le budget de cette espèce en région de bruit de fond. Le pic de sulfate suit alors la saisonnalité des émissions biologiques. En période industrielle, où 84 % du soufre émis en hémisphère Nord provient des activités humaines (Spiro et al., 1992), le pic de sulfate n'est plus le produit d'un effet de source mais le résultat du phénomène d'Arctic Haze.

Le nitrate subit une translation de son maximum de concentrations dans la même direction que le sulfate. Alors qu'aux périodes anciennes, le maximum est atteint l'été, quasiment en phase avec l'ammonium. Au cours des dernières décennies, le pic semble se situer plus tôt dans la saison. Ce résultat est à prendre avec précaution. Comme le montre la figure E1, la quasi-absence de variations saisonnières en période industrielle conduit naturellement la fonction d'intercorrélation à être maximale sur le pic de calcium. Cependant, sur un mode de mesure complètement différent au nôtre, Whitlow et al. (1992) indiquent également un tel décalage, de même que Finkel et al. (1986) sur le site de Dye 3. En pré industrielle, les émissions de NO par les sols en été serait une des possibles causes du pic d'été (voir § 3.3 Chapitre 7 pour plus d'information).

Les résultats du MSA sont, là aussi, à prendre avec précaution. Le manque de variations saisonnières bien reproductible d'une année à l'autre conduit parfois à la disparition du cycle saisonnier moyen. Cependant, on ne peut s'empêcher de remarquer le comportement contraire qu'affiche le MSA. En profondeur, les pics de MSA se produisent de plus en plus tard dans la saison. Un phénomène de diffusion est dans le névé à la base de ce déplacement du pic (voir § 2.4 Chapitre 7).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allen A.G., Harrison R.M. and Erisman J-W (1989) Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols.

Atmospheric Environment **23**, 1591-1599.

Alley R.B. (1988) Concerning the deposition and diagenesis of strata in polar firm.

Journal of Glaciology **34**, 283-290.

Andersen H.V., Apsimon H., Asman W., Barrett K., Kulweit J., Schjørring J. and Sutton M. (1993) Dry deposition of reduced nitrogen.

In Models and methods for the quantification of atmospheric input to ecosystem, Nordiske seminar-og Arbejdsrapporter, 573, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 25-32.

Andreae M.O. (1983) Soot carbon and excess fine potassium : long-range transport of combustion-derived aerosols.

Science **220**, 1148-1151.

Andreae M. O. (1986) The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds.

In "The role of sea-air exchange in geochemical cycling", P. Buat -Ménard (ed), D., Reidel Publishing Company - Dordrecht, 331-362.

Andreae M.O., Talbot R.W., Andreae T.W. and Hariss R.C. (1988a) Formic and acetic over Amazon region, Brazil. 1- Dry season.

Journal of Geophysical Research **93**, 1616-1624.

Andreae M.O., Browell E., Garstang M., Gregory G.L., Harris R.C., Hill G.F., Jacob D.J., Pereira M.C., Sachse G., Setzer A., Silva Dias P.L., Talbot R.T., Torres A.L. and Wofsy S.C. (1988b) Biomass-Burning emissions and associated haze layers over Amazonia.

Journal of Geophysical Research **93**, 1509-1527.

Andreae M.O., Talbot R.W., Berresheim H. and Beecher K.M. (1990) Precipitation chemistry in Central Amazonia

Journal of Geophysical Research **95**, 16987-16999.

Andreae M.O. (1991) Biomass burning : its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate.

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 3-21.

Anklin M., Stauffer B., Geis K. and Wagenbach D. (1994) Pattern of annual snow accumulation along a west Greenland flow ligne : no significant change observed during recent decades.

Tellus **46B**, 294-303.

Archambault S. and Bergeron Y. (1992) An 802 years tree-ring chronology from the Quebec boreal forest.

Canadian Journal of Forest Research **22**, 674-682.

Asman W.A.H., Jansson (1987) A long range transport model for ammonia and ammonium in Europe.

Atmospheric Environment **21**, 2099-2119.

Atkinson R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review.

Atmospheric Environment **24A**, 1.41.

Bai H., Lu C. and Ling Y. M. (1995) A theoretical study on the evaporation of dry ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols.

Atmospheric Environment **29**, 313-321.

Bales R.C. (1995) Nitric acid in firn : Discussion

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 241-245.

Basset M and Seinfeld J.H. (1983) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols.

Atmospheric Environment **17**, 2237-2252.

Bates T. S., Charlson R. J. and Gammon R. H. (1987) Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur.

Nature **329**, 319-320.

Bates T. S., Calhoun J. A. and Quinn P. K. (1992) Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particle over the South Pacific Ocean.

Journal of Geophysical Research **97 D9**, 9859-9865.

Bates T. S., Lamb B.K. Guenther A. Dignon J. and Stoiber R.E. (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources.

Journal of Atmospheric Chemistry **14**, 315-337.

Baudet J.G.R., Lacaux J.P., Bertrand J.J. Desalmand F., Servant J. and Yoboué V. (1990) Presence of an atmospheric oxalate source in the intertropical zone - its potential action in the atmosphere.

Atmospheric Research **25**, 465-477.

Bekki S. (1994) Denitrification mechanism of the polar winter stratosphere by major volcanic eruptions.

Journal of Geophysical Research **99 D9**, 18871-18878.

Bennet, K.D., Simonson, W.D. and Peglar, S.M. (1990) Fire and man in the post-Glacial woodland of eastern England.

Journal of Archaeological Science **27**, 635-642.

Bluth G.J.S., Schnetzler C.C., Krueger A.J. and Walter L.S. (1993) The contribution of explosive volcanism to global atmospheric sulphur dioxide concentrations.

Nature **366**, 327-329.

Bolzan J.F. and Strobel M. (1994) Accumulation-rate variation around Summit, Greenland.

Journal of Glaciology **10**, 56-66.

Bonan B.B., Chapin III F.S. and Thompson S.L. (1995) Boreal forest and tundra ecosystems as components of the climate system.

Climatic Change **29**, 145-167.

Bonan B.B., Shugart H.H; and Urban D.L. (1990) The sensitivity of some high-latitude boreal forest to climatic parameters.

Climatic Change **16**, 9-29.

Bonan B.B., Pollard D. and Thompson S.L. (1992) Effect of boreal forest vegetation on global climate.

Nature **359**, 716-719.

Borys R.D., Del Vecchio D., Jaffrezo J-L, Dibb J.E. and Mitchell D.L. (1992) Field observation, measurements and preliminary results from a study of wet deposition processes influencing snow and ice chemistry at Summit, Greenland.

In "*Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*", Schwartz S.E. and Slinn W.G.N. (eds), Hemisphere, Washington D.C., 1705-1718.

Bowen H.J.M. (1979) Environmental chemistry of the elements.

Academic Press Inc. (ed.), London.

Brasseur G.P., Granier C. and Walters S. (1990) Future changes in stratospheric ozone and the role of heterogeneous chemistry.

Nature **348**, 626-628.

Brimblecombe P. and Clegg S.L. (1988) The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol.

Journal of Atmospheric Chemistry **7**, 1-18.

Briffa K.R., Bartholin T.S., Eckstein D., Jones P.D., Karlen W., Schweingruber F.H. and Zetterberg P. (1990) A 1400 year tree-ring record of summer temperature in Fennoscandia.

Nature **346**, 434-439.

Briffa K.R., Jones P.D., Bartholin T.S., Eckstein D., Schweingruber F.H., Karlen W., Zetterberg P. and Eronen M. (1992) Fennoscandia summers from AD 500 : temperature changes on short and long timescales.

Climate Dynamics **7**, 111-119.

Burden, E.T., McAndrews, J.H. and Norris, G. (1986) Palynology of Indian and European forest clearance and farming in lake sediment cores from Awenda Provincial Park, Ontario.

Canada journal of Earth Science **23**, 43-54.

Cachier H., Ducret J., Brémond M-P., Yoboué V., Lacaux J-P., Gaudichet A. and Baudet J. (1991) Biomass burning aerosols in a savanna region of the Ivory coast.

In Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 175-180.

Cachier H. (1995) Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere : implications for ice core studies.

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 313-346.

Cadle R.D., Kiang C.S. and Louis J.F. (1976) The global-scale dispersion of the eruption clouds from major volcanic eruption.

Journal of Geophysical Research **81**, 3125-3141.

Campbell I.D. and McAndrews J.H. (1993) Forest disequilibrium caused by rapid Little Ice Age cooling.

Nature **366**, 336-338.

Campbell I.D. and McAndrews J.H. (1995) Charcoal evidence for Indian-set fires : a comment on Clark and Royall.

Holocene **5**, 369-371.

Chameides W.L. and Davis D.D. (1983) Aqueous-phase source of formic acid in clouds.

Nature **304**, 427-429.

Charlson R.J., Lovelock J.E., Andreae M.O. and Warren S.G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate.

Nature **326**, 655-661.

Chylek P., Johnson B. and Wu H. (1992) Black carbon concentration in a Greenland Dye 3 ice core.

Geophysical Research Letters **19**, 1951-1953.

Chylek P., Johnson B., Damiano P.A., Taylor K.C. and Clement P. (1995) Biomass burning record and black carbon in the GISP 2 ice core.

Geophysical Research Letters **22**, 89-92.

Clain M-P. (1995) Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique.

Thèse de doctorat, Université de Savoie.

Clark J.S. (1988) Effect of climate change on fire regimes in North-Western Minnesota.

Nature **334**, 233-235.

Clark J.S. (1988b) Particulate motion and the theory of charcoal analysis : source area, transport deposition and sampling.

Quaternary Research **30**, 67-80.

Clark J.S. (1989) Effects of long-term water balances on fire regime, North-Western Minesota.

Journal of Ecology **77**, 989-1004.

Clark J.S. (1990) Fire and climate change during the last 750 years in northwestern Minnesota.

Ecological Monographs **60**, 135-159.

Clark J.S. (1990b) Twentieth-century climate change, fire suppression, and forest production and decomposition in northwestern Minnesota.

Canadian Journal of Forest Research **20**, 219-232.

Clark J.S. (1995) Climate and indian effects on the southern Ontario forests : a reply to Campbell an McAndrews.

Holocene **5**, 371-379.

Clark J.S. and Royall P.D. (1995) Transformation of a northern hardwood forest by aboriginal (Iroquois) fire : charcoal evidence from Crawford Lake, Ontario, Canada.

The Holocene **5**, 1-9.

Clausen H.B. and Langway C.C. Jr. (1989) The ionic deposits in polar ice cores

The Environmental Record in Glaciers and Ice sheets, Oeschger H. and Langway C.C. Jr eds., John Wiley & Sons Limited, Dahlem Konferenzen, 225-247.

Clausen H.B., Hammer C.U., Christensen J., Schøtt Hvidberg C., Dahl-Jensen D., Legrand M. and Steffensen J.P. (1995) 1250 years of global volcanism as revealed by central Greenland ice cores.

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 175-194.

Coffey M.T. and Mankin W.G. (1993) Observation of the loss of stratospheric NO₂ following volcanic eruptions.

Geophysical Research Letters **20**, 2873-2876.

Cogbill C.V. (1985) Dynamics of the boreal forests of the Laurentian Highlands, Canada.

Canadian Journal of Forest Research **15**, 252-261.

Cox R.A. and Roffey M.J (1977) Thermal decomposition of peroxy acethyl nitrate in the presence of nitric oxide.

Environmental Science and Technology **11**, 900-906.

CRC Handbook of Chemistry and Physics (1986)

CRC Press Inc., R.C Weast (ed.), 67th edition.

Cropper J.P. and Fritts H. (1981) Tree-ring width chronologies from the North American Arctic.

Arctic and Alpine Research **13**, 145-260.

Crutzen P.J., Heidt L.E., Krasnec J.P., Pollock W.H. and Seiler W. (1979) Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS.

Nature **282**, 253-256.

Seiler W. and Crutzen P.J. (1980) Estimates of gross and net fluxes carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning.

Climatic Change **2**, 207-247.

Dagaut P., Wallington T.J., Liu R. and Kurylo M.J. (1988) The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of carboxylic acids over the temperature range 240-440K.

International Journal of Chemical Kinetics **20**, 331-338.

Davidson C.I., Honrath R.E., Kadane J.B., Tsay R.S., Mayewski P.A., Lyons Berry W. and Heidam N.Z. (1987) The scavenging of atmospheric sulfate by arctic snow.

Atmospheric Environment **21**, 871-882.

Davidson C.I., Jaffrezo J-L., Mosher W.B., Dibb J.E., Borys R.D., Bodhaine B.A., Rasmussen R.A., Boutron C.F., Görlach U., Cachier H., Ducret J., Colin J-L., Heidam Z.H., Kemp K. and Hillamo R. (1993) Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland—I, Seasonal variation.

Atmospheric Environment **27A**, 2709-2722.

Davis R.B. (1984) Holocene vegetation history of the Eastern United States.

In "*Late-Quaternary Environments of the United States*", Wright H.E. Jr. (eds.), Longman, London, 167-181.

De Angelis M. and Legrand M. (1994) Origins and variations of fluoride in Greenland precipitations.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1157-1172.

De Angelis M. and Legrand M. (1995) Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, HNO₃, and organic acids in polar firn layers.

In *Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles"*, Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 361-381.

De'Er Z. (1994) Evidence for the existence of the medieval warm period in China.

Climatic Change **26**, 289-297.

Delmas R.J. (1992) Environmental information from ice cores.

Reviews of Geophysics **30**, 1-21.

Delmas J.D., Kirchner S., Palais J.M. and Petit J.R. (1992) 1000 years of explosive volcanism recorded at the South Pole.

Tellus **44B**, 335-350.

Dentener F.J. and Crutzen P.J. (1994) A three-dimensional model of the global ammonia cycle.

Journal of Atmospheric Chemistry **19**, 331-369.

Dibb J.E., Talbot R.W. and Bergin M.H. (1994) Soluble acidic species in air and snow at Summit, Greenland.

Geophysical Research Letters **21**, 1627-1630.

Dibb J.E., Talbot R.W., Whitlow S.I., Shipham M.C., Winterle J., McConnel J. and Bales R. (1996) Biomass burning signatures in the atmosphere and snow at Summit, Greenland : an event on 5 august 1994.

Atmospheric Environment **30**, 553-561.

Dixon R.K., Brown S., Houghton R.A., Solomon A.M., Trexler M.C. and Wisniewski (1994) Carbon pools and flux of global forest ecosystems.

Science **263**, 185-190.

Ducroz F. (1996) Etude des composés soufrés et azotés dans la basse atmosphère à Dumont d'Urville (Antarctique).

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Eriksson E. (1959) The yearly circulation of chloride and sulfur in nature : meteorological, geochemical and pedological implication.

Tellus **11**, 375-403.

Fast H., McElroy C.T., Wardle D.I. and Rosen J.M. (1993) Wintertime Measurements of stratospheric HNO₃ as part of the ISY Polar Ozone Project.

Geophysical Research Letters **20**, 2547-2550.

Federer C.A. (1968) Spatial variation of net radiation, albedo and surface temperature of forest.

Journal of Applied Meteorology **7**, 789-795.

Feniet C. (1990) L'acide méthanesulfonique dans la précipitation Antarctique : implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes.

Thèse de 3eme cycle, Université Joseph Fourier Grenoble I.

Fenkel R.C., Langway C.C and Clausen H.B. (1986) Changes precipitation chemistry at Dye 3, Greenland.

Journal of Geophysical Research **91 D9**, 9849-9855.

Fiacco R.J, Palais J.M., Germani M.S., Zielinski G.A. and Mayewski P.A. (1993) Characteristics and possible source of a 1479 A.D. volcanic ash layer in a Greenland ice core.

Quaternary research **39**, 267-273.

Fiacco R.J, Thordarson T., Germani M.S., Self S., Palais J.M., Whitlow S. and Grootes P. M. (1994) Atmospheric aerosol loading and transport due to the 1783-84 Iaki eruption in Iceland, interpreted from ash particules and acidity in the GISP ice core.

Quaternary research **42**, 231-240.

Fiedmann A., Moore J.C., Thorsteinsson T., Kipfstuhl J. and Fischer H. (1995) A 1200 years record of accumulation from Northern Greenland.

Annals of Glaciology **21**, 19-25.

Finkel R.C., Langway C.C. Jr and Clausen H.B. (1986) Changes in precipitation chemistry at Dye 3, Greenland.

Journal of Geophysic Research **91**, 9849-9855.

Finlayson-Pitts B.J. and Pitts Jr J.N. (1986) Atmospheric chemistry :fundamentals and experimental techniques.

A Wiley interscience pulication, John Wiley and Sons, New York.

Flannigan M.D. and Harrington J.B. (1988) A study of the relation of meteorological variables to monthly provincial area burned by wildfire in Canada (1953 - 80).

Journal of Applied Meteorology **27**, 441-452.

Fredskild B. (1973) Studies in the vegetational history of Greenland.

Meddelelser om Gronland **198**, 245.

Fuhrer K., Neftel A., Anklin M., Maggi V. (1993) Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, central Greenland.

Atmospheric Environment **27A**, 1873-1880.

Fuhrer K., Neftel A., Anklin M., Staffelbach T. and Legrand M. (1996) A high resolution ammonium ice record covering a complete glacial-interglacial cycle.

Journal of Geophysical Research, sous presse.

Gajewski, K, Swain A.M., and Peterson G.M. (1987) Late-Holocene pollen stratigraphy in four Northeastern United States Lakes.

Géographie physique et Quaternaire **XLI**, 377-386.

Gajewski, K. (1987) Climatic impacts on the vegetation of Eastern North America during the past 2000 years.

Vegetatio **68**, 179-190.

Gajewski, K. (1988) Late Holocene climate changes in eastern North America estimated from pollen data.

Quaternary Research **29**, 255-262.

Galloway J.N., Savoie D.L., Keene W.C. and Prospero J.M. (1993) The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean.

Atmospheric Environment **27A**, 235-250.

Gibson J.A.E., Garrick R.C., Burton H.R. and McTaggart A.R. (1990) Dimethylesulfide and the alga *Phaeocystis Pouchetii* in Antarctic coastal waters.

Marine Biological **104**, 339-346.

Goldammer J.G. (1991) Tropical wild-land fires and global changes : prehistoric evidence, present fire regime, and future trends

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 81-91.

Goldman A., Murcray F.J., Rinsland C.P., Blatherwick R.D., David S.J., Murcray F.H., Murcray D.G. (1992) Early lidar observations of the June 1991 Pinatubo eruption plume at Mauna Loa observatory, Hawaii.

Geophysical Research Letters **19**, 183-186.

Gorzelska K., Talbot R.W., Klemm K., Lefer B., Klemm O., Gregory G.L., Anderson B., and Barrie L.A. (1994) Chemical composition of the atmospheric aerosol in the troposphere over the Hudson Bay lowlands and Quebec-Labrador regions of Canada.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1763-1781.

Graf H-F., Kirchner I, Robock A. and Schult I. (1993) Pinatubo eruption winter climate effects : model versus observations.

Climate Dynamics **9**, 81-93.

Graedel T.E. and Eisner T. (1988) Atmospheric formic acid from formicine ants : a preliminary assessment.

Tellus **40B**, 335-339.

GRIP Members (1993) Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core.

Nature **364**, 203-207.

Grosjean D. (1982) The stability of particulate nitrate in the Los Angeles atmosphere.

Science of Total Environment **25**, 263-275.

Grosjean D. (1992) Formic acid and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two Southern California locations.

Atmospheric environment **26A**, 3279-3286.

Grootes P.M., Stulver M., White J.W.C., Johnsen S. and Jouzel J. (1993) Comparaison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores.

Nature **366**, 552-554.

Hao W.M., Liu M.H. and Crutzen P.J. (1990) Estimates of annual and regional release of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropic, based on the FAO statistics for the period 1975-1980.

In "*Fire in the biota : ecosystem processes and global challenges*" Goldammer J.G. (eds.), Ecological Studies 84, 440-462. Berlin-Heidelberg : Springer Verlag.

Hallett J., Hudson J.G. and Rogers C.F. (1989) Characterization of combustion aerosols for haze and cloud formation.

Aerosols Science and Technology **10**, 70-83.

Hann D.H., Engstrom F.B. and Bubier J.L. (1994) Fire history and tree recruitments in an uncut New England forest.

Quaternary Research **42**, 206-215.

Hansen J, Lacic A., Rueby R. and Sato M. (1992) Potential climate impact of mount Pinatubo eruption.

Geophysical Research Letters **19**, 215-218.

Hammer C.U. (1977) Past volcanism revealed by Greenland ice sheet impurities.

Nature **270**, 482-486.

Hammer C.U. (1980) Acidity of polar ice cores in relation to absolute dating, past volcanism, and radio-echoes.

Journal of Glaciology **25**, 359-372.

Hammer C.U., Clausen H.B. and Dansgaard W. (1980) Greenland ice sheet evidence of post-glacial volcanism and its climatic impact.

Nature **288**, 230-235.

Harrison R.M., Sturges W.T. Kitto N. and Li Y. (1990) Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols.

Atmospheric Environment **24A**, 1883-1888.

Hofmann D.J., Oltmans S.J., Harris J.M., Solomon S., Deshler T. and Johnson B.J. (1992) Observation and possible causes of new ozone depletion in Antarctica in 1991.

Nature **359**, 283-287.

Heinselman M.L. (1973) Fire in the virgin forest of the Boundary Waters Canoe Area, Minnesota.

Quaternary Research **3**, 329-382.

Helas G., Bingemer H. and Andreae M.O. (1992) Organic acids over equatorial Africa : results from DECAFE 88.

Journal of Geophysical Research **97 D6**, 6187-6193.

Henderson-Sellers A., Dickinson R.E. and Wilson M.F. (1988) Tropical deforestation : importante processes for climate models.

Climatic Change **13**, 43-67.

Herron M.M. (1982) Impurity sources of F, Cl, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in Greenland and Antarctic precipitation.

Journal of Geophysical Research **87 C4**, 3052-3060.

Hewitt A.D. and Cragin J.H. (1991) Contamination of aqueous samples with formate and acetate from ambient air.

Atmospheric Environment **25A**, 453-457.

Hildemann L.M., Russell A.G. and Cass G.R. (1984) Ammonia and nitric acid concentration in equilibrium with atmospheric aerosols : experiment vs theory.

Atmospheric Environment **18**, 1737-1750.

Hov Ø. and Hjøllo B.A. (1994) Transport distance of ammonia and ammonium in Northern Europe 2. Its relation to SO₂ and NO_x.

Journal of Geophysical Research **99 D9**, 18749-18755.

Hugues M.K. and Diaz H.F. (1994) Was there a "medieval warm period", and if so, where and when ?

Climatic Change **26**, 109-142.

Hynes A. J., Wine P. H. and Semmes D.H. (1986) Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides.

Journal of Physical Chemistry **90**, 4148-4156.

Isaksen I.S.A., Ramaswamy V., Rodhe H. and Wigley T.M.L. (1992) Radiative forcing of climate.

In "Climate Change 1992", The IPCC Scientific Assessment, Houghton J.T., Callander B.A. and Varney S.K. (eds.), Cambridge University Press, 47-68.

Ivey J.P., Davies D.M., Morgan V. and Ayers G.P. (1986) Methanesulphonate in Antarctic ice. *Tellus* **38B**, 375-379.

Jacob D.J. (1986) Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic and peroxymonosulfate.

Journal of Geophysical Research **91** D9, 9807-9826.

Jacob D.J. and Wofsy S.C (1988) Photochemical production of carboxylic acids in a remote continental atmosphere.

Acid Deposition at High Elevation Sites, Unsworth M.H. and Fowler D. (ed.), Kluwer Academic Publishers, 73-92.

Jäger H. (1992) The Pinatubo eruption cloud observed by lidar at Garmisch-Partenkirchen.

Geophysical Research Letters **19**, 191-194.

Jacob D.J., Wofsy S.C., Bakwin P.S., Fan S-M., Talbot R.W., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Browell E.V., Gregory G.L., Sachse G.W., Shipham M.C., Blake D.R. and Fitzjarrald D.R. (1992) Summertime photochemistry of the troposphere at high Northern latitudes.

Journal of Geophysical Research **97 D15**, 16421-16431.

Jacoby G.C. and D'Arrigo R. (1989) Reconstructed northern hemisphere annual temperatures since 1671 based on high-latitude tree-ring data from North America.

Climatic Change **14**, 39-59.

Jaffrezo J. L., Legrand M, Dibb J. and Davidson C. I. (1994) Sulfate and MSA in the air and snow on the Greenland Ice Sheet.

Journal of Geophysical Research, **99 D1**, 1241-1253.

Jaffrezo JL, Dibb J.E., Bales R.C. and Neftel A. (1995) Current status of atmospheric studies at Summit (Greenland) and implications for future research.

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 427-458.

Ji J., Petit-Maire N. and Zhongwei Y. (1993) The last 1000 years : climatic change in arid Asia and Africa.

Global and Planetary Change **7**, 203-210.

Jobson B.T., Wu Z., Niki H and Barrie L.A. (1994) Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1589-1599.

Johnsen S.J., Clausen H.B., Dansgaard W., Fuhrer K., Gundestrup N., Hammer C.U., Iversen P., Jouzel J., Stauffer B. And Steffensen J.P. (1992) Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core.

Nature **359**, 311-313.

Johnston P.V., McKenzie R.L., Keys J.G. and Matthews (1992) Observations of depleted stratospheric NO₂ following the Pinatubo volcanic eruption.

Geophysical Research Letters **19**, 211-213.

Kahl J.D., Charlevoix D.J., Zaitseva N.A., Schnell R.C. and Serreze M.C. (1993) Absence of evidence for greenhouse warming over the Arctic Ocean in the past 40 years.

Nature **361**, 335-337.

Kahl J. D. W., Martinez D. A., Davidson C., Kuhns H., Jaffrezo J-L and Harris J. M. (1996) Seasonal variability of present-day atmospheric transport to Summit, Greenland.

Submitted to JGR

Kames J., Schweighoefer S., and Schurath U. (1991) Henry's law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN).

Journal of Atmospheric Chemistry **12**, 169-180.

Kawamura K., Ng L.L. and Kaplan I.R. (1985) Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhausts and engine oils.

Environmental Science and Technology **19 (11)**, 1082-1086.

Kawamura K., Kasukabe H., O. Yasui and Barrie L. (1995) Production of dicarboxylic acids in the arctic atmosphere at polar sunrise.

Geophysical Research Letters **22**, 1253-1256.

Keene W.C., Galloway J.N. and Holden J.D. Jr (1983) Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world.

Journal of Geophysical Research **88 C9**, 5122-5130.

Keene W.C. and Galloway J.N. (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere : an overview of current understanding.

Tellus **40B**, 322-334.

Keene W.C., Mosher B.W., Jacob D.J., Munger J.W., Talbot R.W., Artz R.S., Maben J.R., Daube B.C. and Galloway J.N. (1995) Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia.

Journal of geophysical Research **100 D5**, 9345-9357.

Kirchner S. (1988) Chimie de la neige (Na, Cl, NO₃, SO₄) à la station pôle Sud.

Thèse de 3eme cycle, Université Paris VII.

Klemm O., Talbot R.W., Fitzgerald D.R., Klemm K.I. and Lefer B.L. (1994) Low to middle tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases in the summertimes Canadian Taïga.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1687-1698.

Koike M., Kondo Y., Matthews W.A., Johnston V. and Yamazaki K. (1993) Decrease of stratospheric NO₂ at 44 °N caused by Pinatubo volcanic aerosols.

Geophysical Research Letters **20**, 1975-1978.

Kondo Y., Matthews W.A., Solomon S., Koike M., Hayashi M., Yamazaki K., Nakajima H. and Tsukui K. (1994) Ground-based measurements of column amounts of NO₂ over Syowa Station, Antractica.

Journal of Geophysical Research **99 D7**, 14535-14548.

Koslowski G. and Glaser R. (1995) Reconstruction of the ice winter severity since 1701 in the Western Baltic.

Climatic Change **31**, 79-98.

Kuhns H., Davidson C., Jaffrezo J-L., Bergin M., Hillamo R., Makela T. and Kahl J. (1996) Relationships between aerosol number concentration and aerosol mass of NH₄⁺, SO₄²⁻ and MSA at Summit, Greenland.

Atmospheric Environment, soumis.

Labitzke K. and McCormick M.P. (1992) Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols.

Geophysical Research Letters **19**, 207-210.

Lacaux J-P, Delmas R.A., Cros B., Lefevre B. and Andreae M.O. (1991) Influence of biomass burning emissions on precipitation chemistry in the equatorial forests of africa.

In "*Global Biomass Burning*", Levine J.S. ed., MIT press, 167-173.

Lacaux J-P, Delmas R.A., Kouadio G., Cros B. and Andreae M.O. (1992) Precipitation chemistry in the Mayombé forest of Equatorial Africa.

Journal of Geophysical Research **97 D6**, 6195-6206.

Lamb H.H. (1977) Climate : past, present, and future.

In "*Climatic history and the future*" Vol II, Methuen, New York.

Laj P., Sigurdsson H. and Palais J. (1992) Changing sources of impurities to the Greenland ice sheet over the last 250 years.

Atmospheric Environment **26A**, 2627-2637.

Laj P., Palais J., Gardner J.E. and Sigurdsson H. (1993) Modified HNO₃ seasonality in volcanic layers of a polar ice core : snow-pack effect or photochemical perturbation.

Journal of Atmospheric Chemistry **16**, 219-230.

Langford A.O., Fehsenfeld F.C., Zachariassen J. and Schimel D.S. (1992) Gaseous ammonia fluxes and background concentration in terrestrial ecosystems of the United States.

Global Biochemical Cycles **4**, 459-483.

Langway C.C., Clausen H.B. and Hammer C.U. (1988) An inter-hemispheric volcanic time-marker in ice cores from Greenland and Antarctica.

Annals of Glaciology **10**, 102-108.

Langway C.C., Osada K., Clausen H.B., Hammer C.U. and Shoji H. (1995) A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores.

Journal of Geophysical Research **100 D8**, 16241-16247.

Laursen K.K., Hobbs P.V., Radke L.F. and Rasmussen L.F. (1992) Some trace gas emissions from north american biomass fires with an assessment of regional and global fluxes from biomass burning.

Journal of Geophysical Research **97 D18**, 20687-20701.

Lazrus A.L., Cadle R.D., Gandrud B.W., Greenberg J., Hueber B.J. and Rose W.I. (1979) Sulphur and halogen chemistry of the stratosphere and of volcanic eruption plumes.

Journal of Geophysical Research **84**, 7869-7875.

Lebel P.J., Vay S.A. and Roberts P.D. (1991) Ammonia and nitric acid emissions from wetlands and boreal forest fires.

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 225-229.

Lefer B.L., Talbot R.W., Hariss R.C., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Olson J.O., Sachse G.W., Collins J., Shipham M.A., Blake D.R., Klemm K.I., Klemm O., Gorzelska K. and Barrick J. (1994) Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1721-1737.

Legrand M. (1980) Mesure de l'acidité et de la conductivité électrique des précipitations Antarctiques.

Thèse de troisième cycle, Université Joseph Fourier Grenoble I.

Legrand M., Aristarain A. and Delmas R.J. (1982) Acid titration of polar snow.

Analytical Chemistry **54**, 1336-1339.

Legrand M., De Angelis and Delmas R.J. (1984) Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctica snow and ice.

Analytica Chimica Acta **156**, 181-192.

Legrand M. and Delmas R.J. (1984) The ionic balance of Antarctic snow : a 10-yr detailed record.

Atmospheric Environment **18**, 1867-1874.

Legrand M. (1985) Chimie des neiges et glaces Antarctiques : un reflet de l'environnement.

Thèse d'Etat, Université Joseph Fourier Grenoble I.

Legrand M. (1987) Chemistry of Antarctic snow and ice.

Journal de Physique **48**, 77-86.

Legrand M. and Delmas R.J. (1987) A 220-years continuous record of volcanic H₂SO₄ in the Antarctic ice sheet.

Nature **327**, 671-676.

Legrand M. and Kirchner (1988) Polar atmospheric circulation and chemistry of recent (1957-1983) south polar snow precipitation.

Geophysical research Letters **15**, 879-882.

Legrand M., Lorius C., Barkov N.I. and Petrov V.N. (1988) Vostok (Antarctica) ice core : atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years).

Atmospheric Environment **22**, 317-331.

Legrand M. and Delmas R.J. (1988) Formation of HCl in the Antarctic Atmosphere.

Journal of Geophysical Research **93**, 7153-7168.

Legrand M. and Saigne C. (1988) Formate, acetate and methanesulfonate in Antarctic ice : some geochemical implications.

Atmospheric Environment **22**, 1011-1017.

Legrand M., De Angelis Staffebach T., Neftel A. and Stauffer B. (1992) Large perturbations of ammonium and organic acids content in the summit-Greenland ice core, fingerprint from forest fires?

Geophysical Research Letters **19**, 473-475.

Legrand M., Feniet-Saigne C., Saltzman E.S. and Germain C. (1992) Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non-sea-sulfate in Antarctic ice.

Journal of Atmospheric Chemistry **14**, 245-260.

Legrand M., De Angelis M. and Maupetit F. (1993) Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography.

Journal of Chromatography **640**, 251-258.

Legrand M. (1994) Ice core chemistry : implication for our past atmosphere.

In Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere, NATO ASI Series Vol. I21, Moortgat G.K. et al. eds, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 421-445

Legrand M. and De Angelis M. (1995) Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation.

Journal of Geophysical Research **100**, 1445-1462.

Legrand M., De Angelis M., Cachier H. And Gaudichet A. (1995) Boreal biomass burning over the last 80 years recorded in a Summit-Greenland ice core.

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 347-360.

Legrand M.(1995) Sulphur-derived species in polar ice : A review.

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 91-119.

Legrand M. (1995) Atmospheric chemistry changes versus past climate inferred from polar ice cores.

In Aerosol Forcing of Climate **Chap. 7**, Charlson R.J. and Heintzenberg J. Eds, John Wiley & Sons Ltd, 123-151.

Legrand M. and De Angelis M. (1996) Light carboxylic acids in greenland ice : a record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone.

Journal of Geophysical Research in press.

Legrand M., Hammer C., De Angelis M., Savarino J., Delmas R., Clausen H. and Johnsen S.J. (1996) Sulphur derived species (MSA and SO_4^{2-}) over the last climatic cycle in GRIP (central Greenland) ice cores.

Journal of Geophysical Research, Soumis.

Leopold A. (1995) Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organique, HNO_3 , HCl).

Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I.

Levine J.S., Cofer W.R., Cahoon D.R. and Winstead E.L. (1995) Biomass burning. A driver for global change.

Environmental Science and Technology 29, 120-125.

Levine J.S. (1991) Global biomass burning : atmospheric, climatic, and biospheric implications In "*Global Biomass Burning*", Levine J.S. ed., MIT press, xxvi- xxx.

Lobert J.M., Scharffe D.H., Hao W-M., Kuhlbusch T.A., Seuwen R., Warneck P. and Crutzen P.J. (1991) Experimental evaluation of biomass burning emissions : nitrogen and carbon containing compounds.

In "*Global Biomass Burning*", Levine J.S. ed., MIT press, 289-304.

Lorius C., Jouzel J., Ritz C., Merlivat L., Barkov N.I., Krotkevich Y.S. and Kotlyakov V.M. (1985) A 150,000 years climatic records from Antarctic ice.

Nature 316, 591-596.

Ludwig J. and Klemm O. (1988) Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material.

Tellus **40B**, 340-347.

MacDonald G.M., Larsen C.P.S., Szeicz J.M. and Moser K.A. (1991) The reconstruction of boreal forest fire history from lake sediments : a comparison of charcoal, pollen, sedimentological, and geochemical indices.

Quaternary Science Reviews **10**, 53-71.

Madronich S., Chatfield R.B., Calvert J.G., Moortgat G.K., Veyret B. and Leslaux R. (1990) A photochemical origin of acetic acid in the troposphere.

Geophysical Research Letters **17**, 2361-2364.

Marion G.M. (1995) Freeze-thaw processes and soil chemistry.

Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Special report 95-12, 1-28.

Marion G.M. and Black C.H. (1987) The effect of time and temperature on Nitrogen Mineralization in Arctic Tundra Soils.

Soil Science Society of America Journal **51**, 1501-1508

Matthews J.V. Jr., Anderson T.W., Boyko-Diakonow M., Mathewes R.W., McAndrews J.H., Mott R.J., Richard P.J.H., Ritchie J.C. and Schweger C.E. (1989) Quaternary environments in Canada as documented by paleobotanical case histories.

In "*Quaternary Geology of Canada and Greenland*" Chap. 7, Fulton R.J. (eds.), Geological Survey of Canada, Geology of Canada, 481-539.

Maupetit F. (1992) Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes Françaises. *Thèse de 3ème cycle*, Université Paris VII.

Maupetit F. and Delmas R.J. (1994) Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps.

Tellus **46b**, 304-324.

Mayewski P.A., Denton G.H. and Hughes T.J. (1981) Late Wisconsin ice sheets in North America.

"The Last Great Ice Sheets", Denton G.H. and Hughes T.J. (eds.), John Wiley and Sons, New York, 67-178.

Mayewski P.A and Legrand M. (1990) Recent increase in nitrate concentration of Antarctic snow.

Nature **346**, 258-260.

Mayewski P.A, Spencer M.J., Twickler M.S., Whitlow S.I. (1990) A glaciochemical survey of the Summit region, Greenland.

Annals of Glaciology **14**, 186-190.

Mayewski P.A, Lyons W.B., Spencer M.J., Twickler M.S., Buck C.F., Whitlow S.I. (1990) An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate.

Nature **346**, 554-556.

Mayewski P.A, Meeker L.D., Morrison L.D., Twickler M.S., Whitlow S.I., Ferland K.K., Meese D.A., Legrand M.R. and Steffensen J.P. (1993) Greenland ice core "signal" characteristics : An expanded view of climate change.

Journal of Geophysical Research **98**, 12839-12847.

McAndrews, J.H. and Boyko-Diakonow, M. (1989) Pollen analysis of varved sediment at Crawford Lake Ontario, evidence of Indian and European farming.

In *"Quaternary Geology of Canada and Greenland"* Chap. 7, Fulton R.J. (eds.), Geological Survey of Canada, Geology of Canada, 528-30.

McAndrews J.H. and Bokyo-Dikonow, M (1989) Pollen analysis of varved sediment at Crawford lake, Ontario : evidence of indian and european farming.

In *chapter 7 of Quaternary Geology of Canada and Greenland*, R.J. Fulton ed., Geological Survey of Canada, Geology of Canada No 1, 528-530.

McCormick P.M., Thomason L.W. and Trepte C.R. (1995) Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption.

Nature **373**, 399-404.

McElroy M.B., Salawitch R.J., and Wofsy S.C. (1988) Chemistry of the Antarctic stratosphere.

Planetary Space Science **36**, 73-87.

McElroy M.B. (1989) Studies of polar ice : insights for atmospheric chemistry.

In "*The Environmental record in glaciers and ice sheets*", Dahlem Konferenzen, Oeschger H. and Langway C.C., John Wiley, New York, 363-377.

Mehlmann A. and Warneck P. (1995) Atmospheric gaseous HNO₃, particulate nitrate, and aerosol size distribution of major ionic species at a rural site in Western Germany.

Atmospheric Environment **29**, 2359-2373.

Mitchell J.F.B., Johns T.C., Gregory J.M. and Tett S.F.B. (1995) Climate response to increasing levels of greenhouse gases and sulphate aerosols.

Nature **376**, 501-504.

Möller D. (1984) Estimation of the global man-made sulphur emission

Atmospheric Environment **18**, 19-27.

Mörner N.A. (1993) Global change : the last millennia.

Global and Planetary Change **7**, 211-217.

Mozurkewick M. (1993) The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size.

Atmospheric Environment **27A**, 261-270.

Mulvaney R., Pasteur E.C., Peel D.A., Saltzman S. and Whung P-Y (1992) The ratio of MSA to non-sea-sulphate in Antarctic Peninsula ice cores.

Tellus **44B**, 295-303.

Mulvaney R. and Wolff E.W. (1993) Evidence for Winter/Spring denitrification of the stratosphere in the nitrate record of Antarctica firn cores.

Journal of Geophysical Research **98 D3**, 5213-5220.

Nance J.D., Hobbs P.V., Radke L.F. and Ward D.E. (1993) Airborne measurements of gases and particles from an Alaskan wildfire.

Journal of Geophysical Research **98 D8**, 14873-14882.

NASA Panel for Data Evaluation (1992) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.

Jet Propulsion Laboratory, Publication 92-20, Evaluation N° 10, California Institute of Technology, Pasadena, California.

Neftel A., Beer J., Oeschger H., Zurcher F., Finkel R.C. (1985) Sulphate and nitrate concentration in snow from south Greenland 1895-1978.

Nature **314**, 611-613.

Neftel A., Jacob P. and Klockow D. (1986) Long-term record of H₂O₂ in polar ice cores.

Tellus **38B**, 262-270.

Newhall C.G. and Self S. (1982) The volcanic explosivity index (VEI) : an estimate of explosive magnitude for historical volcanism.

Journal of Geophysical Research **87**, 1231-1238.

Norton R.B., Roberts J.M. and Huebert B.J. (1983) Tropospheric oxalate.

Geophysical Research Letters **10 (7)**, 517-520.

- Ohmura A. and Reeh N.** (1991) New precipitation and accumulation maps for Greenland.
Journal of Glaciology **37**, 140-148.
- Orville R.E. and Spencer A.W.** (1977) Global lightning flash frequency.
Monthly Weather Review **107**, 934-943.
- Osada K. and Langway C.C.** (1994) Background levels of HCOO^- , CH_3SO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ in ice cores from inland Greenland.
Proceeding NIPR symposium, *Polar Meteorological Glaciology* **8**, 198.
- Osada K. and Langway C.C.** (1993) Background levels of formate and other ions in ice cores from inland Greenland.
Geophysical Research Letters **20**, 2647-2650.
- Oskarsson N.** (1980) The interaction between volcanic gases and tephra : fluorine adhering to tephra of the 1970 Hekla eruption.
Journal of Volcanology and Geothermal Research **8**, 251-266.
- Palais J.M., Taylor K., Mayewski P.A. and Grootes P.** (1991) Volcanic ash from the 1362 A.D. Oræfajokull eruption (Iceland) in the Greenland ice sheet.
Geophysical Research Letters **18**, 1241-1244.
- Palais J.M., Germani M.S. and Zielinski G.A.** (1992) Inter-hemispheric transport of volcanic ash from a 1259 A.D. volcanic eruption to the Greenland and Antarctica ice sheets.
Geophysical Research Letters **19**, 801-804.
- Patterson W.A., Edwards K.J. and Maguire D.J.** (1987) Microscopic charcoal as a fossil indicator of fire.
Quaternary Science Reviews **6**, 3-23.

Payette S., Filion L., Gauthier L. and Boutin Y. (1985) Secular climate in old-growth tree-ligne vegetation of northern Quebec.

Nature **315**, 135-138.

Pawson S., Naujokat B. and Labitzke K (1995) On the polar stratospheric cloud formation potential of the northern stratosphere.

Journal of Geophysical Research **100 D11**, 23215-23225.

Pollack J.B., Toon O.B., Sagan C., Summers A., Baldwin B. and Van Camp W. (1976) Volcanic explosions and climatic change : A theoretical assessment.

Journal of Geophysical Research **81**, 1231-1238.

Poole L.R. and Pitts M.C. (1994) Polar Stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989.

Journal of Geophysical Research **99 D6**, 13083-13089.

Pradeep Kumar P., Manohar G.K. and Kandalgaonkar S.S. (1995) Global distribution of nitric oxide produced by lightning and its seasonal variation.

Journal of Geophysical Research **100 D6**, 11203-11208.

Prospero J.M., Savoie D.L., Arimoto R., Olafsson H. and Hjartarson H. (1995) Sources of aerosol nitrate and non-sea-salt in the Iceland region.

The Science of the Total Environment **161/162**, 181-191.

Pruppacher H.R. and Klett J.D. (1980) Microphysics of clouds and precipitation.

Klumer Academic Publishers Group (ed.), Holland.

Quinn P.K., Charlson R.J. and Zoller W.H. (1987) Ammonia, the dominant base in the remote marine troposphere : a review.

Tellus **39b**, 413-425.

Quinn P.K., Charlson R.J. and Bates T.S. (1988) Simultaneous observation of ammonia in the atmosphere and ocean.

Nature **335**, 336-338.

Radke L.F., Hegg D.A., Hobbs P.V., Nance J.D., Lyons J.H., Laursen K.K., Weiss R.E., Riggan P.J. and Ward D.E. (1991) Particulate and trace gas emissions from large biomass fires in North America.

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 209-224.

Radke L.F., Hegg D.A., Hobbs P.V. and Penner J.E. (1995) Effects of aging on the smoke from a large forest fire.

Atmospheric Research **38**, 315-332.

Reeh N., Clausen H.B., Dansgaard W., Gundestrup N., Hammer C.U. and Johnsen S.J. (1978) Secular trends of accumulation rates at three Greenland stations.

Journal of Glaciology **20**, 27-30.

Rinsland C.P., Gunson M.R., Abrams M.C., Lowes L.L., Zander R., Mahieu E., Goldman A., Ko M.K.W., Rodriguez J.M. and Sze N.D. (1994) Heterogeneous conversion of N_2O_5 to HNO_3 in the post-Mount Pinatubo eruption stratosphere.

Journal of Geophysical Research **99 D4**, 8213-8219.

Robock A. (1979) The "Little Ice Age" : Northern hemisphere average observations and model calculations.

Science **206**, 1402-1404.

Robock A. and Free M.P. (1995) Ice cores as an index of global volcanism from 1850 to the present.

Journal of Geophysical research **100 D6**, 11549-11567.

Rogers C.F., Hudson J.G., Zielinska B., Tanner R.L., Hallett J. and Watson J.G. (1991)
Cloud condensation nuclei from biomass burning.

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 431-440.

Saigne C., Krichner S. and Legrand M. (1987) Ion chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulfonate ions at very low levels in Antarctic ice.

Analytica Chemistry **203**, 11-21.

Saltzman E.S. and Cooper W.J. (1989) Dimethyl Sulfide and Hydrogen Sulfide in marine air. In "*Biogenic sulfur in the environment*", E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds), American Chemical Society, Washington, 330-351.

Saltzman E.S. (1995) Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide.

In *Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles"*, Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 65-89.

Savoie D. L., Prospero J. and Saltzman E.S. (1986) Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados : evidence for long-range transport.

Journal of Geophysical Research **94 D4**, 5069-5080.

Savoie D. L., Prospero J., Larsen R. J., Huang F., Izaguirre M. A., Huang T., Snowdon T. H., Custals L. and Sanderson C. G. (1993) Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station and Marsh (King George Island).

Journal of Atmospheric Chemistry **17**, 95-122.

Savoie D. L. and Prospero J. (1994) Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa.

Journal of Geophysical Research **99 D2**, 3587-3596.

Schwander J. Barnola J.-M., Andrié C., Leuenberger M., Ludin A., Raynaud D. and Stauffer B. (1993) The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland.

Journal of Geophysical Research **98 D2**, 2831-2838.

Schwander J. and Rufli H. (1994) Electromechanical drilling of a 300 m core in a dry hole at Summit, Greenland.

Memorial National Institute of Polar Research, Special issue **49**, 93-98.

Scott W.D. and Cattell F.C.R. (1979) Vapor pressure of ammonium sulfate.

Atmospheric Environment **13**, 307-317.

Self S. and Rampino M.R. (1988) The relationship between volcanic eruptions and climate change : still a conundrum ?

EOS **69**, 74.

Shipham M.C., Bachleier A.S., Cahoon D.R. and Browell E. V. (1992) Meteorological overview of the Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A) flight series.

Journal of Geophysical Research **97 D15**, 16395-16429.

Shipham M.C., Bachleier A.S., Cahoon D.R., Gregory G.L., Anderson B.E. and Browell E. V. (1994) A meteorological interpretation of the Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE) 3B flight series.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1945-1957.

Shaw G.E. and Khalil M.A.K. (1989) Arctic Haze.

In "*The Handbook of Environmental Chemistry*", Vol. **4**, Part B, Hutzinger O. (eds.), Springer, Berlin, 69-111.

Sigg A. and Neftel A. (1991) Evidence for 50% increase in H₂O₂ over the past 200 years from a Greenland ice core.

Nature **351**, 557-559.

Silvente E. (1993) Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires. *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier Grenoble I.

Silvente E. and Legrand M. (1993) Ammonium to sulphate ratio in aerosol and snow of Greenland and Antarctic regions. *Geophysical Research Letters* **20**, 687-690.

Silvente E. and Legrand M. (1995) A preliminary study of the air-snow relationship for nitric in Greenland. *In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles"*, Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 225-240.

Simkin T. and Siebert L. (1994) Chronology of volcanism during the last 10, 000 years. *In "Volcanoes of the World"*, 2nd edition, Geoscience Press, Inc. (publ.), Tucson, Arizona, USA.

Singh H.B. (1987) Reactive nitrogen in the troposphere. *Environmental Science and Technology* **21**, 320-327.

Singh H.B. (1991) Reactive nitrogen distribution and photochemistry during ABLE 3B. *EOS AGU* **72**, 74.

Singh H.B., O'Hara D., Herlth D., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Gregory G.L., Sachse G.W., Blake D.R., Crutzen P.J. and Kanakidou M.A. (1992) Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes : possible sources and sinks. *Journal of Geophysical Research* **97 D15**, 16511-16522.

Singh H.B., Herlth D., O'Hara D., Zahnle K., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Talbot R., Crutzen P.J. and Kanakidou M.A. (1992) Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at Northern high latitudes : influence of reservoir species on NO_x and O₃. *Journal of Geophysical Research* **97 D15**, 16523-16530.

Singh H.B., Herlth D., O'Hara D., Zahnle K., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Talbot R., Gregory G.L., Sachse G.W., Blake D.R. and Wofsy (1994) Summertime distribution of PAN and other reactive nitrogen species in the northern high-latitude atmosphere of eastern Canada. *Journal of Geophysical Research* **99 D1**, 1821-1837.

Solomon S., Sanders R.W., Garcia R.R. and Keys J.G. (1993) Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mount Pinatubo. *Nature* **363**, 245-248.

Spiro P., A., Jacob D.J. and Logan J. A. (1992) Global inventory of sulfur emissions with $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ resolution. *Journal of Geophysical Research* **97 D5**, 6023-6036.

Staffelbach T., Neftel A., Stauffer B. and Jacob D. (1991) A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores. *Nature* **349**, 603-605.

Steffensen J.P. (1988) Analysis of the seasonal variation in dust, Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in two central Greenland firn cores. *Annals of Glaciology* **10**, 125-132.

Stelson A.W., Friendlander S.K. and Seinfeld J.H. (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmospheric Environment* **13**, 369-371.

Stelson A.W. and Seinfeld J.H. (1982a) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.

Stelson A.W. and Seinfeld J.H. (1982b) Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate nitric acid solutions at 25°C.

Atmospheric Environment **16**, 993-1000.

Stocks B.J. (1991) The extent and impact of forest fires in northern circumpolar countries. *In* *Global Biomass Burning*, Levine J.S. ed., MIT press, 197-202.

Stoiber R.E, Williams S.N. and Huebert B. (1987) Annual contribution of sulphur dioxide to the atmosphere by volcanoes.

Journal of Volcanology and Geothermal Research **33**, 1-8.

Susott R.A., Ward D.E., Babbitt R.E. and Latham D. (1991) The measurement of trace emissions and combustion characteristics for a mass fire.

Global Biomass Burning, Levine J.S. ed., MIT press, 245-257.

Suzuki K., Kawamura K., Kasukabe H., Yanase A. and Barrie L. (1995) Concentration changes of MSA and major ions in Arctic aerosols during polar sunrise.

Proceeding NIPR symposium, *Polar Meteorological Glaciology* **9**, 160-168.

Swain A.M. (1973) A history of fire and vegetation in Northeastern Minnesota as recorded in lake sediments.

Quaternary Research **3**, 383-396.

Swain A.M. (1978) Environmental changes during the past 2000 years in North-Central Wisconsin : analysis of pollen, charcoal, and seeds from varved lake sediments.

Quaternary Research **10**, 55-68.

Swetnam T.W. (1993) Fire history and climate change in giant sequoia groves.

Science **262**, 885-889.

Talbot R.W., Beecher K.M., Harriss R.C. and Cofer W.R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site.

Journal of Geophysical Research **93**, 7553-7561.

Talbot R.W., Andreae M.O., Andreae T.W. and Harriss (1988) Regional aerosol chemistry of the Amazon basin during the dry season.

Journal of Geophysical Research **93 D2**, 1499-1508.

Talbot R.W., Andreae M.O., Berresheim H., Artaxo P., Garstang M., Harriss R.C., Beecher K.M. and Il S.M. (1990) Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia : the influence of long-range transport.

Journal of Geophysical Research **95 D10**, 16955-16969.

Talbot R.W., Vijgen A.S. and Hariss R.C. (1992) Soluble species in the Arctic summer troposphere : acidic gases, aerosols and precipitation.

Journal of Geophysical Research **97 D15**, 16531-16543.

Talbot R.W., Bradshaw, J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Sachse G.W., Collins J., Gregory G.L., Anderson B., Blake D., Barrick J., Browell E.V., Klemm K.I., Lefer B.L., Klemm O., Gorzelska K., Olson J., Herlth D. and O'Hara D. (1994) Summertime distribution and relations of reactive odd nitrogen species and NO_y in the troposphere over Canada.

Journal of Geophysical Research **99 D1**, 1863-1885.

Talbot R.W., Mosher B.W., Heikes B.G., Jacob D.J., Munger J.W., Daube B.C., Keene W.C., Maben J.R., and Artz R.S. (1995) Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the Eastern United States during the Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment.

Journal of geophysical Research **100 D5**, 9335-9343

Talukdar R.K., Burkholder J.B., Schmoltner A-M., Roberts J.M., Wilson R.R. and Ravishankara A.R. (1995) Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere : UV photolysis and reaction with OH.

Journal of Geophysical Research **100 D7**, 14163-14173.

Terasmae J. and Weeks N.C. (1979) Natural fires as an index of paleoclimate.

Canadian Field Naturalist **93**, 116-125.

Thompson L.G., Mosley-Thompson, Davis M.E., Lin P.N., Dai J. and Bolzan J.F. (1995) A 1000 years climate ice-core record from the Guliya ice cap, China : its relationship to global climate variability.

Journal of Glaciology **21**, 175-181.

Turco R.P., Toon O.B. and Hamill P. (1989) Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole.

Journal of Geophysical Research **94 D17**, 16493-16510.

Valentin K.M. (1990) Numerical modeling of the climatological and antropogenic influences on the chemical composition of the troposphere since the last glacial maximum.

Thèse de doctorat, Université de Mainz, Allemagne.

Wagnon P. (1992) Etude de la composition chimique des impuretés solubles dans une carotte de Vostok couvrant le dernier millénaire.

Rapport de DEA, Laboratoire de Glaciologie Université Joseph Fourier, Grenoble.

Warneck P., (1988) Chemistry of the natural atmosphere.

International Geophysical Series **vol. 41**, Academic press, San Diego.

Warneck P., (1986) The equilibrium distribution of atmospheric gases between the two phases of liquid water clouds.

In "*Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*", Jaeschke W. (eds.), NATO ASI Series, Vol. G6, 473-499.

Wexler A. and Seinfeld J. H. (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol.

Atmospheric Environment **24A**, 1231-1246.

Whitlow S., Mayewski P.A. and Dibb J.E. (1992) A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland.

Atmospheric Environment **26A**, 2045-2054.

Whitlow S., Mayewski P.A., Dibb J.E., Holdsworth G. and Twickler M. (1994) An ice-core-based record of biomass burning in the Arctic and subarctic, 1750-1980.

Tellus **46B**, 234-242.

Whung P.-Y., Saltzman E.S., Spencer M.J., Mayewski P. and Gundestrup N. (1994) A two hundred years records of biogenic sulfur in a south Greenland ice core (20D).

Journal of Geophysical Research **99**, 1147-1156.

Wien R.W. and Moore J.M. (1977) Fire history and rotations in the New Brunswick Acadian Forest.

Canadian Journal of Forest Research **7**, 285-294.

Williams L.D. and Wigley T.M. (1983) A comparison of evidence for late holocene summer temperature variations in the northern hemisphere.

Quaternary Research **20**, 286-307.

Wofsy S.C., Sachse G.W., Gregory G.L., Blake D.R., Bradshaw J.D., Sandhlohm S.T., Singh H.B., Barrick J.A., Harriss R.C., Talbot R.W., Shipham M.A., Browell E.V., Jacob D.J. and Logan J.A. (1992) Atmospheric chemistry in the Arctic and Subarctic : Influence of natural fires, industrial emissions, and stratospheric inputs.

Journal of Geophysical Research **97 D15**, 16731-16746.

Wolff E. (1995) Nitrate in polar ice

In Proceeding NATO "Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles", Series I : Global Environmental Change vol. 30, Delmas R.J. ed., 195-224.

Yang Q., Mayewski P.A., Whitlow S., Twickler M., Morrison M., Talbot R., Dibb J. and Linder E. (1995) Global perspective of nitrate flux in ice cores.

Journal of Geophysical Research **100 D3**, 5113-5121.

Yin F., Grosjean D., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. (1990) Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyle Disulfide. I : Mechanism Development

Journal of Atmospheric Chemistry **11**, 309-364.

Yue G.K., Veiga R.E. and Wang P-H. (1994) SAGE II observations of a previously unreported stratospheric volcanic aerosol cloud in the northern polar summer of 1980.

Geophysical Research Letters **21**, 429-432.

Zeller E.J. and Dreschhoff G.A.M. (1995) Anomalous nitrate concentrations in polar ice cores -do they result from solar particle injections into the polar atmosphere ?

Geophysical Research Letters **22**, 2521-2524.

Zielinski G.A., Dibb J.E., Fiacco R.J., Mayewski P.A., Whitlow S., Twickler M.S., Germani M.S. and Grootes P. (1992) Variability in the chemical signal of the 1982 eruption of El Chichon as recorded in Greenland snow pits.

Presented at "*Chapman Conference on Climate, Volcanism and Global Change*", AGU, Hilo, Hawaii.

Zielinski G.A., Mayewski P.A., Meeker L.D., Whitlow S., Twickler M.S., Morrison M., Meese D.A., Gow A.J. and Alley R.B. (1994) Record of volcanism since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland ice core and implications for the volcano-climate system.

Science **264**, 948-952.

Zielinski G.A. (1995) Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core.

Journal of Geophysical Research **100 D10**, 20937-20955.

Zielinski G.A., Germani M.S., Larsen G., Baillie M.G.L., Whitlow S., Twickler M.S. and Taylor K. (1995) Evidence of the Eldgja (Iceland) eruption in the GISP2 Greenland ice core : relationship to eruption processes and climatic conditions in the tenth century.

The Holocene **5**, 129-140.

TABLE DES MATIÈRES

1.1. Le site de forage Summit (Groenland)	34
1.2. Le carottage EUROCORE	36
1.3. Stratégie d'analyse	37
2. PRÉSENTATION DES PROFILS DES IONS	37
2.1. Traitement des données	37
2.1.1. <i>Les données brutes</i>	37
2.1.2. <i>Les profils du bruit de fond</i>	37
2.1.3. <i>Les variations saisonnières</i>	38
2.2. Profils bruts, tendances et variations saisonnières des ions majeurs	40
2.3. Une vue générale de la composition chimique du bruit de fond	52
3. ETUDE COMPARATIVE AVEC DES DONNEES DE LA LITTERATURE	59
3.1. Les données de Mayewski et al. (1993) de Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , et Ca ²⁺	59
3.2. Les données de Fuhrer et al. (NH ₄ ⁺)	60
3.3. Autres données disponibles	61
4. CONCLUSIONS	61
CHAPITRE 4 : DATATION ET ACCUMULATION	68
1 INTRODUCTION	68
2. LA DATATION	70
2.1. Les horizons repères	70
2.1.1. <i>Conversion profondeur réelle/mètre équivalent d'eau</i>	72
2.1.2. <i>L'accumulation déduite des horizons repères</i>	74
2.2. Les variations saisonnières	74
3. VARIATION DE L'ACCUMULATION	77
3.1. Introduction	77
3.2. Accumulation à Summit depuis 1200 A.D.	81
4. CONCLUSIONS	83

5.3. Une stoechiométrie $\text{NH}_4^+/\text{HCOO}^-$ pas toujours respectée	106
5.3.1. <i>Mise en évidence de la présence de NH_4NO_3</i>	106
5.3.2. <i>Un exemple unique de disparition du formiate d'ammonium</i>	110
5.4. Facteurs susceptibles de modifier la signature chimique	115
5.4.1. <i>Les phases de combustion</i>	115
5.4.2. <i>Les processus lors du transport</i>	116
5.5. L'origine possible du Nitrate en excès dans les débris des feux	118
5.5.1. <i>Le problème du PAN</i>	118
5.5.2. <i>Les conversions $\text{NO}_x - \text{HNO}_3$</i>	122
6. CARACTÉRISATIONS DES SIGNATURES CHIMIQUES	123
6.1. Les feux à nitrate	123
6.2. Classifications des feux	125
6.2.1. <i>Nos données</i>	125
6.2.2. <i>Le panache "jeune"</i>	125
6.2.3. <i>Normalisation des données</i>	126
7. ANALYSE DU VIEILLISSEMENT	126
7.1. Les aérosols	127
7.1.1. <i>Les aérosols en équilibre avec une phase gazeuse</i>	127
7.1.2. <i>Les appauvrissements en aérosols ($F < 0$)</i>	129
7.2. Les composées organiques	130
7.2.1. <i>Le formiate</i>	130
7.2.2. <i>L'acétate</i>	131
7.2.3. <i>L'oxalate</i>	131
7.2.4. <i>Le glycolate</i>	133
7.3. Conclusions	133
8. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PROSPECTIVES SUR LA CHIMIE DES FEUX	134

CHAPITRE 6 : ETUDE DES PALEOFEUX AU GROENLAND ET RELATION AVEC

LE CLIMAT	137
1. LE CLIMAT DU DERNIER MILLÉNAIRE	137
1.1. Les températures	137
1.1.1. <i>L'optimum médiéval</i>	137
1.1.2. <i>Le petit âge de glace</i>	138
1.2. L'humidité	138
1.3. Les causes possibles des micro fluctuations climatiques	139
1.4. Conclusion	140
2. ASPECT DE LA DYNAMIQUE DES FORÊTS	140
2.1. La forêt et son climat	140
2.2. La couche de matière organique morte	142
2.4. L'influence de la présence humaine	144
2.5. Conclusions	145
3. ETUDE DES PALÉOFEUX, CONNEXION AVEC LE CLIMAT	145
3.1. Constructions des signaux devant établir "notre" histoire des feux	146
3.2. Choix de l'espèce soluble comme critère de feu	147
3.3. Constitution de notre index de feu	148
3.4. Analyse des périodes à feu	151
3.5. Conclusion	155
4. COMPARAISON AVEC LES RECONSTITUTIONS PALÉOCLIMATIQUES ET PALÉOFEUX	155
4.1. Les données disponibles	155
4.2. Paléo températures et paléo précipitations	156
4.3. Les paléofeux	157
5. DISCUSSION	158
6. CONCLUSIONS	163
 CHAPITRE 7 : CHIMIE DE BRUIT DE FOND AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE	 165
1. INTRODUCTION	165

3.5.1. <i>Les mécanismes mis en jeu</i>	203
3.5.2. <i>Estimation du flux de retombé stratosphérique de nitrate</i> ..	204
3.5.3. <i>Les résultats des carottes de glace</i>	206
4. ETUDE D'UN TRACEUR DE L'ACTIVITÉ VÉGÉTALE DE LA BIOSPHERE CONTINENTALE : LE FORMIATE	211
4.1 Introduction	211
4.2. Le rôle du pH sur les teneurs de formiate	211
4.2.1. <i>Mise en évidence</i>	211
4.2.2. <i>Relation entre les concentrations de formiate et le pH</i>	212
4.3. Corrections des profils	213
4.4. Interprétation géochimique	213
4.4.1. <i>L'absence de variations saisonnières</i>	213
4.4.2. <i>Les tendances à long terme</i>	216
4.4.3. <i>Origine probable de la perturbation de 1750</i>	220
4.4.4. <i>Formiate et formaldéhyde dans la glace</i>	223
4.5. Conclusion	224
5. LE PROFIL DE BRUIT DE FOND D'AMMONIUM AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE	225
5.1. Introduction	225
5.2. Le bruit de fond de l'ammonium	228
6. LE PROFIL DE BRUIT DE FOND D'OXALATE AU COURS DU DERNIER MILLÉNAIRE ..	234
6.1. Introduction	234
6.2. Le bruit de fond de l'oxalate	234
CONCLUSIONS	236
ANNEXE A : BILAN ET CHARGE IONIQUE	240
1. BILAN IONIQUE	240
2. LA CHARGE IONIQUE	242
ANNEXE B : ETALONNAGE ET CALCULS D'ERREUR	245

ANNEXE C : INTERCALIBRATION DU SODIUM	260
ANNEXE D : ETUDE DU VOLCANISME ERUPTIF	262
1. PALÉOVOLCANISME DU DERNIER MILLÉNAIRE	262
2. IDENTIFICATIONS	264
2.1. Incertitudes d'identification	265
2.2. Principes d'identifications et résultats	265
3. LES CARACTÉRISTIQUES	266
3.1. Les éruptions halogénées	268
3.2. Les éruptions stratosphériques	270
4. ETUDE COMPARATIVE	271
ANNEXE E : MESURES DES DÉPHASAGES ENTRE LES SIGNAUX	276
1. LA MÉTHODE EMPLOYÉE	276
1.1 Constitution des signaux saisonniers	276
1.2. Mesures des déphasages	276
2. INTERPRÉTATIONS	282
2.1. Les signaux "immobiles"	284
2.2. Les signaux "mobiles"	284
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	287

