



HAL
open science

Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du soufre aux hautes latitudes sud (station Dumont d'Urville)

Bruno Jourdain

► To cite this version:

Bruno Jourdain. Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du soufre aux hautes latitudes sud (station Dumont d'Urville). Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. <NNT : >. <tel-00693953>

HAL Id: tel-00693953

<https://theses.hal.science/tel-00693953v1>

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.



HAL Authorization

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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



Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du Soufre
aux hautes latitudes Sud (station Dumont d'Urville)**

Bruno JOURDAIN

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

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de la soutenance : 6 décembre 2001

Composition du jury :

M.	Guy Perrier	Président du Jury
M.	Patrick Carlier	Rapporteur
M.	Dietmar Wagenbach	Rapporteur
M.	Harald Berresheim	Examineur
M.	Michel Legrand	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

Etude du maillon atmosphérique
du cycle biogéochimique du Soufre
aux hautes latitudes Sud
(station Dumont d'Urville)

Avant Propos...

Résumons : si on a bien compris l'histoire, on a donc des algues qui poussent dans la mer et qui y fabriquent du DMS pour faire des nuages. Cependant, comme on ne sait pas trop combien, comment, ni pourquoi (en particulier au pays des manchots), il faut aller y voir de plus près... (ce qui permettra également de compter les manchots en question).

Il se trouve ensuite que je passais au bon endroit le bon jour... Apprenant durant un cours qu'un certain Michel Legrand envoyait chaque année quelqu'un faire des 'manips' en Antarctique, j'étais l'heure suivante étonné que celui-ci accepte si facilement ma candidature : «ça tombe bien, j'ai encore personne cette année...». Quelques mois plus tard, apercevant mon premier iceberg après cinq jours de mer, je découvrais le milieu qui m'accompagnera pendant 5 années. Je n'ai pas été déçu. Outre la découverte du site, ces années ont été pour moi l'occasion de rencontrer un grand nombre de personnes qui ont, chacune à leur manière, contribué à ce travail.

Michel, pour m'avoir donné la chance d'aller là bas, d'y retourner, mais aussi pour l'intérêt que tu as montré pour ce travail et pour ta confiance, je te suis réellement reconnaissant. Ma reconnaissance va également à ceux qui ont manifesté de l'intérêt pour cette étude en étant présent au LGGE ce 6 décembre, et en particulier Guy Perrier pour avoir assuré la présidence du Jury, Dietmar Wagenbach et Patrick Carlier pour avoir accepté d'être rapporteurs. Enfin, les contrôleurs aériens s'étant mobilisés pour empêcher la venue de Harald Berresheim, nous trouverons je pense d'autres occasions de discuter du Soufre en Antarctique.

Bien sûr, tout ceci n'a été possible que grâce au travail de mes successeurs à Dumont d'Urville, Nicolas, Gilles, Manue et Camille qui, au cours de leur hivernage en tant que Volontaires à l'Aide Technique ont pu mener à bien les prélèvements et analyses présentés ici. Leur aide au cours des campagnes d'été, plus que précieuse, a été indispensable et d'autant plus méritoire qu'après onze mois passés sur le terrain, il n'est pas forcément facile de rester motivé pour bosser 7 jours sur 7 à des heures pas nécessairement ouvrables... Mention particulière également à Jean Sciare qui a installé la manip DMS sur le site et qui m'y a initié, restant toujours disponible lors des divers pépîns.

Les séjours passés sur le terrain se sont organisés au sein des différentes missions comme dans tout village, avec des bons moments et d'autres difficiles, des gens adorables et d'autres peu intéressants... Un petit salut amical aux équipes d'hivernage TA47 (et en particulier Spiel, Tito, JPP, Gilles, Alex, Fred, Ben, Sylvain, Michel, Edouard, Nicolas, χ ,...), TA49 (Nico, Bazil, Scoubidou, François, RV, Patrick, JC, Luc, Le patron, le Gamin...), TA50 (Gilles, Olivier, Michel, Delphin, Blood, Guillaume...), TA51 (Camille, Manue, JB, Dom, ...) et aux campagnards d'été ponctuels ou abonnés (Michmu, Kiki, Jean-Louis, Le Bosco, Alain, Vivi, Jean, Grégoire, Bruno, Catherine, Josette, Claude, Anne, André, Philippe, Olivier et les autres...).

Le soutien logistique et financier de l'Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaires est inestimable pour ce travail. Je tiens ici à remercier l'ensemble du personnel en Antarctique mais aussi en métropole (Françoise Polle, Claude Pinaut pour leur aide vis à vis des commandes et des envois de matériel). Pierrot, j'espère que cette dernière campagne te laissera quelques instants de sérénité pour apprécier encore une fois la fascination de l'archipel, le soir, en redescendant seul au dortoir été. Bonne retraite à toi !

Une petite pensée, encore, pour les équipes de Météo France sur place dont les données sont indispensables pour l'interprétation des nôtres, mais dont l'aide au jour le jour est également précieuse pour l'organisation de nos prélèvements.

Je n'oublierai bien sûr ni le phytoplancton, espèce plutôt mystérieuse pour moi mais qui a justifié mes séjours à Dumont d'Urville, ni surtout les manchots. Dans leur petite tête, ces oiseaux ne se doutent pas du bonheur que j'ai pu retirer des heures passées à les regarder, entre deux injections de chromato, en descendant au Hall fusée changer le filtre, ou simplement au cours des promenades de fin de journée. Enfin, Nico, François, Bruno, Pascal, Kiki, RV... certains jours de l'année 1999 restent pour moi indissociables de ce travail ; il y a des instants qui marquent profondément

Mais bon, si ma tête a souvent été là bas, 'à la maison', il n'en reste pas moins que c'est au LGGE que j'ai passé l'essentiel de ces trois dernières années, dans une équipe et un cadre que je considère privilégiés (même si je n'avais pas la vue sur Belledonne...).

Merci au comité de relecture (Laurence, Delphine ; c'est agréable de rire en reprenant des corrections...) et au comité pédagogique de préparation à l'oral (Steph, Manu ; j'avais peur d'être prêt trop à l'avance...).

Pour m'y retrouver dans la jungle des marchés CNRS ou autres subtilités administratives, cela aurait été bien difficile sans Véro, Sophie et Jocelyne. Merci aussi à Marie pour la patience dont tu as fait preuve avec moi qui ne comprends rien à ton langage informatique : promis, je ne toucherai pas aux firmwares des 3 switch 1000 3COM, ou quelque chose comme ça. Merci aussi à Jean-Philippe pour ta disponibilité et ton aide, notamment pour l'expédition du matériel.

Un petite pensée également pour les différents stagiaires qui ont travaillé avec moi (Myriam, Manue, Julie et Christophe) ; si j'ai souvent trouvé que vous me preniez trop de temps, votre sympathie a compensé l'affaire et finalement vous ne m'avez même pas empêché de finir (presque) à l'heure !

Durant ces trois années, mes aller-retours à Chambéry pour jouer à l'enseignant, s'ils n'ont pas toujours été faciles à gérer en période de préparation de campagne, n'ont en revanche jamais été pénibles pour moi. C'est pour beaucoup grâce à vous tous de l'Université de Savoie (Jean-Luc, Bernard, Nathalie, Dédé, Céline, Nicolas, Nadine, Valérie, Agnès) qui m'avez accueilli comme un des vôtres. A bientôt !

Très importantes pour moi ont été les sorties régulières sur le terrain qui constituent une particularité de ce laboratoire. Merci en particulier à Christian et à Suzy qui me comptent parmi leur fidèles coéquipiers de m'avoir fait découvrir sous une nouvelle approche des endroits que je fréquentais jusqu'alors pour le seul plaisir d'être en montagne. Travailler dans un tel cadre apporte une dimension supplémentaire à la pratique alpine, l'objectif n'est plus l'itinéraire ou le sommet, mais la fatigue est souvent plus grande encore... Suzy, le lever de Lune cette nuit là, seul au sommet du Mont Blanc alors que tu t'inquiétais de savoir où j'étais passé reste un des grands moments de cette thèse. Peut être me pardonneras tu...?

Cependant, il n'y a pas que le boulot ! Vous êtes nombreux à avoir participé à mon quotidien, au labo, à la pause thé, à Chamechaude, voire ailleurs en Chartreuse ou même plus haut jusqu'à la Verte, ou encore parfois en me traînant à la ville... Merci donc à Laurence, Laurent, Delphine, Steph et Audrey pour m'avoir associé à votre petite équipe qui je l'espère survivra à cette thèse, à Christine pour m'avoir gardé mon chat pendant l'hivernage (il ne fallait pas te sentir obligée de me le rendre 5 ans plus tard en taille 0,5...), à Matthieu, compagnon de bureau et de missions dans les alpes des deux premières années, à Estelle et son sourire (presque aussi important qu'un chat dans un labo), à Manu, Alex, Maurine, Céline, Patrick, Seb, Loïc, et puis aux 'anciens' aussi, Martine, toujours là pour les galères chromato, Jacques, Florent, Jlj, Jean-Marc pour la vue sur Belledonne, Danièle, Christo, Eric, Manou, Crecre, Claude...

Evelyne, après ces années, j'ai toujours autant de plaisir à partager la montagne avec toi. Vu la quantité de sommets qu'il reste à visiter et ceux qu'il serait agréable de retourner voir, j'espère que notre complicité durera encore longtemps. Merci aussi pour ta présence pendant l'hivernage et pendant les moments pénibles de cette thèse...

Toute cette histoire trouve son origine dans l'amour de la montagne et le respect de la nature qu'ont su me communiquer mes parents, ainsi que dans la complète liberté de choix qu'ils m'ont laissée dans mes études où, un peu à l'aveuglette, j'ai fini par rejoindre le monde polaire qui m'attirait depuis longtemps. Merci également aux deux frangines qui m'ont hébergé à Grenoble avant et après l'hivernage puis qui m'ont donné chacune une adorable petite nièce, dans leur domaine respectif d'activité professionnelle... ce qui a bien égayé ces dernières années !

Enfin, beaucoup ici ne comprendraient rien si je n'avais pas une pensée particulière pour Chamechaude et le Chat Roux qui ont, à leur manière, accompagné nombre de week-end et soirées de cette thèse...

Le plus dur reste peut être désormais à faire, mais j'ai eu la chance de vivre trois années de liberté que j'ai pu construire et réaliser d'une manière certes très intense, mais extrêmement enrichissante. L'Antarctique est une terre fantastique, il appartient à tous ceux qui ont la chance de s'y rendre de veiller à la préserver au mieux, dans la mesure où toute présence humaine est une perturbation de ce système fragile. A nous tous de nous assurer de sa préservation à long terme, tout en préservant notre propre environnement alpin...

à +,

Bruno

Résumé - Abstract

Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du Soufre aux hautes latitudes Sud (station Dumont d'Urville)

Résumé :

L'atmosphère des hautes latitudes sud demeure très peu documentée à l'heure actuelle. Or, la compréhension des systèmes biogéochimiques à ces latitudes est nécessaire tant pour l'interprétation des archives glaciaires que pour évaluer l'importance de ces régions dans le climat actuel et futur, en liaison notamment avec les émissions océaniques de diméthylsulfure (DMS).

Des études de distributions en taille de l'aérosol sur la base côtière antarctique de Dumont d'Urville ont permis de mieux cerner les problèmes de fractionnement de l'aérosol marin par rapport à la composition de l'eau de mer. En hiver, un déficit de sulfate par rapport au sodium ou au chlore est observé. La chronologie et l'ampleur de ce phénomène ont pu être précisés, dans le but de quantifier le nss-sulfate hivernal. Un second phénomène de fractionnement du sel de mer, lié à la remobilisation de HCl et traduit par un déficit de chlore par rapport au sodium, se révèle peu marqué sur le site suite à la combinaison de plusieurs paramètres, parmi lesquels l'influence locale d'émissions ornithogéniques alcalines.

Depuis fin 1998, des mesures de DMS et de DMSO complètent les prélèvements d'aérosols continus depuis 1991. Après trois années de mesures, il apparaît une très grande variabilité interannuelle des teneurs en DMS liée à une variabilité importante de la source océanique locale en été. Si les niveaux de DMS paraissent fortement dépendants de cette source à une échelle locale, les espèces oxydées (MSA, sulfate) sont plutôt représentatives en été des émissions océaniques à une échelle régionale. En hiver, leurs teneurs sont très faibles (15 à 20 ng/m³ de nss-sulfate, hors perturbation volcanique, dont une moitié serait d'origine biogénique). Enfin, des études de photochimie en été ont confirmé l'importance d'un puits hétérogène du DMSO qui semble avoir une dépendance photochimique et s'inscrit comme étant une voie de production privilégiée de MSA particulaire.

Study of the atmospheric biogeochemical Sulphur cycle in the high Southern latitudes (Dumont d'Urville station)

Abstract :

The high southern latitude atmosphere remains poorly documented. The understanding of the biogeochemical sulphur cycle is a critical aspect for climate change studies as well as to interpret the record of sulphur species in polar ice, in relation with the large oceanic emissions of dimethylsulphur (DMS).

Size segregated aerosol studies at the French coastal Antarctic station Dumont d'Urville allowed us to better evaluate the fractionation processes of the sea-salt aerosol in comparison to the bulk sea-water composition. In winter, a depletion of sulphate in regard of Na⁺ or Cl⁻ is observed. The timing and the intensity of this phenomena have been studied in the aim of quantify the winter nss-sulphate. A second fractionation process, linked to the remobilization of HCl and characterised by a depletion of Cl⁻ compared to Na⁺ in the sea-salt aerosol, appears to be weakly pronounced at this site due to the combination of many parameters, among which a local influence of alkaline ornithogenic emissions.

Since late 1998, DMS and DMSO measurements complete the continuous aerosol samplings since 1991. After three years, a large interannual variability of the DMS mixing ratios, firstly driven by the variability of the summer oceanic source, is revealed. If the atmospheric DMS concentrations appear to be largely controlled by the oceanic source at a local scale, the aerosol species (MSA and nss-sulphate) are more representative in summer of a regional scale. Winter values of the later species are low (15 to 20 ng/m³ of nss-sulphate, out of volcanism influence, half of which would be of biogenic origin). Finally, photochemical case studies in summer confirmed the importance of a heterogeneous loss of DMSO that seems to have a partial photochemical behaviour and appears to be an important production pathway of particulate MSA.

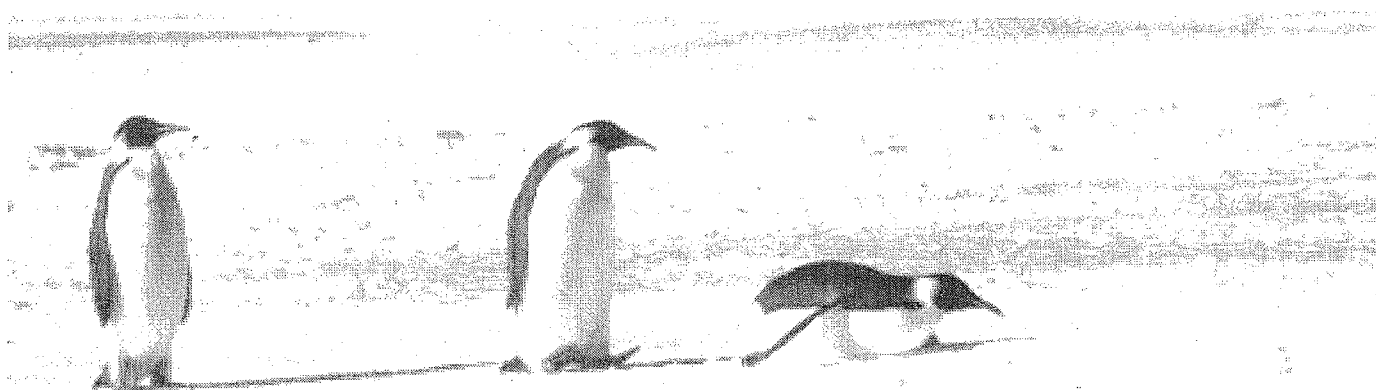
Sommaire

Sommaire	
Introduction générale	13
I. Présentation générale, site et techniques	19
1. Le Soufre dans l'Atmosphère Antarctique	21
1.1. Impact climatique des aérosols - spécificité de l'hémisphère Sud	22
1.2. Source océanique et chimie du DMS	25
1.3. Interactions DMS – Climat	30
1.4. Cadre de l'étude	32
2. Présentation du site	35
2.1. Présentation générale	35
2.2. Climatologie et conditions météorologiques	39
2.3. Programme d'étude de la composition chimique de la basse atmosphère à Dumont d'Urville	45
3. Techniques de prélèvement et d'analyse	51
3.1. Techniques de prélèvement	51
3.2. Techniques d'analyse	65
4. Présentation des données – échantillonnage de la phase gazeuse	71
4.1. Aérosols	72
4.2. Diméthylsulfure (DMS) et diméthylsulfoxyde (DMSO)	75
4.3. Dioxyde de soufre (SO ₂)	76
4.4. Acide chlorhydrique HCl	82
4.5. Acide nitrique HNO ₃	83
4.6. Ammoniac NH ₃	85
4.7. Conversion des unités	87
II. Fractionnement de l'aérosol marin en hiver et en été	89
(étude des distribution en taille de l'aérosol et de la phase gaz)	
1. Introduction	91
2. Sel de mer	97
2.1. Choix de l'indicateur marin – conséquences	100
2.2. Etude du fractionnement hivernal	109
2.3. Etude du phénomène de fractionnement estival	133
2.4. Conclusion sur l'étude du sel de mer	149
3. Etude du nitrate, influence de la phase gazeuse	151
3.1. Présentation des données	151
3.2. La mesure du nitrate ; interactions avec la phase gazeuse	154
3.3. Conclusion	162

4. L'ammonium et l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville ..	163
4.1. Présentation des données	164
4.2. Mise en évidence du rôle des manchots ; modes d'émissions	165
4.3. Conclusion	182
5. Calcul de la surface d'aérosols	183
6. Conclusion	185
III. Le Soufre dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	189
1. Introduction	191
2. Etudes de cas	197
2.1. Cas d'étude photochimique	197
2.2. Extension de l'étude aux observations des étés suivants	206
2.3. Etude préliminaire du MSIA dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	212
2.4. Etude des « pics » de MSA	215
2.5. Conclusion sur les études de cas	230
3. Evolution saisonnière et variabilité interannuelle (1999-2001)	233
3.1. Les années 1999–2001 dans le contexte pluriannuel (1991–2001)	237
3.2. Influence de la météorologie locale sur les mesures	239
3.3. Influence de la glace de mer	247
3.4. Variabilité de la source de DMS	251
3.5. Synthèse de ces discussions	260
3.6. Conclusions	262
4. Série pluriannuelle aérosols	265
4.1. Présentation de la série de données	265
4.2. Discussion	267
4.3. Conclusion	279
5. Conclusions	281
Conclusion générale	283
Bibliographie	289
Table des matières	301
Liste des figures	307
Liste des tableaux	313
Annexes	317

Introduction générale

5 décembre 1996, 13 ng/m³ de MSA, 155 de nss-sulfate



je m'envole vers un rêve...

Introduction

L'Antarctique est un continent rendu unique et fascinant par sa position géographique. Quasiment centré sur le Pôle Sud, il est séparé en deux secteurs par une chaîne de montagnes (la Chaîne Transantarctique). Chacun de ces deux secteurs est recouvert d'une calotte de glace dont la plus importante, l'« Antarctique de l'Est » culmine à plus de 4000 mètres d'altitude pour une épaisseur de glace supérieure à 3 km. Ces caractéristiques géographiques s'accompagnent de températures extrêmes au centre du continent, de -30°C en été et pouvant descendre sous -80°C au cœur de l'hiver austral. La périphérie du continent connaît des conditions climatiques moins rudes et offre un accès relativement aisé en été par voie maritime. La plupart des stations scientifiques, seules installations humaines sur le continent, sont ainsi réparties à proximité des côtes.

La rigueur du climat antarctique, liée en premier lieu aux latitudes élevées, est également renforcée par l'isolement de ce continent par rapport aux autres terres émergées. La présence d'une zone océanique tout autour du continent entretient un régime météorologique particulier, une large ceinture dépressionnaire encerclant les hautes pressions qui prédominent sur la calotte glaciaire. De plus, l'éloignement de l'Antarctique par rapport aux continents de l'hémisphère nord, principales zones d'émissions anthropiques dans l'atmosphère, le rend à l'heure actuelle peu sensible à celles-ci, sauf pour les espèces à très long temps de résidence dans l'atmosphère. L'atmosphère antarctique constitue donc une sorte de bruit de fond de l'atmosphère terrestre et son étude va permettre d'examiner la réponse du fragile équilibre de notre environnement atmosphérique à des phénomènes climatiques globaux d'origine naturelle ou anthropique. Par ailleurs, la zone océanique qui entoure le continent représente une source importante de composés dans l'atmosphère, notamment des composés soufrés. L'importance climatique de ces composés (en particulier le sulfate) est désormais bien reconnue, et il est possible qu'ils induisent dans ces régions un phénomène de rétroaction en réponse à un changement climatique global, via une modification de la source océanique.

Dans ce contexte, les études atmosphériques réalisées sur une base pluriannuelle aux hautes latitudes Sud est primordiale sur plusieurs plans. D'une part, un suivi continu à long terme permettra de détecter une éventuelle dérive ou changement de l'atmosphère polaire ou de la source océanique, en réponse à un réchauffement climatique amorcé. D'autre part, la

glace accumulée dans les calottes polaires renferme des paramètres liés à l'état de l'atmosphère et du climat passés que les programmes de grands forages profonds s'attachent à déchiffrer. Cependant, l'interprétation approfondie de ces signaux nécessite de comprendre le fonctionnement de l'atmosphère polaire actuelle et comment les informations sont archivées dans la neige. Seules les études atmosphériques conduites actuellement en région polaires pourront répondre à ces besoins. Enfin, nous avons souligné que l'Océan Austral était une source importante de composés soufrés, et les mesures aux hautes latitudes Sud font cruellement défaut, tant pour mieux appréhender cette source (variabilité, importance) que pour valider les modèles numériques de circulation générale et de prévision climatique.

Ce travail se décline autour des premières séries pluriannuelles de composés soufrés gazeux à la station côtière de Dumont d'Urville qui découlent de l'initiation, en décembre 1998, de mesures de diméthylsulfure (DMS). Ce composé est le précurseur des composés soufrés biogéniques en atmosphère océanique, et notamment du sulfate. Ces mesures continues, accompagnées de mesures de diméthylsulfoxyde (DMSO) et de mesures plus ponctuelles de dioxyde de soufre (SO_2) s'inscrivent dans un programme de suivi de long terme des aérosols (acide méthanesulfonique (MSA) et sulfate (SO_4^{2-})) débuté en 1991.

Dans un premier chapitre, les enjeux de cette étude et son contexte scientifique seront présentés, avant de décrire le site de Dumont d'Urville et les techniques expérimentales mises en œuvre. Dans un second chapitre, nous nous pencherons, à la lumière de prélèvements d'aérosols par impacteurs en cascade et de composés gazeux par tubes dénudeurs, sur les différents processus susceptibles de biaiser l'estimation du sulfate en excès (= sulfate non-sel-de-mer) présent dans l'aérosol à partir des prélèvements effectués depuis 1991 sur filtres totaux. Cette étude sera l'occasion d'examiner plusieurs processus de fractionnement du sel de mer observés en région côtière antarctique. Nous soulignerons ici la spécificité locale de l'atmosphère de Dumont d'Urville liée à la présence en été d'importantes colonies de manchots ainsi que les conséquences de celle-ci. Nous discuterons l'influence de ces différents phénomènes sur l'estimation des teneurs de sulfate dans nos prélèvements. Enfin, le troisième chapitre sera consacré à l'étude proprement dite des variations des composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville. Sur la base des évolutions journalières observées en période estivale, nous verrons que dans certaines conditions, l'étude de processus photochimiques est possible et nous tenterons à partir de ces études de cas d'en déduire des informations mécanistiques sur les processus d'oxydation du DMS. La discussion

portera ensuite sur les variations saisonnières puis interannuelles des différents composés soufrés (aérosols et gaz précurseurs). Nous analyserons le rôle de plusieurs paramètres (météorologie, glace de mer, sources) sur la variabilité des teneurs en DMS et leurs conséquences pour ses composés d'oxydation, dans le but de dresser un premier bilan du cycle atmosphérique du Soufre à ces latitudes.

Présentation générale, site et techniques

8 février 1999, DMS = 368 pptv, DMSO, MSA,... peu importe.

Certains jours, le silence a un poids. Même ici
Ce soir, trois lits seront vides à jamais

Ainsi va le monde...

Présentation générale, site et techniques

Nous allons dans ce premier chapitre présenter dans un premier temps le cadre de l'étude, puis les techniques expérimentales utilisées. Les résultats obtenus feront l'objet des deux chapitres suivants.

Dans un premier paragraphe, nous exposerons les raisons qui ont conduit la communauté scientifique à s'intéresser aux composés soufrés dans l'atmosphère, en précisant les interactions qui lient ces composés au système climatique. Cette présentation nous conduira à préciser les spécificités des hautes latitudes Sud qui ont motivé notre travail. Un second paragraphe sera consacré à une description du site de Dumont d'Urville, de sa climatologie puis de l'intégration de notre programme d'étude de l'atmosphère dans ce contexte. Nous présenterons ensuite les techniques de prélèvement et d'analyse utilisées dans cette étude avant finalement de discuter plus en détail le problème de l'échantillonnage des gaz acides (SO_2 , HCl , HNO_3) et de l'ammoniac.

1. Le Soufre dans l'Atmosphère Antarctique

La prise de conscience du rôle important des aérosols dans le bilan radiatif de notre planète a conduit à porter un intérêt croissant au cycle biogéochimique du soufre. Dans l'atmosphère actuelle, les sources de composés soufrés sont contrôlées d'une part par les émissions anthropiques et d'autre part par les émissions naturelles pour lesquelles une rétroaction à un changement climatique est possible. A l'échelle globale, les émissions anthropiques de dioxyde de soufre (SO_2), essentiellement localisées dans l'hémisphère nord, dominant désormais largement les émissions de composés soufrés, conduisant à la formation d'aérosol sulfaté. Ces particules submicroniques contribuent grandement à la pollution acide dans les pays industrialisés et sont susceptibles de jouer un rôle climatique en interceptant une partie du rayonnement solaire et en modifiant l'albédo des nuages. Les volcans et la biosphère (essentiellement marine) constituent également des sources de gaz soufrés qui seront oxydés en sulfate. Parmi celles-ci, le diméthylsulfure (DMS) est émis en quantité importante par les océans. A l'échelle de l'hémisphère sud, sa contribution domine les émissions de soufre.

Le tableau I-1 présente l'inventaire des émissions globales de gaz soufrés proposé par Spiro et al. (1992) pour l'année 1980 (en Tg S/an) :

Sources	Global	Hémisphère Nord	Hémisphère Sud
Combustions de fuel et activités industrielles	77,6	69,8	7,8
Feux de biomasse	2,3	1,3	1,0
Volcans	9,6	7,6	2,0
Biosphère marine	11,9	5,3	6,6
Biosphère terrestre	0,9	0,5	0,3
Total	102,2	84,5	17,7

tableau I-1 : émissions globales de composés soufrés gazeux en 1980 (Tg de S/an), d'après Spiro et al. (1992). L'estimation des émissions anthropiques présentée pour l'année 1980 doit être considérée avec précaution aujourd'hui, les teneurs en soufre des combustibles utilisés en Europe de l'Ouest et en Amérique du Nord étant désormais contrôlées tandis que de nouvelles aires géographiques fortement émettrices se sont développées.

Si, dans cette étude, les émissions anthropiques et biogéniques sont équivalentes dans l'hémisphère Sud, d'autres auteurs suggèrent des émissions de la biosphère marine bien plus importantes (19-54 Tg de S/an selon Andreae (1990), par exemple). Cette fenêtre très large des inventaires est liée à la difficulté d'estimer les flux de DMS de l'océan.

Dans un premier temps, nous présenterons les mécanismes qui lient l'aérosol sulfaté au climat puis, soulignant le rôle du DMS dans la production de ces aérosols, l'hypothèse de rétroaction climatique proposée par Charlson et al. (1987) qui souligne une possible réponse de la biosphère marine à un réchauffement climatique. Enfin, nous rappellerons l'état des connaissances sur les composés soufrés en région Antarctique, cadre de ce travail.

1.1. Impact climatique des aérosols - spécificité de l'hémisphère Sud

Ce paragraphe, de même que le paragraphe 1.3, est grandement inspiré des articles de synthèse de Anderson et al. (1995) et Charlson et al. (1987).

1.1.1. Rôle des aérosols sur le climat

Le climat de la Terre est gouverné en grande partie par les équilibres et les disparités énergétiques de l'atmosphère, et en premier lieu par la quantité de rayonnement reçue du

Soleil. D'une manière générale, les aérosols sont susceptibles d'intervenir sur le bilan radiatif de deux manières : l'une directe, l'autre indirecte.

En tant que matière particulaire en suspension dans l'air, les aérosols vont avoir un effet d'écran sur le rayonnement solaire, par rétrodiffusion ou par absorption des photons. Cet effet direct revient à limiter la quantité de rayonnement qui atteint le sol et induit ainsi un refroidissement de la surface.

De plus, les aérosols vont servir de support de nucléation lors de la formation des gouttelettes d'eau qui constituent les nuages. Une modification du nombre de particules est susceptible d'entraîner une modification de la structure et de la durée de vie du nuage qui se répercutera sur ses propriétés radiatives, en particulier l'albédo (fraction de rayonnement incident renvoyé vers l'espace). Par leur intervention dans les processus de formation des nuages, les aérosols influent également sur la quantité de rayonnement qui atteint le sol : c'est l'effet radiatif indirect.

1.1.2. Importance du sulfate

Le sulfate peut être émis dans l'atmosphère sous forme d'aérosol primaire par l'action du vent (poussières continentales comme le gypse, embruns marins). Cependant, ces particules sont de taille importante (plusieurs microns) et leur temps de vie dans l'atmosphère est très limité. Leur rôle dans le bilan radiatif sera peu important, sauf à une échelle très locale. En revanche, la plupart des espèces soufrées gazeuses émises dans l'atmosphère vont être chimiquement oxydées pour former au stade ultime essentiellement du sulfate. Ceci est vrai tant pour les espèces anthropiques (SO_2) que volcaniques (SO_2 , H_2S) et biogéniques (DMS, H_2S , CS_2 , COS ...). Le sulfate ainsi formé, appelé sulfate non-sel-de-mer (nss-sulfate) a une distribution en taille allant de 0,1 à 1 μm et constitue le principal composant de l'aérosol submicronique (Cf. figure II-1). De par son abondance, sa capacité à nucléer et sa solubilité, il jouera un rôle prédominant dans la formation des nuages.

1.1.3. Processus de formation des gouttelettes d'eau

La formation d'une gouttelette d'eau dans une masse d'air est directement liée à l'humidité relative. Cependant, la formation homogène de gouttelettes d'eau, par regroupement de molécules d'eau à l'état de vapeur, n'est observée que pour de très importantes sursaturations (300%). En revanche, en présence de particules, la nucléation de

gouttelettes d'eau est observée pour de faibles sursaturations. Si de plus les particules sont constituées de sels solubles, la condensation peut avoir lieu à des humidités relatives bien plus faibles, souvent inférieures à 100% (la pression de vapeur saturante de la solution constituée par l'eau et le sel étant inférieure à celle de l'eau seule). Jusqu'à une certaine sursaturation, la particule existe à l'état hydraté puis, à partir d'un certain seuil, elle entre dans un état instable de grossissement spontané conduisant à la formation d'une gouttelette. Elle est alors comptée comme noyau de condensation nuageuse (CCN). La quantité de CCN sera donc fonction du nombre de particules existantes. Si celui-ci augmente, le nombre de CCN est alors susceptible de s'accroître également, entraînant une augmentation du nombre de gouttelettes qui sera associée, pour une même quantité d'eau disponible dans le nuage, à une diminution de leur taille moyenne. La surface totale de gouttelettes d'eau augmente donc.

1.1.4. Effets radiatifs des nuages – influence de la taille des gouttelettes d'eau

Les nuages jouent un rôle important dans le bilan radiatif terrestre. Leur influence intervient à deux niveaux : d'une part, sur le rayonnement solaire incident, de courtes longueurs d'onde ($0,3 - 0,7 \mu\text{m}$) ; d'autre part, sur le rayonnement infrarouge ($0,7 - 4 \mu\text{m}$) émis par le sol vers l'atmosphère.

Dans le domaine des faibles longueurs d'onde, les photons vont interagir avec les gouttelettes d'eau par réflexion et réfraction à leur surface. Une partie de la lumière sera rétrodiffusée vers l'espace. Cette diffusion de la lumière dépendra de l'épaisseur des nuages, de la surface totale des gouttelettes d'eau et de l'angle incident des rayons solaires. Une grande partie de l'albédo de la Terre est ainsi liée aux nuages qui engendrent par ce processus un refroidissement de la surface. Néanmoins, ce refroidissement peut être en partie compensé par l'absorption du rayonnement infrarouge émis par le sol. La plupart des nuages sont en effet opaques au rayonnement de grandes longueurs d'onde. Ils ré-émettent alors un rayonnement moins intense dans la mesure où ils sont en général à une température plus basse que le sol. Ce processus tend à réchauffer les basses couches de l'atmosphère.

L'effet radiatif des nuages est donc contrôlé par différents processus selon le domaine de longueur d'onde considéré. Pour le rayonnement incident, c'est essentiellement l'épaisseur du nuage, le nombre et la taille des gouttelettes d'eau qui va déterminer la proportion réfléchi. En ce qui concerne le rayonnement émis, c'est en grande partie la température du sommet de la couche nuageuse, comparée à la température au sol, qui déterminera l'effet de réchauffement. Ceci dépend du type de nuage et des zones géographiques considérées. Une

augmentation du nombre de gouttelettes d'eau, associée à une diminution de leur taille, est donc plutôt susceptible d'entraîner un refroidissement au sol. De plus, la diminution de la taille moyenne des gouttelettes d'eau aura aussi pour effet d'allonger la durée de vie des nuages : les gouttes étant plus petites, il leur faudra plus de temps pour croître par collision et coalescence avant d'atteindre la taille suffisamment grosse pour qu'il y ait précipitation. Ceci va dans le sens d'une couverture nuageuse plus importante à l'échelle globale, limitant l'ensoleillement au sol.

1.1.5. Spécificité de l'hémisphère sud

Nous venons de souligner l'importance du sulfate dans l'aérosol et son rôle de CCN dans la formation des nuages. Une augmentation de la quantité de sulfate est donc à même d'engendrer un refroidissement au sol tant par effet radiatif direct que par l'augmentation du nombre de gouttelettes d'eau s'accompagnant d'une diminution de leur taille moyenne. Or, dans l'hémisphère sud, la source biogénique essentiellement sous forme de DMS émis par les océans domine le bilan des émissions de composés soufrés. L'activité biologique étant susceptible d'être perturbée par un changement climatique (augmentation de température), la source de DMS s'en trouverait modifiée ce qui pourrait entraîner une rétroaction par le biais de l'aérosol sulfaté. Ce scénario, proposé par Charlson et al. (1987) a motivé l'étude intensive du cycle biogéochimique du soufre. Le paragraphe suivant présente les processus qui gouvernent l'intervention du DMS dans la formation de sulfate. Nous reviendrons ensuite sur les nombreuses incertitudes qui existent au sujet du cycle de rétroaction suggéré.

1.2. Source océanique et chimie du DMS

1.2.1. Mécanismes de production du DMS (d'après Saltzman, 1995)

L'évaluation du rôle du DMS passe par la quantification de la source océanique. Or, la prévision de la capacité d'émission de l'océan demande de comprendre les facteurs qui contrôlent le DMS dans l'eau de mer.

Il est bien établi que le DMS provient du DMSP (Diméthyle sulfoniopropionate). Ce composé semble agir comme osmolyte pour certaines espèces de phytoplancton, c'est à dire qu'il est utilisé pour maintenir la pression osmotique interne des cellules en cas de changement de salinité (algues côtières soumises aux marées, changements liés à la présence

de glace de mer). Les modifications de salinité n'étant toutefois pas courantes en dehors des régions côtières ou polaires, il est probable que le DMSP joue un autre rôle. D'autres fonctions métaboliques que l'osmorégulation ont été proposées mais leur importance n'a pas été prouvée. Cependant, la production intracellulaire de DMSP est fortement dépendante du type d'espèce, entraînant à l'échelle globale une absence de lien direct entre la productivité primaire (évaluée par des mesures de chlorophylle *a*) et la production de DMSP.

Le DMSP contenu dans les cellules semble être relargué dans l'océan lors de leur mort, de leur rupture, ou lors du broutage du phytoplancton par le zooplancton. Une fois dans l'eau de mer, le DMSP va être transformé selon deux voies principales. D'une part, le clivage chimique ou enzymatique conduit à la production de DMS et d'acide acrylique, le processus enzymatique étant beaucoup plus rapide (le DMSP est chimiquement stable au pH de l'eau de mer, 8,2). D'autre part, un processus de déméthylation produit des composés autres que le DMS.

Le DMS ainsi produit dans l'eau de mer est en forte sursaturation par rapport à l'atmosphère et aura tendance à s'échapper. Son flux vers l'atmosphère dépendra de ses puits dans l'eau de mer (photo oxydation en DMSO, activité bactérienne) et des conditions météorologiques, en particulier du vent. La consommation biologique apparaît être le puits principal du DMS, excédant dans la majorité des cas les échanges avec l'atmosphère.

1.2.2. Estimation des flux de DMS

L'expression du flux d'un gaz tient compte d'un coefficient d'échange entre l'eau et l'air et de la différence de concentration du gaz dans les deux phases. Dans le cas du DMS, modérément soluble dans l'eau et en forte sursaturation dans l'océan, le flux est directement proportionnel à sa concentration océanique. Cependant, le coefficient d'échange dépend d'une part de la température de l'eau, mais surtout du vent qui va déterminer l'état de surface de l'océan. Sur la base d'études en laboratoires, d'études par traceurs ou d'études de terrain, plusieurs relations empiriques ont été proposés pour exprimer la dépendance au vent du coefficient d'échange océan-atmosphère (Liss et Merlivat, 1986). Une modification du régime des vents peut en conséquence induire d'importants changements au niveau de la source océanique de DMS.

1.2.3. Chimie du DMS

Le diméthylsulfure (CH_3SCH_3 , DMS) émis dans l'atmosphère va être oxydé par voie radicalaire pour conduire en fin de chaîne à deux composés principaux : l'acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA) et le l'acide sulfurique (H_2SO_4 , mesuré sous forme de sulfate SO_4^{2-}). L'oxydation du DMS peut être initiée par différents radicaux (OH , NO_3 , BrO , IO ,...). En atmosphère de fond, où les teneurs en oxydes d'azotes (NO_x) sont faibles, l'oxydation par le radical hydroxyle est prépondérante (Saltzman, 1995 ; Ravishankara et al., 1997). Nous allons donc détailler les principaux mécanismes de cette voie d'oxydation, dans leur état de connaissances actuel.

La figure I-1 présente le schéma d'oxydation simplifié que nous allons décrire ci dessous.

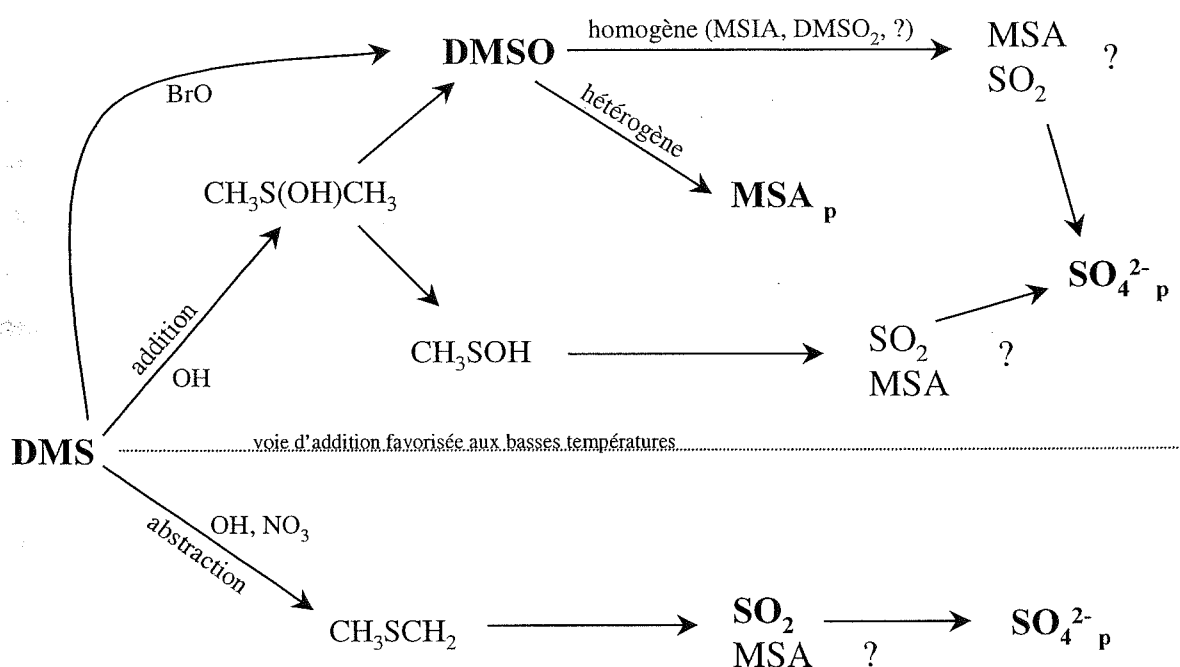


figure I-1 : schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du DMS

1.2.3.1. Oxydation par le radical OH

Il est désormais largement admis que l'étape initiale d'oxydation du DMS par le radical OH peut se développer selon deux mécanismes, communément appelés voie d'addition et voie d'abstraction.

L'addition du radical OH sur l'atome de soufre conduit à la formation du composé intermédiaire $\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$. La réaction de celui-ci avec l'oxygène moléculaire entraîne la

formation de diméthylsulfoxyde ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$, DMSO). Une seconde voie d'évolution consiste en une décomposition unimoléculaire produisant le radical CH_3SOH puis l'acide méthanesulfonique (MSA) et/ou le dioxyde de soufre (SO_2). Ravishankara et al. (1997) estiment que la voie d'addition produit environ 50% de DMSO. Plus récemment, Arsene et al. (1999) observent une conversion bien plus efficace du DMS en DMSO par la voie d'addition. Les mêmes auteurs notent également la formation de quantités importantes d'acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$, MSIA) qu'ils attribuent à l'oxydation du DMSO par les radicaux OH. Ils estiment en revanche négligeable la formation de diméthylsulfone ($\text{CH}_3\text{SOOCH}_3$, DMSO_2). Ce dernier a néanmoins été mesuré sur le terrain (Berresheim et al., 1998). L'oxydation homogène du MSIA est quant à elle susceptible de former du MSA et du SO_2 . Arsène et al. (1999) observent un rendement élevé en SO_2 et concluent que la voie d'addition produit majoritairement ce composé en phase homogène. Néanmoins, plusieurs auteurs rapportent le rôle potentiel d'un puits hétérogène du DMSO (Ravishankara et al., 1997 ; Davis et al., 1998). Or, Bardouki et al. (1999) ont montré que l'oxydation en phase aqueuse par le radical OH du DMSO conduit principalement au MSA via le MSIA. Ces auteurs estimant un temps de vie du DMSO en phase aqueuse atmosphérique de 0,4 à 4 heures (contre 5 heures en phase gazeuse), le processus hétérogène est par conséquent susceptible de jouer un rôle important dans le schéma réactionnel. Un tel puits hétérogène est également probable pour le MSIA, conduisant là encore à la formation de MSA particulaire.

La voie d'abstraction d'un atome d'hydrogène forme le radical CH_3SCH_2 . Celui-ci évolue par une succession de réactions radicalaires qui peuvent conduire à la formation de SO_2 comme de MSA ; il semble cependant que cette voie conduise préférentiellement à la formation de SO_2 , puis de H_2SO_4 (Saltzman, 1995).

1.2.3.2. Autres voies d'oxydation radicalaires

D'autres radicaux sont à même d'oxyder le DMS. L'oxydation par le radical nitrate (NO_3) suit le chemin de la voie d'abstraction, mais son rôle est supposé limité en atmosphère propre (Allan et al., 1999). Dans le cadre de notre étude, une influence au cours de la période hivernale est cependant envisageable, mais le manque de mesure empêche toute évaluation de son importance. Les composés halogénés peuvent également initier l'oxydation du DMS selon un chemin réactionnel conduisant au DMSO (Barnes et al., 1991 ; Toumi, 1994). Les premières mesures de BrO en Antarctique (Wagner et Platt, 1998 ; Kreher et al., 1997) indiquent que ce composé est susceptible d'atteindre des niveaux de l'ordre de quelques

dizaines de pptv d'août à octobre. Si les mécanismes d'émission des composés halogénés sont à l'heure actuelle mal connus (un lien semble exister avec la glace de mer), l'étude de Toumi (1994) montre que de tels niveaux peuvent largement concurrencer l'oxydation par les radicaux OH. Il est par conséquent possible qu'une oxydation du DMS par BrO intervienne de manière conséquente en fin d'hiver à Dumont d'Urville.

1.2.3.3. Répartition des composés finaux – rapport MSA/SO₄²⁻

Hynes et al. (1986) puis Ravishankara et al. (1997) ont montré, pour la réaction d'oxydation par les radicaux OH, que le rapport de branchement entre la voie d'addition et la voie d'abstraction est fortement dépendant de la température. Si la voie d'addition ne compte que pour 20% à 30°C, à 0°C ce rapport devient 75%. Ceci est particulièrement important dans le cadre de notre étude en région polaire où la voie d'addition est donc supposée dominer l'oxydation du DMS. Cette perspective offre la possibilité d'étudier l'influence de cette voie sur la répartition des composés finaux, MSA et nss-sulfate.

En effet, l'utilisation du rapport MSA/nss-SO₄²⁻ a souvent été proposée pour déterminer l'origine du nss-sulfate dans une masse d'air, notamment dans une optique paléoclimatique (interprétation des forages glaciaires). Cette idée est à l'origine portée par l'observation d'une dépendance latitudinale de ce rapport dans l'aérosol, augmentant aux hautes latitudes (Bates et al., 1992). Rapprochant cette étude de celle de Hynes et al. (1986) qui a montré la dominance de la voie d'addition aux basses températures, il est tentant de supposer que la voie d'addition favorise la production de MSA en comparaison avec la voie d'abstraction. Reprenant l'étude de Arsene et al. (1999), la chimie homogène du DMS semble contredire ce point, favorisant la formation de SO₂. Cependant, nous avons souligné plus haut le rôle potentiel de production de MSA par oxydation hétérogène du DMSO et du MSIA. Si cette voie hétérogène court-circuite efficacement l'oxydation homogène du DMSO, cela induit une diminution de la production de SO₂ et une augmentation du rapport MSA/nss-SO₄²⁻. De nombreuses incertitudes demeurent toutefois dans le schéma d'oxydation du DMS et d'autres paramètres, comme la dépendance à la température de plusieurs étapes intermédiaires, sont susceptibles de moduler la répartition des composés finaux.

Néanmoins, l'étude des processus d'oxydation du DMS est primordiale pour aborder le rôle climatique de ce dernier. En effet, si nous supposons que le MSA ne condense que sur des particules existantes, le sulfate reste le seul composé susceptible de produire de nouvelles particules par nucléation. La connaissance du taux de conversion final du DMS en H₂SO₄,

dont le rapport MSA/nss-SO_4^{2-} peut être un indicateur, déterminera la capacité du DMS à créer des CCN. La connaissance des processus de formation du sulfate reste également déterminante dans cette optique (rôle potentiel du sel de mer impliquant le SO_2 dans des processus hétérogène, limitant la production d'acide sulfurique, rôle des nuages,...).

1.3. Interactions DMS – Climat

1.3.1. Sensibilité du climat aux émissions de DMS

Dans ce paragraphe, nous allons reprendre les différentes étapes présentées plus haut et examiner chaque fois le rôle potentiel joué par le DMS, ainsi que les points d'incertitude :

- Flux de DMS : le flux de DMS eau/air est essentiellement fonction de la concentration de DMS dans l'eau et du régime de vent. Cependant, de grandes incertitudes existent quant à l'importance respective de ces deux paramètres dans la production de DMS atmosphérique. Il n'est ainsi pas certain qu'une augmentation de DMS dans l'eau se traduise par une augmentation de DMS dans l'air en absence de modification du régime des vents.

- Conversion gaz-particule : si une augmentation de DMS dans l'air se traduit à priori par une augmentation de la masse de sulfate, il n'y a pas de certitude qu'une augmentation du nombre de CCN soit aussi observée. Les mécanismes mis en jeu dans les processus d'oxydation comme dans les modes de formation de nouvelles particules étant mal connus, une grande incertitude demeure dans la réponse à une augmentation de DMS en terme de CCN.

- Nucléation des gouttelettes d'eau : la nucléation est fonction de l'humidité relative dans la masse d'air et de la composition de la particule. En atmosphère marine, le nombre de particules dans le mode d'accumulation est souvent un paramètre limitant la formation de gouttelettes d'eau, contrairement à ce qui est observé en atmosphère continentale. En conséquence, il est probable qu'une augmentation du nombre de particules conduirait à une augmentation de la quantité de gouttelettes d'eau dans un nuage.

- Changements dans l'albédo des nuages et dans la couverture nuageuse : une modification du nombre et de la taille des gouttelettes d'eau entraîne une modification de l'albédo des nuages et une augmentation de la durée de vie de ceux ci. Une augmentation du nombre de CCN conduirait donc à une augmentation de l'albédo.

- Effets sur l'insolation et sur la température au sol : cette modification de l'albédo revient à modifier la quantité d'énergie qui atteint le sol, d'où une réponse de la température dans le sens d'un refroidissement si le nombre de CCN augmente.

Une augmentation de la quantité de DMS dans l'eau de mer est donc susceptible d'entraîner un refroidissement au sol ; les principales incertitudes dans ce mécanisme concernent la réponse du flux d'émission à une augmentation du DMS et le devenir du DMS atmosphérique en terme de formation de nouvelles particules. Nous allons maintenant revenir sur l'hypothèse de rétroaction formulée par Charlson et al. (1987) et regarder comment la source de DMS pourrait répondre à un changement de température.

1.3.2. Impact d'un changement climatique sur les émissions de DMS

Une modification climatique ne saurait se produire sans entraîner une réponse de l'écosystème marin. Plus précisément, une modification de l'albédo planétaire est susceptible de changer les flux de DMS. De même, un forçage lié à une augmentation des teneurs de CO₂ risque de bouleverser ce maillon sensible du cycle du soufre. Le problème réside dans le fait de savoir si cette rétroaction serait positive (amplifiant la perturbation climatique), ou négative (tendant au contraire à la freiner).

L'effet direct d'une perturbation de l'albédo est un changement de l'insolation et de la température au sol. Une diminution de la température pourrait ainsi diminuer la productivité primaire. Cependant, s'ajoutent un certain nombre de perturbations potentielles comme la modification de la circulation océanique ou du régime des vents au dessus des continents qui peuvent engendrer des changements de la composition chimique des eaux de surface. Ainsi, un accroissement de la salinité, attendu dans les eaux polaires en cas de refroidissement, entraînerait une production plus importante de DMS dans l'eau de mer. Plus de poussières soulevées sur les continents contribueraient à apporter plus de nutriments aux océans, favorisant la production primaire. Des vents plus forts en mer augmenteraient le flux de DMS. Enfin, il faut aussi envisager une évolution de la stratification des couches de surface de l'océan, de la spéciation du phytoplancton, et probablement un changement dans la répartition entre les espèces fortement productrices de DMSP et les autres.

La complexité des interactions entre le climat et l'écosystème marin est telle qu'il n'est pour l'instant pas possible d'évaluer la rétroaction à l'échelle globale, et il est probable que la réponse à un changement climatique ne soit pas la même dans les différentes régions du

globe. Ainsi, Sciare et al. (2000a) observent à l'île d'Amsterdam une augmentation des teneurs atmosphériques en DMS lors d'anomalies positives de température de surface de l'océan. En revanche, les archives glaciaires montrent en Antarctique des niveaux plus élevés de composés biogéniques soufrés lors de la dernière glaciation (Legrand et al., 1991) mais une absence de réponse aux hautes latitudes Nord (Legrand et al., 1997). Enfin, dans une expérience de simulation de l'impact d'un doublement des teneurs en CO₂ atmosphérique sur la productivité marine à l'aide de deux modèles couplés océan-atmosphère et deux schémas biogéochimiques différents, Bopp et al. (2001) observent une réponse différente aux basses et aux hautes latitudes. Aux hautes latitudes, un accroissement de la productivité primaire est simulé, en raison d'une saison de croissance plus longue liée notamment à une modification de la stratification de l'océan.

Charlson et al. (1987) émettaient l'hypothèse que le DMS pourrait intervenir comme régulateur climatique face à l'augmentation des teneurs en gaz à effet de serre, via une productivité primaire accrue dans les océans et une augmentation du nombre de CCN. Compte tenu des larges domaines d'incertitude soulignés plus haut, il n'est actuellement pas possible de conclure sur ce plan. Cependant, des études ont souligné que le DMS dans les eaux équatoriales de surface était peut sensible aux fortes variations océaniques et atmosphériques interannuelles liées aux événements ENSO, confirmant le caractère incertain et probablement très hétérogène d'une rétroaction du climat sur le DMS (Bates et Quinn, 1997).

1.4. Cadre de l'étude

La prise de conscience de l'importance du cycle du soufre a conduit à la multiplication des mesures de DMS dans la plupart des océans. Cependant, les campagnes océaniques sont ponctuelles et le besoin de longues séries de mesures est primordial pour comprendre les mécanismes qui contrôlent la variabilité du DMS. Or, au sud du 45^{ème} parallèle (Stations d'Amsterdam et de Cape Grim) les mesures de DMS étaient jusqu'ici très ponctuelles (Berresheim, 1987), alors que ces régions connaissent en été de très fortes émissions de DMS en liaison avec d'importants blooms de plancton observés lors du retrait de la glace de mer. Depuis une quinzaine d'années, un suivi des composés d'oxydation finaux (MSA et sulfate) a été entrepris dans plusieurs bases antarctiques (Neumayer, Mawson, Palmer, Dumont d'Urville et Halley Bay, Cf. figure I-2) (Wagenbach, 1988 ; Savoie et al., 1993 ; Minikin et

al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998). Si ces études permettent une première approche intéressante, ces composés étant en particulier archivés dans les glaces polaires, les mesures des précurseurs gazeux font cruellement défaut pour avoir une vision globale du cycle du soufre à ces latitudes. Une importante campagne conduite pendant l'été 1994 sur la base de Palmer (concernant les espèces DMS, DMSO, DMSO₂, MSA, aérosols et oxydants) a apporté une approche plus générale de la chimie du soufre à ces latitudes (Berresheim et Eisele, 1998). Grâce à la météorologie particulière du site, caractérisée par de très fréquents apports verticaux, les auteurs ont pu souligner les différences entre la chimie des basses couches et celle de la troposphère libre. Ceci suppose également qu'en liaison avec les systèmes dépressionnaires fréquents autour de l'Antarctique, une quantité importante de DMS est portée vers la troposphère libre. Cette étude a par ailleurs permis de souligner le rôle des processus hétérogènes dans la chimie du DMSO (Davis et al., 1998). Le présent travail discute les premières données saisonnières en Antarctique de DMS et de DMSO sur la période 1999-2001, ce qui nous permettra de relever la forte variabilité interannuelle qui semble caractériser les régions côtières antarctiques (chapitre III).

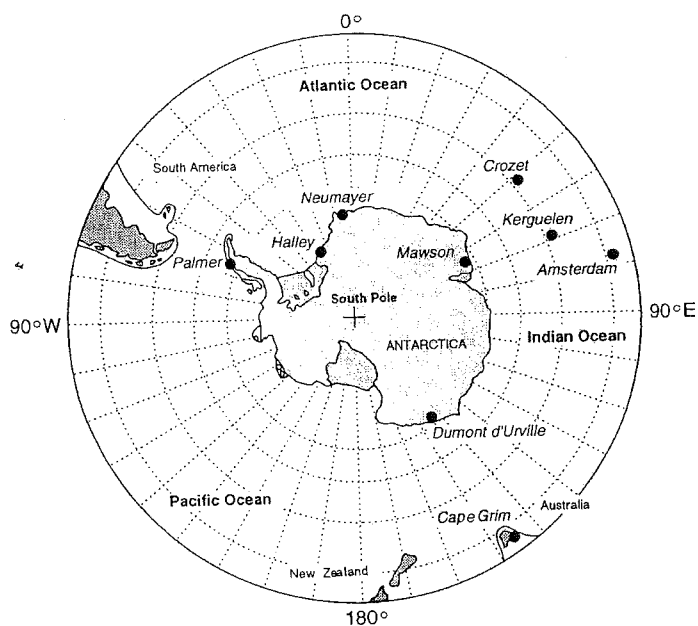


figure I-2 : carte localisant les différentes stations de hautes latitudes sud où des mesures de composés soufrés existent

Deux objectifs principaux motivent donc notre étude de la chimie de la basse atmosphère en région Antarctique. D'une part, le manque de données entre 40 et 90°S affaiblit fortement les possibilités de validation des modèles globaux. Ceci est d'autant plus gênant que cette région est largement dominée par les émissions de DMS par le phytoplancton marin et constitue un domaine d'étude privilégié pour la compréhension de la composante naturelle du

cycle du soufre. Par ailleurs, la caractérisation en termes d'intensité, de saisonnalité et de variabilité interannuelle des émissions de DMS de l'océan polaire ainsi que de la capacité oxydante très spécifique des hautes latitudes sont indispensables pour évaluer l'impact de l'Océan Austral sur les signaux « soufre » enregistrés dans les carottages profonds comme ceux d'EPICA ou de Vostok. De plus, les suivis atmosphériques continus de long terme sont également le moyen d'analyser une éventuelle rétroaction de la biosphère marine de l'hémisphère Sud au réchauffement climatique.

Les premières années du programme d'étude mené à Dumont d'Urville, en complément des mesures sur les stations britannique (Halley Bay, 1991-1992) et allemande (Neumayer, depuis 1983) ont permis de tracer les caractéristiques principales des aérosols dans les régions côtières antarctiques (Wagenbach et al., 1998a ; Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998 ; Legrand et Wagenbach, 1999). Un phénomène de fractionnement de l'aérosol marin en hiver a ainsi été mis à jour (Wagenbach et al., 1998a). Ce processus conduit à la précipitation sélective de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) en présence de glace de mer lorsque la température est inférieure à $-8,2^\circ\text{C}$ et entraîne une incertitude sur les estimations de nss-sulfate en hiver. Nous reviendrons sur ce phénomène, son ampleur et sa chronologie dans le chapitre II à la lumière d'études d'impacteurs en cascade. Par ailleurs, une importante influence volcanique consécutive aux éruptions du Pinatubo et du Cerro Hudson a été relevée dans les enregistrements de sulfate atmosphérique des années 1991 et 1992 (Legrand et Wagenbach, 1999). Enfin, ces premières études de l'aérosol biogénique ont permis de souligner le cycle saisonnier très prononcé du MSA et du nss-sulfate (Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998). En comparant les profils saisonniers des aérosols aux profils de concentration en chlorophylle *a* de l'Océan Austral pour différentes bandes de latitudes, ces auteurs ont pu déterminer les zones sources de composés soufrés en région côtière antarctique en fonction de la saison. Ceci a été rendu possible par une bonne corrélation constatée en région polaire entre la productivité primaire et les espèces planctoniques productrices de DMS, liée en particulier à la présence très importante de l'espèce *Phaeocystis pouchetii*. Il apparaît ainsi que les régions côtières sont largement influencées par les émissions de DMS se produisant aux latitudes supérieures à 50°S . Au cours de l'été austral, la contribution de la bande de latitude au sud de 60°S devient très importante avec le retrait de la glace de mer et se traduit par une augmentation très sensible des niveaux de MSA.

L'apport des mesures de DMS, DMSO et SO_2 initiées plus récemment à Dumont d'Urville à l'étude des composés soufrés en Antarctique fera l'objet du chapitre III.

2. Présentation du site

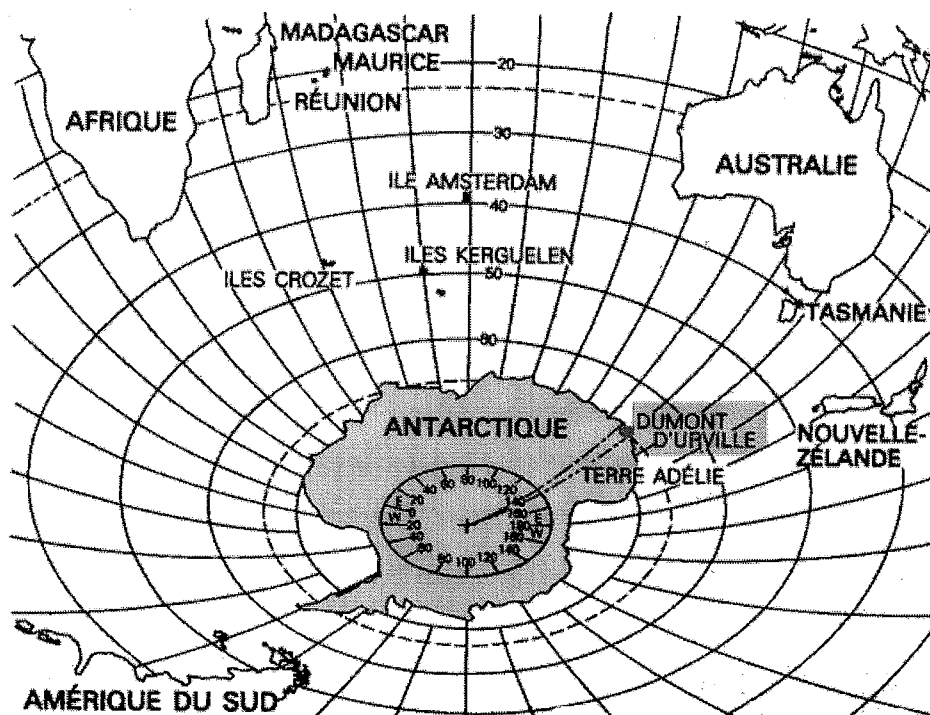


figure I-3 : localisation de la base Dumont d'Urville

2.1. Présentation générale

Située sur l'Ile des Péterles, petite île proche de la côte du continent Antarctique, la base de Dumont d'Urville ($66^{\circ}40'S$, $140^{\circ}E$) a été occupée pour la première fois en 1952 et a été habitée quasiment en permanence depuis. Le choix du site fut guidé par la présence d'une colonie de manchots Empereurs à proximité immédiate de l'îlot abritant les bâtiments, rendant privilégiée l'étude de ces animaux exceptionnels. A la suite de l'incendie qui ravagea la base historique de Port Martin, premier site d'hivernage des expéditions françaises, l'endroit fut définitivement abandonné au profit de l'Ile des Péterles (figure I-3).

Actuellement, une vingtaine de bâtiments occupent l'île, répartis entre les bâtiments de vie, les locaux techniques et les bâtiments et abris scientifiques (figure I-6). De par sa latitude relativement modeste, à proximité immédiate du cercle polaire, la mer autour de la base est en eau libre une grande partie de l'été, de novembre-décembre à mars en général. Cette absence de banquise pendant l'été austral permet au navire ravitailleur d'effectuer cinq aller-retours depuis la Tasmanie, assurant la relève du personnel et l'approvisionnement en vivres et en

matériel. Les autres mois de l'année, la base est isolée physiquement du reste du monde, c'est l'hiver austral.

Cette saisonnalité très marquée entre l'été relativement clément et offrant un accès commode et l'hiver caractérisé par la présence de la glace de mer et des conditions météorologiques beaucoup plus rudes conditionne l'activité humaine sur la base. Ainsi, l'essentiel des travaux de construction, de réfection ou d'entretien des locaux s'effectue pendant les quatre mois d'été, de même qu'un certain nombre de programmes scientifiques spécifiques et la maintenance des appareillages en place. C'est aussi l'époque des « passations de consignes », échanges d'instructions et de savoir faire entre l'équipe d'hivernants sortante et l'équipe qui s'apprête à vivre un an sur l'île et qui aura entre ses mains le bon fonctionnement de la base et des acquisitions scientifiques. Les mois d'été sont donc caractérisés par une activité intense sur la base, fortement dépendante des aléas météorologiques, agitation qui contraste grandement avec le calme de l'hivernage. C'est aussi une époque de grande activité pour la faune locale, exception faite des manchots empereurs, qui profite des conditions clémentes pour mener à bien le renouvellement des générations.

En quittant l'île des Pétrés pour la dernière fois chaque début de mois de mars, le bateau emporte avec lui l'hélicoptère et les derniers « campagnards d'été », laissant dans un silence étonnant la trentaine d'hivernants qui va peu à peu trouver ses marques et prendre le rythme plus paisible de l'hivernage. L'activité sur la base est alors ralentie, quelques travaux se font encore en extérieur mais la plupart des chantiers concernent désormais l'intérieur des bâtiments, l'enjeu principal étant de maintenir l'ensemble des installations en bon état de fonctionnement et d'être à même d'intervenir rapidement en cas de problème. Du côté des programmes scientifiques, la plupart des travaux sont des mesures de routine, sauf en cas de problème particulier. En dehors de ses obligations professionnelles, chacun organise ses activités au sein du petit groupe et la vie en communauté se met en place. Du côté de la faune, les derniers oiseaux laissent la place aux manchots empereurs qui assurent leur reproduction pendant les mois d'hiver, à même la banquise, à quelques centaines de mètres des bâtiments principaux de la base.

Dans ce paragraphe, après avoir rapidement exposé le contexte international et les activités scientifiques conduites sur la base, nous nous attarderons sur la climatologie du site avant de présenter le programme de chimie de la basse atmosphère dans lequel s'inscrit cette étude.

2.1.1. Le Traité de l'Antarctique

A la suite de l'Année Géophysique Internationale, en 1958, qui marqua le véritable début de la coopération internationale en terme de recherche scientifique en Antarctique, les Etats prirent conscience de l'enjeu et de l'intérêt de ce continent :

« Reconnaissant qu'il est de l'intérêt de l'humanité toute entière que l'Antarctique soit à jamais réservée aux seules activités pacifiques et ne devienne ni le théâtre ni l'enjeu de différends internationaux ;

Appréciant l'ampleur des progrès réalisés par la science grâce à la coopération internationale en matière de recherche scientifique dans l'Antarctique ;

Persuadés qu'il est conforme aux intérêts de la science et au progrès de l'humanité d'établir une construction solide permettant de poursuivre et de développer cette coopération en la fondant sur la liberté de la recherche scientifique dans l'Antarctique telle qu'elle a été pratiquée pendant l'Année Géophysique Internationale ;

Persuadés qu'un Traité réservant l'Antarctique aux seules activités pacifiques et maintenant dans cette région l'harmonie internationale, servira les intentions et les principes de la Charte des Nations Unies »,

treize Etats, dont la France, ratifient le premier décembre 1959 le Traité sur l'Antarctique qui fixe les bases de la non exploitation de ce continent sauf à des fins scientifiques et encourage la coopération entre les pays. Ce traité entre en vigueur le 23 juin 1961, pour une période de trente années. En 1991, le Protocole de Madrid réaffirme cette protection pour une période de 50 ans en s'engageant à assurer la protection globale de l'environnement en Antarctique et des écosystèmes dépendants et associés. L'Antarctique devient une réserve naturelle consacrée à la paix et à la science. Ce protocole pose le principe d'une étude d'impact sur l'environnement, préalable à chaque activité menée sur le continent. Toute activité minière y est interdite, la protection de la faune, de la flore et l'élimination des déchets sont réglementées. Il entre en application début 1998, après que les 26 Etats qui sont Parties consultatives l'ont ratifié.

2.1.2. Faune et végétation locales

Située sur la côte du continent Antarctique, la base de Dumont d'Urville accueille, outre son lot annuel de techniciens et de scientifiques, une population très locale essentiellement à base de volatiles... De plus, comme les conditions climatiques de l'archipel sont plutôt favorables pour cette région (fréquence plus faible de vents catabatiques) et les îlots eux même relativement accueillants (surface émergée importante, nombreuses falaises protégées des embruns), l'endroit est un site de reproduction privilégié pour ces oiseaux. S'y trouvent ainsi sept espèces qui nichent sur la base pendant les brefs mois d'été : pétrel géant, pétrel des neiges, pétrel tempête, fulmar antarctique, damier du cap, skua antarctique, et bien sur manchots adélie. Ces derniers sont omniprésents sur la base (14000 couples sur la seule Ile des Pétrels), et toute activité estivale doit tenir compte de ces oiseaux.

Une dernière espèce, le manchot Empereur, a un rythme décalé par rapport aux autres puisque c'est en hiver qu'elle se reproduit. Les Empereurs sont présents d'avril à décembre, mais n'occupent pas les îlots comme les espèces estivales ; ils élisent domicile à même la banquise, à l'endroit ou celle ci est la moins soumise à d'éventuelles débâcles hivernales.

Enfin, l'inventaire serait incomplet si je ne mentionnais pas les nombreux phoques qui se prélassent sur les bordures de l'île ou sur la banquise environnante, ainsi que les cétacés qui patrouillent régulièrement au large de la base. Et puis, toujours dans l'eau, la multitude d'espèces qui va du zooplancton à différents mollusques, crustacés et poissons.

Sur un plan végétal, si la partie continentale est extrêmement pauvre (une espèce de lichen répertoriée sur un seul site de l'archipel...), la composante aquatique, le phytoplancton, est très importante puisqu'elle se situe à la base de la chaîne alimentaire de toutes les espèces qui côtoient l'Antarctique. Sa concentration dans l'eau de mer est très variable, tant au niveau zonal que saisonnier. Elle est fonction de la présence de glace de mer, de la débâcle, de l'ensoleillement, des courants... En ce qui concerne notre étude, le phytoplancton est également un acteur prépondérant puisqu'il est à l'origine du diméthylsulfure, source principale des composés soufrés que nous allons étudier par la suite.

2.1.3. Activités scientifiques conduites sur la base

Compte tenu de l'isolement de l'Antarctique par rapport aux autres terres émergées, la Base Dumont d'Urville constitue un point de mesures précieux dans le réseau d'observations

à l'échelle mondiale. C'est en particulier le cas pour un certain nombre de relevés géophysiques : magnétisme (réseau mondial Intermagnet), sismologie (réseau mondial Géoscope), sans oublier les observations météorologiques réalisées par Météo France en liaison avec le réseau météorologique mondial. D'autres observations sont favorisées par la spécificité géographique de la base. Ainsi, la proximité du pôle Sud magnétique rend privilégiée l'étude des rayonnements cosmiques, des mouvements de la ionosphère, ou encore des aurores australes. En liaison avec le phénomène du « Trou d'ozone » observé au dessus du continent Antarctique pendant le printemps austral, des mesures des teneurs en ozone et aérosols par Lidar permettent dès que le temps l'autorise d'obtenir des profils verticaux de ces composés. Ces valeurs sont complétées par des mesures de la colonne totale d'ozone, de dioxyde d'azote ainsi que de rayonnement UV en surface. Enfin, les études de la composition atmosphérique de la basse atmosphère, cadre de cette thèse, s'intègrent également aux observations au niveau mondial, cette zone étant très peu documentée.

Les biologistes s'intéressent pour leur part aux espèces qui ont su s'adapter à des contraintes extrêmes liées non seulement aux conditions climatiques très rudes, mais aussi à l'isolement du continent Antarctique par rapport aux continents voisins. Les thèmes d'étude sont nombreux et centrés sur l'adaptation des espèces à la rigueur de leurs conditions, à travers l'étude des mécanismes de production de chaleur, des périodes de jeûne prolongé, de leurs déplacements et de leur régimes alimentaires... Des recherches en biologie et microbiologie marine sont également poursuivies, majoritairement en été, période libre de glace de mer.

Enfin, un certain nombre d'études médicales sont conduites pendant les mois d'hivernage. Leur but est de suivre les processus d'adaptation physiologique, psychologique et psychosociale de petits groupes de personnes vivant en milieu social confiné et soumis à des cycles naturels peu habituels, en particulier l'insolation.

2.2. Climatologie et conditions météorologiques

La station d'observation de Météo France implantée sur la base permet d'établir une climatologie du site à partir des valeurs tri-horaires relevées depuis l'installation de la base : température de l'air, température du point de rosée, pression réduite au niveau de la mer, vent à 10 mètres ainsi que des observations du temps et de la couverture nuageuse. Lors de prélèvements particuliers, il est également possible d'avoir accès aux relevés avec des pas de temps beaucoup plus courts, notamment pour déterminer à partir des secteurs de vent si un

échantillon est susceptible d'avoir été contaminé ou non. Un lâcher quotidien de ballon sonde au voisinage de 0 heure TU (10 heures locales) fournit un profil vertical de différents paramètres (pression, température, humidité relative, direction et vitesse du vent). Ces données sont transmises au réseau météorologique mondial et sont insérées dans les modèles de prévision météorologique.

Depuis 1995, la station est par ailleurs équipée d'une antenne de réception d'images satellites (NOAA Advanced Very High Resolution Radiometer, AVHRR) qui permettent d'avoir localement une idée de la situation de la glace de mer. De plus, se trouvent sur le réseau Internet un certain nombre de sites offrant un accès à diverses données de télédétection comme l'étendue de la glace de mer ou la teneur en chlorophylle *a* de l'océan. Enfin, nous avons également au laboratoire des possibilités de calculer des rétro trajectoires à partir des données du European Center for Medium-Range Weather Forecast.

2.2.1. Climatologie des basses couches

A partir des observations tri-horaires de surface entre 1991 et 1995 et des radiosondages de l'année 1993, König-Langlo et al. (1998) étudient les aspects climatologiques de trois stations côtières, Dumont d'Urville, Halley Bay et Georg von Neumayer. Il apparaît que si la température moyenne mensuelle est toujours négative, des épisodes de fonte sont toutefois observés en été. A Dumont d'Urville, la température devient régulièrement positive entre novembre et mars, lors de très belles journées, phénomène probablement amplifié par la présence de nombreux rochers non recouverts de neige. Sur la période 1991-1995, la moyenne annuelle était de $-10,8^{\circ}\text{C}$ (König-Langlo et al., 1998) ; elle est de $-10,9^{\circ}\text{C}$ sur la période couvrant cette étude (1991-2001). Les variations de température sont plus importantes en hiver qu'en été, en liaison avec l'alternance des masses d'air océaniques douces et catabatiques beaucoup plus froides.

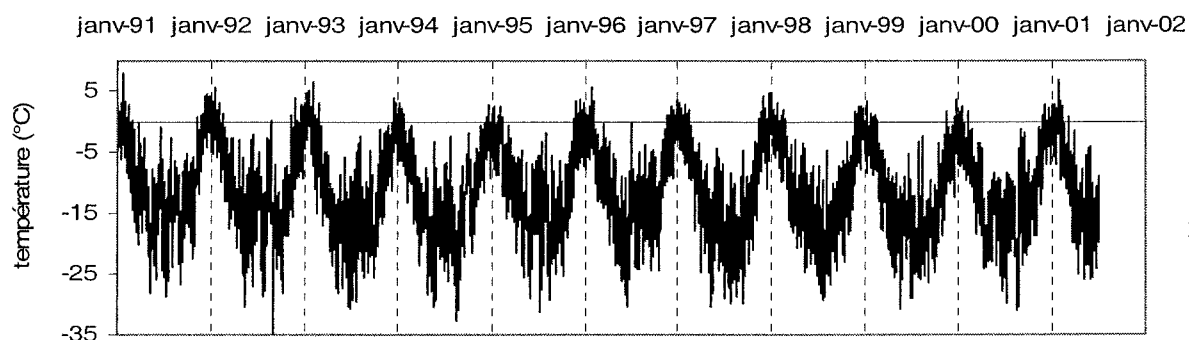


figure I-4 : température de l'air à Dumont d'Urville sur la période 1991-2001

Concernant la pression atmosphérique mesurée à la station, sa moyenne relativement basse (981,7 mbar sur les dix dernières années) s'explique par la proximité de la ceinture dépressionnaire circumpolaire. Celle-ci décrit une zone autour de l'Antarctique où la pression est minimale en moyenne, et trouve son origine dans un phénomène radiatif : en raison de l'inclinaison du soleil et du fort albédo sur le continent, le bilan radiatif y est en général négatif. Le refroidissement de la basse atmosphère est par conséquent plus rapide qu'aux moyennes latitudes, d'où l'existence d'un gradient de température méridien, qui varie selon les saisons et passe par un maximum aux équinoxes de mars et septembre. Ce gradient contrôle en grande partie le nombre et la force des dépressions circumpolaires à environ 64°S. La ceinture dépressionnaire ainsi formée s'approche ou recule par rapport à la côte antarctique selon l'extension de la glace de mer. A Dumont d'Urville, la pression atmosphérique suit ainsi un cycle semi annuel avec des minima en mars et en octobre. L'activité dépressionnaire, qui présente un fort potentiel de transport longue distance susceptible d'influencer les prélèvements atmosphériques coïncide avec ces minima de pression. En revanche, peu de dépressions pénètrent à l'intérieur du continent où le régime de subsidence entretenu par l'écoulement de l'air froid maintient des hautes pressions.

La ceinture dépressionnaire contrôle également le régime de vents dominants : au nord du 64^{ème} parallèle, les vents d'Ouest prédominent alors que plus au sud ils viennent essentiellement de l'Est. En région côtière antarctique, le régime typique est par conséquent un vent zonal d'Est. Par contre, à l'intérieur de la plupart du continent, la circulation de surface est contrôlée par l'écoulement catabatique, écoulement des masses d'air de surface, froides et plus denses, le long de la pente de la calotte glaciaire. Si ces vents sont faibles à modérés sur le continent avec une direction marquée, perpendiculaire aux courbes de niveau, leur vitesse croit plus près des côtes avec l'augmentation de la pente et leur direction est légèrement déviée par l'accélération de Coriolis. Ils peuvent ainsi devenir extrêmement violents en certaines zones côtières. C'est le cas à Dumont d'Urville où, contrairement à d'autres stations, le vent n'est pas uniquement à dominante Est mais contient également une composante méridionale composée d'air froid et sec. Le site est donc tantôt sous une influence dépressionnaire associée à des masses d'air plutôt océaniques, tantôt sous influence catabatique avec des masses d'air de secteur continental plus âgées. Ces deux régimes dominants sont d'ailleurs souvent couplés, les vents catabatiques pouvant être initiés ou renforcés par le gradient de pression à grande échelle associé au passage de perturbations près des côtes. Ces vents sont souvent très violents, dépassant fréquemment les 100 km/h.

En marge de ces secteurs de vent dominant, de direction Est à Sud, un régime particulier est fréquemment observé au printemps et en été à Dumont d'Urville ; ce phénomène est lié aux contrastes de température près de la côte en présence de mer libre et par bon ensoleillement (Pettré et al., 1993). En effet, les journées de forte insolation, les couches de surface sont fortement réchauffées sur le continent et leur température devient plus élevée qu'au dessus de l'océan. Une brise de mer se met alors en place, s'opposant à la direction d'écoulement prédominante et le vent, en général très faible, s'oriente Nord ou Nord-Ouest. Comme nous le verrons plus loin, ces épisodes, très propices à l'étude de la photochimie locale sont malheureusement aussi propices à la pollution par la base, rendant difficile l'utilisation des données de dioxyde de soufre et de sulfate mesurées pendant ces événements.

En conséquence de ces caractéristiques dynamiques, l'humidité relative moyenne sur la base est faible (de l'ordre de 55%), en relation avec l'écoulement catabatique. Par ailleurs, la quantification des précipitations est rendue impossible par la fréquence des vents violents qui rendent indissociables la neige tombante et la neige remobilisée. L'accumulation sur le site ne se fait que sous forme de congères et de nombreuses zones de l'île restent dégagées tout au long de l'année. L'étude de la fonction de transfert air-neige y est donc difficilement envisageable, à la différence des zones centrales et de certaines zones côtières (Halley, Neumayer) (Wolff et al., 1998b).

2.2.2. Structure verticale de l'atmosphère

A partir de l'étude des radiosondages de l'année 1993, König-Langlo et al. (1998) observent la présence d'une couche d'inversion dans 32% des cas, essentiellement en hiver. A Dumont d'Urville, ces inversions sont liées à l'écoulement catabatique et atteignent une hauteur de l'ordre de 2 km en hiver. Néanmoins, ces auteurs reconnaissent que les inversions ne constituent pas de véritables barrières aux échanges verticaux de masses d'air. Par ailleurs, s'ils identifient une tropopause bien marquée en été, aux environs de 9 km, son existence physique est beaucoup plus incertaine lors de la nuit polaire, rendant possible des échanges de masses d'air entre la stratosphère et la troposphère. Enfin, nous avons vu que le vent dans les basses couches de l'atmosphère a une composante zonale d'Est très prononcée. Cette circulation n'est généralisée sur les plus hautes couches de l'atmosphère que lors des mois d'été (novembre-février). Le reste de l'année, la mise en place d'un vortex polaire très marqué entretient une intense circulation d'Ouest au dessus de 5 km d'altitude. Ce vortex, qui domine complètement la circulation atmosphérique des hautes couches en hiver contribue notamment

à isoler l'intérieur du continent des apports de plus basses latitudes jusqu'à sa rupture à la fin du printemps lorsque la stratosphère a été suffisamment réchauffée. Notons que par sa situation géographique la station Dumont d'Urville se trouve en bordure de ce vortex, tantôt à l'intérieur, tantôt à l'extérieur.

2.2.3. Etude de rétrotrajectoires

Afin d'étudier l'origine et l'évolution des masses d'air, en particulier dans le cas d'études photochimiques (Cf. chapitre III), un certain nombre de rétrotrajectoires ont été calculées par Christophe Genthon (LGGE) à partir des données du European Center for Medium-Range Weather Forecast. Ces calculs ont été effectués pour quatre périodes d'été (15 décembre 1996 au 15 mars 1997 ; 15 décembre 1997 au 28 février 1998 ; 15 décembre 1998 au 28 février 1999 ; 15 décembre 1999 au 31 janvier 2000). De plus, un certain nombre de données couvrant la période hivernale sont disponibles pour l'année 1999 (10 au 31 mars ; 24 avril au 15 mai ; 10 au 30 juin).

Concernant la période estivale (décembre-février), l'étude des rétrotrajectoires distingue plusieurs types d'origines de masses d'air. D'une part certaines masses d'air marines arrivent directement à Dumont d'Urville, par l'Ouest ou par l'Est. Dans le premier cas, la masse d'air peut venir rapidement de la bande de latitude 50-60°S ou avoir longé la côte à l'Ouest de la base pendant plusieurs jours. Dans le deuxième cas, la masse d'air arrive depuis le secteur de la Mer de Ross après avoir longé la côte à l'Est de Dumont d'Urville ou après être passée au dessus du continent. D'autre part, certaines masses d'air semblent rester plusieurs jours au dessus du continent sans avoir de contact avec l'océan environnant. Dans ces situations, la masse d'air peut être d'origine locale puis tourner sur elle même sur la bordure du continent ou être transportée pendant plusieurs jours sur de longues distances. D'une manière générale, les masses d'air marines prédominent en été, tandis que certaines périodes connaissent une succession de masses d'air qui ont vieilli au dessus du continent. La conséquence de ces différents régimes sur le cycle du Soufre sera discutée au chapitre III.

L'examen des rétrotrajectoires disponibles jusqu'au mois de juin pour l'année 1999 indique au cours du mois de mars une très forte prédominance de masses d'air tournant de nombreux jours sur le plateau continental. Par la suite (avril-mai-juin), une alternance de ce type de masses d'air avec des masses d'air plutôt océaniques (en particulier du secteur de la Mer de Ross) est observée. Notons que les trajectoires de mars 1997 présentent également des allures proches de celles de mars 1999. Il est par conséquent probable que cette période de

l'année soit caractérisée par une fréquence importante d'advection de masses d'air ayant passé plusieurs jours au dessus du continent, isolées de la source océanique. La fin de l'été correspond également à la mise en place du vortex polaire en altitude ainsi qu'à une forte activité cyclonique autour du continent observée à chaque équinoxe. Comme nous le verrons au chapitre III, ces situations particulières influencent aussi les mesures de composés soufrés à Dumont d'Urville.

2.2.4. Etude de la glace de mer

Nous avons souligné plus haut que le site de Dumont d'Urville est en général libre de glace de mer à partir du mois de décembre, et ce jusqu'au début du mois de mars. La banquise se met ensuite en place progressivement, débâclant souvent plusieurs fois, au grés des tempêtes, avant de se consolider définitivement pour l'hiver. Cependant, la banquise compacte a une extension relativement limitée au large de la base, de l'ordre de 100 à 200 kilomètres, au delà desquelles la glace de mer est constitué de pack dérivant sous l'influence des courants marins. L'extension maximale des glaces peut être estimée à partir des mesures satellitaires. La figure ci-dessous présente le cycle saisonnier moyen sur la période 1991-2001 calculé à partir des cartes de glace disponibles sur le réseau Internet à l'adresse <http://www.nsidc.org/>, l'extension maximale correspondant à une teneur en glace de 15% :

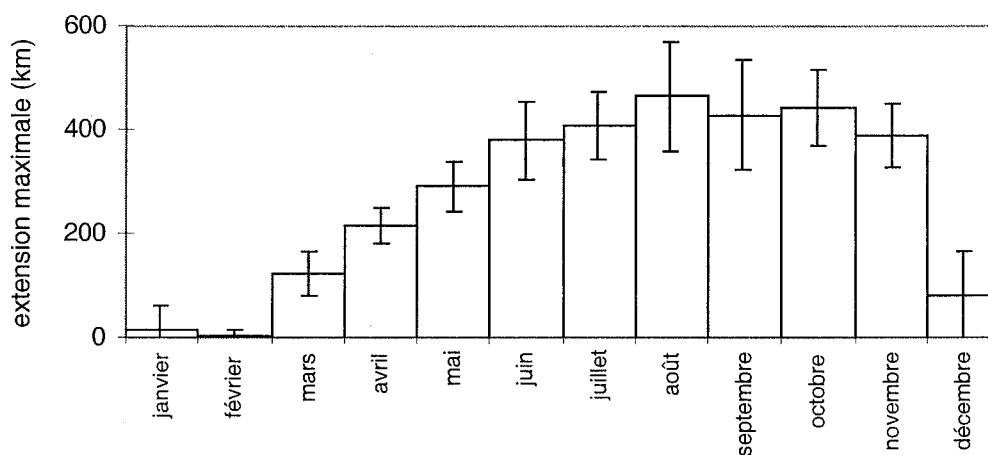


figure I-5 : cycle saisonnier moyen sur dix années de l'extension maximale de la glace de mer au large de Dumont d'Urville (établi à partir des cartes des glaces disponibles sur le site <http://www.nsidc.org/>) la barre d'incertitude indique la variabilité sur les dix années (écart type)

La variabilité interannuelle est la plus sensible en période de débâcle, puisque selon les années, celle-ci s'opère en novembre, décembre, voire même janvier. L'été 1994-1995 a ainsi été marqué par une débâcle extrêmement tardive qui a grandement perturbé les activités logistiques sur le site. Par ailleurs, la banquise n'étant pas compacte sur une vaste étendue, il faut noter la présence d'importantes fractures et zones d'eau libre (polynies) tout au long de l'hiver. Il existe en particulier à l'est de Dumont d'Urville un secteur particulièrement sensible aux forts vents catabatiques et qui est souvent libre de glace. Cet état fractionné de la glace de mer est illustré par l'image satellite présentée au chapitre suivant (figure II-14). Les polynies et autres fractures sont susceptibles d'influencer les mesures atmosphériques pour les apports de sel de mer (Cf. chapitre II), mais également comme nous le verrons au chapitre III sur les teneurs des espèces soufrées.

2.3. Programme d'étude de la composition chimique de la basse atmosphère à Dumont d'Urville

Initié en 1991, le programme d'étude de la basse atmosphère en région côtière Antarctique mis en place par Michel Legrand (Programme IFRTP n°241) s'est dans un premier temps appuyé sur l'étude saisonnière des aérosols et des neiges de surface. En collaboration avec les études menées dans deux autres stations côtières (Neumayer et Halley, Programme Européen STEP, 191-1993, coordinateur M. Legrand), ces travaux ont permis une première approche des problèmes spécifiques aux régions polaires (Wolff et al., 1998a) : comportement du sel de mer et mise en évidence du fractionnement hivernal (Wagenbach et al., 1998a), étude des cycles biogéochimiques du soufre (Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998) et de l'azote (Wagenbach et al., 1998b ; Legrand et al., 1998).

Le choix d'installer une station de suivi atmosphérique dans un tel endroit est guidé par un double objectif : d'une part, au sud du parallèle 45°S, les données existantes sont très rares, souvent ponctuelles, et les longues séries temporelles font défaut, notamment pour alimenter ou contraindre les modèles numériques. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des composés soufrés qui ont un impact climatique potentiel et pour lesquels l'Océan Austral est une source importante à travers le dégazage du DMS produit par le phytoplancton. D'autre part, l'interprétation des séries temporelles extraites des carottages profonds au centre du continent Antarctique demande une connaissance des processus chimiques atmosphériques des régions polaires à laquelle seules ces études actuelles permettent d'accéder.

2.3.1. Sites de prélèvement

La base étant installée sur une île entourée d'eau libre plusieurs mois de l'année, le site de prélèvement ne pouvait se trouver que sur cette île. De plus, étant donné les faibles dimensions de la base (400 x 900 m) et la très grande dispersion des bâtiments, il n'était pas possible de définir un « secteur propre » au sens où nous l'entendons dans la plupart des bases antarctiques : secteur situé à plusieurs kilomètres au vent dominant de la base et où toute circulation est interdite (Stations de Halley et Neumayer, Wolff et al. (1998a)).

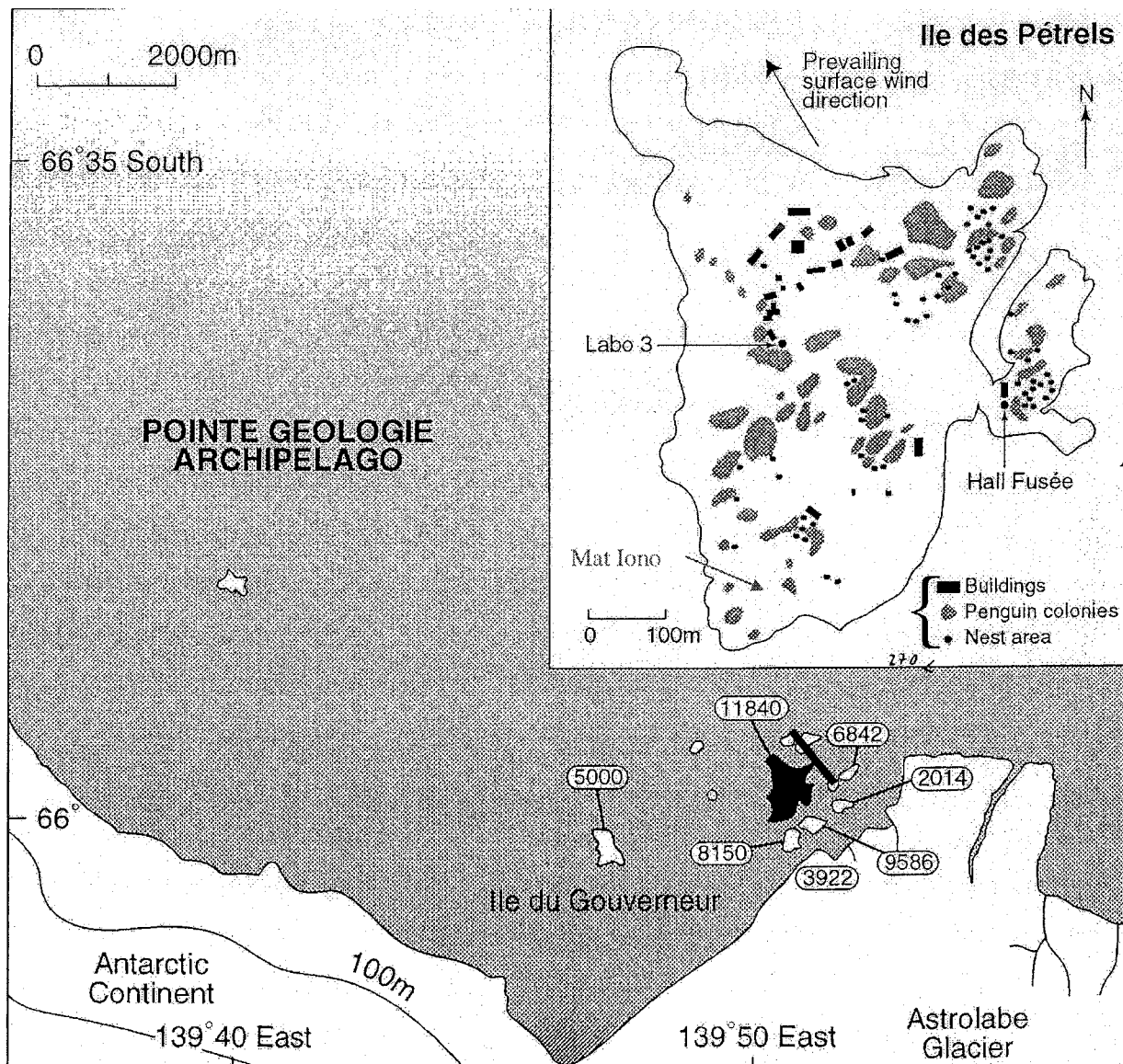


figure I-6 : Base Dumont d'Urville, et localisation des sites de prélèvement ; les nombres correspondent à la quantité de couples de manchots Adélie présents sur les îles

Dans le cas de Dumont d'Urville, deux sites d'échantillonnage ont été choisis en 1991. Le premier, dit du Hall Fusée, est considéré comme un des endroits les plus propres de l'île car il est situé sur l'extrême pointe Sud-Est, donc au vent dominant, et éloigné de plusieurs centaines de mètres de toutes les sources de combustion. Malheureusement, ce hangar sert également de lieu d'entrepôt de matériel et reçoit régulièrement la visite de véhicules ; de plus, selon les années et l'état de la glace de mer autour de l'île, les services techniques empruntent parfois pour les convois de matériel une route qui passe au vent de notre cloche de pompage. Dans ces deux cas, nous demandons d'arrêter le prélèvement pendant que le véhicule est à proximité, et si la consigne est respectée en hiver, il n'en est pas toujours de même pendant les campagnes d'été. Il n'y a pas forcément que des bonnes volontés sur la base...

Le deuxième site de pompage est beaucoup plus proche de la partie principale de la base, il est communément appelé Labo 3. Sa proximité et sa relative facilité d'accès, même en hiver, étaient à l'origine destinés à assurer un suivi régulier des aérosols. Il s'est peu à peu imposé comme site principal pour plusieurs raisons : d'une part, l'augmentation du type de prélèvements puis de leur rythme nécessitent un accès de plus en plus fréquent sur le lieu de pompage. Or l'accès au Hall Fusée, s'il est quasiment toujours possible moyennant un certain nombre de précautions, est parfois problématique et prend de toute façon plus d'un quart d'heure. De plus, ce bâtiment est en fait un vieux hangar servant désormais à stocker du matériel, il n'est pas chauffé et surtout n'est guère étanche, si bien qu'il n'est pas rare de trouver de grosses congères à l'intérieur après une tempête... Enfin, suite à l'installation en 1994 d'une salle d'analyse au Labo 3, afin de préparer les prélèvements, de les conditionner et d'effectuer les analyses par chromatographie ionique, ce site permet par sa proximité d'assurer les prélèvements même en période d'analyse (run de 13 minutes). La salle où s'effectuent les pompages étant de plus chauffée, cela facilite les prélèvements par chambres à nébuliser, d'autant plus que la chaîne d'eau produisant l'eau ultrapure se trouve dans le même bâtiment. Le Labo 3 s'est donc rapidement imposé comme site principal d'étude, la série d'aérosols du Hall Fusée étant conservée en secours ou pour vérifications éventuelles. Notons de plus deux sites supplémentaires qui ont été ponctuellement utilisés ; le premier, installé sur l'île du Gouverneur pendant l'été 1994 afin de tester la représentativité du Labo 3 a été largement discuté dans la thèse de François Ducroz (1996) et par Wagenbach et al. (1998b), Minikin et al. (1998), Legrand et al. (1998). Le dernier site, à mi-hauteur du mat ionosphérique (sud de l'île, hauteur de 37 m) a été utilisé au cours de mon hivernage en 1997. Ces données seront en partie discutées dans le chapitre II.

Toutes les données présentées ici sont donc, sauf mention contraire, les résultats de prélèvements effectués au Labo 3. Néanmoins, l'inconvénient majeur de ce site est sa proximité par rapport au reste de la base (figure I-6). Les sources de pollutions sont liées aux différentes combustions locales qui peuvent être séparées en trois catégories : groupe électrogène alimentant la base en courant électrique, chaudières (une principale, plus quelques autres pour des bâtiments particuliers dont le Labo 3 à une trentaine de mètres du site de prélèvements) et l'incinération des déchets. Toutes ces combustions ont lieu au Nord et Nord-Est du lieu de pompage, si bien que dans le régime de vent dominant leur impact doit être négligeable. Par contre, certains jours de vent faible voire de vent de secteur Nord, les mesures sont potentiellement perturbées. L'impact de la base sur nos mesures d'aérosols a été évalué par François Ducroz (1996), Wagenbach et al. (1998b) et Minikin et al. (1998). Ces auteurs estiment que sur le site de Dumont d'Urville, une contamination de quelques dizaines de ng/m^3 en sulfate et ponctuellement de quelques ng/m^3 en nitrate est susceptible d'intervenir en relation avec l'activité humaine sur la base. Nous reviendrons sur ce problème dans les chapitres suivants.

En ce qui concerne le groupe électrogène et les chaudières, il n'y a pas grand chose à envisager (le Labo 3 devrait néanmoins prochainement être raccordé à la chaudière principale, ce qui éliminera au moins la source la plus proche). La solution consisterait à couper les prélèvements lorsque le vent passe au nord, mais ce serait alors susceptible de biaiser les niveaux de MSA, ce secteur étant un secteur marin particulier. En revanche, la situation de l'incinération des déchets s'est peu à peu améliorée au cours des années (François Ducroz, 1996) : si les deux premières années, l'incinération se faisait de manière sauvage sur la base, le contrôle des feux s'est mis en place progressivement depuis pour arriver actuellement à un système de brûlage au sein d'un incinérateur tous les deux jours, de 10 à 12 heures. Ces jours là, les prélèvements critiques sont interrompus de 10 à 18 heures (sauf dans le cas de mesures plus intensives en été). Pour éviter de manquer une éventuelle production photochimique (en particulier de MSA), un prélèvement aérosol s'effectue en été pendant cet horaire, sachant que les teneurs mesurées en sulfate et nitrate sont susceptibles d'être retirées selon les conditions météorologiques. La solution consistant à ne brûler les déchets que lors des jours de vent marqué, qui me paraît être la meilleure, demande l'installation à proximité de l'incinérateur d'un lieu de stockage fermé (résistance de la part du personnel logistique). Il faudra de plus que l'incinération soit prise en charge par la ou les personnes responsables des prélèvements atmosphériques (seul moyen d'assurer un réel contrôle), ce qui impose une charge de travail supplémentaire lourde et astreignante (mais là n'est pas le frein principal...).

Enfin, une autre source de contamination locale existe en liaison avec la très abondante faune estivale. De l'ordre de 14000 couples de manchots Adélie sont comptabilisés sur la seule Ile des Pétrels, 40000 sur l'archipel. Ces oiseaux nichent à même la roche, par groupes de quelques dizaines à plusieurs centaines de nids, absolument partout sur l'île. Plusieurs milliers nichent donc au vent de nos sites de prélèvements de mi octobre à fin février, engendrant une perturbation des teneurs locales en un certain nombre de composés dont le principal est l'ammoniac (Cf. chapitre II ; Legrand et al., 1998).

2.3.2. Le local chimie

Le Labo 3 dispose depuis 1994 d'un local à atmosphère contrôlée dans lequel s'effectuent toutes les préparations et les analyses. Deux parties sont différenciables dans ce local :

- d'une part, la partie « chromatographie ionique », la plus sensible à la contamination. Toutes les manipulations se font avec des gants, sous hotte à flux laminaire. Une chaîne d'eau ultrapure (Millipore 18,2 M Ω .cm) produit l'eau nécessaire aux prélèvements et aux analyses. Depuis novembre 2000, une deuxième hotte à flux laminaire est en place, très utile notamment pour laisser sécher le matériel. Se trouvent également dans cette partie le four à micro-ondes et le bain à ultrasons servant pour nettoyer les ustensiles respectivement en plastique et en verre. Les précautions pour éviter la contamination des échantillons sont celles utilisées couramment au LGGE (protocole de lavage strict, chaque outil ou récipient est rincé trois fois à l'eau ultrapure avant utilisation, travail avec des gants en vinyle et sous hotte à flux laminaire). Enfin, n'oublions pas le chromatographe (Dionex DX500), relié à un PC où les acquisitions sont traitées à l'aide du logiciel de chromatographie Borwin.

- d'autre part, un deuxième espace, plus réduit, est dédié à l'analyse par chromatographie gazeuse. Cet espace rassemble le chromatographe (HP 6890) et le dispositif analytique : piège Ténax, barboteur pour analyse du DMSO, régulateur de débit massique, le cryothermostat pour le bain froid, la bouilloire pour le bain chaud et le bain thermostaté dans lequel trempe le tube à perméation (Cf. paragraphe suivant). Le chromatographe est également relié au PC pour le traitement des données.

Les gaz nécessaires au fonctionnement des chromatogrammes sont regroupés à l'extérieur du local. Cette salle est fermée, si bien que l'air y est filtré grâce à la circulation assurée par les hottes à flux laminaire. De plus, son accès est réglementé. L'ensemble des techniques opératoires et analytiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

3. Techniques de prélèvement et d'analyse

Nous allons dans les pages qui suivent passer en revue les différentes techniques de prélèvement mises en œuvre au cours de cette étude. La plupart de celles-ci ayant déjà été décrites précisément dans différents articles ou dans des thèses du laboratoire, nous renverrons le lecteur désireux d'approfondir les techniques vers ces publications. La deuxième partie décrira les techniques d'analyse utilisées et leurs conditions d'opération.

Notons enfin que l'ensemble des détails expérimentaux pratiques relatifs aux techniques de prélèvement et d'analyse ont été décrit dans un document à destination des Volontaires à l'Aide Technique en charge du programme de prélèvements atmosphériques au cours des hivernages. Ce document, très informel, peut être consulté au laboratoire.

3.1. Techniques de prélèvement

Ce paragraphe présente les techniques de prélèvement utilisées à Dumont d'Urville, en suivant le chemin d'oxydation des espèces soufrées : dans un premier temps, nous verrons le protocole de prélèvement du DMS dissout dans l'eau de mer, dont quelques mesures sporadiques sont effectuées sur le site, puis le DMS à l'état gazeux, ses composés d'oxydation gazeux (DMSO, SO_2) et enfin particulaires (MSA et SO_4^{2-}).

Mis à part le prélèvement du DMS, nos lignes de pompage se présentent toutes selon le schéma suivant :

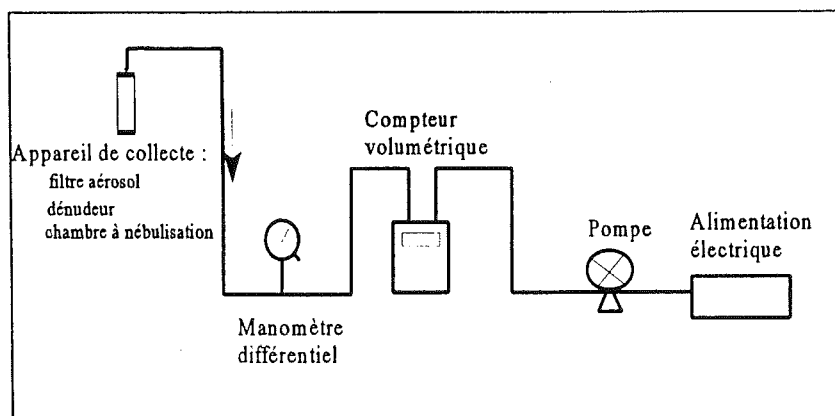


figure I-7 : schéma général d'une ligne de pompage

Un appareil de collecte (filtre total, impacteur, chambre à nébuliser ou tube dénudeur) est placé en amont de la ligne traversée par l'air aspiré par la pompe. Un compteur volumétrique (Gallus G4, Schlumberger) disposé sur la ligne permet de connaître le volume d'air échantillonné (V_p), tandis que le manomètre différentiel (0 à -1 bar) donne la perte de charge (ΔP) dans la ligne par rapport à la pression extérieure (P). La concentration atmosphérique de l'espèce considérée (C_{STP}) peut alors être calculée dans les conditions standard de pression et de température à partir de la concentration mesurée dans l'échantillon aqueux ($C_{éch}$) :

$$C_{STP} = C_{éch} * \frac{V_{éch}}{V_p} * \frac{T}{P - \Delta P} * \frac{1013}{298}$$

P et T correspondent respectivement à la pression et à la température moyennes au cours du prélèvement ; elles sont calculées à partir des enregistrements de la station météorologique locale. Dans le cas du DMS, le calcul est plus simple puisque le volume échantillonné est directement le volume d'air (il n'y a pas de transfert entre la phase atmosphérique et une solution liquide).

Les différents rythmes d'échantillonnage en fonction des espèces et des époques ont été regroupés dans l'introduction du paragraphe 4 (tableau I-11). Le tableau ci-dessous regroupe les débits de pompage des diverses lignes :

prélèvement		débit (m ³ /h)
aérosol	<i>labo 3</i>	1,7
	<i>ligne d'été</i>	1
	<i>Hall fusée</i>	1,4
	<i>mat iono</i>	1,1
impacteur		0,84
chambre à nébuliser	<i>DMSO</i>	0,6
	<i>autres gaz</i>	0,4
tubes dénudeurs		0,48

tableau I-2 : débits des différentes lignes de pompage

3.1.1. Prélèvement d'eau de mer (DMS, DMSO)

Ce prélèvement ne concerne pas la phase atmosphérique mais, depuis la mise en place des mesures de DMS et DMSO sur le site fin 1998, nous essayons d'évaluer régulièrement la teneur en DMS dissout localement dans la mer qui est un bon indicateur de l'importance de la

source locale en composés soufrés. L'opération consiste à prélever de l'eau de surface dans une seringue et à la transférer dans un flacon de 20 mL en la filtrant au travers d'un filtre en fibre de verre (Whatman GF/F, Ø47 mm) pour ôter les particules, et notamment le plancton afin de prévenir toute évolution ultérieure au prélèvement. Le flacon est rempli complètement de manière à limiter le dégazage du DMS, puis ramené au Labo 3 et conservé au réfrigérateur avant l'analyse qui est effectuée dans les heures qui suivent.

Dans la mesure du possible, ces prélèvements sont effectués à environ trois kilomètres au large de la base, mais ils dépendent fortement de la météo, de l'état de la glace de mer et des contraintes logistiques. Nous essayons d'en faire un par semaine en période estivale et, depuis 2001, un par mois en hiver. Ces prélèvements sont doublés voire triplés.

3.1.2. Prélèvement de DMS dans l'atmosphère

Ce prélèvement consiste à comprimer de l'air à 4 bars dans un canister de six litres, pré-conditionné sous vide partiel. Chaque prélèvement est précédé d'une purge (remplissage du cylindre à trois bars, puis vidange). L'analyse est effectuée dans la semaine qui suit le prélèvement, Nguyen et al. (1990) ayant montré que les pertes sur les parois du canister n'étaient pas sensibles sur cet intervalle de temps.

Pendant les deux premières années (1999-2000), nous avons utilisé 9 canisters en acier inoxydable électropolis. Ceux-ci ont été complétés en novembre 2000 par 8 canisters Silcocan (Restek) dont le revêtement interne est optimisé pour limiter les phénomènes d'adsorption aux parois, notamment pour l'étude des composés soufrés. Aucune différence n'a été constatée entre ces deux dispositifs. Le rythme de prélèvement, détaillé dans le tableau I-11, varie de 1 à 5 prélèvements quotidiens en hiver, de 1 à 12 en été. La limite de détection, dépendante de la quantité d'air échantillonnée, est de l'ordre de 0,2 ng de DMS par chromatographie, soit 10 pptv dans notre étude pour 10 litres d'air échantillonné. En 2001, compte tenu des faibles teneurs enregistrées, celle-ci a été abaissée à 5 pptv en augmentant le volume d'air (20 L). Un doublement systématique des mesures durant l'année 1999 a montré une erreur moyenne inférieure à 10%.

Il est également possible de prélever le DMS en le piégeant directement sur la boucle de Tenax utilisée lors de l'analyse par CPG (Cf. paragraphe 3.2.1). Un tuyau venant de l'extérieur est alors connecté à la boucle et une pompe est branchée en sortie du régulateur de débit massique, aspirant l'air extérieur à travers le système. Ce dispositif, mis en place en novembre 2000 est depuis utilisé régulièrement pour vérifier les prélèvements par canisters.

3.1.3. Prélèvement de DMSO

L'échantillonnage du DMSO se fait selon la technique mise au point par Sciare et Mihalopoulos (2000), par dissolution au sein d'une chambre à brouillard du DMSO gazeux dans de l'eau acidifiée. La chambre à nébuliser est du même modèle que celle utilisée par le LSCE à Amsterdam, adaptée du modèle de Cofer et Edahl (1986) :

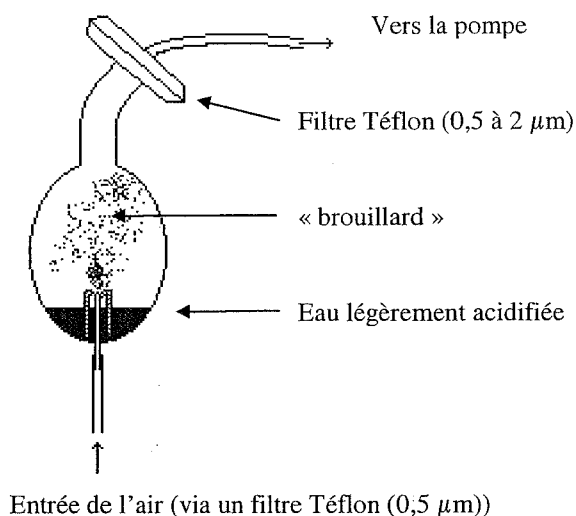


figure I-8 : schéma de chambre à nébuliser utilisée pour le prélèvement du DMSO

L'air est pompé à travers un filtre Téflon (Gelman Zéfluor 0,5 µm, Ø47 mm) pour éliminer la phase particulaire, puis il entre dans la chambre à nébuliser, créant un brouillard dans lequel les gaz solubles se dissolvent. De manière à favoriser la dissolution du DMSO, l'eau contenue dans la chambre est légèrement acidifiée à l'acide chlorhydrique. En sortie de chambre, un deuxième filtre Téflon est placé afin de retenir les gouttelettes d'eau entraînées par le flux d'air. L'eau produite sur la base étant très chargée en DMSO, nous utilisons pour ces prélèvements de l'eau minérale importée du monde civilisé. La première année (1999), nous avons utilisé de l'eau de Tasmanie (Hartz Mineral Water), disponible sur le bateau ravitailleur, de blanc assez élevé mais stable (blanc moyen : $0,065 \pm 0,023$ ng). Nous utilisons désormais de l'eau minérale Volvic (blanc moyen : $0,040 \pm 0,011$ ng). La limite de détection, estimée à deux fois la variabilité du blanc moyen, est donc de 0,48 pptv de DMSO en 1999 (pour 600 L d'air), de 0,28 pptv depuis. La reproductibilité de la mesure est de l'ordre de 10%. Un doublement des prélèvements au cours de l'été 1998-1999 a montré un recouvrement du même ordre de grandeur. Sciare et Mihalopoulos (2000) ont calculé, en

positionnant deux chambres en série, que l'efficacité de piégeage de la chambre était de l'ordre de 85%. Cependant, soulignant que la présence de la deuxième chambre rendait moins efficace la première (augmentation de la perte en charge), ces auteurs concluaient à une efficacité de collecte quantitative.

Dans la pratique, 20 mL d'eau acidifiée sont introduits dans la chambre avant le prélèvement. Celui-ci, d'une durée de 1 heure (soit 600 litres d'air prélevé) est centré autour du prélèvement de DMS. A la fin du temps de pompage, l'aliquote est recueilli dans une accuvette, la chambre est rincée avec 5 mL d'eau rajoutés à l'échantillon qui est conservé au réfrigérateur jusqu'à analyse (au plus tard une semaine après le prélèvement) (Sciare et Mihalopoulos, 2000).

3.1.4. Prélèvement de SO_2 , HCl , HNO_3 , NH_3

Après plusieurs années de prélèvement des gaz acides (dioxyde de soufre SO_2 , acide chlorhydrique HCl , acide nitrique HNO_3) et d'ammoniac (NH_3) par chambres à nébuliser, nous sommes revenus fin 2000 à l'utilisation de tubes dénudeurs. Dans ce paragraphe, nous présenterons uniquement les techniques de prélèvement ; la discussion concernant une comparaison de ces deux techniques à Dumont d'Urville et le choix de l'utilisation des tubes dénudeurs sera faite ultérieurement (paragraphe 4). En particulier, il apparaît qu'un collage de HCl et HNO_3 sur le tuyau en Téflon situé en amont des chambres à nébuliser entraîne une perte importante de ces deux composés dans ce procédé. Dans le cas de l'acide nitrique, il faut également ajouter à cela un problème de collage du gaz sur le filtre Téflon.

3.1.4.1. Prélèvement par chambres à nébuliser

Schéma du dispositif :

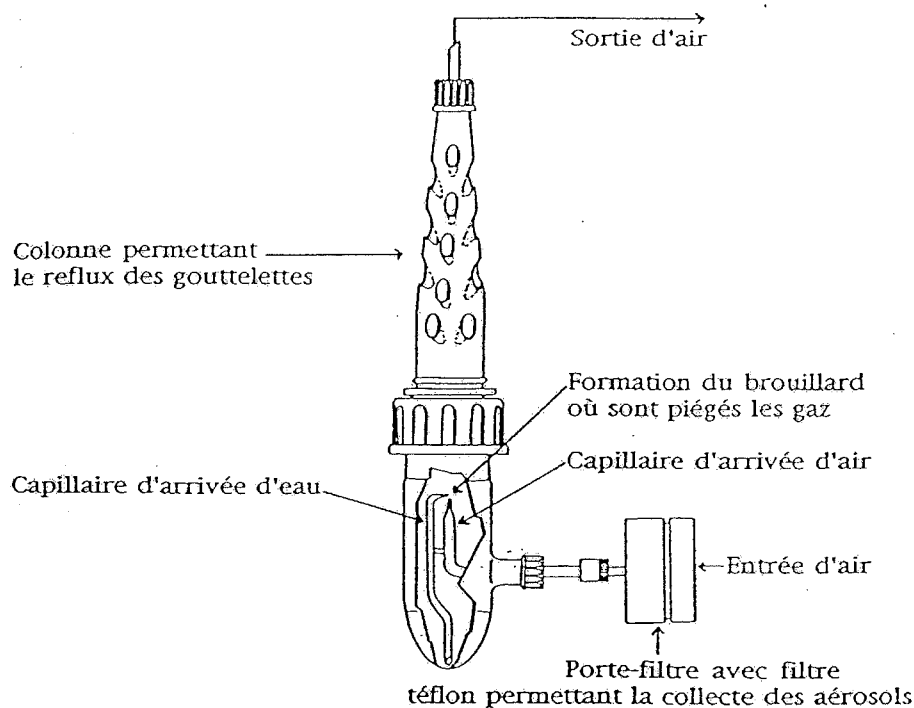


figure I-9 : schéma de chambre à nébuliser utilisée pour le prélèvement de SO_2 , HNO_3 , HCl , NH_3

Depuis 1995, la technique des chambres à nébuliser est utilisée à Dumont d'Urville pour échantillonner un certain nombre de gaz acides (dioxyde de soufre, acide chlorhydrique, acide nitrique) et alcalin (ammoniac).

Les chambres utilisées sont un système adapté au laboratoire à partir de la chambre de Cofer et Edahl (1986) dans lequel le filtre Téflon aval destiné à retenir les gouttelettes d'eau entraînées par le flux gazeux a été remplacé par une colonne Vigreux (Timothé Merle d'Aubigné, 1994 ; Anne Léopold, 1995). L'air est pompé à travers un filtre Téflon (Millipore FALP $1 \mu\text{m}$, $\text{Ø}37 \text{ mm}$ ou Gelman Zéflour $0,5 \mu\text{m}$, $\text{Ø}47 \text{ mm}$) pour éliminer les particules, puis il entre dans la chambre à nébuliser remplie d'eau ultra-pure ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), créant un brouillard dans lequel les gaz solubles se dissolvent (Legrand et al., 1996). Deux chambres sont placées en série afin d'évaluer l'efficacité du piégeage des espèces gazeuses. Par ailleurs, étant donné la durée du temps de pompage et les pertes en eau au sein des chambres, il est nécessaire de rajouter régulièrement de l'eau ultra-pure au cours du prélèvement (toutes les trois heures).

Jusqu'en 2000, le rythme de prélèvement a été en moyenne de 1 par semaine en été, deux par mois en hiver (pompages de 4 à 6 heures). Chaque prélèvement est précédé d'un blanc de pompage (même protocole de préparation, pompage d'une trentaine de secondes). Les échantillons sont immédiatement congelés, après avoir relevé le volume d'eau recueilli.

L'analyse par chromatographie ionique se fait ultérieurement, sur place ou à Grenoble. Néanmoins, les teneurs relativement élevées des blancs par rapport aux concentrations atmosphériques (ammoniac mis à part) rendant la détection des espèces souvent problématique et l'évaluation du rendement de piégeage difficile, nous sommes passés en 2001 à des prélèvements de 24 heures. S'ils sont plus lourds à gérer, puisqu'ils nécessitent de veiller la nuit (ajout d'eau), ils permettent cependant de se démarquer des blancs moyens. Les teneurs élevées de nos blancs sont vraisemblablement liées au fait que les chambres ne tournent pas en continu mais seulement de manière sporadique une fois par semaine.

Les caractéristiques relatives à la qualité des blancs sont présentées sur le tableau I-3 pour la période 1995-2000 (correspondant à un temps de pompage de 4 à 6 heures) et dans le tableau I-4 pour la période de novembre 2000 à juillet 2001 (temps de pompage de 24 heures).

		1995	1996	01/02/1997	1997	1998	été 1999 (18 janvier - 25 février)	2000
NH ₃	blanc moyen (ng)		270 ± 223			165 ± 132	571 ± 692	
	DL (ng/m ³)		225			130	700	
	rendement (%)		40 - 75			70	82	
HCl	blanc moyen (ng)	35 ± 73	11 ± 12	80 ± 93	10 ± 15	47 ± 57	20 ± 38	40 ± 84
	DL (ng/m ³)	73	12	93	15	57	38	84
	rendement (%)		34 - 67			50	52	45
HNO ₃	blanc moyen (ng)	17 ± 25	2,6 ± 7,6	18 ± 27	0 ± 23	10 ± 24	4 ± 22	4,4 ± 6,6
	DL (ng/m ³)	25	8	27	23	24	22	7
	rendement (%)		50 - 65			72	78	52
SO ₂	blanc moyen (ng)		41 ± 34			30 ± 20	30 ± 26	14 ± 21
	DL (ng/m ³)		34			20	26	21
	rendement (%)		35 - 75			60	58	51

tableau I-3 : caractéristiques des prélèvements par chambre à nébuliser (env. 2 m³), période 1995-2000

Dans ce tableau, le blanc moyen correspond à la quantité (en ng) de composé contenu dans le blanc (soit sa concentration en ppb multipliée par le volume de l'échantillon, de l'ordre de 10 mL). La limite de détection (DL) calculée correspond à deux fois l'écart type au blanc moyen, ramené aux conditions atmosphériques (volume pompé d'environ 2 m³). Le rendement de piégeage a été calculé de la manière suivante : quantité mesurée dans la première chambre divisée par la somme des quantités dans les deux chambres. Pour la période de 1995 à 1997, nous avons reporté deux valeurs de rendement. La première, faible, est relative à la période de mars 1995 à avril 1996. A cette dernière date, la première chambre de la ligne de prélèvement a été cassée et remplacée par une autre, ce qui s'est traduit par une nette augmentation du rendement de piégeage. Nous pouvons donc penser que la première

chambre utilisée ne permettait pas d'obtenir une nébulisation satisfaisante. Il faut noter ici que le temps séparant le prélèvement de son analyse (parfois plus d'une année) permettent difficilement de réagir rapidement à ce genre de problèmes.

		novembre 2000 - janvier 2001	janvier - juillet 2001
HCl	blanc moyen (ng)	15 ± 12	58 ± 87
	DL (ng/m ³)	2,4	17,4
	rendement (%)	80	80
HNO ₃	blanc moyen (ng)	0,8 ± 2,3	0
	DL (ng/m ³)	2	2
	rendement (%)	90	90
SO ₂	blanc moyen (ng)	9 ± 6,5	17 ± 23
	DL (ng/m ³)	1,3	4,6
	rendement (%)	>95	>95

tableau I-4 : caractéristiques des prélèvements par chambre à nébuliser (env. 10 m³), période novembre 2000 à juillet 2001 analyses non disponibles pour NH₃

Sur la période de novembre 2000 à juillet 2001, l'augmentation des temps de pompage (24 heures, soit une dizaine de m³ pompés) permet de réduire la limite de détection. De plus, la quantité piégée dans la première chambre étant bien supérieure au blanc moyen, tandis que celle mesurée dans la seconde reste du même ordre de grandeur, le rendement de piégeage effectif devient très bon.

3.1.4.2. Prélèvement par tubes dénudeurs

Après quelques années d'utilisation à Dumont d'Urville (François Ducroz, 1996), les prélèvements de gaz par tubes dénudeurs avaient été abandonnés au profit des chambres à nébuliser. A la suite de nouveaux tests comparatifs durant l'été 1998-1999 et devant les inconvénients présentés par les chambres à nébuliser (problèmes de blancs, d'efficacité de piégeage, de prélèvements sporadiques au cours de l'année rendant les comparaisons avec la phase particulière délicate et pas forcément représentative des différentes conditions météorologiques locales), nous avons décidé de reprendre ce système de prélèvements en 2001, sur un rythme de un prélèvement hebdomadaire de trois jours.

Les tubes dénudeurs utilisés sont constitués de deux tubes en verre soudés ponctuellement aux extrémités. L'air est pompé dans l'espace entre ces deux tubes :

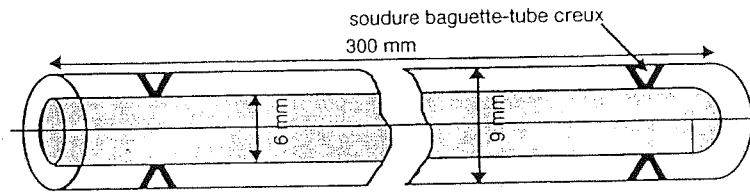


figure I-10 : schéma d'un tube dénudeur

Ce mode de prélèvement utilise les propriétés de diffusion différentes des gaz et des aérosols. Dans un écoulement laminaire réalisé entre les deux parois de verre du tube (figure I-10), les gaz vont diffuser et se coller sur les parois enduites d'un revêtement alcalin (Na_2CO_3) dans le cas du prélèvement des gaz acides, acide (H_3PO_4) dans le cas de l'ammoniac. Les aérosols, diffusant moins rapidement, seront collectés sur un filtre placé en aval des tubes. Ce système présente en outre l'avantage de minimiser les risques d'interférence entre les phases gazeuse et particulaire, contrairement aux chambres à nébuliser pour lesquelles les gaz traversent le support de filtration des aérosols avant d'être échantillonnés. Pour les tubes utilisés au laboratoire, les conditions d'écoulement laminaire sont satisfaites pour des débits de 8 à 10 L/min (Silvente, 1993 ; Voisin, 1998 ; Silvente et Legrand, 1995 ; Voisin et al., 1999).

Le protocole retenu pour l'échantillonnage des gaz acides est donc le suivant : trois tubes dénudeurs revêtus de carbonate de sodium et protégés de la lumière sont placés en série, de manière à contrôler l'efficacité de piégeage des gaz. Ce dispositif est installé à l'extérieur du labo 3, dans un boîtier destiné à protéger les tubes du vent et en particulier du chasse neige. En aval de ces trois tubes, un filtre Téflon (Gelman Zéfluor $0,5 \mu\text{m}$, $\text{Ø}47 \text{ mm}$) permet de recueillir la phase particulaire. Les prélèvements sont interrompus lors des tempêtes (les tubes sont alors bouchés par du parafilm). Cependant, un certain nombre de prélèvements interrompus de nombreuses fois deviennent ainsi douteux, car la condition d'écoulement laminaire, à la base de ce mode de piégeage n'est plus réalisée lors des différentes coupures et un collage d'aérosols est alors possible. Lors de chaque prélèvement, trois tubes sont préparés et conservés en guise de blanc de préparation. A la fin du pompage, la ligne de prélèvement est ramenée dans le local chimie, puis démontée sous la hotte à flux laminaire. 5 à 8 mL d'eau ultra-pure sont introduits dans les tubes, afin de reprendre l'enduit, puis la solution est récupérée dans une accuvette (récipient en polycarbonate de 25 mL, commercialisé par Coulter) et stockée au congélateur dans l'attente de l'analyse. Des tests d'extraction des tubes ont montré que celle-ci était efficace à 95%, les 5% manquants pouvant largement être expliqués par les gouttelettes d'eau restant sur les parois du tube après le premier ajout d'eau.

Le tableau ci-dessous regroupe pour les trois gaz acides discutés dans cette étude les caractéristiques des prélèvements :

novembre 2000 - juillet 2001		
HCl	blanc moyen (ng)	47 ± 64
	DL (ng/m ³)	3
	rendement (%)	65 (53)
HNO ₃	blanc moyen (ng)	0,7 ± 2,3
	DL (ng/m ³)	1
	rendement (%)	76 (66)
SO ₂	blanc moyen (ng)	83 ± 110
	DL (ng/m ³)	5.2
	rendement (%)	78 (68)

tableau I-5 : caractéristiques des prélèvements par tubes dénudeurs (20 à 75 m³)

Dans ce tableau, le blanc moyen correspond à la quantité (en ng) de composé contenu dans le blanc (soit sa concentration en ppb multipliée par le volume utilisé pour l'extraction du tube, de 5 à 10 mL). La limite de détection calculée correspond à deux fois l'écart type au blanc moyen, ramené aux conditions atmosphériques (volume moyen pompé de 42 m³ ; sur la période, le volume pompé va de 20 à 75 m³). Le rendement de piégeage a été calculé de deux manières : quantité mesurée dans la première chambre divisée par la somme des deux premiers tubes ou trois premiers tubes (valeurs entre parenthèses). Dans les discussions des chapitres suivants, nous considérerons la somme des teneurs des trois tubes comme représentative de la concentration atmosphérique.

3.1.5. Prélèvement de la phase particulaire (MSA, SO₄²⁻, et autres composés non soufrés)

Premier axe de notre étude sur la base de Dumont d'Urville, la phase particulaire a été échantillonnée dès 1991 sur filtre total en Téflon. Depuis 1998, une étude de distribution en taille de l'aérosol complète cette première approche grâce à l'installation sur le site d'un impacteur en cascade à 11 étages.

3.1.5.1. Prélèvement sur filtre total

Mise en place en 1991 à Dumont d'Urville, la collecte des aérosols sur filtre total (Gelman Zéfluor 0,5 µm, Ø47 mm) fournit nos plus longues séries temporelles (François Ducroz, 1996 (période 1991-1995) ; Wolff et al., 1998a (période 1991-1996) ; Legrand et

Wagenbach, 1999 (période 1991-1998) ; Jourdain et Legrand, 2001 (période 1991-2000)). Elle est effectuée au rythme de un prélèvement de 1 jour pendant les mois d'été (de mi-octobre jusqu'à mi avril, 20 heures de pompage), de 2 jours le reste du temps (soit 40 heures de pompage). Afin d'éviter des problèmes de contamination dus à l'incinération des déchets sur la base, le compromis suivant fonctionne depuis son instauration au cours de l'année 1996 : l'incinération des déchets de la base se fait tous les deux jours en un lieu précis, entre 10 et 12 heures locales. Ces jours de feu, l'échantillonnage des aérosols est interrompu de 10 à 18 heures (Cf. paragraphe 2.3). Ce schéma de pompage est respecté sur les deux sites de prélèvement, le Labo 3 et le Hall Fusée. Cependant, seule la série de filtres du Labo 3 a été entièrement analysée, la deuxième ligne étant conservée en secours et pour analyse complémentaire éventuelle (série intacte depuis mars 1994).

La préparation du filtre est effectuée dans le local chimie : pose du filtre sur le support en polycarbonate (porte filtre à face ouverte), préalablement lavé puis séché. L'ensemble est ensuite placé dans une gaine polyéthylène fermée par une pince pendant le transport sur le lieu de prélèvement. Lors du pompage, le filtre est protégé de l'impaction directe de la neige et des embruns par un cylindre en acier inoxydable. A la fin du prélèvement, le porte filtre est ramené de la même façon au laboratoire où le filtre est retiré puis stocké dans une accuvette préalablement lavée et séchée. L'étanchéité de l'accuvette est assurée avec un morceau de Parafilm. L'ensemble est ensuite conditionné sous gaine thermosoudée et stocké au congélateur. Les composés seront ultérieurement analysés par chromatographie ionique, leur extraction ne se faisant que le jour de l'analyse. Un « blanc » de prélèvement est effectué une fois par mois sur chaque ligne en procédant de la même manière mais en ne pompant qu'une trentaine de secondes. Depuis fin 1998, certains lots de filtres Gelman sont contaminés en nitrate d'ammonium ; nous avons par conséquent pris l'habitude de laver les filtres avant utilisation par trois bains successifs de méthanol.

Le tableaux ci-dessous présente une synthèse des blancs d'extraction de filtres analysés sur le site en anions et à Grenoble en cations et la limite de détection des espèces liées à la variabilité de ces blancs :

	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Blanc moyen (ng)	0	31 ± 33	31 ± 38	39 ± 60	267 ± 140	228 ± 100	36 ± 34	60 ± 46	123 ± 85
DL été (ng/m ³)	0,3	2	2,2	3,4	8	6	2	2,7	4,9
DL hiver (ng/m ³)	0,15	1	1,1	1,7	4	3	1	1,4	2,5

tableau I-6 : caractéristiques des prélèvements par filtre total ; DL=2σ, sauf pour le MSA dans le cas du MSA, la limite de détection est fixée par l'analyse chromatographique (1 ppb)

Si pour les anions les blancs de filtres restent proches des valeurs données par François Ducroz (1996), les teneurs en cations sont bien plus élevées. Une nouvelle fois, compte tenu de l'important délai entre le prélèvement et l'analyse des cations (de 1 à 2 ans), il est difficile de cerner le problème (contamination lors de l'extraction à Dumont d'Urville, problème de stockage...). Aucune correction de blanc n'a été effectuée sur la série d'aérosols. Si en général les teneurs mesurées dans l'atmosphère de Dumont d'Urville sont nettement supérieures aux blancs, il faudra néanmoins garder en mémoire une contribution de 3 à 4 ng/m³ d'ammonium en hiver potentiellement liés à une contamination du filtre (à comparer aux valeurs hivernales de 13±3 ng/m³). La différence de limite de détection entre l'été et l'hiver est liée à l'allongement des temps de pompage (correspondant à 35 m³ en été et 70 m³ en hiver).

3.1.5.2. Prélèvement par impacteur

Une étude de la répartition en taille des aérosols a été initiée à Dumont d'Urville en janvier 1998. Dans un premier temps installé sur le site du Hall Fusée, l'impacteur a été remonté au Labo 3 en novembre 1999 pour des raisons pratiques : dans sa configuration actuelle, il est impératif d'interrompre le prélèvement lors des tempêtes ou lors d'épisodes de chasse neige, sous peine de le voir se remplir de neige. Ceci requiert la commodité d'accès qu'offre le Labo 3.

L'appareil utilisé est un impacteur en cascade à 11 étages de type SDI (Small Deposit area Impactor) (Maenhaut et al., 1996). Les particules sont échantillonnées en fonction de leur taille : les plus grosses sont impactées sur les premiers étages, les plus petites sur les derniers.

Le tableau ci-dessous indique les diamètres aérodynamiques de coupure de chaque étage. Ceux-ci correspondent au paramètre d₅₀, à savoir que 50% de cette taille de particule sera retenu sur l'étage :

étage	XI	X	IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I
Diamètre de coupure (µm)	8,5	4,5	2,7	1,7	1,1	0,8	0,6	0,35	0,2	0,15	0,08

tableau I-7 : diamètre de coupure des différents étages de l'impacteur calculés par Maenhaut et al. (1996) à 1013 hPa et 23°C

La sélection se fait en faisant varier deux paramètres entre chaque étage, la taille des buses d'entrée et leur distance à la plaque d'impaction, comme l'illustre la figure suivante :

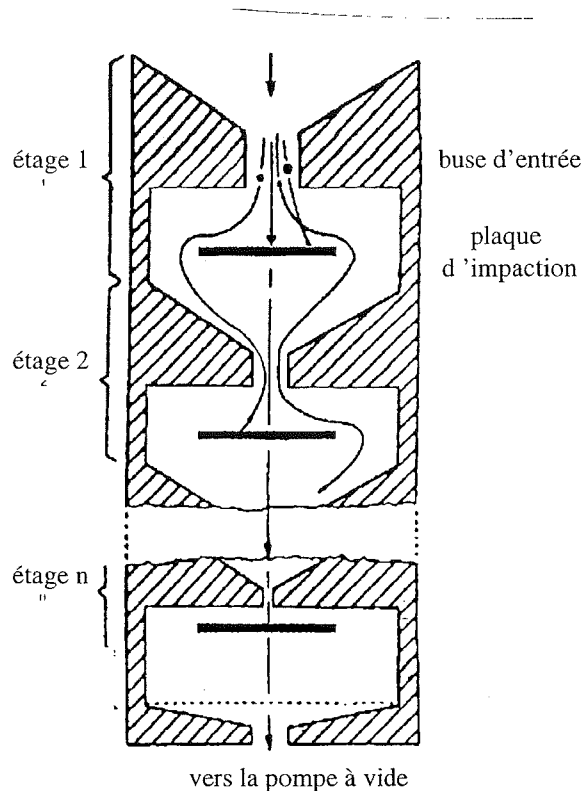


figure I-11 : schéma de principe de fonctionnement de l'impacteur en cascade

Le support d'impaction est constitué d'un film en polycarbonate collé sur une pastille servant de support et enduit, juste avant le prélèvement, d'une couche de graisse afin de limiter les phénomènes de rebond des aérosols (graisse Apiezon L dissoute dans du toluène). Les pastilles sont fixées sur les étages qui sont ensuite assemblés dans l'ordre XI à I (figure I-12). Toutes ces étapes se déroulent sous hotte à flux laminaire. L'impacteur est alors porté jusqu'au site de prélèvement où il est monté en aval d'un venturi et d'une cloche de prélèvement (figure I-12).

Les durées de pompage s'échelonnent de 1 jour en été à 6 jours en hiver. A la fin du prélèvement, l'impacteur est ramené dans le local chimie. Les étages sont dissociés, le film sur lequel s'est fait l'impaction est découpé au scalpel puis retiré du support de chaque pastille. Il est ensuite stocké dans une accuvette parafilmée, conditionnée dans un morceau de gaine thermosoudée et conservée au congélateur jusqu'à analyse. Un blanc de préparation est effectué à chaque prélèvement (pastille enduite de graisse, puis découpée et stockée selon le même protocole).

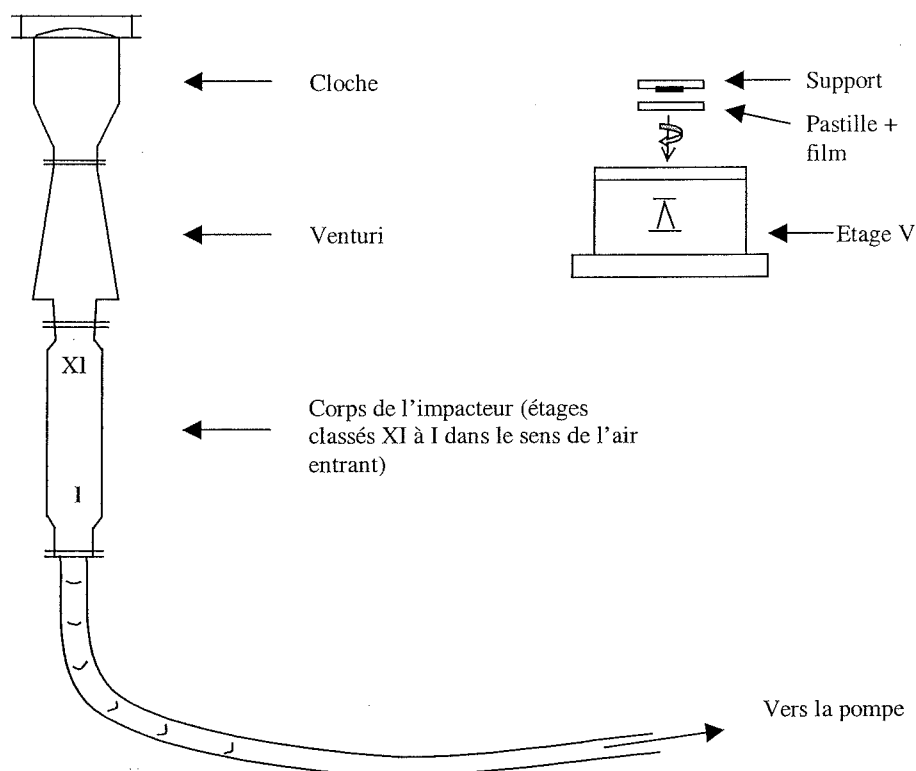


figure I-12 : assemblage de l'impacteur et mise en place du support de collecte

A partir des concentrations mesurées par chromatographie ionique sur les onze étages, de l'efficacité de collecte et des erreurs estimées (10% de la mesure dans la limite inférieure de la limite de détection), nous pouvons extrapoler une distribution en taille quasi continue des différents composés en utilisant le code d'inversion MICRON (Wolfenbarger et Seinfeld, 1990).

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques du prélèvement pour les différents composés :

	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Blanc moyen (ng)	0	11 ± 22	0,16 ± 0,57	2,7 ± 7	22 ± 19	54 ± 32	5 ± 6	2,9 ± 2,1	17 ± 8
DL (ng/m ³)	0,015	0,6	0,016	0,2	0,5	0,9	0,2	0,06	0,2

tableau I-8 : caractéristiques des prélèvements par impacteurs

De la même manière que pour les autres prélèvements, le blanc moyen en ng correspond à la concentration en ppb multipliée par le volume d'eau ajoutée (de 3 à 10 mL). La valeur du blanc moyen a été retirée pour les cations. La limite de détection est ramenée aux conditions

atmosphériques en divisant le double de l'écart type au blanc moyen par le volume pompé moyen de 80 m³ (valeurs allant de 40 à 100 m³).

3.1.6. Prélèvements de neige

Lors de chaque chute de neige identifiée comme étant de la neige tombante (et non de la neige soufflée remobilisée par le vent, ce qui n'est pas toujours aisé à distinguer), deux échantillons sont prélevés en accuvettes sur le site du Labo 3, ainsi que sur le site du Hall Fusée lorsque les conditions le permettent. Depuis les premières études de François Ducroz (1996), les échantillons ultérieurs n'ont à l'heure actuelle pas été analysés et dorment patiemment dans les chambres froides...

3.2. Techniques d'analyse

3.2.1. Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique analytique est très fréquemment utilisée pour la mesure d'espèces chimiques dans les domaines environnementaux. Dans notre étude, l'analyseur est utilisé pour quantifier le DMS (Dimethylsulfure), ainsi que l'un de ses composés d'oxydation, le DMSO (Dimethylsulfoxyde) après réduction en DMS.

3.2.1.1. Adsorption du DMS sur un piège Tenax

Dans un premier temps, le DMS est piégé à froid dans une boucle remplie de Tenax maintenue en dessous de -60°C dans un bain d'alcool cryogéné. Ce DMS piégé a trois provenances possibles, selon le type de prélèvement effectué en amont :

a- DMS atmosphérique

- dans le cas d'un prélèvement d'air sous pression dans un canister, ce dernier est connecté au piège Tenax via un tube rempli de perchlorate de magnésium afin d'éliminer les traces d'humidité, puis l'air est débité dans la ligne à 500 mL/min, débit régulé au moyen d'un régulateur de débit massique placé en aval du piège. Le DMS contenu dans l'air est alors

retenu sur le Tenax. Le volume d'air échantillonné est ajusté en fonction de la teneur attendue en DMS.

- une deuxième solution pour l'échantillonnage du DMS consiste à pomper l'air extérieur directement sur la boucle Tenax, via un tube rempli de perchlorate de magnésium (mesure « on line »). Une pompe, connectée en aval du régulateur de débit massique, sert à aspirer l'air. Dans cette configuration, la perte de charge, trop importante pour la pompe, ne permet pas d'échantillonner à un débit supérieur à 100 mL/min. L'inconvénient de ce type de prélèvement est que l'analyse doit se faire juste après, et c'est en pratique difficilement réalisable lors de campagnes intensives pendant lesquelles il faut également intercaler les analyses de DMSO.

b- DMSO atmosphérique

Dans le cas du prélèvement de DMSO, il faut dans un premier temps réduire ce composé en DMS puisque c'est ce dernier qui est détecté. Le dispositif utilisé, adapté de la méthode d'Andreae (1980) par Sciare et Mihalopoulos (2000) consiste à ajouter à l'aliquote d'eau recueillie dans la chambre à nébuliser une pastille de NaBH_4 dans l'enceinte d'un barboteur balayé par un courant d'hélium à 200 mL/min. Le DMSO est réduit par le tétrahydroborate de sodium pour former du DMS, lequel est dégazé de la solution par le courant d'hélium et entraîné dans le piège Tenax via un tube desséchant (perchlorate de magnésium). Au bout de 10 minutes de réaction, le flux d'hélium est coupé. La quantité de solution ajoutée dans l'enceinte du barboteur détermine la teneur qui sera mesurée en DMS.

c- DMS dissout dans l'eau de mer

De la même manière, le DMS dissout dans l'eau de mer va être dégazé par un courant d'hélium dans un barboteur. Il est également possible de déterminer la quantité de DMSO dissoute dans l'eau de mer, en ajoutant du NaBH_4 dans l'enceinte du barboteur afin de le réduire en DMS ; ce qui est mesuré est alors la somme DMS + DMSO. Connaissant la teneur en DMS mesurée plus tôt, nous pouvons en déduire la quantité de DMSO.

3.2.1.2. Désorption et analyse

Une fois le DMS adsorbé sur la poudre de Tenax, il va être désorbé par choc thermique en basculant la vanne en position d'injection et en plongeant la boucle dans un bain à 100°C.

Dans nos conditions analytiques, le DMS arrive au niveau du détecteur en un peu plus de 1 minute.

L'appareil installé sur le site fin 1998 est un chromatographe HP 6890 équipé d'un détecteur FPD spécifique au Soufre ($\lambda=393$ nm). Nous utilisons pour séparer les composés soufrés une colonne remplie de Chromosil 310 d'une quinzaine de centimètres de longueur, parcourue par un courant d'hélium à 30 mL/min. La température du four est maintenue constante à 95°C pendant les analyses. La flamme du détecteur est entretenue par un mélange air comprimé/hydrogène à 80 et 55 mL/min respectivement.

3.2.1.3. Calibration

La calibration du système s'effectue à l'aide d'un tube à perméation commercialisé par VICI Metronics (Santa Clara, California). Le tube utilisé a été intercalibré fin 1998 avec celui utilisé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement ; il émet 1,18 ng/min. de DMS à 30°C. Une vérification un an plus tard n'a pas décelé de dérive significative (moins de 5%). Ce tube à perméation est placé dans un bain thermostaté à 30°C et balayé en permanence par un courant d'hélium à 30 mL/min. La calibration s'effectue en faisant passer ce courant d'hélium dans le piège Tenax pendant une, deux, et trois minutes correspondant à des quantités de DMS de 1,18, 2,36 et 3,54 ng respectivement.

3.2.2. Chromatographie ionique

Technique d'analyse très communément utilisée par notre équipe, notamment pour l'étude de la composition chimique des carottes de glaces, la chromatographie ionique a été dans notre étude employée à la mesure de la composition des phases particulaire (filtre total, impacteur) et gazeuse (HCl, HNO₃, SO₂, NH₃). Nous n'allons pas reprendre ici la description qui a été déjà faite dans de nombreuses thèses du laboratoire (Ducroz, 1996 ; Silvente, 1993 ; Leopold, 1995), mais simplement rappeler les grandes lignes et les appareillages utilisés (tableau I-9).

A l'heure actuelle, l'analyse des anions se fait en majeure partie à Dumont d'Urville dans le local chimie sur un chromatographe Dionex DX500 ; les échantillons sont ensuite recongelés et rapatriés au LGGE pour l'analyse des cations. Selon le type de prélèvement

effectué, les échantillons nécessitent une préparation avant analyse. Les paragraphes suivants décrivent brièvement les protocoles suivis.

chromatographe	au LGGE à DDU	analyse des anions	analyse des cations
		F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺
		DX 4000 DX 500	DX 4500 DX 100
		<i>DX 300 / DX 500</i>	
colonne de séparation		AS11 (4x250 mm)	CS10 / CS12 (4x250 mm)
précolonne de séparation		AG11	CG10 / CG12
colonne de neutralisation		AMMS / ASRS	CMMS / CSRS
éluant		NaOH (0,3 à 15 mM)	MSA (22 mM)
régénérateur		H ₂ SO ₄ (12 mM)	
volume d'injection		0,5 mL	0,5 mL
temps d'analyse		13 min	13 min

*tableau I-9 : conditions analytiques utilisées en chromatographie ionique (appareillages Dionex)
les éléments en italique ne sont plus utilisés aujourd'hui*

3.2.2.1. Analyse des aérosols

a- Filtre total

Les filtres Téflon ont été stockés juste après le prélèvement à -18°C dans des accuvettes fermées par du Parafilm et isolées dans une gaine thermosoudée. Le jour de l'analyse, les filtres sont sortis du congélateur et les composés ioniques sont extraits sous hotte à flux laminaire dans un mélange à 10% méthanol/eau (1 mL/9 mL), le méthanol servant à mouiller le filtre hydrophobe. Après quelques minutes (temps nécessaire à préparer l'étape suivante), l'aliquote est filtrée à travers une membrane en polycarbonate (Poretics 0,4 µm, Ø13 mm) avant l'injection dans le chromatographe. La présence de méthanol à 10% dans ces échantillons dicte l'utilisation d'une colonne AS11 (Dionex), la colonne AS5 (Dionex) ne supportant pas les solvants. L'étalonnage s'effectue dans un mélange méthanol/eau à 10%.

b- Impacteurs

Dans le cas des prélèvements par impacteurs, le film sur lequel s'est faite l'impaction a été stocké tel quel dans une accuvette conservée au congélateur. Le jour de l'analyse, 3 à 10 mL d'eau ultrapure sont ajoutés dans l'accuvette quelques minutes avant l'analyse.

3.2.2.2. Analyse des gaz

a- Prélèvements par chambres à nébuliser

Les échantillons sont dans un premier temps analysés pour HCl, HNO₃ et NH₃, puis ils sont oxydés en milieu basique par l'eau oxygénée (ajout de 10 µL par millilitre de Na₂CO₃ 0,1 M et de 10 µL par millilitre de H₂O₂ 0,3%) pour la détermination du SO₂ selon la méthode décrite par Klemm et Talbot (1991). La seconde analyse est effectuée au bout de 24 heures, l'étalonnage étant alors réalisé dans la même matrice. Nous verrons au paragraphe 4 que, dans le cas des prélèvements de Dumont d'Urville, cette oxydation n'est pas utile.

b- Prélèvements par tubes dénudeurs

L'enduit utilisé pour prélever les gaz acides par tubes dénudeurs étant du carbonate de sodium, l'analyse chromatographique est perturbée par un pic très important de carbonate. Les échantillons sont donc préalablement passés à très faible débit (1 mL/min maximum) dans des cartouches échangeuses d'ions (Alltech IC/H⁺) abondamment rincées. Au passage dans ces résines, les ions sodium sont remplacés par des ions H⁺ qui déplacent le pH de l'échantillon, entraînant un dégazage de CO₂ (Voisin et al., 1999).

Dans le cas des prélèvements d'ammoniac, aucune préparation des échantillons n'est nécessaire.

3.2.2.3. Calibration

La calibration est effectuée par dilutions de solutions mères de chaque composé. Ces solutions, de concentration 1000 ppm, sont préparées au laboratoire à partir de sels des différents ions. Le tableau suivant regroupe les gammes d'étalonnage utilisées dans le cas des analyses de gaz et d'aérosols (tableau I-10).

	aérosols	gaz
<u>anions</u>		
Fluor	0 --> 40	0 --> 40
Acétique	0 --> 160	0 --> 160
Formique	0 --> 40	0 --> 80
MSA	0 --> 200	0 --> 80
Chlore	0 --> 600	0 --> 60
Brome	0 --> 20	0 --> 80
Nitrate	0 --> 80	0 --> 80
Sulfate	0 --> 800	0 --> 80
Oxalate	0 --> 160	0 --> 80
<u>cations</u>		
Sodium	0 --> 3000	/
Ammonium	0 --> 1500	0 --> 1500
Potassium	0 --> 300	/
Magnésium	0 --> 600	/
Calcium	0 --> 300	/

tableau I-10 : conditions d'étalonnage(en ppb) utilisées pour chaque composé selon le type d'analyse

4. Présentation des données – échantillonnage de la phase gazeuse

Dans ce paragraphe, nous allons faire le bilan des différentes données concernant cette étude et disponibles à l'heure actuelle. Ce sera aussi l'occasion pour nous de discuter la validité des mesures des gaz acides, prélevés par chambres à nébuliser depuis 1995, à la lumière de prélèvements comparatifs effectués par tubes dénudeurs en décembre 2000.

En guise de préambule, le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des prélèvements effectués à Dumont d'Urville depuis 1991 ainsi que la fréquence d'échantillonnage adoptée au cours de différentes périodes :

période	aérosols				chambre à nébuliser	tubes dénudeurs	DMS	DMSO	DMS mer	impacteur	neige	isotopes
	Labo 3	Hall Fusée	Gouverneur	Mat Iono								
1991	1-3 jours	1-3 jours										
1992	/	1-4 jours										
1993	2-7 jours	2-7 jours										
31/12/1993 - 08/02/1994			1-2 jours									
1994	1-2 jours	1-2 jours									0-3 par mois	
1995												
1996												
01/01/1997 - 13/02/1997												
14/02/1997 - 31/12/1997	1-2 jours		2-4 jours		1-5 par mois							
01/01/1998 - 16/12/1998	1-2 jours				2-5 par mois							
17/12/1998 - 25/12/1998	1 jour 2-3 par jour						1-3 par jour					
26/12/1998 - 20/01/1999	1 jour 2-3 par jour	1 jour						3-8 par jour	1			
21/01/1999 - 05/02/1999	1 jour 4 par jour				4 par jour			12 par jour	1			
06/02/1999 - 25/02/1999	1 jour 2 par jour				1 par jour			4-6 par jour				
26/02/1999 - 31/10/1999	1-2 jours		1-2 jours			2-5 par mois			1-3 par jour			
01/11/1999 - 15/01/2000	1 jour 4 par jour	1 jour			1 par jour			5-10 par jour	5	1 par semaine		
16/01/2000 - 31/10/2000	1-2 jours	1-2 jours						1-3 par jour	2	1-2 par mois		
01/11/2000 - 30/11/2000	1 jour								1			
01/12/2000 - 10/01/2001	1 jour 4 par jour	1 jour			1 par semaine			5-7 par jour	3	1 par semaine		
2001	1-2 jours	1-2 jours						1 par jour 5 par jour		1-2 par mois		1 par semaine

tableau I-11 : fréquence d'échantillonnage des différents composés depuis 1991

4.1. Aérosols

Nous disposons à ce jour d'une série continue de mesures d'aérosols de mars 1991 à juillet 2001 concernant les espèces anioniques, dont les espèces soufrées MSA et SO_4^{2-} (2450 échantillons). Les analyses des espèces cationiques n'étant disponibles que jusqu'au début de 1999, nous avons utilisé le chlore comme élément de référence du sel de mer (Cf. chapitre II). Les séries présentées dans cette étude correspondent aux prélèvements effectués au Labo 3 à l'exception de l'année 1992 pour laquelle les filtres étaient inutilisables (erreur d'application du protocole expérimental). Les données de 1992 sont donc celles des prélèvements réalisés au Hall Fusée, ce qui à priori n'a pas d'impact sur les espèces soufrées, si ce n'est en été une différence éventuelle de quelques dizaines de ng/m^3 de sulfate (Minikin et al., 1998 ; voir aussi le chapitre II). En revanche, la série a été retirée lors de la discussion sur les émissions par sols ornithogéniques (chapitre II, paragraphe 4), François Ducroz (1996) ayant montré la réponse différente de ces deux sites à cette source locale. Si les premières années le rythme de prélèvement était relativement irrégulier, variant de un jour à une semaine (Ducroz, 1996), depuis 1994 le calendrier régulier suivant est respecté : prélèvement d'une journée en été (du 15 octobre au 1^{er} ou 15 avril), de deux jours en hiver. A partir de 1996, une rigueur des temps de pompage a été imposée afin d'assurer un contrôle efficace de l'incinération des déchets sur la base : deux pompages successifs de 20 heures en été, de 18 à 14h puis de 14 à 10h, suivi d'un arrêt des prélèvements de 10 à 18h afin de permettre l'incinération un jour sur deux, de 10 à 12h. En hiver, le même rythme d'incinération tous les deux jours est conservé, un prélèvement de 40 heures étant effectué entre-temps. Enfin, depuis la mise en place des mesures de DMS et DMSO fin 1998, nous effectuons en été un prélèvement supplémentaire de 10 à 18h les « jours de feu » afin essentiellement de couvrir un éventuel épisode de production photochimique de MSA. Ce prélèvement est ensuite susceptible d'être écarté pour d'autres composés (NO_3^- , SO_4^{2-}) en fonction des conditions météorologiques.

Par ailleurs, cette série régulière de prélèvements d'aérosols est complétée par une étude menée pendant l'été 1994 sur l'Ile du Gouverneur afin d'étudier l'influence de la base sur la série du Labo 3 (François Ducroz, 1996 ; Minikin et al., 1998) et une série de dix mois prélevée en 1997 à 35 m au dessus du sol sur le site dit du Mat Iono, plus éloigné des bâtiments principaux (Cf. figure II-6). Ces deux séries de prélèvements ne seront pas discutées ici. Seules les données du Mat Iono seront utilisées dans le chapitre II pour discuter le phénomène de fractionnement de l'aérosol marin en hiver. De plus, au cours des trois derniers étés, une ligne secondaire a été mise en place au Labo 3 de manière à accéder aux

teneurs de la phase particulaire avec une résolution meilleure (pas de temps de 6 heures) et ainsi de mieux cerner d'éventuels épisodes photochimiques.

Rappelons également l'étude par impacteurs, initiée en 1998 et véritablement opérationnelle depuis novembre 1999 qui nous procure des informations directes sur l'aérosol biogénique. Cette étude sera largement commentée au chapitre II.

Remarque : valeurs de nitrate de l'hiver 2000

Nous verrons au chapitre II (figure II-36) que les valeurs de nitrate sont, au cours de l'hiver 2000, plus élevées que durant les autres hivers. Or, depuis 1998, certains lots des membranes Zéflor (Gelman Sciences) sont très fortement contaminés en nitrate d'ammonium. Nous avons par conséquent adopté depuis un protocole de nettoyage des filtres avant utilisation, par trempage successif dans trois baignoires de méthanol. Cela étant, si ce protocole est satisfaisant pour les lots relativement peu contaminés, il reste insuffisant pour certains lots particulièrement « sales ». Les boîtes concernées sont alors habituellement mises de côté pour une autre utilisation. Malheureusement, le VAT hivernant en 2000 ne se souvenait plus de cette « subtilité » et m'a avoué ne pas pouvoir garantir de n'avoir pas utilisé les mauvaises boîtes. De plus, étant confiant dans la qualité des filtres, il n'a pas effectué de « blanc » durant la période hivernale, ce qui introduit un questionnement important sur la validité des teneurs en nitrate cette année là. Une dernière solution pour tenter de répondre est de comparer les teneurs en ammonium sur ces filtres aux valeurs hivernales habituelles de ce composé. Neuf filtres ont été analysés à titre préliminaire. Leur concentration en ammonium est reporté sur la figure I-13, sur la même échelle de temps que les concentrations en nitrate :

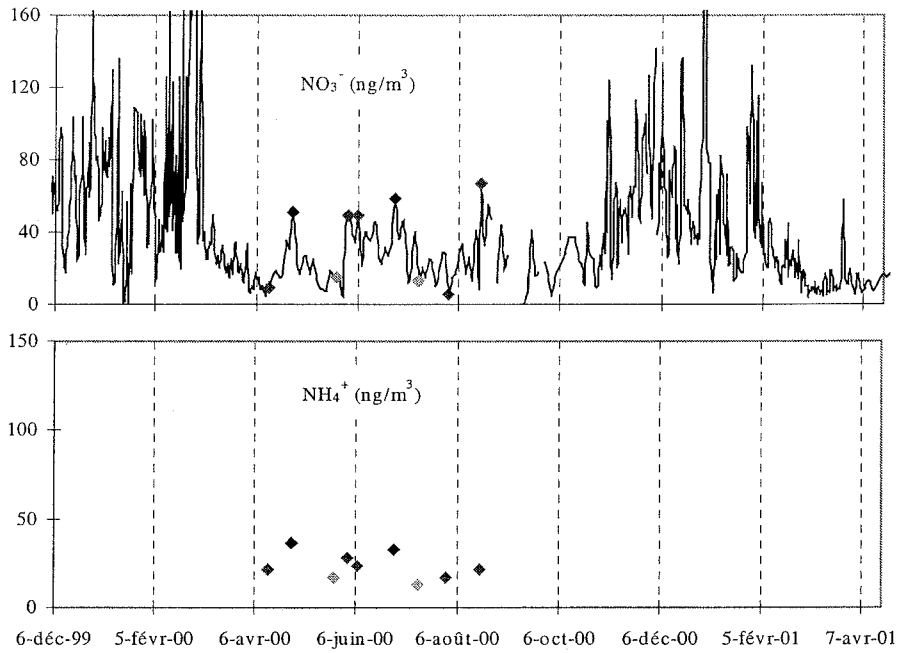


figure I-13 : valeurs hivernales de NH_4^+ et de NO_3^- ; hiver 2000

A la vue des neuf filtres analysés, il apparaît que jusqu'au mois d'août, chaque valeur élevée de nitrate correspond à une valeur d'ammonium supérieure à la moyenne des années 1991-1998 (13 ng/m^3) :

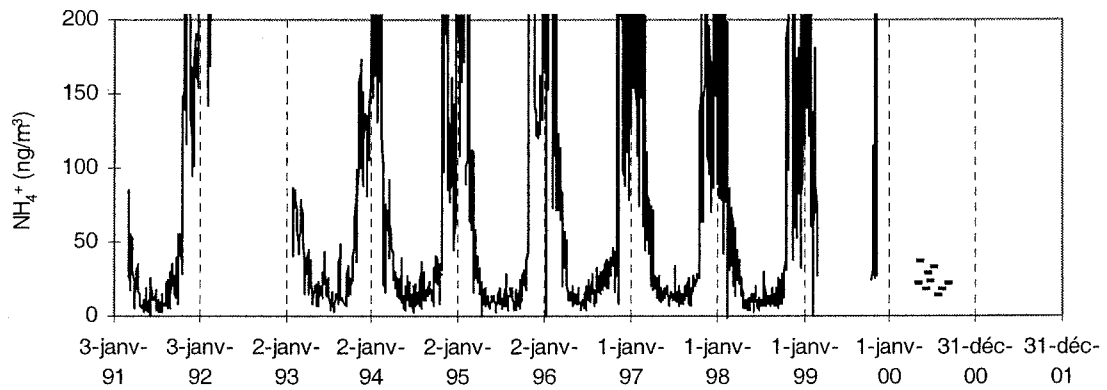


figure I-14 : teneurs en NH_4^+ au Labo 3 depuis 1991 et au cours de l'hiver 2000

De plus, pour ces sept premières valeurs, nous observons une certaine corrélation entre le nitrate et l'ammonium avec une pente proche de 1, évoquant le nitrate d'ammonium du filtre contaminé :

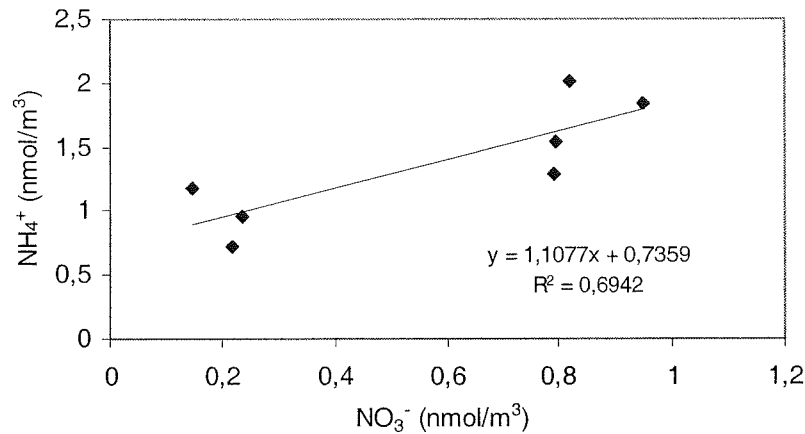


figure I-15 : valeurs hivernales de NH_4^+ en fonction de NO_3^- ; hiver 2000

Il semble donc que sur certains prélèvements de la période avril-août, nous ayons une contamination de l'ordre de 10 ng/m^3 en ammonium qui correspondrait à une contamination de 30 ng/m^3 en nitrate, ramenant les teneurs élevées de cet hiver 2000 proches du niveau de fond à 10 ng/m^3 . L'analyse de la série complète en ammonium permettra de préciser ces constatations et éventuellement de corriger les fortes valeurs hivernales de nitrate de l'année 2000.

4.2. Diméthylsulfure (DMS) et diméthylsulfoxyde (DMSO)

Comme nous l'avons vu plus haut, l'étude des précurseurs gazeux du sulfate et du MSA (à savoir le DMS et le DMSO) a été initiée en décembre 1998. Le rythme d'échantillonnage a varié de 1 à 12 prélèvements quotidiens en fonction des saisons et des campagnes de mesures intensives (Cf. tableau récapitulatif I-11). Du 17 au 25 décembre 1998, les mesures de DMS étaient effectuées alors que les prélèvements de DMSO étaient en phase de test. Or, il se trouve que ces premières mesures ont coïncidé avec un épisode extrêmement intense de DMS. Il nous a cependant été possible de revenir aux concentrations atmosphériques de DMSO au cours de cette semaine grâce à des prélèvements effectués sur des filtres papiers Whatman 41 (Legrand et al., 2001). Les mesures de DMSO conduites sur ces supports, initialement dans le but de quantifier le DMSO particulaire, se sont en fait révélées être représentatives du DMSO en phase gazeuse après comparaison avec des prélèvements sur filtres Téflon. Le caractère fortement hydrophile des filtres papiers explique ce piégeage de DMSO gazeux. Quinze jours de prélèvements simultanés de DMSO par chambre à nébuliser (du 25 décembre 1998 au 9

janvier 1999) nous ont permis de déterminer une relation entre le DMSO gazeux et le DMSO mesuré sur les filtres papiers, utile pour appréhender les teneurs en DMSO sur la première période selon la relation $[DMSOp]=4,3[DMSOg]$ (figure I-16).

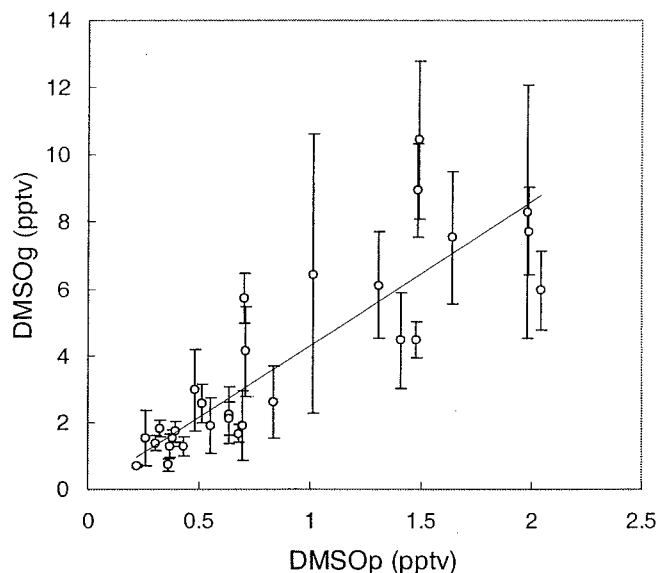


figure I-16 : détermination du DMSO en phase gazeuse à partir des mesures sur filtres papier (28 décembre 1998 au 9 janvier 1999) ; les barres verticales correspondent à la variabilité des prélèvements par chambre à nébuliser au cours d'un prélèvement sur filtre Whatman. D'après Legrand et al. (2001)

Les teneurs de DMSO en phase particulaire (collecte sur filtres Téflon), discutées par Legrand et al. (2001) se sont quant à elles révélées très faibles et n'ont pas fait l'objet d'un suivi régulier.

4.3. Dioxyde de soufre (SO₂)

Les prélèvements de SO₂ par chambres à nébuliser ont été entrepris en 1995, au rythme moyen d'un prélèvement par semaine en été et d'un prélèvement tous les quinze jours en hiver. Cependant, les temps de pompage réduits (6 heures) et la grande variabilité des blancs rendent délicate l'exploitation de ces prélèvements (mauvais rendements de piégeage liés notamment à la proximité des blancs, incertitudes sur les mesures très importantes). De plus, l'analyse étant effectuée selon le protocole de Klemm et Talbot (1991), après oxydation par H₂O₂ (10 µL/mL de H₂O₂ 0,3%, attente de 24 h) en milieu basique (10 µL/mL de Na₂CO₃ 1 M) l'analyse est perturbée par l'énorme pic de carbonate. En effet, avec notre programme d'analyse de routine, le pic de sulfate sort sur le chromatogramme sous forme d'un

épaulement du pic de carbonate. Si cela ne pose guère de problèmes aux fortes teneurs, c'est souvent un handicap pour l'étude des faibles concentrations. Enfin, autre point négatif, ces prélèvements sont très ponctuels dans le temps (6 heures par semaine ou pour deux semaines) et réalisés essentiellement de jour, plutôt par bonnes conditions climatiques. Ils ne sont par conséquent pas forcément représentatifs du niveau moyen de SO_2 . Un tri de ces données afin d'écartier la contamination par la base nous a permis de proposer une évolution saisonnière de SO_2 (Jourdain et Legrand, 2001), mais cette première approche doit être considérée avec précaution et sera sans doute revue à la lumière de nouvelles mesures. Il faut par conséquent rester prudent lors de leur interprétation, en particulier pour une comparaison avec la phase aérosol prélevée sur des temps de pompage bien plus longs. Une campagne de prélèvements plus continue, toujours sur la base d'un pas de temps de 6 heures a été conduite du 18 janvier au 5 février 1999. Comme nous l'avons discuté dans Jourdain et Legrand (2001), la moyenne pour le mois de janvier au cours de cette période ($1,2 \pm 0,9 \text{ nmol/m}^3$) est plus faible que celle estimée à partir de nos prélèvements dispersés des mois de janvier 1995 à 1998 ($2,8 \pm 0,7 \text{ nmol/m}^3$). Depuis fin 2000, nous avons tenté de palier à ces inconvénients en instaurant un temps de pompage de 24 heures, ce qui permet de mesurer des concentrations bien au dessus du niveau des blancs. Le rendement moyen observé depuis le mois de novembre est désormais de $97\% \pm 17\%$. De plus, des tests d'oxydation ont montré que celle ci n'était pas nécessaire, le SO_2 étant oxydé à Dumont d'Urville lors du prélèvement dans la chambre. Ceci est illustré sur la figure ci-dessous où nous avons reporté en ordonnée les teneurs en SO_2 mesurées après oxydation en fonction des teneurs mesurées avant oxydation :

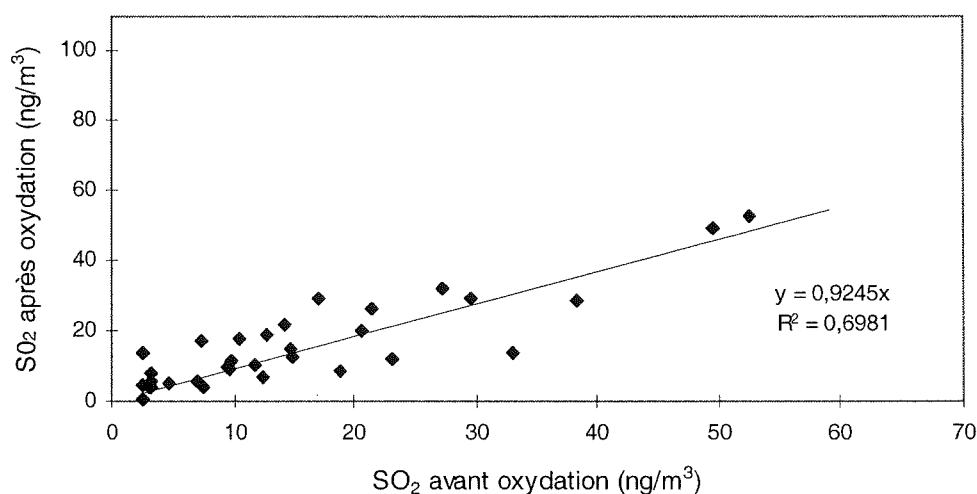


figure I-17 : SO_2 mesuré dans la première chambre avant et après oxydation au cours de l'été 2000-2001 et de l'année 2001 ; 2 valeurs retirées (27 janvier (59,2/11,2) et 23 février (16,8/102,2))

Le coefficient de la droite de régression est proche de l'unité (0,92), la dispersion des points étant liée à la difficulté d'intégration du sulfate après l'oxydation à cause de la présence du carbonate.

Ce nouveau dispositif, qui nécessite une veille nocturne (le niveau de l'eau dans les chambres à nébuliser devant être ajusté au plus tard toutes les trois heures) a été rendu possible par la présence cet hiver de deux personnes en hivernage sur notre programme. Enfin, l'initiation d'une étude des gaz acides par tubes dénudeurs en décembre 2000 complète les prélèvements par chambres à nébuliser et nous permet de discuter de leur représentativité. Nous reportons ci-dessous une comparaison effectuée au cours de l'été 2000-2001 ; trois à quatre prélèvements par chambres à nébuliser couvraient un intervalle de pompage identique à un prélèvement de tubes dénudeurs de trois jours, et deux configurations de tubes dénudeurs tournaient en parallèle :

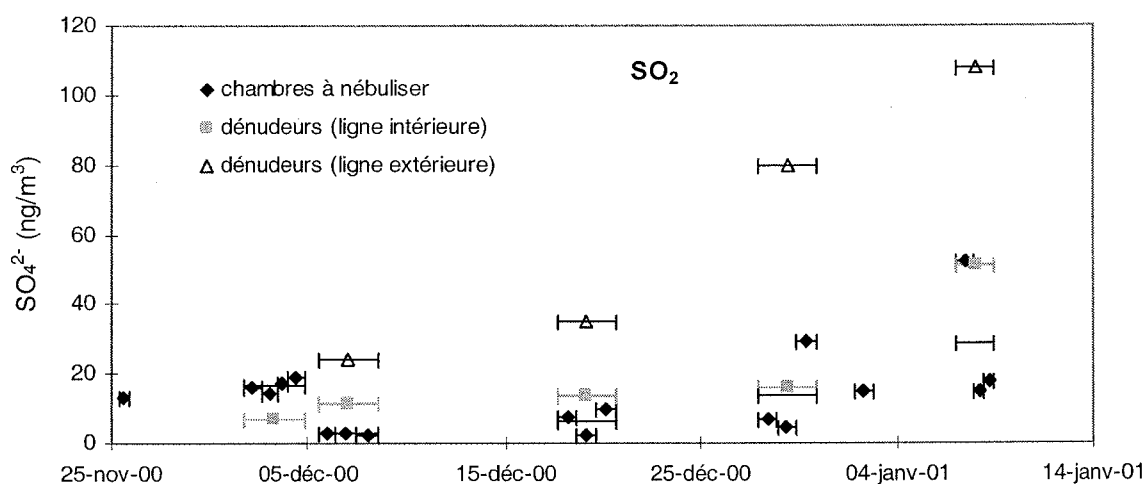


figure I-18 : évolution du SO_2 au cours de l'été 2000-2001 (chambres à nébuliser et tubes dénudeurs)

Les trois lignes de pompage présentées ici diffèrent selon les critères suivants :

- filtre Téflon placé en amont du système de prélèvement des espèces gazeuses dans le cas des chambres à nébuliser, en aval dans le cas des tubes dénudeurs.
- présence en amont du dispositif de piégeage des gaz d'un tuyau Téflon ($\varnothing_{interne}$: 4 mm) de 3 à 4 mètres de long (reliant la prise d'air extérieure au dispositif placé à l'intérieur du bâtiment) pour la ligne des chambres à nébuliser et la ligne des tubes dits « intérieurs ». Dans le cas de la ligne « extérieure », l'air entre directement dans le premier tube dénudeur.

Cette comparaison met en évidence un déficit systématique des deux dispositifs intérieurs par rapport à la ligne de tubes dénudeurs extérieurs. Ce déficit, également observé pour HCl et HNO₃ (voir ci-dessous) est probablement lié à des processus de perte des gaz acides par collage le long du tuyau Téflon.

L'éventualité d'un collage de SO₂ sur le filtre Téflon des chambres est peu probable, comme l'indiquent les teneurs proches des deux dispositifs intérieurs. L'examen du nss-sulfate sur les différents filtres pourrait cependant laisser supposer le contraire (figure I-19). En effet, la concordance des résultats obtenus sur les différentes lignes n'est pas très bonne pour la phase aérosol, les teneurs étant sensiblement plus élevées sur le filtre des chambres que sur celui des tubes dénudeurs extérieurs (la ligne dénudeurs intérieurs n'est pas prise en compte ici en raison des pertes d'aérosols le long des parois du tube Téflon placé en amont) :

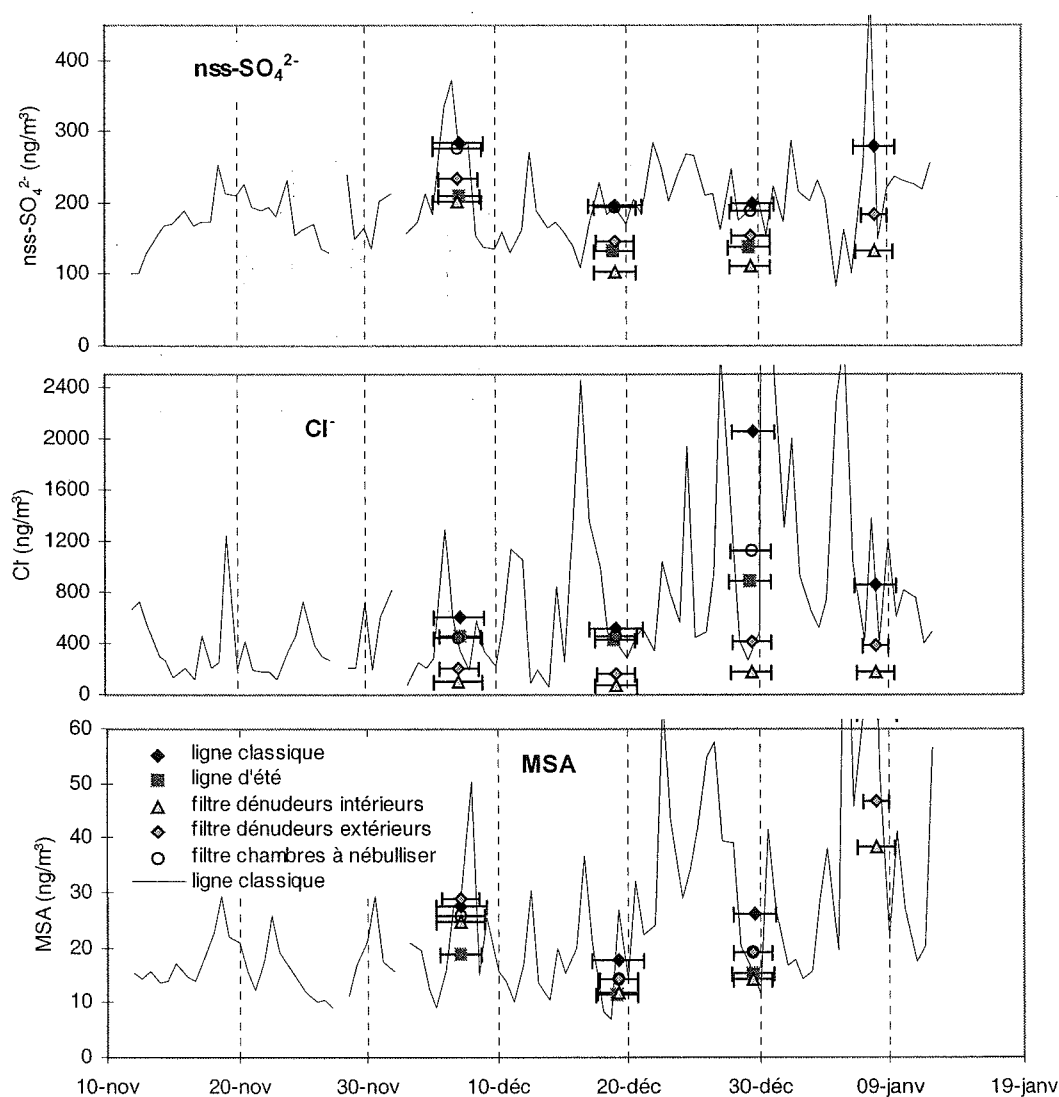


figure I-19 : évolution des teneurs en nss-sulfate, chlore et MSA sur les filtres des différentes lignes de prélèvement au cours de l'été 2000-2001

Etant donnée la configuration des deux lignes, cette constatation pourrait faire penser à un collage de SO_2 sur le filtre amont des chambres à nébuliser. Cependant, nous verrons au cours de l'étude des distributions en taille (chapitre II) qu'une partie du nss-sulfate est localisée sur les grosses particules (étages X et XI des impacteurs). Les impacteurs de l'été 2000-2001 nous montrent que cette quantité varie de 1/10 à 1/4 de la masse de nss-sulfate. Or, la configuration de l'entrée de la ligne des tubes dénudeurs extérieurs rend médiocre l'efficacité de collecte des grosses particules sur cette ligne, comme l'illustrent les teneurs en chlore mesurées sur le filtre en aval des tubes. Concernant les particules submicroniques (typiquement le MSA, représenté sur la figure I-19), nous remarquons en revanche une bonne concordance des lignes des chambres et des tubes dénudeurs extérieurs. Aussi, la différence des teneurs de nss-sulfate est certainement liée à cette ségrégation en taille des particules à l'entrée des lignes de pompage et non à un collage de SO_2 sur le filtre téflon, même si, compte tenu de l'alcalinité des filtres, ce dernier n'est pas exclu (Cf. chapitre II).

Si nous considérons maintenant les mesures réalisées au cours de l'année en cours (figure I-20), nous remarquons que l'écart entre les mesures des tubes extérieurs et des chambres est moins important :

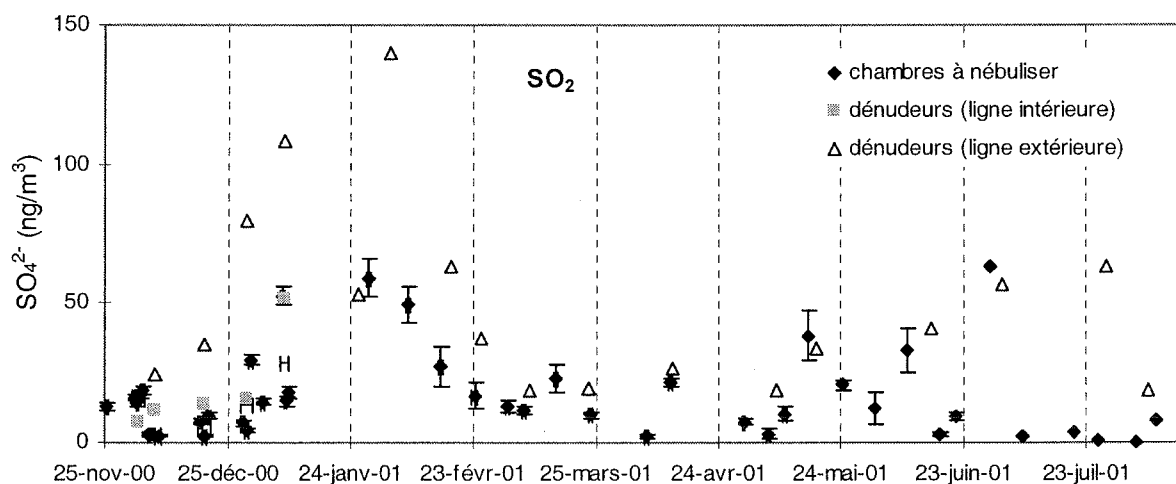


figure I-20 : évolution du SO_2 depuis novembre 2000 (chambres à nébuliser et tubes dénudeurs)

Il est possible que les teneurs d'ammoniac, maximales au printemps et au début de l'été, influent sur le collage des gaz acides le long des parois du tube téflon. Ces teneurs redevenant faibles dès la fin du mois de février, l'écart entre les deux systèmes de mesure est ainsi fortement réduit.

Enfin, rappelons que compte tenu de la proximité de la station, une contamination en SO_2 par la base n'est pas à exclure par vent très faible ou de secteur Nord. Jourdain et Legrand (2001) reportent des pointes de SO_2 de plus de 100 ng/m^3 parfois observées lors de ces conditions météorologiques. Cependant, par rapport à cette étude qui prenait en compte des prélèvements de six heures susceptibles d'être entièrement sous secteur Nord, les prélèvements par tubes dénudeurs intègrent des temps de pompages bien plus longs. Ainsi, un épisode de secteur Nord qui ne dure jamais plus de quelques heures ne représentera plus qu'une faible portion du temps de pompage. La contamination susceptible d'intervenir est alors atténuée, mais également plus difficilement repérable. Le tableau ci dessous regroupe pour chaque prélèvement par tube dénudeur le temps de pompage pendant lequel une contamination est susceptible d'avoir eu lieu :

dates de prélèvement	temps d'exposition potentielle à la contamination (secteur Nord, ou vent très faible)	durée relative	Volume pompé (m^3)	SO_2 (ng/m^3)
5 au 10 décembre 2000	~ 10 h	14%	36,1	24,1
17 au 20 décembre 2000	OK	0%	34,9	35,2
27 au 30 décembre 2000	OK	0%	33,1	80,0
6 au 8 janvier 2001	~ 12 h	25%	22,5	108,1
24 au 27 janvier 2001	~ 24 h	34%	36,2	53,2
31 janvier au 4 février 2001	~ 6 h	7%	42,6	140,1
15 au 19 février 2001	OK	0%	46,0	63,5
22 au 26 février 2001	~ 2 h	2%	45,3	37,4
5 au 11 mars 2001	~ 5 h	3%	52,1	18,9
21 au 24 mars 2001	~ 10 h	16%	32,7	19,3
10 au 14 avril 2001	OK	0%	48,6	26,6
5 au 10 mai 2001	~ 10 h	9%	51,9	18,3
14 au 21 mai 2001	~ 10 h	6%	71,5	33,5
8 au 21 juin 2001	prélèvement incertain (nombreuses interruptions)		74,9	41,1
28 juin au 5 juillet 2001	~ 20 h	11%	37,5	56,7
25 au 29 juillet 2001	~ 12 h	13%	51,1	63,0
3 au 10 août 2001	~ 10 h	6%	51,0	18,5

tableau I-12 : temps (absolu et relatif) de contamination potentielle du SO_2 par la base pour les prélèvements par tubes dénudeurs

Il paraît difficile, au regard de ces chiffres, de conclure sur l'influence de la base dans ces mesures, les valeurs les plus « à risque » n'étant pas forcément les plus élevées (cas du mois de janvier, par exemple). Cependant, compte tenu de l'augmentation des temps de

prélèvement, il devient aléatoire d'obtenir un prélèvement sans risque. Ainsi il faudra garder en mémoire une possible surestimation des mesures de SO_2 pour de nombreux prélèvements.

4.4. Acide chlorhydrique HCl

Les prélèvements effectués par chambres à nébuliser depuis 1995 avaient entre autres objectifs de mesurer HCl. Malheureusement, la grande variabilité des blancs rend l'incertitude sur les mesures très importante :

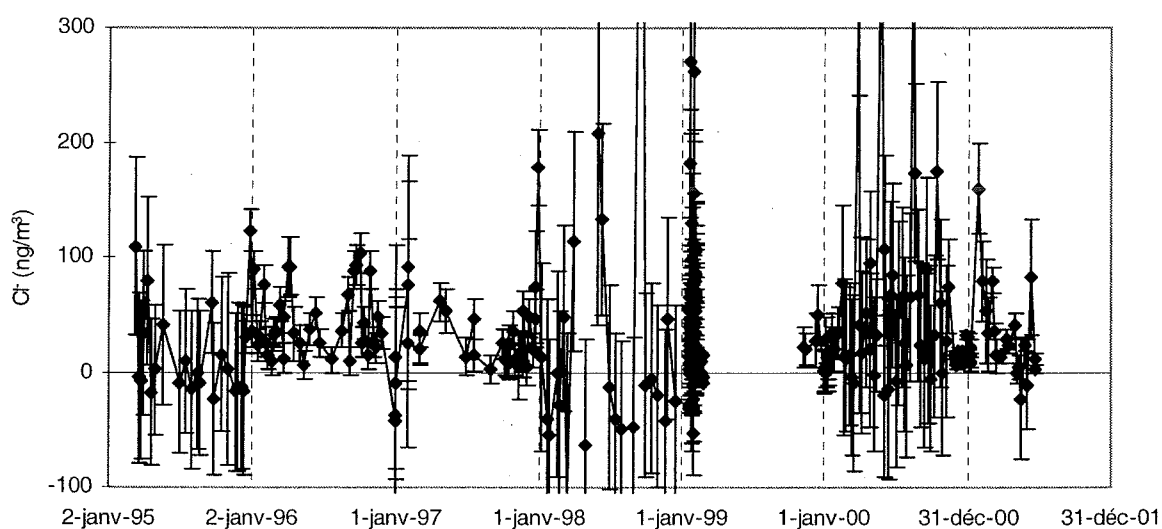


figure I-21 : mesure de HCl par chambres à nébuliser

Il est par conséquent difficile d'exploiter ces données. Néanmoins, depuis novembre 2000, l'allongement des temps de prélèvement à 24 heures (au lieu de 6 heures) permet d'obtenir des valeurs plus fiables, autorisant une discussion sur les données obtenues durant l'été 2000-2001, et le début de l'hiver 2001.

De plus, les prélèvements par tubes dénudeurs initiés fin novembre 2000 permettent de compléter et de discuter les résultats obtenus avec les chambres à nébuliser. En effet, nous avons vu au paragraphe précédent qu'au cours du mois de décembre 2000, deux lignes de tubes dénudeurs ont été montées en parallèle, l'une à l'intérieur du Labo 3 (comme les chambres à nébuliser), l'autre à l'extérieur. Suite à ces tests, seule la ligne extérieure a été conservée. Les premières mesures obtenues sont présentées sur la figure I-22 :

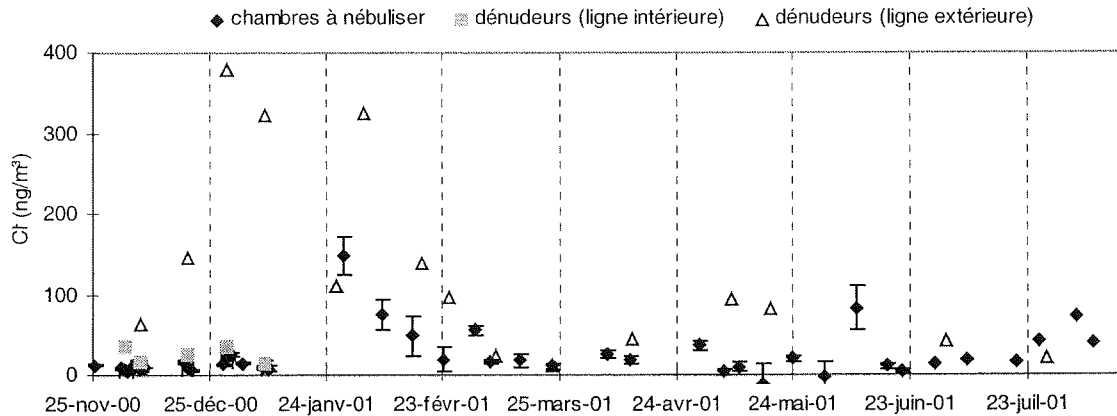


figure I-22 : comparaison des prélèvements par chambres et par dénudeurs

Il apparaît ainsi clairement que les teneurs mesurées par les tubes dénudeurs placés à l'extérieur sont bien plus élevées que celles mesurées sur les dispositifs situés à l'intérieur du bâtiment (chambres à nébuliser et tubes dénudeurs). Ces deux dispositifs de piégeage, précédés de trois à quatre mètres de tube Téflon, présentent des teneurs proches. Il semble donc qu'un collage important se produise sur le tube avant d'arriver dans l'appareillage de collecte. En revanche, un éventuel relargage de HCl à partir du sel de mer contenu sur le filtre placé en amont des chambres à nébuliser n'est pas décelé. Nous verrons plus loin que celui-ci est peu probable compte tenu de l'alcalinité des filtres. Concernant les mesures de HCl par tubes dénudeurs, notons que les valeurs présentées sont la somme des teneurs mesurées sur les trois tubes, le rendement de piégeage n'étant pas excellent (les teneurs du premier tube représentent généralement la moitié de la somme des teneurs des trois tubes, Cf. paragraphe 3). Dans la suite de l'étude (chapitre II), nous ne discuterons donc que les prélèvements effectués par tubes dénudeurs.

4.5. Acide nitrique HNO_3

Concernant les études de la phase gazeuse d'acide nitrique, les premières mesures pluriannuelles réalisées à l'aide de chambres à nébuliser ne s'avèrent également guère utilisables pour plusieurs raisons. D'une part, bien qu'un cycle saisonnier soit en général visible, la forte variabilité des blancs en nitrate, certaines années, rend à nouveau les mesures peu exploitables :

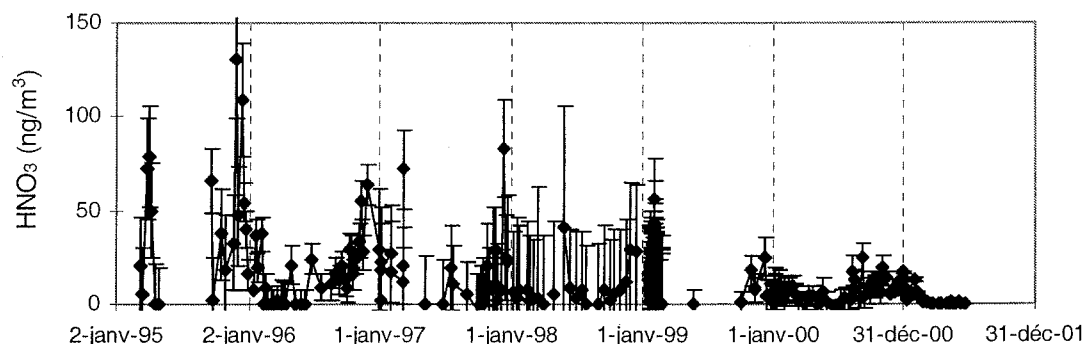


figure I-23 : évolution des teneurs en HNO_3 prélevé par chambres à nébuliser de 1995 à 2001

D'autre part, nous verrons au chapitre II que la présence d'un filtre en amont du dispositif de piégeage (les chambres à nébuliser) entraîne la rétention d'une part très importante de nitrate gazeux. Le nitrate échantillonné par les chambres est alors la fraction d'acide nitrique qui n'est pas piégée sur le filtre, ou encore une fraction de nitrate remobilisée en acide nitrique à partir de ce même filtre. Cette perte de gaz est confirmée sur la figure I-24 qui regroupe les mesures par chambres et par tubes dénudeurs depuis fin 2000. Nous remarquons que les teneurs mesurées sur les chambres sont les plus faibles :

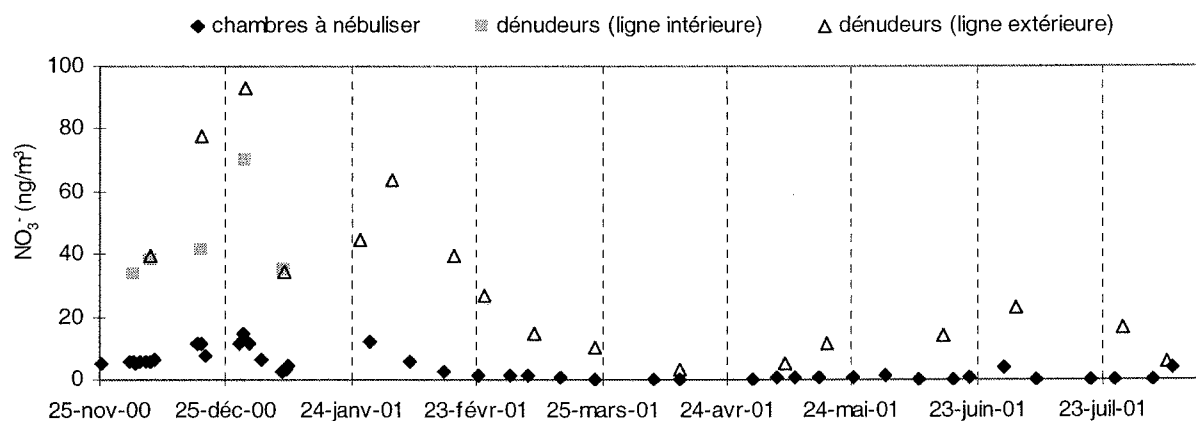


figure I-24 : évolution des teneurs en HNO_3 de novembre 2000 à juillet 2001 (tubes dénudeurs et chambres à nébuliser)

Cependant, si seul le processus de collage d'acide nitrique gazeux sur le filtre Téflon intervient, le bilan de matière entre les phases gazeuse et particulaire doit être proche pour les chambres et les tubes dénudeurs. Le tableau suivant dresse ce bilan pour trois prélèvements du mois de décembre 2000 pour lesquels les temps de pompage étaient rigoureusement identiques :

	ligne dénudeur			ligne chambres		
	phase gaz	phase aérosol	total	phase gaz	phase aérosol	total
5 au 8 décembre	40	53	93	6	79	85
17 au 20 décembre	77	34	111	10	66	76
27 au 30 décembre	93	28	121	12,5	53	65,5

tableau I-13 : comparaison des lignes tubes dénudeurs – chambres à nébuliser ; concentrations de NO_3^- en ng/m^3

La somme des deux phases obtenue sur les deux lignes montre un bon accord lors du premier prélèvement, mais un net déficit sur la ligne des chambres pour les deux autres. Ce déficit peut être dû à une perte d'acide nitrique gazeux dans la ligne des chambres par collage sur les parois du tuyau en Téflon de plusieurs mètres de long qui relie l'entrée de l'air au système de prélèvement du gaz. L'existence d'une telle perte d'acide nitrique par collage le long du tuyau est mise en évidence à partir de la comparaison des deux lignes de tubes dénudeurs. La ligne dite intérieure possède également, en amont du système de piégeage des gaz, un tuyau de 3 à 4 mètres de longueur, et présente fréquemment un net déficit de nitrate sur les tubes par rapport à la ligne extérieure (jusqu'à 40 ng/m^3).

Les interactions entre les phases gazeuse et particulaire du nitrate seront discutées plus largement au chapitre II.

4.6. Ammoniac NH_3

Les prélèvements effectués par chambres à nébuliser depuis 1995 ont également été analysés de manière à déterminer les teneurs en ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville. La figure ci-dessous présente la somme des concentrations mesurées dans les deux chambres placées en série (la première représentant en moyenne 75% de la somme des deux, sauf sur la première période, de février 1995 à mars 1996 où ce rendement était de 40% en raison d'un mauvais piégeage dans la première chambre ; le changement de celle-ci en mars 1996 a résolu ce problème ; Cf. paragraphe 3).

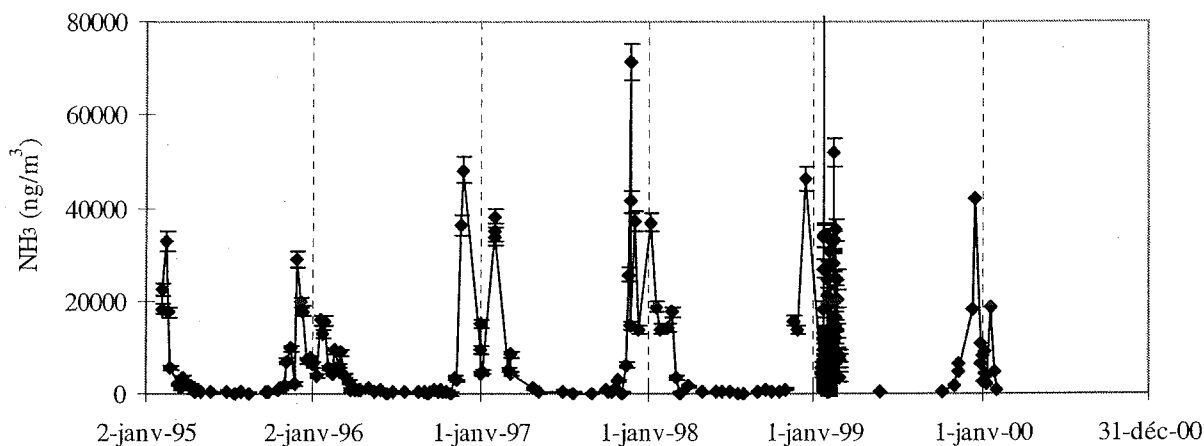


figure I-25 : l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville (prélèvements par chambres à nébuliser)

Une étude comparative réalisée en février 1999 à partir de tubes dénudeurs enduits d'acide orthophosphorique est présentée dans le tableau ci-dessous :

date	tubes dénudeurs		chambres à nébuliser	
	NH ₃ (ng/m ³)	Δ (ng/m ³)	NH ₃ (ng/m ³)	Δ (ng/m ³)
01-févr-99	4527	78	10032	1129
02-févr-99	4334	76	3706	883
03-févr-99	1690	32	1337	745
04-févr-99	2684	46	14237	1402
07-févr-99	1197	21	7564	1144
10-févr-99	2672	46	28218	2049
15-févr-99	3060	52	22212	1652
19-févr-99	3604	61	16050	1498
21-févr-99	2925	50	17072	1771
24-févr-99	3680	63	7676	1472

tableau I-14 : comparaison chambres-dénudeurs de février 1999

La comparaison de ces mesures s'est en fait avérée limitée pour plusieurs raisons : à partir du 4 février, les prélèvements par tubes dénudeurs sont intégrés sur deux à trois jours, tandis qu'un seul prélèvement quotidien par chambres est réalisé entre 10 et 16 heures, à savoir au heures les plus favorables à un fort dégazage d'ammoniac (cas du 7 février). De plus, les temps de pompage des tubes dénudeurs étant longs (minimum 24 heures), ceux ci se

sont retrouvés saturés dans de nombreux cas (aucune diminution de concentrations observées sur les trois tubes, valeurs en italique). Il ne reste que deux prélèvements utilisables (en gras dans le tableau I-14) qui intègrent des périodes de temps identiques. L'accord sur ces deux prélèvements est relativement bon, ce qui valide la série de mesures par chambres à nébuliser présentée plus haut. Cependant, un collage d'ammoniac sur le tuyau en amont des chambres à nébuliser n'étant pas exclu (les tubes dénudeurs utilisés lors du test comparatif de 1999 étaient également précédés de tuyau), les valeurs d'ammoniac discutées dans cette étude représentent en toute rigueur une limite inférieure des teneurs atmosphériques.

4.7. Conversion des unités

Dans ce travail, nous utiliserons plusieurs systèmes d'unités. Plus précisément, les discussions concernant le DMS et le DMSO seront menées généralement en pptv tandis que les autres composés, en particulier particulaires, seront plutôt présentés en ng/m^3 . Afin de faciliter la comparaison des données et le passage d'un système d'unité à l'autre, le tableau I-15 résume la conversion pour les principaux composés discutés dans cette étude :

	DMS	DMSO	MSIA	MSA	SO ₄ ²⁻	SO ₂	Cl ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	
1 pptv = ...	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	nmol/m³
1 pptv = ...	2,54	3,19	3,27	3,93	3,93	2,62	1,45	0,94	2,54	ng/m³
1 nmol/m³ = ...	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	pptv
1 nmol/m³ = ...	62	78	80	96	96	64	35,5	23	62	ng/m³
1 ng/m³ = ...	0,016	0,013	0,013	0,010	0,010	0,016	0,028	0,043	0,016	nmol/m³
1 ng/m³ = ...	0,39	0,31	0,31	0,25	0,25	0,38	0,69	1,06	0,39	pptv

tableau I-15 : conversion des unités pour les principales espèces ; conditions standard : 298 K, 1013 hPa

Fractionnement de l'aérosol marin en hiver et en été

(étude des distributions en taille de l'aérosol
et de la phase gaz)

29 novembre 1999, 1h45, 71 pptv de DMS.

La lumière est fantastique sur les derniers lambeaux de banquise...



29 novembre 1999, 14h45, DMS ?

Pic fantastique de carbone suie, il n'y a plus de lumière...

Fractionnement de l'aérosol marin en hiver et en été (étude des distribution en taille de l'aérosol et de la phase gaz)

1. Introduction

Ces dernières années, des campagnes estivales ont été menées en Antarctique afin d'étudier certains aspects spécifiques de la chimie atmosphérique dans cette région : chimie des aérosols soufrés et de leurs précurseurs gazeux à Palmer (Berresheim et al., 1998), étude des distributions en taille des aérosols à Terra Nova Bay et à Aboa (Kerminen et al., 2000 ; Hillamo et al., 1998). En revanche, le suivi atmosphérique continu pluriannuel ne s'est pour l'instant attaché qu'à étudier la phase particulaire collectée sur filtre total (Savoie et al., 1993 ; Wagenbach, 1996 ; Wolff et al., 1998). Cette technique, simple à mettre en oeuvre a permis de souligner les principales caractéristiques des cycles saisonniers des composés ioniques majeurs (sel de mer (Wagenbach et al., 1998a), composés soufrés (Minikin et al., 1998) et azotés (Wagenbach et al., 1998b ; Legrand et al., 1998)) et d'examiner leur variabilité interannuelle. Cependant, ce type de collecte sur filtre total est susceptible d'entraîner un certain nombre de biais, en particulier dans l'estimation de la part du sulfate échantillonné attribuable au sulfate en excès (sulfate non sel de mer = nss-sulfate). En effet, nous calculons celle-ci en retirant la contribution du sulfate provenant du sel de mer :

$$nss - SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - \left(\frac{SO_4^{2-}}{x} \right)_{eau\ de\ mer} \cdot x$$

(où x est un élément pris comme référence de l'eau de mer)

Ce calcul impose d'une part d'identifier un composé fiable représentatif du sel de mer, mais aussi d'être à même de cerner les éventuels processus de fractionnement se traduisant par une modification de la composition de l'aérosol marin par rapport à celle de l'eau de mer. Enfin, un autre biais est susceptible d'être induit, dans ce mode de prélèvement, par l'interaction de la phase gazeuse avec le support de filtration (collage de gaz acides sur le filtre entraînant le relargage à l'état gazeux d'un composé initialement piégé en phase particulaire, comme par exemple HCl).

Une approche possible pour cerner ces difficultés passe par l'étude des aérosols en fonction de leur répartition en taille. La figure II-1 présente un schéma classique de

distribution en taille de l'aérosol atmosphérique et souligne les processus expliquant les différents modes de production et d'évolution des aérosols.

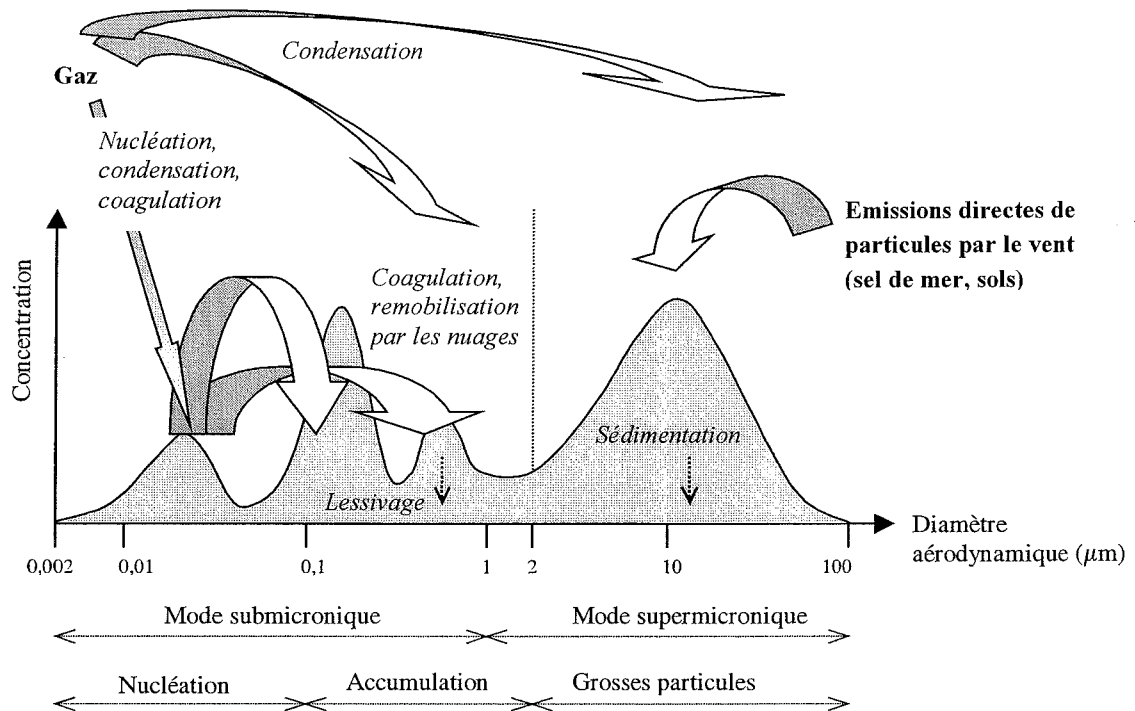


figure II-1 : schéma de production des aérosols selon les différentes catégories de tailles, d'après Whitby et Cantrell (1976)

Sur cette figure, nous distinguons plus particulièrement le mode d'accumulation, qui présente deux modes principaux vers $0,2-0,3 \mu\text{m}$ et $0,5-0,8 \mu\text{m}$, et le mode des grosses particules correspondant à un aérosol primaire émis par des processus mécaniques. Toutes les discussions que nous conduirons plus loin portent sur ces deux modes (la masse contenue dans le mode de nucléation étant généralement trop faible pour être détectée). Ce type d'étude permet ainsi de séparer le sulfate en excès, provenant de la conversion gaz-particules (submicronique) du sulfate apporté par le sel de mer (supermicronique). La figure II-2 présente une distribution typique du sulfate illustrant, pour le site de Dumont d'Urville, les composantes sel de mer (représentée par le chlore) et biogénique (représentée par le MSA) :

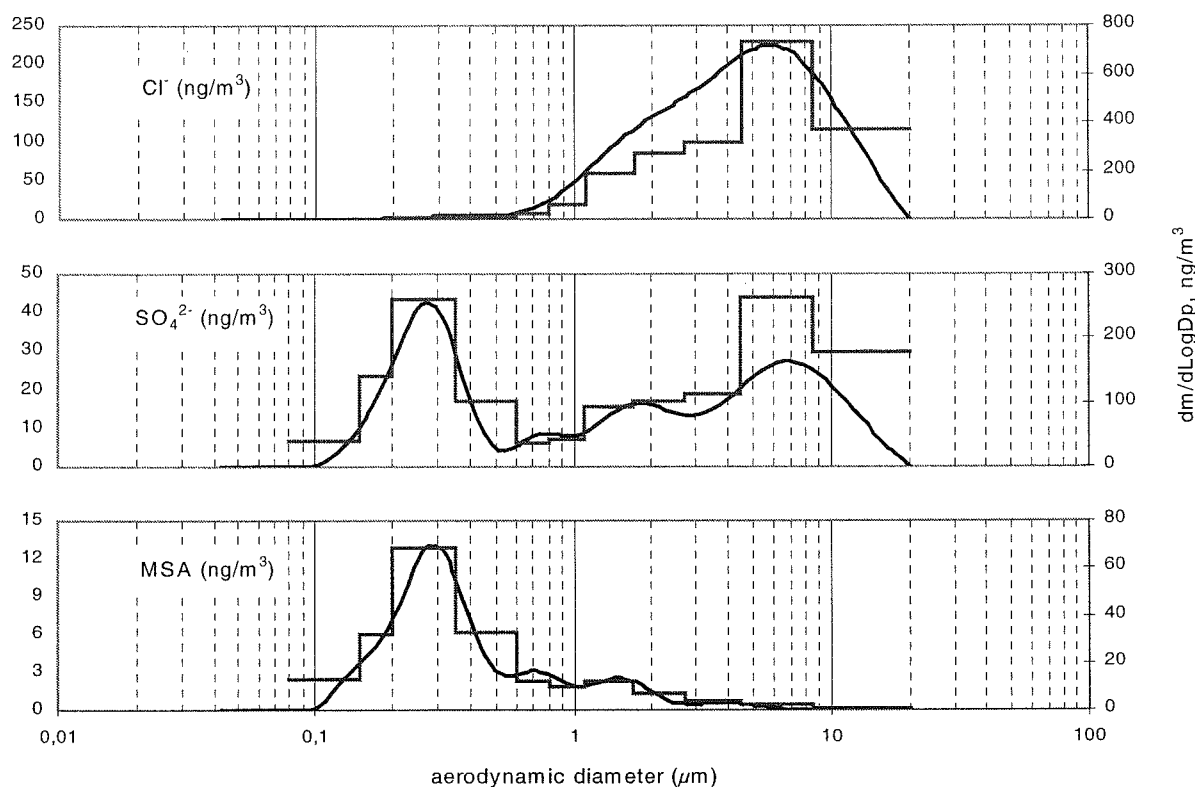


figure II-2 : distribution de chlore, de sulfate et de MSA à Dumont d'Urville (prélèvement du 3 janvier 2001)

- paliers (échelle de gauche) : concentrations en ng/m³ mesurées sur les 11 étages

- courbe continue (échelle de droite) : distribution obtenue par traitement de ces données avec le code d'inversion Micron

Ceci présente plusieurs intérêts dans le cadre de ce travail : d'un côté, par la mesure du sulfate sur la fraction submicronique, nous avons accès directement au sulfate en excès. D'un autre côté, la fraction supermicronique nous renseigne directement sur la composition du sel de mer et son état de fractionnement. Cela permet d'appréhender les processus susceptibles de biaiser l'estimation du nss-sulfate à partir d'un filtre total.

Après deux années de mise en route difficile, nous disposons depuis novembre 1999 d'une série de prélèvements par impacteurs en cascade couvrant notamment les périodes hivernales (nombre total de 49 prélèvements, dont 22 en période hivernale). Les déboires des deux premières années (1998-1999) sont liés aux conditions climatiques difficiles rencontrées à Dumont d'Urville. En effet, les fréquents épisodes ventés, associés au passage des dépressions ou aux épisodes catabatiques sont souvent accompagnés de neige soufflée sur le continent tout proche. La forte turbulence engendrée par les rafales de vent fait que la neige soufflée s'infiltré absolument partout si bien que l'impacteur, dont les temps de prélèvement sont de plusieurs jours en hiver, était très fréquemment retrouvé rempli de neige ou lessivé

après que celle-ci a fondu suite à un rayon de soleil. L'appareil, initialement installé sur le site du Hall Fusée a été déplacé au Labo 3 en novembre 1999 et équipé d'un système de fermeture parfaitement étanche. Ce nouveau dispositif ainsi que sa proximité pour l'opérateur permettent désormais d'interrompre le prélèvement lors des tempêtes. Ce critère de sélection météorologique, s'il assure des mesures correctes, a tendance en contrepartie à discriminer l'échantillonnage des masses d'air, en particulier en ce qui concerne le sel de mer puisque les plus fortes charges sont enregistrées lors des tempêtes (figure II-3).

Par ailleurs, nous avons vu plus haut que les prélèvements d'aérosols sur filtres totaux étaient susceptibles d'être sujets à des artefacts de collecte par interaction avec la phase gazeuse. Ces artefacts sont minimisés dans les prélèvements par impacteurs, la collecte se faisant par impaction et non par filtration. Afin de compléter la compréhension des processus mettant en jeu la phase gazeuse (neutralisation acide-base, interaction avec le sel de mer, artefacts de prélèvement), une étude de prélèvement des gaz acides par tubes dénudeurs a été initiée en novembre 2000. Cette première série de prélèvements, étendue ici jusqu'en juillet 2001, nous permet d'avoir un aperçu du comportement des gaz au cours d'un cycle annuel.

Au sein de ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps la composante sel de mer dans l'aérosol de Dumont d'Urville. Nous évaluerons d'abord l'influence des émissions de sols ornithogéniques sur les mesures d'éléments marins (Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et SO_4^{2-}), afin d'identifier un élément de référence fiable. Ensuite, nous examinerons à la lumière des études d'impacteurs deux phénomènes de fractionnement de l'aérosol marin identifiés lors d'études précédentes de l'aérosol côtier antarctique : déficit de sulfate par rapport au sodium en hiver, qui influe grandement sur l'estimation des teneurs de nss-sulfate hivernal sur le filtre total, et déficit en chlore par rapport au sodium plutôt en période estivale. Ce dernier point nous conduira à examiner les mesures de HCl gazeux, avant de nous intéresser à l'acide nitrique, autre composé réparti entre les deux phases et pour lequel nous verrons l'existence de liens avec le sel de mer. Enfin, une dernière partie reviendra sur l'étude du couple ammoniac/ammonium dont l'origine sur la base est ornithogénique et qui est localement susceptible de jouer un rôle dans la chimie des aérosols.

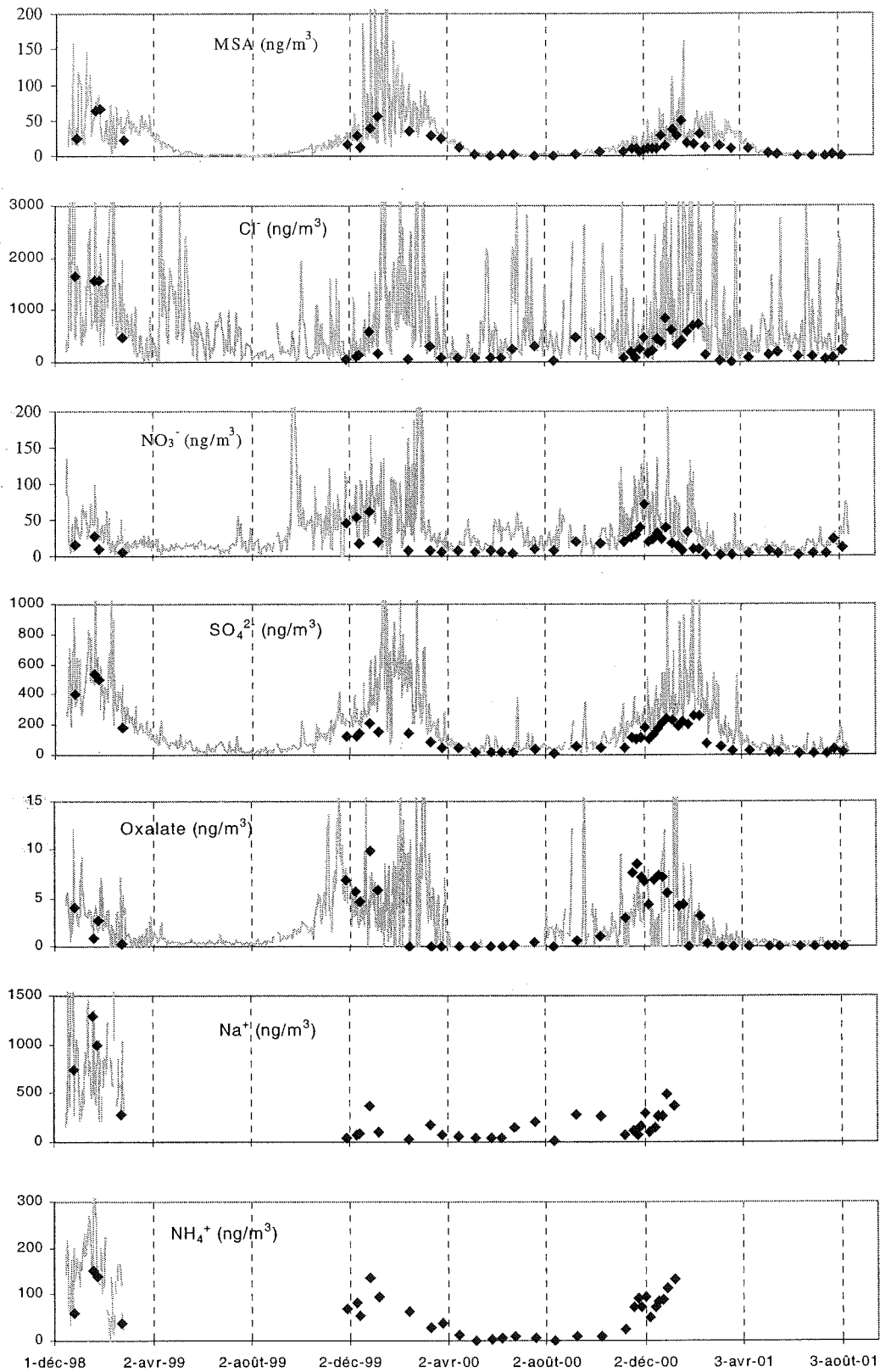


figure II-3 : concentration en différents composés particuliers mesurés par impacteurs (losanges noirs) dans le contexte des prélèvements par filtres totaux (trait continu). Le détail de ces comparaisons sera analysé dans le courant de la discussion.

2. Sel de mer

Le sel de mer représente le principal composé alcalin dans l'atmosphère antarctique en l'absence de fortes teneurs d'ammoniac (sauf, en l'occurrence, pour Dumont d'Urville où la présence d'une faune importante est associée à de fortes émissions d'ammoniac (Legrand et al., 1998)). Son étude est donc importante pour appréhender l'impact climatique des particules acides en raison de son interaction avec elles, mais aussi pour l'interprétation des signaux glaciologiques archivés dans la glace des calottes polaires. De plus, nous avons souligné dans l'introduction la nécessité de bien cerner les processus qui contrôlent le sel de mer pour évaluer correctement, à partir de collectes sur filtres totaux ou dans les précipitations, les quantités de nss-sulfate.

La figure II-4 présente l'évolution depuis 1991 des teneurs mensuelles moyennes de Cl^- et Na^+ dans l'aérosol de Dumont d'Urville. Nous avons également reporté l'extension maximale de glace de mer sur la même période, fournie par les mesures satellitaires (Cf. chapitre III) :

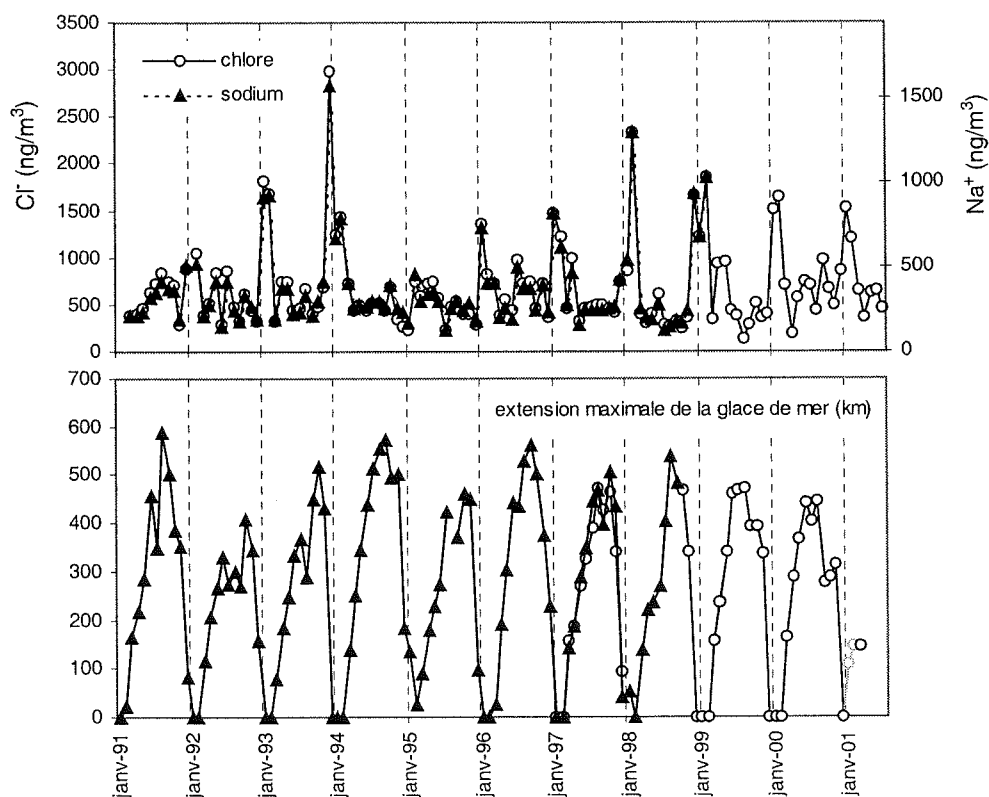


figure II-4 : évolution du sel de mer et de l'extension maximale de la glace de mer (moyennes mensuelles) depuis 1991. Sur la courbe du haut, l'échelle de droite, correspondant au sodium, a été ajustée de telle manière que le chlorure et le sulfate soient parfaitement superposés s'ils sont dans les proportions du rapport massique marin (1,8)

De cette série de données, un pic estival de sel de mer (généralement centré autour du mois de janvier) se dégage clairement. Ceci confirme les observations de Wagenbach et al. (1998a) qui observaient des teneurs en sel de mer maximales en été à Dumont d'Urville entre 1991 et 1994. Ces auteurs soulignaient la spécificité de ce site, liée à sa position sur une île entourée d'eau libre en été, dans le contexte plus général de stations côtières antarctiques pour lesquelles les niveaux de sel de mer sont plus élevés durant l'hiver. Deux années (1992 et 1995) semblent néanmoins faire exception. Si, en 1992, l'absence de données au cours du mois de janvier est certainement à l'origine de l'absence apparente de pic d'été, des conditions de glace de mer exceptionnelles pendant l'été 1995 sont sûrement la cause des faibles teneurs de sel de mer. Le caractère local du sel de mer est souligné par la courbe d'extension de la glace de mer, puisque la chronologie des pics de chlore est en parfait accord avec les périodes où le site est libre de glace. Par ailleurs, dans une étude préliminaire de prélèvements par impacteurs à Dumont d'Urville, Jourdain et Legrand (2001) observaient un mode dominant du sel de mer entre 6 et 8 μm . De telles tailles de particules reflètent également l'existence d'une source locale de sel de mer, comme l'ont observé Kerminen et al. (2000) et Hillamo et al. (1998) sur la base d'études estivales d'impacteurs à Aboa (site légèrement à l'intérieur du continent, 500 m d'altitude, secteur Mer de Weddell) et Terra Nova Bay (site en bordure de mer, secteur Mer de Ross). Si sur le premier site, le mode dominant du sel de mer se situe à 2 μm pour une charge totale moyenne de sel de mer de 81 ng/m^3 , à Terra Nova Bay le mode à 5-8 μm domine et la teneur en sel de mer est beaucoup plus importante (2100 ng/m^3). Il semble donc qu'une part importante de la charge de sel de mer en région côtière a une origine très locale en grosses particules mais que celles-ci ne pénètrent pas sur de longues distances à l'intérieur du continent.

En outre, la figure II-4 a été réalisée de telle sorte que les deux premières courbes soient superposées si le rapport marin massique ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+=1,8$) est respecté. En premier lieu, il apparaît que cette proportion est généralement conservée. Néanmoins, nous pouvons visualiser certains écarts : en période hivernale, un excès de chlore par rapport au sodium semble assez systématique ; à l'inverse, un déficit de chlore par rapport au sodium est parfois sensible, en particulier au printemps. La figure II-5 va permettre de préciser ces observations.

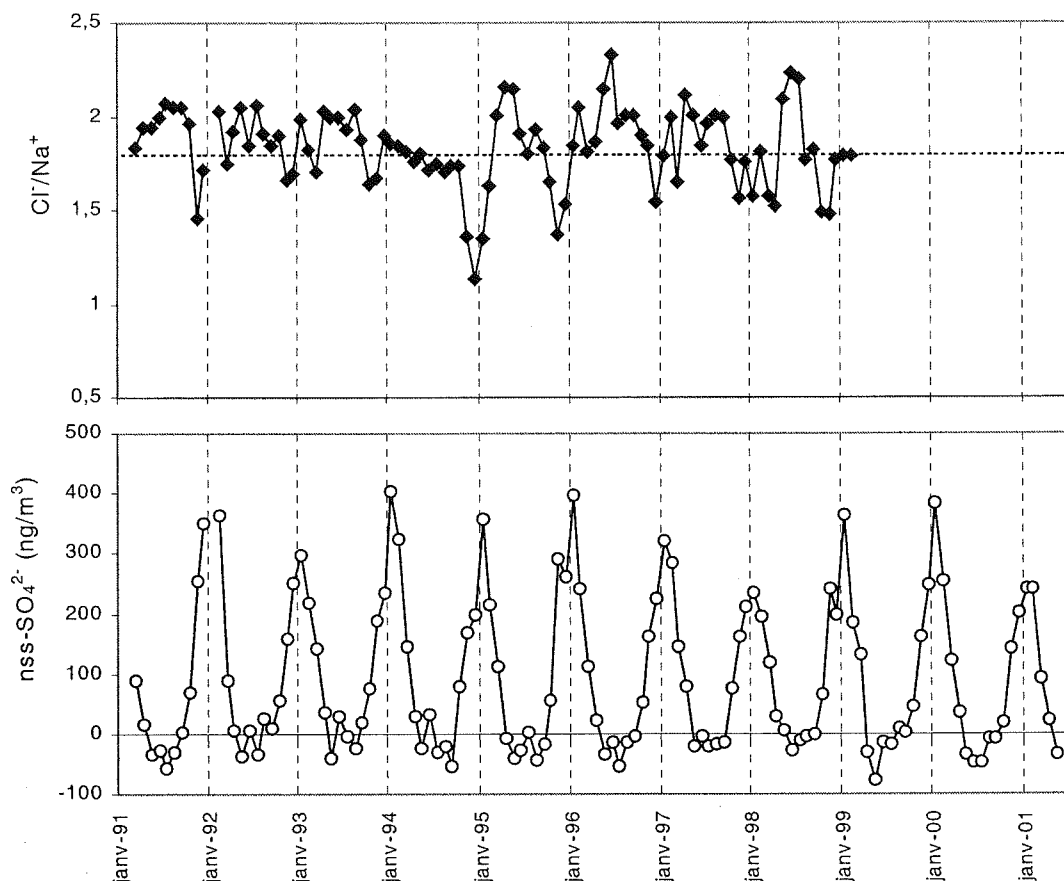


figure II-5 : évolution mensuelle depuis 1991 du rapport Cl^-/Na^+ et du $nss-SO_4^{2-}$ (calculé en retirant au sulfate mesuré sur filtre total la fraction de sel de mer estimée à $0,14*[Cl^-]$)

Une première constatation émerge de la figure II-5 concernant les périodes hivernales. Il apparaît en effet que le rapport Cl^-/Na^+ est généralement de l'ordre de 2 en hiver (au lieu de 1,8 dans l'eau de mer). Sur cette figure, nous constatons que les teneurs de nss-sulfate calculées en retranchant au sulfate mesuré sur filtre total une contribution de sel de mer typique du rapport marin ($0,14*[Cl^-]$) deviennent négatives en hiver. De telles valeurs négatives sont le reflet, à une période où les teneurs résiduelles en nss-sulfate d'origine biogénique sont faibles, d'un artéfact de calcul entraîné par un appauvrissement de sulfate dans l'aérosol par rapport à la composition de l'eau de mer. Ce fractionnement hivernal a été interprété par Wagenbach et al. (1998a) comme étant lié au gel sélectif de saumure sur la glace de mer entraînant une perte de mirabilite ($Na_2SO_4, 10H_2O$) dans l'aérosol mobilisé par le vent. Si ce processus est marqué par un déficit flagrant de sulfate, la perte de sodium associée est également sensible sur le rapport Cl^-/Na^+ .

A l'opposé, le rapport Cl^-/Na^+ devient inférieur au rapport marin de 1,8 au cours de plusieurs périodes printanières. Le déficit de chlore par rapport au sodium est notamment particulièrement prononcé au cours de l'été 1994-1995 qui a été caractérisé par une glace de

mer persistante et de faibles teneurs de sel de mer. Ce phénomène peut être lié à des processus de revolatilisation de HCl par interaction du sel de mer avec des gaz acides. La question est alors de savoir si cette remobilisation du chlore se produit dans l'atmosphère ou durant la collecte.

Dans cette partie, nous allons reconsidérer successivement, à la lumière des prélèvements par impacteurs réalisés à Dumont d'Urville au cours des années 2000 et 2001, ces deux phénomènes de fractionnement du sel de mer : dans un premier temps, nous nous intéresserons au fractionnement « hivernal », qui se traduit par un déficit de sulfate par rapport au sodium dans l'aérosol de sel de mer, relativement au rapport dans l'eau de mer. Nous verrons que la compréhension de ce processus est essentielle pour déterminer les valeurs hivernales de nss-sulfate. Nous étudierons ensuite le phénomène de volatilisation de chlore sur le sel de mer qui met en jeu des interactions potentiellement importantes entre les phases gazeuse et particulaire. Ce dernier phénomène sera notamment discuté à la lumière des mesures d'acide chlorhydrique gazeux effectuées sur le site par tubes dénudeurs. Cependant, nous allons auparavant revenir sur le problème du choix de l'indicateur marin, en relation avec la présence de l'importante colonie de manchots Adélie sur le site de Dumont d'Urville au cours des périodes estivales.

2.1. Choix de l'indicateur marin – conséquences

Dans les précédentes études portant sur le sel de mer en région côtière antarctique, le problème du choix de l'indicateur marin s'était limité à une discussion entre Na^+ , Mg^{2+} et Cl^- . Wagenbach et al. (1998a), notant le risque important de dégazage de HCl sur l'aérosol marin (dans l'atmosphère ou au moment de la collecte) dans certaines régions côtières préconisent l'utilisation du sodium comme traceur du sel de mer, ce qui est généralement le cas dans les études en atmosphère marine. Le phénomène lié au fractionnement hivernal, entraînant une perte de sodium par précipitation de mirabilite en hiver est en fait pris en compte dans le calcul des teneurs en nss-sulfate au moment de l'estimation du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de l'aérosol fractionné et n'induit en conséquence pas de biais sur les valeurs hivernales de nss-sulfate. Ne constatant pas de déficit marqué de chlore par rapport au sodium sur le site de Dumont d'Urville, François Ducroz (1996) privilégiait l'utilisation du chlore comme référence marine

par rapport au sodium et au magnésium dans la mesure où les analyses des anions, effectuées sur le site, sont disponibles très rapidement. En revanche, les éléments comme le potassium et le calcium étaient exclus en raison de leur origine locale supplémentaire liée aux sols ornithogéniques associés à la très forte population de manchots Adélie sur l'île.

Jusqu'ici, dans les études effectuées à Dumont d'Urville, la contribution des sols au bilan du sodium et du chlore n'avait pas été considérée, ces deux composés étant contenus en très grande quantité dans le sel de mer. Cela étant, lors de l'étude approfondie du rapport Cl^-/Na^+ (paragraphe 2.3), nous verrons le comportement particulier de celui-ci aux faibles teneurs de sel de mer. Or, à ces faibles teneurs, une contribution des sols ornithogéniques est désormais susceptible de se faire sentir et, selon la teneur respective de chlore et de sodium dans les sols, de biaiser un raisonnement relatif au fractionnement du sel de mer. Afin de vérifier l'influence de ces paramètres, en particulier aux périodes printanières où le déficit de chlore semble être le plus marqué (figure II-5), nous allons tenter de dissocier les contributions ornithogéniques et marines du chlore et du sodium. Ceci nous permettra par la suite de discuter du rapport Cl^-/Na^+ correspondant réellement à l'aérosol marin. Une étude plus détaillée des émissions des sols ornithogéniques sera présentée dans la partie consacrée à l'ammoniac.

2.1.1. Détermination des rapports élémentaires dans l'aérosol ornithogénique

Dans une première étude de sols ornithogéniques dans des colonies de manchots Adélie, Ugolini (1972) relève une valeur moyenne de 0,46 (0,09 – 0,67) pour le rapport K^+/Na^+ , de 0,57 (0,27 – 0,99) pour le rapport Cl^-/Na^+ . Speir et Cowling (1984) confirment l'ordre de grandeur de la valeur du rapport K^+/Na^+ (0,17 – 0,46) mais proposent une gamme large pour les rapports $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ (0,002-0,43) et $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ (0,001-0,18). Le tableau II-1 rassemble leurs mesures relatives aux composés que nous discuterons dans ce paragraphe :

Speir and Cowling (1984), Cape Bird :

	SO ₄ ²⁻ (meq/100g)	Cl ⁻ (meq/100g)	Na ⁺ (méq/100g)	K ⁺ (méq/100g)	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻ (masse)	Cl ⁻ /Na ⁺ (masse)	K ⁺ /Na ⁺ (masse)	SO ₄ ²⁻ /K ⁺ (masse)
éch 1a	33	67	74	14	0.67	1.40	0.32	2.90
éch 1b	42	78	76	17	0.73	1.58	0.38	3.04
éch 2a	31	59	126	13	0.71	0.72	0.17	2.93
éch 2b	51	85	77	21	0.81	1.70	0.46	2.99
moyenne...					0.73	1.35	0.33	2.97

Ugolini (1972), Cape Royds :

	SO ₄ ²⁻ (méq/L)	Cl ⁻ (méq/L)	Na ⁺ (méq/L)	K ⁺ (méq/L)	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻ (masse)	Cl ⁻ /Na ⁺ (masse)	K ⁺ /Na ⁺ (masse)	SO ₄ ²⁻ /K ⁺ (masse)
éch 011	29.3	30.5	105.3	38.6	1.30	0.45	0.62	0.93
éch 012	55	27.9	161	8.7	2.67	0.27	0.09	7.78
éch C	6.4	8.3	13	5.1	1.04	0.99	0.67	1.54

Ce travail	Cl ⁻ /Na ⁺ (masse)	K ⁺ /Na ⁺ (masse)	SO ₄ ²⁻ /K ⁺ (masse)
aérosol ornithogénique à Dumont d'Urville	1.03	0.55	1.23

tableau II-1 : concentrations et rapports élémentaires mesurés dans les sols ornithogéniques (Speir et Cowling (1984) et Ugolini (1972)) et dans l'aérosol ornithogénique à Dumont d'Urville

Cependant, la transposition de ces rapports à notre étude est délicate, dans la mesure où la fraction de sols mobilisés dans l'atmosphère peut être différente en liaison avec une composition chimique variable selon la granulométrie du sol. De plus, la mesure des cations par chromatographie ionique ne nous donne accès qu'à la fraction soluble de ces espèces alors que les mesures par absorption atomique effectuées par Speir and Cowling (1984) et Ugolini (1972) leur donnaient la composition élémentaire complète. Nous avons donc cherché une méthode directe pour quantifier ces rapports à partir de nos mesures dans l'aérosol. Les émissions de sol étant majoritairement observées durant la période estivale, nous avons sélectionné, parmi les données journalières, toutes les valeurs des mois de novembre à février pour lesquelles nous avons tracé les teneurs de potassium en fonction des teneurs en sodium :

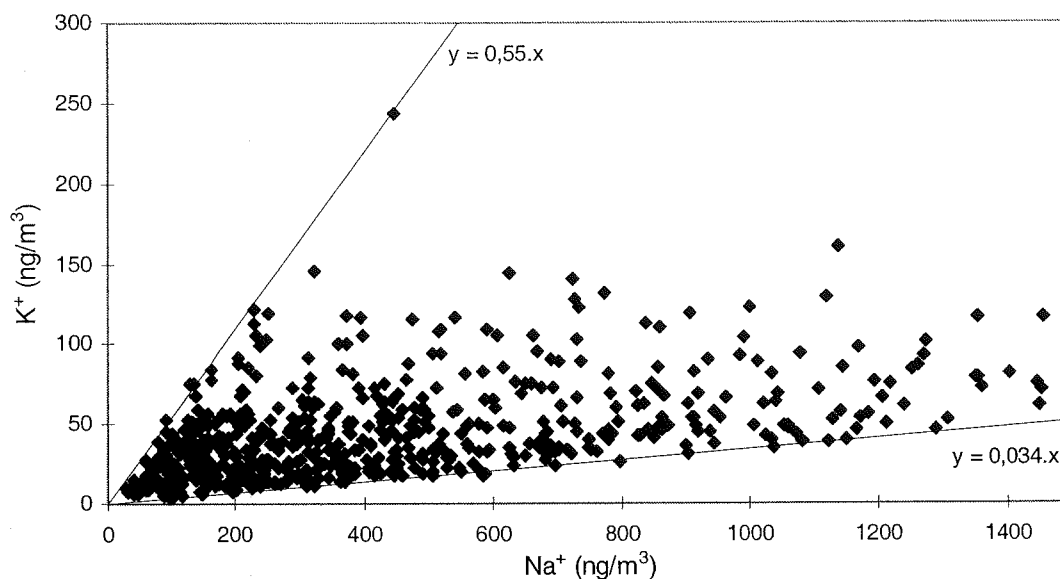


figure II-6 : teneurs en potassium en fonction des teneurs en sodium sur le filtre total pour les valeurs estivales journalières. Les deux droites délimitent les contributions purement marines ($y=0,034x$) et purement ornithogéniques ($y=0,55x$)

L'ensemble des valeurs est contenu dans un domaine délimité par deux droites. Ces deux droites correspondent en fait aux situations particulières extrêmes où seule une des deux sources (sel de mer ou sols ornithogéniques) intervient. La limite inférieure de l'enveloppe, estimée à $K^+/Na^+ = 0,034$ donne une valeur très proche du rapport marin (0,037) et correspond aux situations sans émissions de sols ornithogéniques. De la même manière, l'enveloppe supérieure représente les situations où seule la source ornithogénique entre en jeu. Nous en déduisons donc une estimation du rapport massique K^+/Na^+ ornithogénique de 0,55. A partir de ce rapport, il va nous être possible de déterminer les composantes sel de mer et ornithogéniques du sodium et du potassium. En effet, nous pouvons écrire que :

$$K_{ornitho}^+ = K_{mesuré}^+ - K_{marin}^+$$

$$Na_{ornitho}^+ = Na_{mesuré}^+ - Na_{marin}^+$$

or,
$$K_{marin}^+ = Na_{marin}^+ \times 0,037 \text{ et } Na_{ornitho}^+ = \frac{K_{ornitho}^+}{0,55} ,$$

d'où :
$$K_{ornitho}^+ = K_{mesuré}^+ - 0,037 \times Na_{mesuré}^+ + \frac{0,037}{0,55} \times K_{ornitho}^+ ,$$

soit encore :
$$K_{ornitho}^+ = \frac{K_{mesuré}^+ - 0,037 \times Na_{mesuré}^+}{1 - \frac{0,037}{0,55}} \text{ et } Na_{ornitho}^+ = \frac{K_{mesuré}^+ - 0,037 \times Na_{mesuré}^+}{0,513}$$

Par ailleurs, nous avons également besoin de connaître la part de chlore provenant des sols ornithogéniques si nous voulons discuter du phénomène de perte de chlore de l'aérosol

marin. Compte tenu de la superposition de ce phénomène à la double source marine et ornithogénique, la même démarche que celle menée ci-dessus n'était guère envisageable. Nous avons donc cherché un autre moyen. Pour cela, remarquons que :

$$Cl_{mesuré}^{-} = Cl_{marin}^{-} + Cl_{ornitho}^{-} = \beta Na_{marin}^{+} + \alpha Na_{ornitho}^{+}$$

où α est le rapport Cl/Na^{+} correspondant à la source ornithogénique et β le rapport Cl/Na^{+} dans l'aérosol marin. Nous en tirons la relation :

$$\frac{Cl_{mesuré}^{-}}{Na_{ornitho}^{+}} = \beta \frac{Na_{marin}^{+}}{Na_{ornitho}^{+}} + \alpha$$

Nous avons ainsi tracé la régression linéaire de $Cl_{mesuré}^{-}/Na_{ornitho}^{+}$ en fonction de $Na_{marin}^{+}/Na_{ornitho}^{+}$ pour les échantillons journaliers pour lesquels la contribution des sols est élevée (critère de sélection appliqué : $[Na^{+}] \leq 500 \text{ ng/m}^3$ et $K_{ornitho}^{+} \geq 50 \text{ ng/m}^3$) :

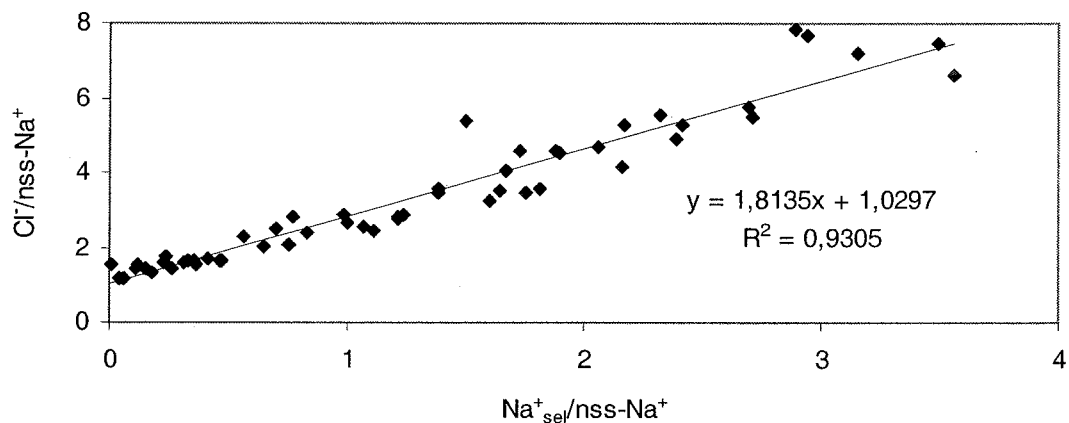


figure II-7 : estimation du rapport Cl/Na^{+} dans les sols ornithogéniques (donné par l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire, voir texte)

Nous vérifions que le coefficient de la droite de régression (β) est proche de 1,8 et l'ordonnée à l'origine donne la valeur du rapport Cl/Na^{+} massique dans l'aérosol d'origine ornithogénique : $\alpha = 1,03$. Dans les discussions ci-dessous, nous emploierons les notations nss-X pour le composé X d'origine ornithogénique (sauf dans le cas du sulfate) ; X sans argument représentera la quantité mesurée de l'espèce X, à savoir la somme des deux sources le cas échéant.

Enfin, nous verrons plus loin (paragraphe 2.2.3) que nous aurons également besoin d'estimer la composition de l'aérosol ornithogénique en sulfate. Pour déterminer celle-ci, nous avons sélectionné les particules les plus grosses échantillonnées en été à l'aide des impacteurs (étage XI, $D_p > 8,5 \mu\text{m}$), mode dominant des émissions primaires de sols (Cf. paragraphe 4). Le tracé du nss-sulfate (calculé à partir du sodium marin) en fonction du potassium

ornithogénique permet d'évaluer le rapport de ces deux composés dans l'aérosol ornithogénique :

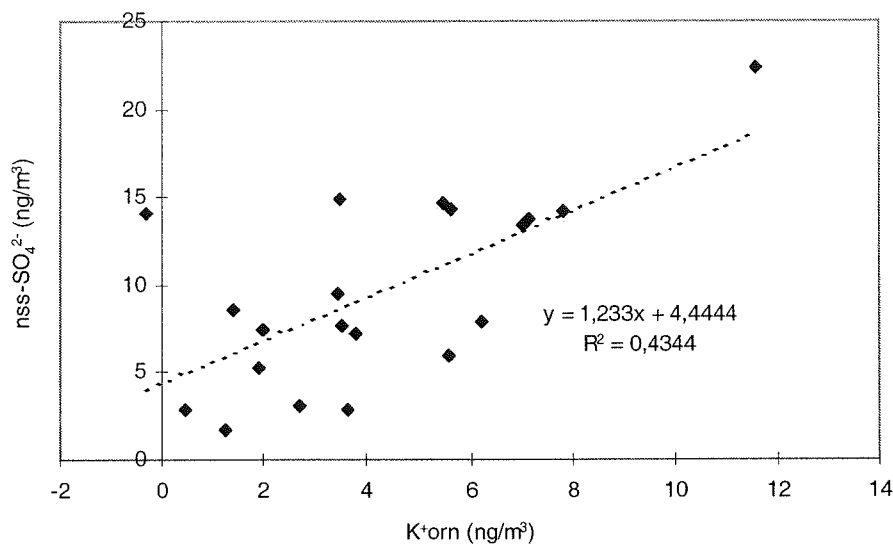


figure II-8 : nss-sulfate en fonction du potassium ornithogénique sur les particules de $D_p > 8,5 \mu\text{m}$ en été

L'ordonnée à l'origine non nulle souligne une contribution supplémentaire de nss-sulfate sur les grosses particules que nous identifierons plus loin comme étant un collage de SO_2 sur les particules alcalines. La pente de la régression estime à 1,23 le rapport massique $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ dans l'aérosol ornithogénique.

Nous pouvons remarquer en conclusion de ce paragraphe que la composition de l'aérosol ornithogénique déterminée ici se rapproche fortement de celle de l'échantillon C de l'étude de Ugolini (1972) (tableau II-1).

2.1.2. Discussion de l'influence des sols sur les éléments marins

La figure ci-dessous présente le cycle annuel moyen calculé à partir des décades des années 1991 à 1998 pour le sodium, le sodium d'origine ornithogénique ($=\text{nss-Na}^+$), les rapports K^+/Na^+ et $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, l'ammonium et le rapport Cl^-/Na^+ auquel a été superposé le rapport $\text{Cl}^-_{\text{marin}}/\text{Na}^+_{\text{marin}}$:

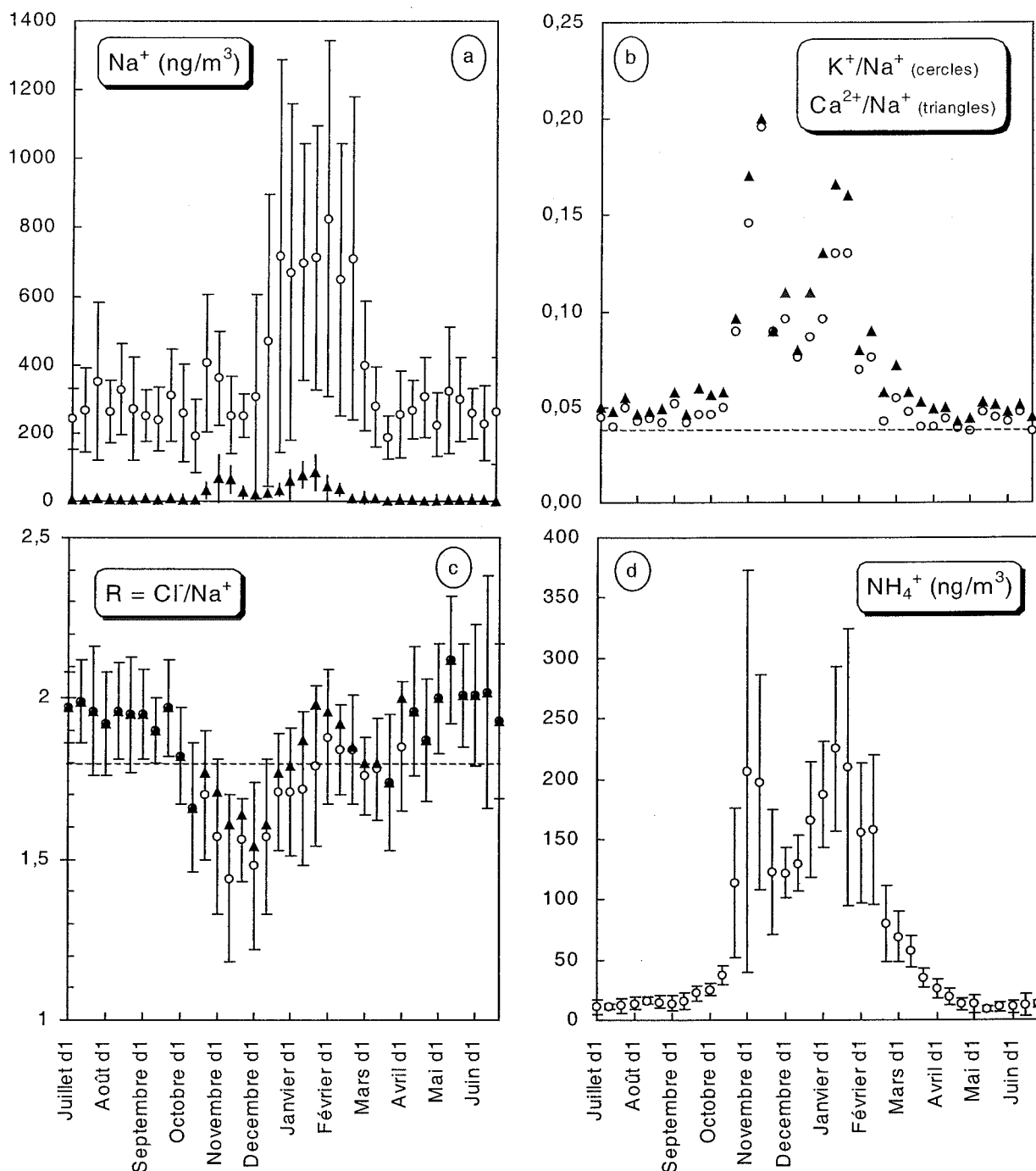


figure II-9 : cycle annuel moyen (par décades) du sodium total (cercles), du sodium ornithogénique (triangles), des rapports K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, de l'ammonium et du rapport Cl^-/Na^+ ; influence des sols ornithogéniques sur le calcul de ce dernier rapport (triangles)

Les courbes (b) et (d) permettent de souligner l'influence des sols ornithogéniques sur nos séries de mesures. En effet, sur le site de Dumont d'Urville, la source principale d'ammonium est la dégradation de l'urée dans les sols (Legrand et al., 1998 ; voir aussi le paragraphe 4 consacré à l'ammoniac). Les niveaux d'ammonium connaissent une très forte augmentation en été caractérisée par un double pic. Le cycle annuel des rapports K^+/Na^+ et

$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ présente une allure similaire qui traduit la forte proportion de ces deux composés (Ca^{2+} et K^+) par rapport au sodium dans les sols ornithogéniques relativement à la composition de l'eau de mer (dans le cas du potassium, nous venons de voir que le rapport K^+/Na^+ est de l'ordre de 0,55 dans les sols contre 0,037 dans l'eau de mer). Sur la courbe (a) est représenté le sodium ornithogénique (triangles) sur la même échelle que le sodium total (cercles). Nous retrouvons les deux pics de printemps et d'été sur le nss-Na^+ , mais il faut souligner que le régime de sel de mer est différent au cours de chacun de ces pics : teneurs plutôt faibles au printemps, associées à une météorologie clémente et à la persistance fréquente de banquise à cette époque, teneurs élevées dès mi-décembre en liaison avec la disparition de la glace de mer et la reprise de l'activité cyclonique. Au printemps, le nss-Na^+ représente environ 20 à 25% du sodium total, alors qu'il ne compte plus que pour 10% durant le second pic. L'influence de la prise en considération du nss-Na^+ sur la discussion du rapport Cl^-/Na^+ est souligné par la courbe de la figure II-9 (c) (sur laquelle les cercles représentent le rapport $\text{Cl}^-_{\text{mesuré}}/\text{Na}^+_{\text{mesuré}}$ et les triangles le rapport $\text{Cl}^-_{\text{marin}}/\text{Na}^+_{\text{marin}}$). Nous pouvons ainsi constater que si au cours de la période estivale, la prise en compte de la source ornithogénique augmente légèrement le rapport Cl^-/Na^+ , l'allure générale du cycle saisonnier n'est en revanche pas modifiée. Au cours de l'été, ce rapport présente un net déficit relativement au rapport marin de 1,8, puis devient supérieur à cette valeur alors que les teneurs en sel de mer deviennent plus importantes. Au mois de mars, le rapport dans l'aérosol retrouve une valeur proche du rapport marin. Nous discuterons ces variations dans le paragraphe 2.3 consacré à l'étude du phénomène de fractionnement estival. Enfin, nous constatons que les valeurs hivernales du rapport Cl^-/Na^+ , sont en général proches de 2, ce qui est une conséquence du phénomène de fractionnement hivernal de l'aérosol marin que nous allons analyser au paragraphe 2.2.

2.1.3. Choix de l'indicateur marin

En conclusion, le choix de l'indicateur marin (dans l'optique de quantifier le sulfate en excès sur le filtre total) s'avère particulièrement délicat sur le site de Dumont d'Urville dans la mesure où les sols ornithogéniques constituent une source additionnelle pour l'ensemble des éléments marins. Si le potassium et le calcium connaissent de fortes augmentations en période estivale d'intenses émissions de sols, l'effet est moins sensible sur le chlore et le sodium dont la composante marine reste de loin majoritaire. Dans le cas du magnésium, la situation est certainement intermédiaire mais son utilisation est délicate dans la mesure où la

teneur des sols est peu connue mais semble, d'après nos estimation être d'une composition relative très proche de celle de l'eau de mer ce qui rend difficile la séparation des deux contributions. Nous revenons donc aux deux composés majoritaires de l'eau de mer, le chlore et le sodium : si dans le cas du premier le phénomène de dégazage du sel de mer est susceptible de surestimer l'évaluation du nss-sulfate au printemps, dans les deux cas, la source ornithogénique supplémentaire peut contribuer à la sous estimer. Le déficit de sodium observé en hiver n'est pas, à priori, une source d'erreur dans le calcul du nss-sulfate dans la mesure où ce déficit est intégré dans les méthodes empiriques qui permettent de déterminer le rapport de référence marine pour l'hiver (voir ci dessous). Le choix de l'indicateur marin est donc susceptible d'entraîner une erreur importante dans l'estimation du nss-sulfate au printemps seulement. Or, à cette époque de l'année, les teneurs en sel de mer sont faibles, ce qui conduit à minimiser grandement cette erreur.

En guise de synthèse, la figure ci dessous présente pour les périodes estivale et hivernale la corrélation entre le chlore et le sodium, d'une part, entre le nss-sulfate calculé avec le chlore puis avec le sodium d'autre part (sans correction de l'influence ornithogénique) :

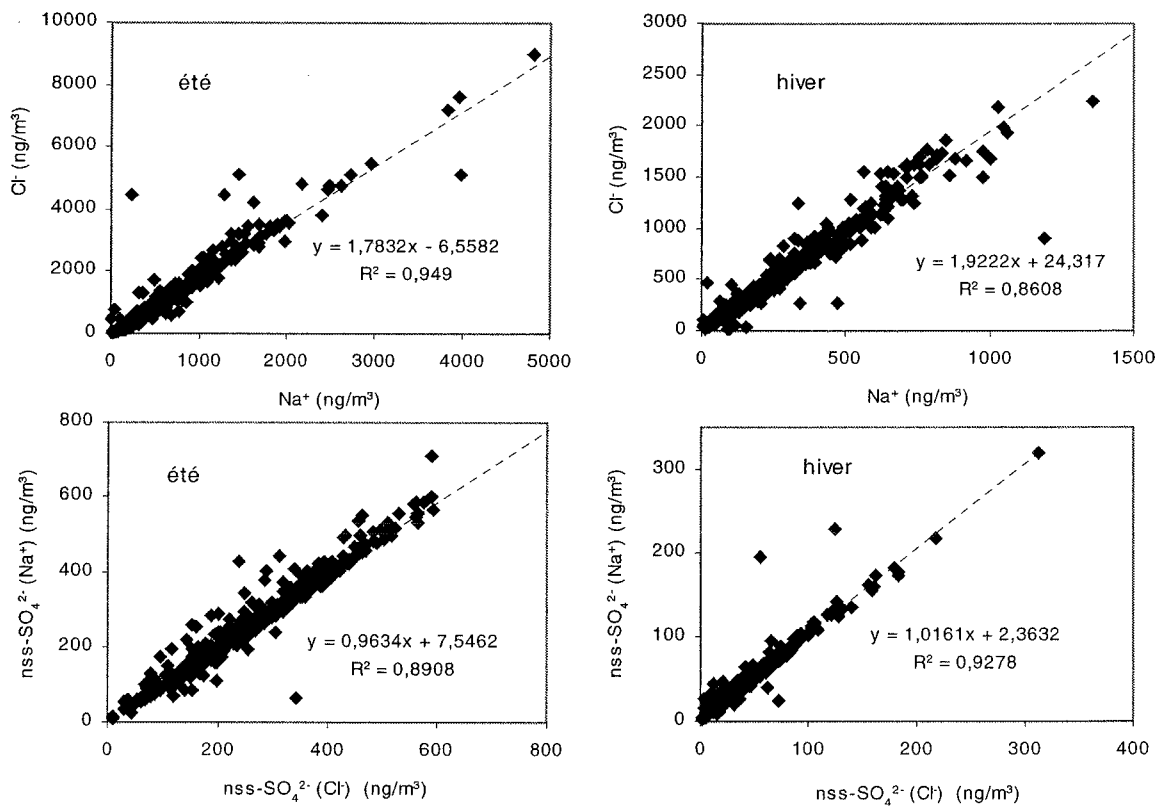


figure II-10 : influence du choix du chlore et du sodium comme élément marin de référence dans le calcul du sulfate en excès en été (novembre-février) et en hiver (mai-septembre) ; données brutes du filtre total du Labo 3.

La régression linéaire effectuée sur le nss-sulfate calculé à partir des données brutes en utilisant le chlore et le sodium montre une très bonne corrélation avec une pente très proche de 1. Lors des discussions ultérieures relatives aux composés soufrés, nous utiliserons donc indifféremment l'un ou l'autre. Dans la pratique, c'est plutôt le chlore qui est utilisé dans la mesure ou ses teneurs sont disponibles très rapidement grâce aux analyses effectuées sur le site.

Par ailleurs, nous venons de souligner la contribution des sols ornithogéniques au bilan du sulfate. En toute rigueur, le nss-sulfate qui nous intéresse devrait être calculé en retirant cette contribution locale, soit : $nss-SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - 0,25(Na^+ - Na^+_{orn}) - SO_4^{2-}_{orn} = SO_4^{2-} - 0,77K^+_{orn}$. En quantité absolue, cette contribution de $0,77 * K^+_{orn}$ s'élève à une trentaine de ng/m^3 , pouvant ponctuellement monter jusqu'à $70 ng/m^3$. En moyenne estivale, cela représente environ 10% du nss-sulfate et ne remet pas en question l'évolution attribuée aux composés biogéniques. Dans la suite des discussions, la contribution des sols ornithogéniques aux teneurs de nss-sulfate n'a pas été retirée, sauf mention contraire.

2.2. Etude du fractionnement hivernal

2.2.1. Identification du phénomène sur les filtres totaux

Le nss-sulfate est calculé, sur la base des données obtenues par collecte sur filtres totaux, en soustrayant au sulfate mesuré une quantité proportionnelle au contenu en sulfate de l'eau de mer. Le chlore ou le sodium sont généralement utilisés comme référence marine. Wagenbach et al. (1998a) identifient le fractionnement hivernal, constaté dans les séries aérosols et dans les neiges côtières, par la présence de valeurs négatives de nss-sulfate en hiver. L'existence constatée par ces auteurs d'une corrélation entre les valeurs hivernales de sel de mer et de nss-sulfate constitue un autre indice d'un fractionnement du sel de mer. Pour évaluer ce fractionnement, ils proposent d'examiner la régression linéaire des valeurs d'hiver de nss-sulfate calculées « normalement » en fonction du sodium, ce qui donne une pente négative qu'il faut ensuite soustraire au rapport marin massique SO_4^{2-}/Na^+ habituel de 0,25. Appliqué aux prélèvements réalisés à Neumayer, ce calcul conduit à un rapport SO_4^{2-}/Na^+ (k') de 0,07 au lieu de 0,25. Pour le chlore, le même calcul conduit à un rapport SO_4^{2-}/Cl^- (k') de 0,04 au lieu de 0,14. Notons que cette seule approche ne fournit qu'une estimation pour les mois de plein hiver et ne permet pas d'examiner plus précisément l'évolution saisonnière en

particulier aux équinoxes (en raison d'une présence cette fois non négligeable de sulfate biogénique). Pour le cas de Dumont d'Urville, Minikin et al. (1998) suggèrent arbitrairement une absence de fractionnement de novembre à février inclus.

L'examen pour la période de 1991 à 2001 des teneurs hivernales (mai à septembre) sur le filtre total de la ligne du Labo 3 selon la méthode proposée par Wagenbach et al. (1998a) permet de préciser ces observations. Nous avons reporté sur la figure ci-dessous les teneurs en nss-sulfate calculées en utilisant le sodium (puis le chlore) comme référence marine, en fonction des teneurs en sodium (respectivement, en chlore) :

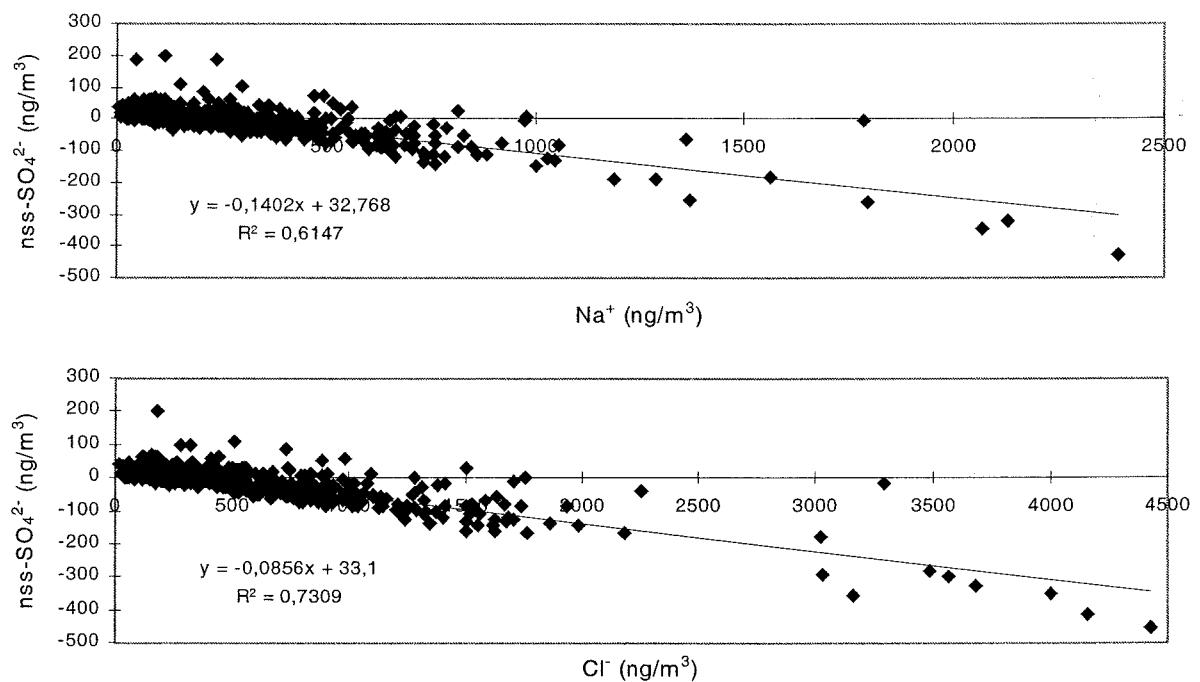


figure II-11 : estimation du fractionnement hivernal (mai-septembre) sur le site de Dumont d'Urville à partir de la méthode proposée par Wagenbach et al (1998a)

Une corrélation est mise en évidence sur ces courbes, engendrée par le retrait d'une quantité trop importante de sel de mer. La pente de la droite de régression, négative, représente la quantité à ajouter à la valeur du rapport marin pour obtenir la valeur du rapport pour l'aérosol fractionné. Ce rapport s'écrit ainsi :

$$\text{dans le cas du sodium : } k = 0,25 - 0,14 = 0,11$$

$$\text{dans le cas du chlore : } k = 0,14 - 0,086 = 0,054$$

Comme nous le verrons plus loin, la valeur de 0,11 trouvée dans le cas où nous nous référençons au sodium est en très bon accord avec ce que nous donne l'étude d'impacteurs. Il semble donc qu'à Dumont d'Urville, le fractionnement ne soit pas aussi prononcé qu'à

Neumayer et qu'une valeur de 0,11 soit plus juste que la valeur de 0,07 préconisée par Wagenbach et al. (1998a).

2.2.2. Origine du phénomène

Une fois le phénomène identifié, se pose le problème de son origine. L'étude du gel de l'eau de mer en fonction de la température menée par Richardson en 1976 montre l'apparition d'un précipité de mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à $-8,2^\circ\text{C}$, entraînant un appauvrissement en sulfate relativement au sodium dans la saumure résiduelle. Reprenant une étude de Keck (1994), Wagenbach et al. (1998a) soulignent que le fractionnement ne paraît pas se produire lors du gel des gouttelettes d'eau de mer à l'état d'aérosol ou à l'interface air-eau. En revanche, un important déficit de sulfate est observé lors du gel de l'eau de mer sur une surface froide, en particulier sur de la glace de mer : le liquide résiduel est alors fortement appauvri en sulfate. La saumure contenue entre les fragments de banquise ou sur la fine surface de glace est dès lors suspectée d'être la source principale d'aérosol fractionné en hiver. Pour expliquer sa formation, le transport d'eau de mer à la surface de la glace (banquise en formation : « floes ») par des jets d'écume issue des fractures au sein de la glace de mer ou par l'expulsion de l'eau interstitielle de la glace lors de son refroidissement peut être invoqué. Il reste ensuite à expliquer le passage de cette saumure remarquablement appauvrie en sulfate à l'état d'aérosols. Le rôle du vent et des mouvements de glace est alors certainement prépondérant.

Par ailleurs, si nous supposons que le fractionnement de l'aérosol marin est lié à la formation de mirabilite, de formule $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, un déficit en sodium par rapport au chlore est également attendu en hiver (les composés halogénés ne précipitant qu'en dessous de -23°C). Wagenbach et al. (1998a) calculent que ce déficit doit être d'un facteur 1,1. Les observations à Dumont d'Urville montrent un déficit de $1,14 \pm 0,09$, ce qui est en bon accord avec la valeur prédite par le calcul. Cela tend à confirmer l'hypothèse de la précipitation de mirabilite qui serait ainsi le composé manquant à l'arrivée dans l'aérosol prélevé en régions côtières (Cf. figure II-5).

L'identification du processus de formation de mirabilite comme responsable du phénomène de fractionnement du sel de mer implique un certain nombre de conséquences : d'une part, la formation de mirabilite nécessite des températures inférieures à $-8,2^\circ\text{C}$. D'autre part, si nous admettons que la source effective d'aérosol fractionné est la saumure ayant été en contact avec la surface de la glace de mer, cela restreint également la période d'observation

du phénomène à la présence de banquise car les particules directement émises en eau libre de glace ne sont de toute évidence pas fractionnées. Enfin, l'état de la glace de mer est lui même un paramètre potentiellement important à considérer puisqu'une banquise compacte et homogène n'est, à priori, pas favorable à un tel procédé d'émission d'aérosol fractionné.

Une seconde étude menée par Hall et Wolff (1998) à partir des prélèvements quotidiens d'aérosols effectués à la base de Halley Bay pendant les années 1991 et 1992 complète la précédente en considérant les conditions météorologiques associées aux apports d'éléments marins. Les auteurs constatent que les principaux pics hivernaux de sel de mer ne correspondent pas aux événements de vent violent, contrairement à une idée assez répandue. En fait, ces événements à fort sel de mer coïncident avec des épisodes de vent modéré qui font suite à un brusque changement de direction de vent ; de plus, ces épisodes sont relativement brefs dans le temps. Hall et Wolff (1998) interprètent ces apports ainsi : dans la période qui précède le pic de sel de mer, des vents d'est assez forts ouvrent des fissures et des zones d'eau libre dans la banquise au large de la base. Un régime de vent d'ouest se met ensuite en place, modéré, mais ramenant un lot d'aérosols sur la côte. Le phénomène est assez bref, le vent d'ouest refermant relativement vite les ouvertures de la glace de mer ou celles ci regelant rapidement. Cependant, l'émission de particules de sel de mer à partir de ces zones d'eau libre ne peut pas à elle seule justifier les teneurs observées. (En effet, à ce site comme à beaucoup d'autres sites côtiers, l'enregistrement de sel de mer dans l'aérosol est plus important en hiver qu'en été, alors que la présence d'eau libre est bien plus importante pendant la période estivale). Il faut donc faire appel à une autre source d'aérosol. La différence entre l'été et l'hiver vient du fait qu'en période hivernale, compte tenu des basses températures, les zones d'eau libre regèlent rapidement. Nous rejoignons ici l'étude de Wagenbach et al. (1998a) présentée plus haut : la faible couche de glace neuve se recouvre d'une couche de saumure très concentrée, et le gel de cette couche de surface conduit à la formation de mirabilite, entraînant un déficit en sulfate dans la solution résiduelle. La mobilisation mécanique de cette solution présente une source fortement concentrée d'aérosol de sel de mer. Enfin, cette mobilisation semble pouvoir être favorisée par la présence, sur la glace jeune, de structures appelées « frost flowers ». Ces petits cristaux de glace fortement salée croissent depuis la surface lisse de la glace à partir de la vapeur de saumure en surface ainsi que par capillarité. La grande surface de ces concrétions, ainsi que leur extension au dessus de la surface de la glace rend aisée leur mobilisation en tant qu'aérosol fortement salé. En revanche, sur des glaces plus vieilles, la présence de saumure superficielle est moins probable (épaisseur de la glace, présence de neige...). Le fait que les événements caractérisés par de fortes

concentrations en fort sel de mer soient dans l'ensemble nettement fractionnés à Halley Bay contribue également à valider l'hypothèse de ce mécanisme.

Il apparaît donc que la source majeure d'aérosol de sel de mer hivernal est la fine couche de saumure concentrée qui recouvre la glace de mer nouvellement formée. Cette source s'ajoute aux aérosols « classiques » issus des zones d'eau libre. La présence de structures givrées, les « frost flowers » joue un rôle potentiellement important dans l'incorporation de cette saumure concentrée dans l'aérosol. Par ailleurs, la forte diminution des concentrations en sel de mer constatée avec l'éloignement de la côte confirme le caractère local de la source de sel de mer. Ce phénomène de déficit de sulfate, très marqué dans de nombreux enregistrements côtiers, est nettement moins perceptible plus en altitude ou à l'intérieur du continent où les teneurs de sel de mer sont beaucoup plus faibles. Compte tenu de leur altitude, la contribution du transport de plus longue distance, depuis des zones libres de glace, est peut être plus importante pour ces sites continentaux.

2.2.3. Apport des prélèvements par impacteurs à l'étude du phénomène de fractionnement

Dans le cadre de notre étude à Dumont d'Urville, le cycle annuel de prélèvements obtenu à l'aide d'impacteurs en 2000, bien que discontinu, permet d'avoir accès à une mesure directe du phénomène de fractionnement car la distribution en taille du sulfate sel de mer ou en excès est différente. Nous pouvons donc connaître la chronologie du fractionnement en examinant le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ sur les premiers étages (grosses particules), ce qui fournit un accès direct à k' (rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ effectif) en fonction de la saison. De plus, nous avons également accès à une mesure directe du sulfate en excès dans le mode submicronique. Enfin, la taille des particules fractionnées sur l'impacteur est peut être ici un indice des processus mis en jeu lors du fractionnement. Les distributions typiques du sulfate illustrant les composantes sel de mer (représentée par le chlore) et biogénique (représentée par le MSA) ont été présentées plus haut (figure II-2).

Nous disposons d'une série régulière de prélèvements par impacteurs depuis fin novembre 1999. Ces échantillons ont été analysés en anions et en cations jusque fin 2000, en anions uniquement pour les prélèvements ultérieurs effectués durant l'hivernage actuel.

2.2.3.1. Chronologie du fractionnement

A partir des données brutes mesurées sur les onze étages nous avons calculé pour chaque étage le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$. Nous voyons apparaître dès le mois de mars les premiers indices de fractionnement sur les étages correspondant aux plus grosses particules (c'est à dire que le rapport apparent y est inférieur au rapport marin de 0,25). La figure II-12 présente le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ calculé d'une part en groupant les deux premiers étages (particules de diamètre aérodynamique D_p supérieur à $4,5 \mu\text{m}$), d'autre part les quatre premiers étages ($D_p > 1,7 \mu\text{m}$). Sont également reportés la température et l'extension de la glace de mer qui seront impliqués dans la discussion qui suit.

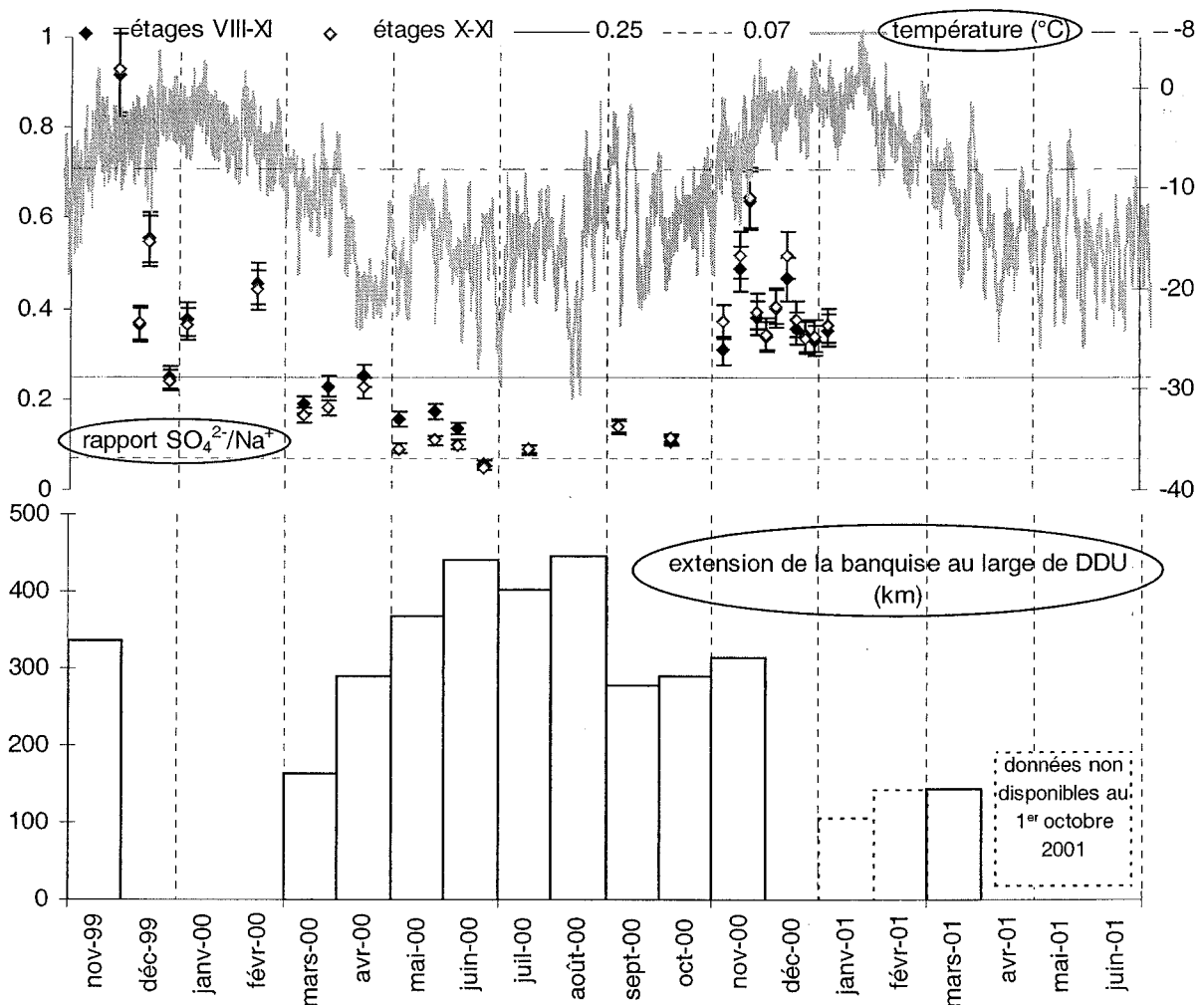


figure II-12 : fractionnement hivernal en sulfate estimé sur les premiers étages des impacteurs, température et extension maximale de la glace de mer (voir texte) au cours de l'année 2000 ; losanges pleins : $D_p > 1,7 \mu\text{m}$; losanges vides : $D_p > 4,5 \mu\text{m}$; les barres d'incertitude sont liées à l'incertitude analytique.

Sur cette figure, le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ représenté ne tient pas compte de l'influence des sols ornithogéniques sur ces deux composés. Plusieurs raisons justifient ce choix : premièrement, l'influence des sols ornithogéniques n'est pas importante au cours de la période hivernale discutée ici, ce mode de calcul ne perturbera donc pas la discussion en hiver. Néanmoins, au début du mois de novembre, une telle influence se fait sentir de manière importante (tableau II-2). Cependant, la composition des sols ornithogéniques discutée plus haut montre que le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ dans ces sols est de l'ordre de 0,68. Le retrait de la composante ornithogénique du rapport engendre par conséquent en période estivale une diminution de 1 à 30% par rapport à la valeur présentée sur la figure II-12 (selon les teneurs de l'échantillon en sol et en sel de mer).

date du prélèvement	étage	Na^+ (ng/m ³)	Na^+_{om} (ng/m ³)	SO_4^{2-} (ng/m ³)	$\text{SO}_4^{2-}_{\text{om}}$ (ng/m ³)	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ brut	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ non ornithogénique
5-oct-00	X	26,5	0,0	2,9	0,0	0,11	0,11
	XI	6,2	0,0	0,8	0,0	0,13	0,13
5-nov-00	X	14,9	2,3	5,9	1,6	0,40	0,35
	XI	13,4	6,6	4,6	4,4	0,34	0,02
14-nov-00	X	34,9	5,9	15,0	4,0	0,43	0,38
	XI	27,1	13,0	17,3	8,8	0,64	0,60
19-nov-00	X	17,4	5,8	10,6	3,9	0,61	0,58
	XI	24,1	12,7	16,3	8,6	0,67	0,67
24-nov-00	X	43,2	2,3	15,8	1,5	0,37	0,35
	XI	46,1	6,2	19,4	4,2	0,42	0,38
30-nov-00	X	93,8	1,1	30,7	0,7	0,33	0,32
	XI	49,7	3,6	19,0	2,5	0,38	0,36
5-déc-00	X	26,0	1,8	9,6	1,2	0,37	0,35
	XI	21,1	3,4	9,7	2,3	0,46	0,41

tableau II-2 : influence des émissions ornithogéniques sur le calcul du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ au printemps

La seule exception concerne le prélèvement du 5 novembre 2000. Au cours de ce prélèvement de trois jours, la température moyenne sur le site est de $-5,7^\circ\text{C}$, mais elle est restée plusieurs heures inférieure à -10°C en début de période. La quantité de sodium sur les grosses particules est faible et, sur l'étage XI, une moitié est d'origine ornithogénique. Le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ marin est très faible sur cet étage. Bien qu'il soit entaché d'une incertitude importante liée à l'estimation des rapports élémentaires des sols ornithogéniques, il semble qu'un fractionnement sur les plus grosses particules (à priori les plus locales) puisse encore être observé début novembre.

Outre ce prélèvement, cette différence ne remet pas en cause la discussion développée ci-dessous. Il nous aurait été possible de tracer le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ marin réel déterminé à partir de la composition des sols estimée dans cette étude, mais compte tenu de l'incertitude qui est associée à cette composition, cela aurait largement élargi les barres d'incertitudes, faisant perdre en lisibilité sur la courbe. De plus, un deuxième phénomène s'ajoute en ce qui concerne le nss-sulfate sur les grosses particules. D'une part, les sols contribuent de manière directe par émissions primaires, dans un rapport élémentaire $\text{SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ de l'ordre de 1,23 (Cf. paragraphe 2.1.1). D'autre part, nous verrons au paragraphe suivant que le caractère fortement alcalin des émissions ornithogéniques entraîne un collage de gaz acides sur les grosses particules. La figure II-13 souligne l'existence d'un collage (ou oxydation hétérogène) de SO_2 sur ces particules. Pour chaque impacteur de l'été 2000, nous avons reporté la contribution des émissions primaires de sulfate ornithogénique au nss-sulfate mesuré sur le premier étage ($D_p > 8,5 \mu\text{m}$). La partie restante peut être attribuée au collage de SO_2 dont les teneurs estivales à Dumont d'Urville, discutées au chapitre 3, vont de 50 à 150 ng/m^3 . Ce collage de SO_2 peut donc se produire sur les particules ornithogéniques, phénomène très local, mais également sur le sel de mer (Clegg et Toumi, 1998). Ce dernier effet serait généralisé à l'ensemble des régions côtières antarctiques, et non spécifique à Dumont d'Urville. Le fait que Hillamo et al. (1998) observent aussi un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ supérieur au rapport marin sur les grosses particules à Terra Nova Bay, site non influencé par les émissions ornithogéniques, confirme ce dernier point.

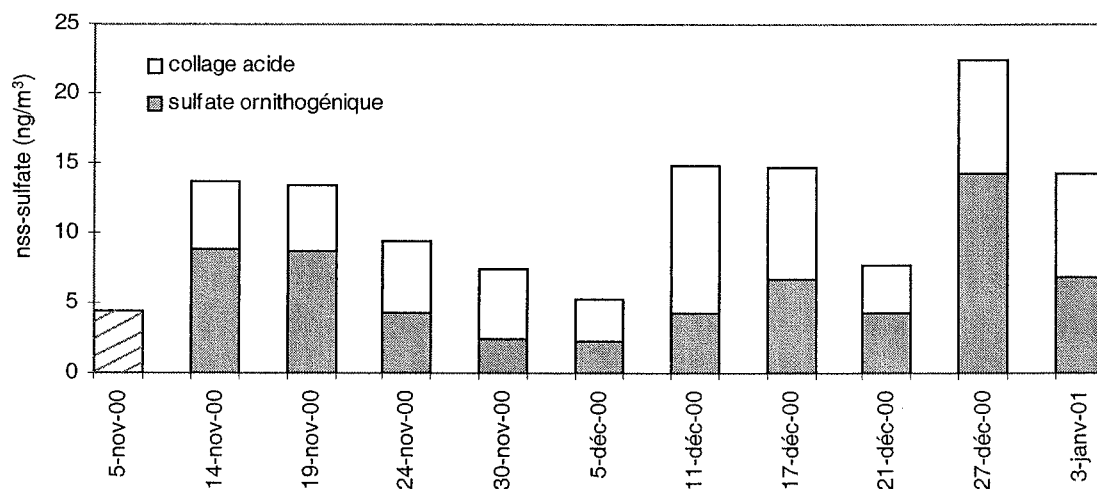


figure II-13 : contribution du sulfate ornithogénique et du collage acide au bilan du nss-sulfate des grosses particules ($D_p > 8,5 \mu\text{m}$) ; le prélèvement du 5 novembre a été différencié en raison d'un fractionnement résiduel (voir plus haut)

La contribution des émissions primaires de sols ornithogéniques aux teneurs en sulfate estival ainsi que l'oxydation hétérogène de SO_2 sur les grosses particules expliquent les rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ supérieurs au rapport marin en été (figure II-12). Par ailleurs, les émissions primaires expliquent également les différences sur les teneurs en nss-sulfate qu'avaient observé Minikin et al. (1998) entre le Labo 3 et l'île du Gouverneur, site moins sensible aux émissions ornithogéniques. Ces auteurs avaient attribué ces différences à une contamination liée aux activités humaines de la base, ce qui avait des implications sur les niveaux hivernaux de nss-sulfate. L'identification des sols ornithogéniques comme responsables de ces différences permet de conclure à une influence minime des activités de la base qui autorisera une discussion des teneurs hivernales en nss-sulfate (Cf. chapitre III). Ayant souligné le caractère estival de cette perturbation ornithogénique, revenons à la discussion du fractionnement hivernal en sulfate.

Nous avons donc représenté sur la figure II-12 le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ calculé d'une part en ne tenant compte que des deux premiers étages (losanges blancs, tailles $\geq 4,5 \mu\text{m}$), d'autre part en prenant en compte les quatre premiers étages (losanges noirs, tailles $\geq 1,7 \mu\text{m}$). Nous observons ainsi que le fractionnement se produit en premier lieu sur les particules les plus grosses. Il est fréquemment observé un fractionnement assez poussé (rapport de l'ordre de 0,07) sur le premier ou les deux premiers étages, alors que sur les étages suivant le déficit en sulfate est beaucoup moins marqué voire absent. Cette différence est particulièrement visible en début d'hiver, période qui correspond également à l'époque où la glace de mer est la moins étendue et la plus fragile. Une interprétation possible fait appel au caractère plus local des grosses particules de sel de mer qui ne sont pas transportées sur de longues distances, tandis que celles de taille plus réduite pourraient provenir de plus basse latitude, ou du moins être un mélange d'émissions locales et d'émissions plus éloignées. La conséquence de ce raisonnement est que le phénomène de fractionnement du sulfate serait un phénomène de proximité des côtes antarctiques, que nous sommes dès lors très tentés de rapprocher de la présence de la glace de mer.

Poursuivant plus en avant ce raisonnement, il nous faut désormais comparer le fractionnement observé avec le cycle de glace de mer. Nous avons pour cela utilisé les cartes de couverture de la glace de mer disponibles sur le réseau Internet à l'adresse : <http://www.nsidc.org/> (Cf. chapitre III). A partir de ces cartes, nous avons pu estimer l'extension maximale de la glace au large de Dumont d'Urville (figure II-12). La zone de Terre Adélie est la région d'Antarctique où l'extension hivernale est la moins importante.

Néanmoins, la glace de mer suit un cycle annuel, se mettant en général progressivement en place à partir du mois de mars. Son extension passe par un maximum en septembre, avant la débâcle des glaces entre novembre et décembre selon les années (Cf. figure I-5). Sur la figure II-12, est simplement représentée pour l'année 2000 la distance entre la côte et le front de la glace au large de Dumont d'Urville, estimée à partir des cartes sans entrer dans le détail du pourcentage d'occupation de la glace. Ceci n'empêche pas un raisonnement qualitatif dans la mesure où, d'après les études de Wagenbach et al. (1998a) et Hall et Wolff (1998), ce n'est pas tant une banquise compacte que la présence de glace de mer au sens général qui est susceptible de jouer un rôle dans le phénomène de fractionnement. Enfin, la température sur la base a également été reportée sur cette figure puisqu'elle intervient dans le processus de gel sélectif de l'aérosol marin. Bien que la température locale soit certainement différente de celle existant plus au large, elle reste cependant un indicateur du refroidissement saisonnier et est probablement assez représentative pour la zone de glace en bordure du continent.

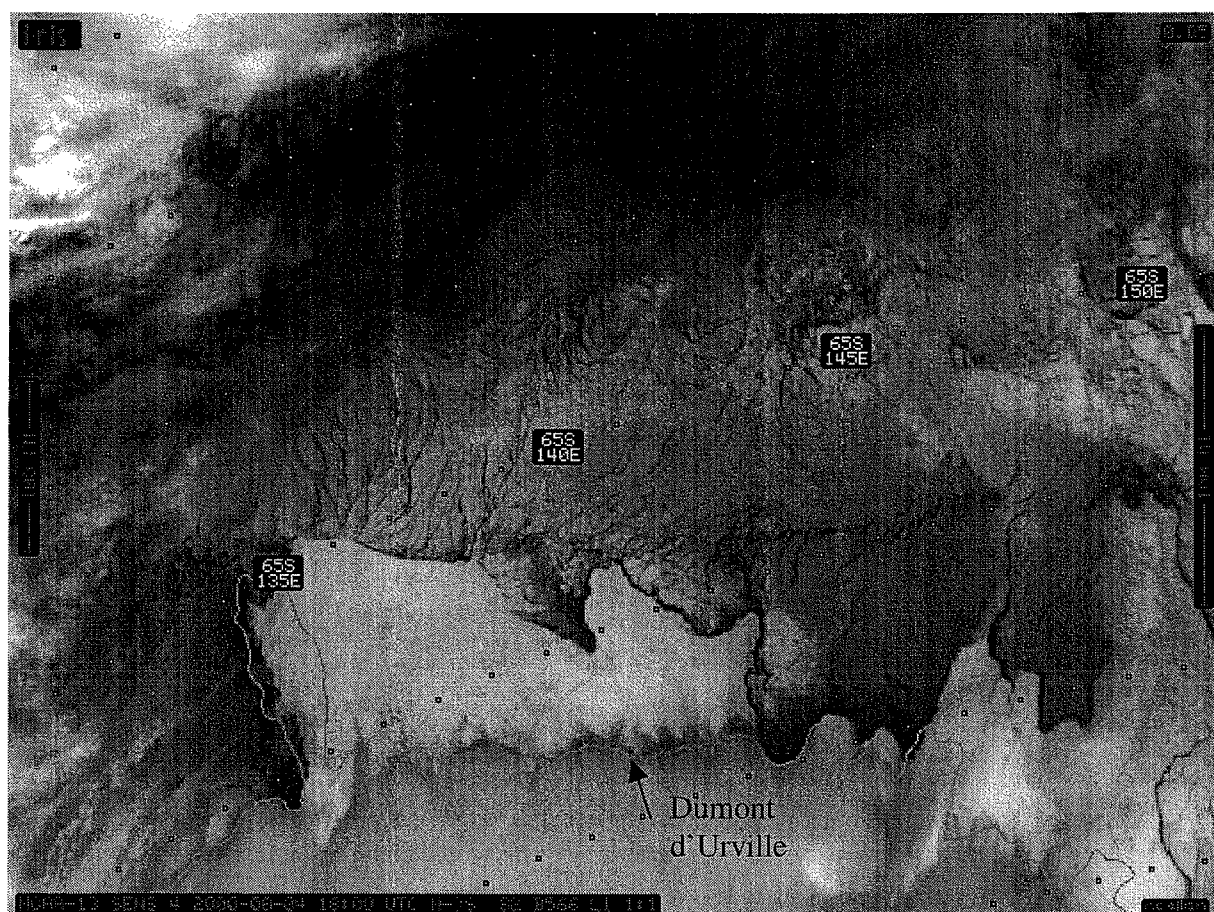


figure II-14 : image satellite illustrant l'état typique de la glace de mer au large de Dumont d'Urville au cours de l'hiver ; on note une zone de banquise compacte sur un rayon de 100 km au large de la base, et tout autour une zone de pack très fracturée. Image prise le 4 août 2000 par le satellite NOAA-13 (canal infrarouge) en absence presque complète de nuages

Nous déduisons du recouplement de ces données que le fractionnement apparaît sur les plus grosses particules à l'époque où la banquise se met en place au large de la station. De plus, ce mois de mars correspond aussi au début du net refroidissement hivernal, aux alentours de -10°C . De mai à octobre, le fractionnement est plus prononcé, et cette période correspond au maximum d'extension de la banquise, les températures restant très basses. Ceci dit, les images satellites enregistrées quotidiennement (figure II-14) montrent que si l'étendue des glaces est plus importante, la banquise est loin d'être uniforme mais est au contraire sans cesse fracturée ; il existe même souvent des zones où l'eau libre apparaît dans le secteur de Port Martin et Commonwealth Bay (région soumise à des vents catabatiques extrêmement violents), à une centaine de kilomètres à l'Est de Dumont d'Urville.

De plus, en particulier à partir de la seconde moitié du mois de juin, le phénomène de fractionnement est généralisé à l'ensemble des grosses particules (étages VIII à XI). Enfin, le fractionnement disparaît dès le début du mois de novembre, époque où la banquise, si elle n'est plus compacte sur de très longues étendues continues, est encore bien présente et le pack relativement étendu. Par ailleurs, à cette époque, les zones d'eau libre regèlent encore en surface (observé début novembre lors de mon transfert sur la base par hélicoptère). En revanche, si la banquise est loin d'avoir disparue, la température sur le site redevient « clémente » dès le début du mois de novembre (moyenne mensuelle de $-6,1 \pm 3,9^{\circ}\text{C}$ contre $-13 \pm 2,9^{\circ}\text{C}$ au mois d'octobre).

Cette chronologie du fractionnement en sulfate du sel de mer semble se confirmer pour l'année 2001 en cours. Bien que ne disposant pas des analyses en sodium, nous pouvons évaluer le fractionnement en utilisant le chlore comme élément marin de référence (figure II-15). Une nouvelle fois, nous n'avons pas appliqué de correction liée à la contribution des sols ornithogéniques. Cependant, compte tenu du rapport $\text{Cl}^{-}/\text{Na}^{+}$ estimé à 1,03 dans l'aérosol ornithogénique, les arguments développés plus haut sont également applicables à l'étude du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^{-}$.

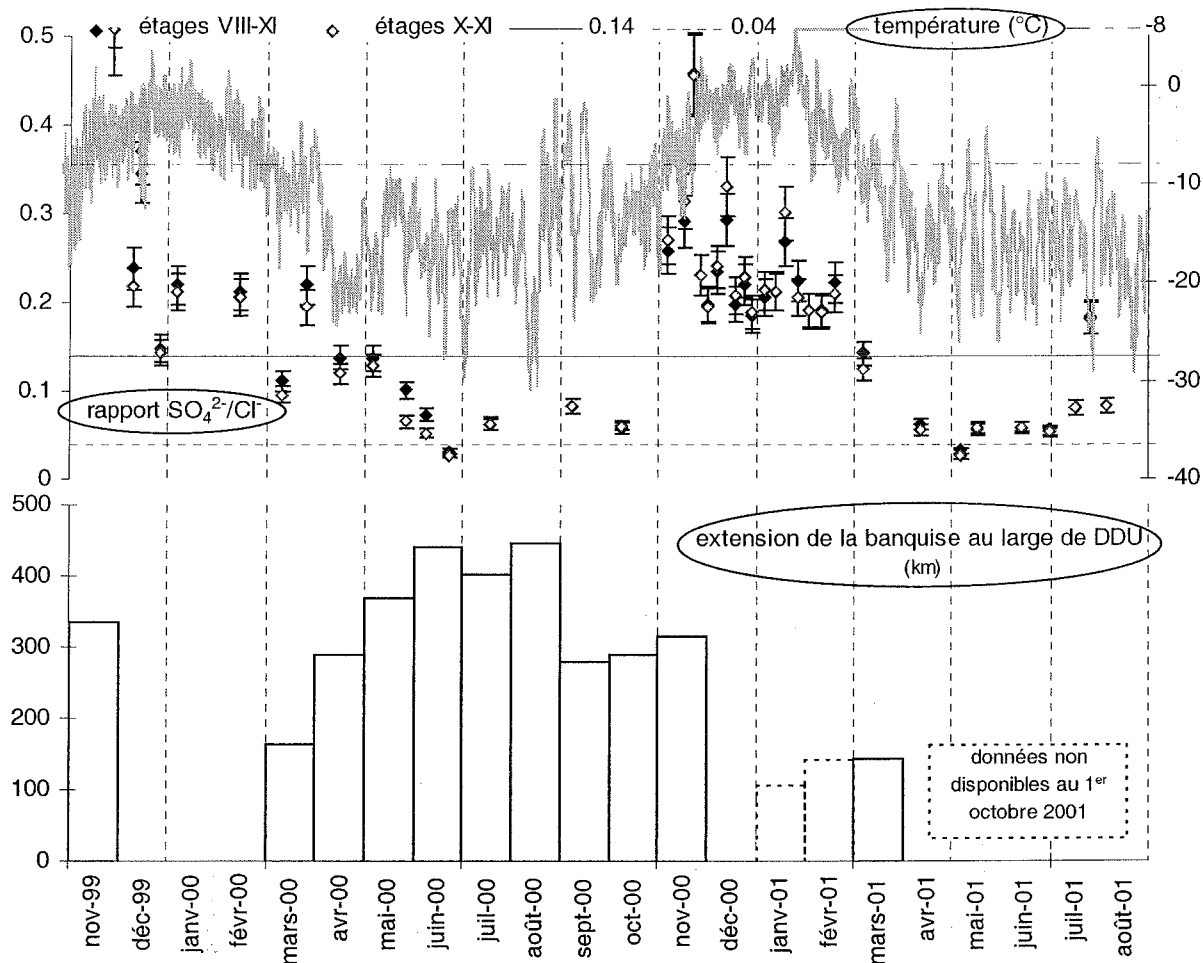


figure II-15 : fractionnement hivernal en sulfate estimé à partir du chlore sur les premiers étages des impacteurs, température et extension de la glace de mer au cours des années 2000-2001

Le problème de l'utilisation du chlore comme élément marin de référence, déjà évoqué plus haut, est discuté dans le paragraphe suivant. La remobilisation de chlore sur les particules de sel conduisant à la formation de HCl, puis le recollage ultérieur de celui-ci, sont en effet susceptibles d'introduire un biais important dans l'estimation du sulfate en excès. Si nous comparons la figure ci-dessus avec la figure équivalente présentée plus haut pour l'année 2000 seule en prenant le sodium comme référence (figure II-12), nous constatons que dans les grandes lignes, le schéma de fractionnement est le même. Une différence importante apparaît néanmoins pour l'impacteur de fin mars 2000, où aucun fractionnement n'est sensible comparé au chlore alors qu'il était existant avec le sodium. Cependant, ce prélèvement a été l'objet d'un fort déficit en chlore vis à vis du sodium qui explique cette différence. Il semblerait donc qu'aux alentours des équinoxes, le fractionnement en sulfate et le dégazage de HCl peuvent coexister. Cela étant, si nous gardons en mémoire que le déficit en sulfate évalué à partir du chlore peut être sous estimé, la tendance affichée par la courbe ci-dessus en 2001 confirme ce qui a été observé pour l'année 2000, à savoir l'apparition du fractionnement

en sulfate à l'époque où les températures tombent sous la barre des -8°C et où la banquise se met en place au large de Dumont d'Urville (les données de glace de mer ne sont actuellement disponibles que jusqu'en mars 2001).

Enfin, des prélèvements effectués au cours l'année 1997 nous permettent également d'accéder indirectement à la chronologie du fractionnement en sulfate. De fin février à fin décembre, une ligne de prélèvement d'aérosols fut installée à 35 m de hauteur par rapport au sol, sur le pylône dit « mat ionosphérique ». La pompe utilisée étant moins puissante que celle du Labo 3 (débit de 17 L/min contre 30 L/min), les temps de pompage furent ajustés à deux jours en été, quatre jours en hiver. Bien que d'altitude absolue équivalente à celle du Labo 3, la différence de hauteur par rapport au sol (35 m contre 1,8 m) fait que les teneurs en sel de mer y sont plus faibles, en particulier lors des tempêtes qui mobilisent plus de grosses particules. Cette différence est sensible sur les grosses particules, il n'en est en revanche pas de même sur les particules de taille plus fines comme en témoigne le MSA (dont la distribution est centrée autour de $0,3 \mu\text{m}$, Cf. figure II-2) :

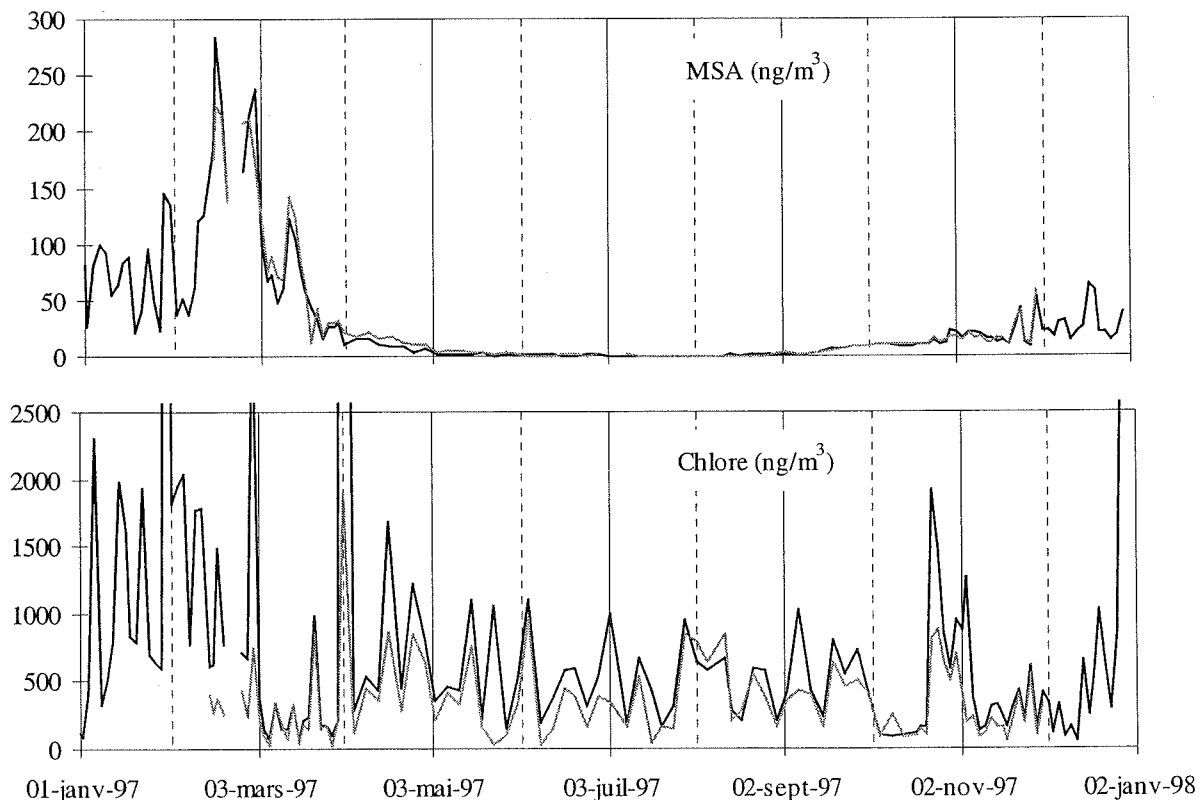


figure II-16 : teneurs atmosphériques en MSA et en chlore sur les lignes du Labo 3 (noir) et du Mat Iono (gris) au cours de l'année 1997

Si nous supposons que, comme le MSA, le sulfate submicronique est identique sur nos deux lignes, nous disposons donc d'un moyen de suivre le fractionnement du sel de mer durant l'année 1997. Pour cela, nous avons moyenné les concentrations de la ligne du Labo 3 (ligne A) sur le temps de pompage de la ligne du Mat Iono (ligne D), soit deux filtres A pour un filtre D. Si ensuite nous appelons k' le rapport SO_4^{2-}/Cl^- de la masse d'air échantillonnée, nous pouvons écrire :

$$nss-SO_4^{2-}_A = SO_4^{2-}_A - k' * Cl^-_A, \text{ d'une part,}$$

et $nss-SO_4^{2-}_D = SO_4^{2-}_D - k' * Cl^-_D$ d'autre part.

Comme $nss-SO_4^{2-}_A = nss-SO_4^{2-}_D$, nous en tirons $k' = (SO_4^{2-}_A - SO_4^{2-}_D) / (Cl^-_A - Cl^-_D)$. Le tracé de ce paramètre calculé pour chaque filtre au cours de l'année nous permet de suivre le fractionnement de l'aérosol marin. L'évolution de ce rapport a été tracée sur la figure II-17. Un certain nombre de valeurs ont été retirée de la série présentée car elles n'apportaient rien à la discussion : valeurs qui, en raison de leur incertitude de calcul couvraient l'ensemble du domaine fractionné et non fractionné, valeurs pour lesquelles le calcul classique du nss-sulfate montre une différence de plus de 25% sur les deux lignes de pompage (le calcul dans ces cas n'a aucun sens).

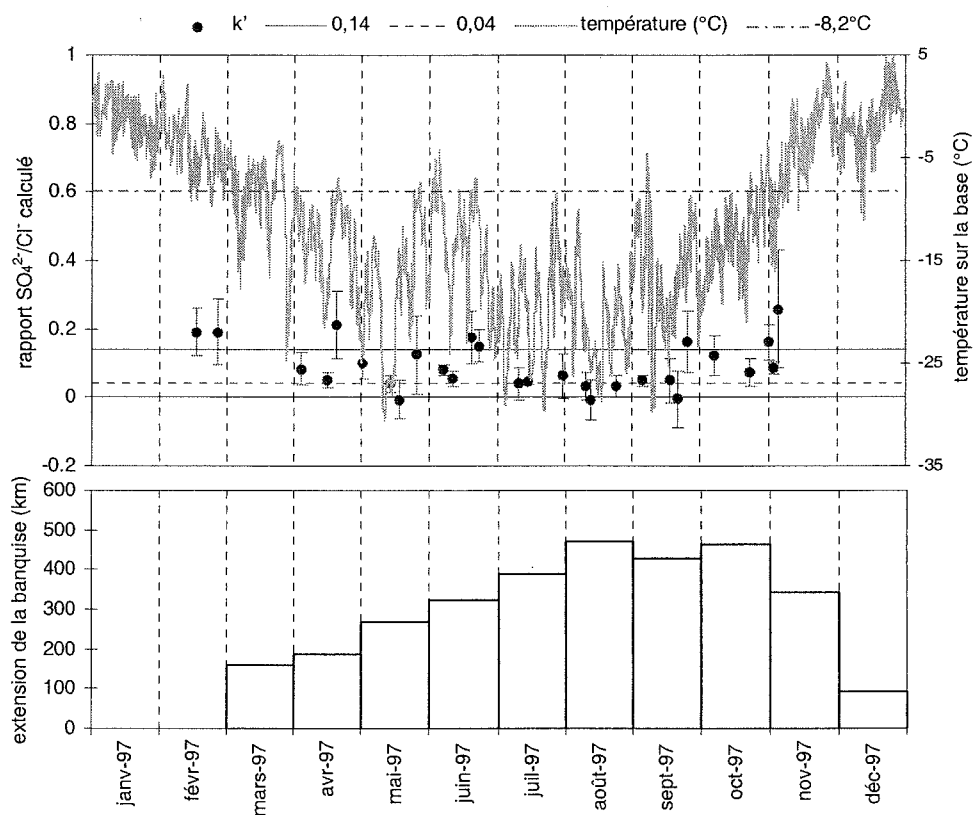


figure II-17 : fractionnement hivernal en sulfate estimé à partir des deux lignes de prélèvement d'aérosol (Labo 3 et Mat Iono, voir le texte), température et extension de la glace de mer au cours de l'année 1997 ; les barres verticales se réfèrent aux incertitudes calculées sur k' en fonction des incertitudes expérimentales estimées à 5% sur les analyses par chromatographie ionique

L'intérêt de cette étude par rapport aux précédentes est d'illustrer d'une part, la variabilité du degré de fractionnement au cours de l'hiver et, d'autre part, sa dépendance à la température. Si au cours du mois de février l'aérosol n'est pas fractionné, à partir du mois d'avril la plupart des valeurs du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ sont inférieures à la valeur 0,14 du rapport marin (la totalité des valeurs du mois de mars, présentant des incertitudes très larges (supérieures à 0,2) ont été retirées de la série présentée, car inexploitable). Il faut noter toutefois trois valeurs (une en mars, deux en juin) pour lesquelles l'aérosol n'est plus fractionné, ou très peu. Ces prélèvements coïncident avec des masses d'air dont la température s'élève aux alentours de -8°C . Ces épisodes, souvent associés au passage de dépressions, confirment le lien entre le processus de fractionnement et les basses températures. L'évolution du fractionnement au cours du mois d'octobre et du début novembre va dans le même sens. Cependant, il faut une nouvelle fois rester prudent quant à l'interprétation de ces données au printemps et à l'automne dans la mesure où, les données cationiques n'étant pas disponibles pour la série du Mat Iono, l'étude a été faite en utilisant le chlore comme référence du sel de mer. Or, nous verrons plus loin que celui-ci est fréquemment en déficit par rapport au sodium durant certaines périodes de faibles teneurs en sel de mer, comme c'est fréquemment le cas aux mois d'octobre et novembre 1997 :

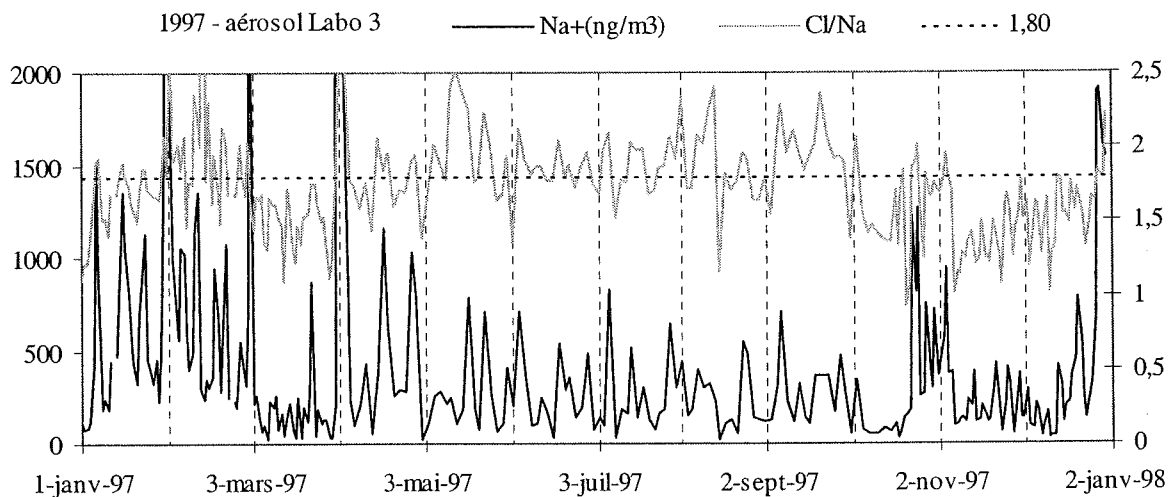


figure II-18 : rapport Cl/Na^+ et teneurs en sel de mer au cours de l'année 1997

Il est par conséquent difficile, à partir de cette série de 1997, d'évaluer l'impact sur le calcul du sulfate en excès du choix de calcul du fractionnement au premier mars jusqu'au 31 octobre. Ces dates semblent néanmoins bien correspondre au début et à la fin de la période de fractionnement, en liaison avec la température mais aussi avec la mise en place de la glace de mer au mois de mars.

En conclusion de ces observations, nous pouvons relever le rôle prépondérant de la température, puisque le mois de novembre (première semaine mise à part), malgré la présence persistante de la banquise, n'est pas fractionné. Concernant la glace de mer, nous ne pouvons pas ici affirmer son rôle dans la mesure où la seule température peut justifier la formation de mirabilite. Néanmoins, nos observations ne contredisent pas le processus de fractionnement proposé par Wagenbach et al. (1998a) et Hall et Wolff (1998) puisque la glace de mer est présente lors de chaque observation du déficit de sulfate. En revanche, nous n'observons qu'un fractionnement partiel sur les plus grosses particules lorsque l'extension de la banquise est minimale en début d'hiver. Ceci tend à appuyer le rôle de la glace de mer dans le processus de fractionnement, les grosses particules étant supposées avoir une origine plutôt locale. De même, le fractionnement est plus prononcé quand l'extension de la banquise est la plus importante à une époque (juin-juillet-août) où la chute des températures ne se poursuit plus.

2.2.3.2. Quantification du phénomène de fractionnement

Si nous admettons que la chronologie du fractionnement est à peu près acquise à Dumont d'Urville, de mars à octobre inclus (voire également la première semaine de novembre), il reste à en confirmer l'ampleur. Pour cela, nous revenons à la série d'impacteurs de l'année 2000 pour lesquels nous disposons des données de sodium (figure II-12).

Nous avons vu, en particulier en début d'hiver, que le déficit de sulfate est plus marqué sur les plus grosses particules. Nous pouvons supposer qu'à cette période où la glace de mer n'est pas très étendue, nous sommes en présence de sel de mer à la fois d'origine locale et provenant de zones libres de glace. La fraction locale serait alors fractionnée, l'autre non. Les particules les plus grosses, dont le temps de résidence dans l'atmosphère est plus réduit, proviendraient essentiellement de zones côtières alors que les particules de taille plus modeste seraient un mélange d'émissions locales, fractionnées, et plus lointaines, non fractionnées. Le fractionnement apparent sur cette gamme de taille serait alors intermédiaire entre le rapport marin (0,25) et le rapport fractionné de 0,07. Sur la période mars-avril, le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ moyen observé sur les deux premiers étages est de 0,19 ; il est de 0,22 sur les quatre premiers étages. Ces chiffres deviennent 0,10 et 0,12 respectivement pour la période mai-octobre, ce qui est en très bon accord avec l'évaluation indirecte faite à partir des filtres totaux (figure II-11).

2.2.4. Conséquence sur l'évaluation du sulfate biogénique et sur le rapport MSA/nss-sulfate

2.2.4.1. Influence du choix du rapport marin sur le sulfate hivernal

La figure suivante illustre l'importance du choix de la valeur du fractionnement sur la détermination des valeurs hivernales de nss-sulfate :

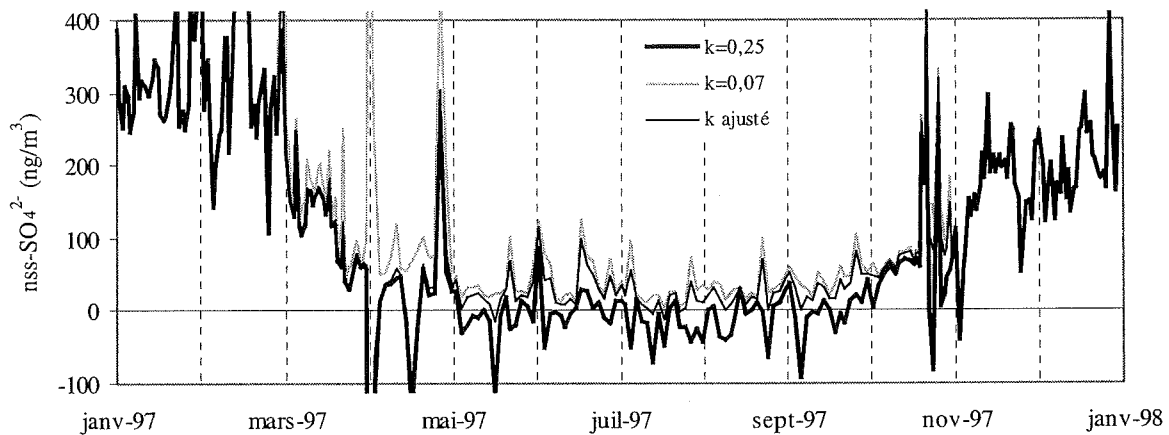


figure II-19 : teneurs hivernales en sulfate en excès (ng/m^3) en fonction du choix du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ pour l'année 1997 :

en noir, trait gras, $r=0,25$ (rapport marin)

en gris, $r=0,07$ préconisé par Wagenbach et al. (1998a)

en noir, trait fin, $r=0,22$ en mars-avril, $0,12$ de mai à octobre (voir ci-dessus)

Par ailleurs, ces courbes confirment que si le phénomène de fractionnement en sulfate semble bien marqué en hiver, ce n'est pas si simple aux périodes de transition. De mai à octobre, le fait d'utiliser le rapport 0,07 préconisé par Wagenbach et al. (1998a) est susceptible de surestimer les valeurs de sulfate en excès de 10 à 20 ng/m^3 en moyenne par rapport à une valeur moyenne de 0,12 estimée à partir des impacteurs, soit près de la moitié du niveau hivernal moyen de nss-sulfate.

Avant de poursuivre, il faut rappeler que les impacteurs n'échantillonnent que lors de conditions climatiques raisonnables, et sont en particulier arrêtés lors des tempêtes. Or, c'est au cours de ces dernières qu'est apporté l'essentiel de la charge de sel dans l'atmosphère de Dumont d'Urville. Ceci est illustré sur la figure II-20 sur laquelle nous avons reporté les teneurs en chlore sur le filtre total et sur les prélèvements par impacteur pour l'année 2000. Nous constatons effectivement que les principaux apports importants de sel de mer ne sont pas couverts par les impacteurs :

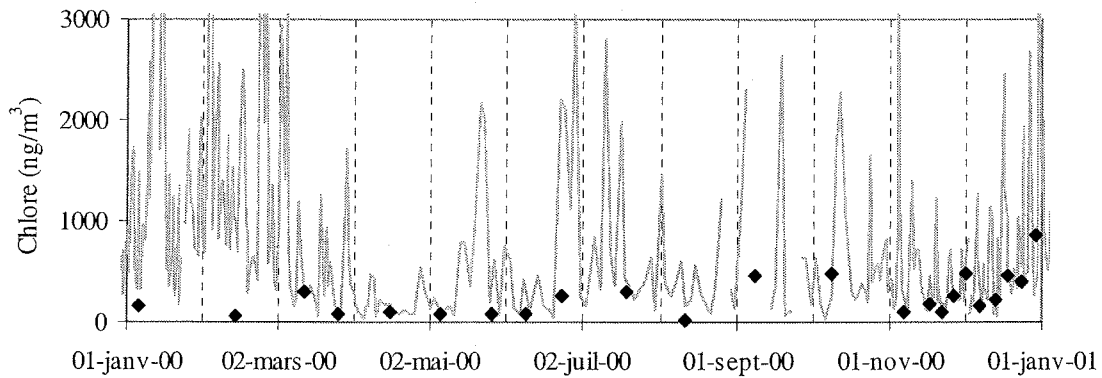


figure II-20 : teneurs atmosphériques en chlore pendant l'année 2000 : labo 3 (trait continu) et impacteurs (losanges)

Il apparaît de plus que c'est lors des événements les plus chargés en sel de mer, associés au passage des dépressions, que le déficit en sulfate est maximum, comme l'illustre la figure II-21 ; pour les trois derniers hivers, nous y avons reporté le nss-sulfate calculé premièrement avec le rapport marin (0,14), puis avec un rapport de fractionnement de 0,04, en fonction des teneurs en sel de mer :

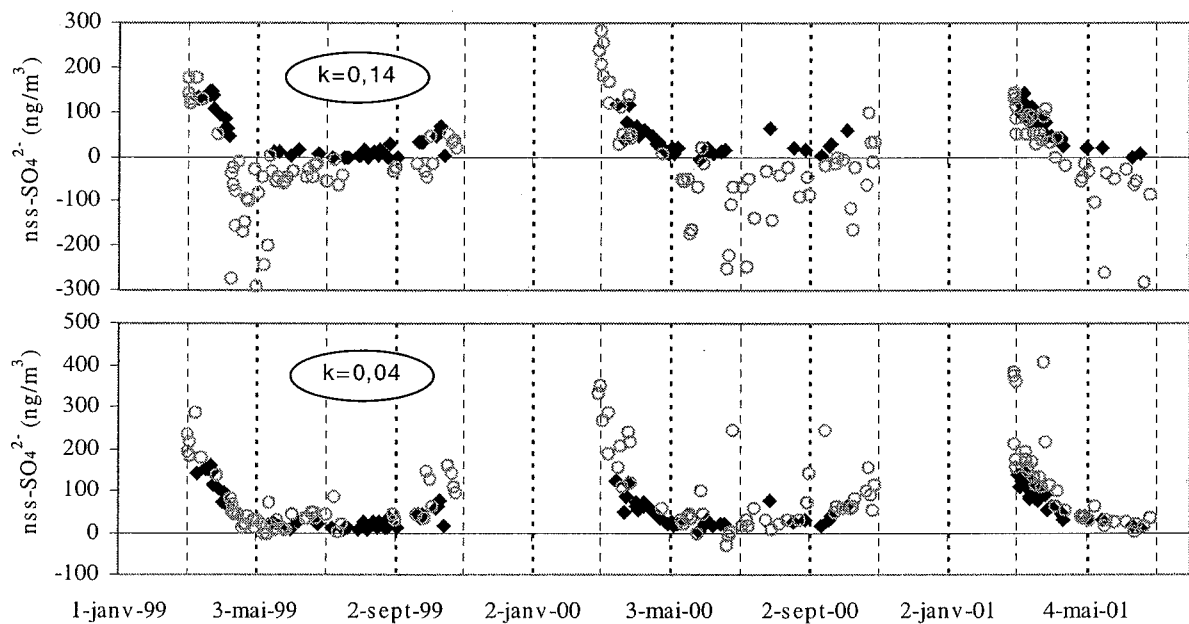


figure II-21 : fractionnement hivernal (mars à octobre, filtre total) en sulfate en fonction de la teneur atmosphérique en sel de mer :

ronds : $[Cl^-] > 500 \text{ ng/m}^3$

losanges : $[Cl^-] < 150 \text{ ng/m}^3$

courbe supérieure, calcul avec le rapport marin (0,14)

courbe inférieure, calcul avec le rapport $SO_4^{2-}/Cl^- = 0,04$

Le choix de la valeur du rapport pour le calcul du sulfate en excès aura donc un effet important uniquement lors des épisodes de fortes teneurs en sel de mer. Or, un examen plus

détaillé des prélèvements par impacteur nous indique que dès que la charge en sodium est conséquente ($>100 \text{ ng/m}^3$), plus de la moitié de la masse de sel est concentrée sur les deux premiers étages, plus de 80% sur les quatre premiers (pour les faibles charges en sel de mer, nous arrivons péniblement à 1/3 de sel sur les deux ou trois premiers étages). Or, nous avons souligné plus haut que de mai à octobre, le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ moyen observé sur ces étages est de 0,12. Nous pouvons par conséquent considérer cette valeur comme représentative du fractionnement hivernal à Dumont d'Urville.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons en hiver les rapports suivants, déterminés à partir des filtres totaux (figure II-11) et, nous venons de le voir, en bon accord avec les études d'impacteurs : $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+=0,11$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-=0,054$ (au lieu respectivement de 0,07 et 0,04 dans Wagenbach et al., 1998a).

Si maintenant nous considérons les teneurs en sulfate mesurées sur l'ensemble des étages submicroniques pour les impacteurs de mai à septembre (tableau II-3), il apparaît un niveau hivernal moyen de $11,9 \text{ ng/m}^3$ de sulfate submicronique. Cependant, nous verrons dans la partie suivante que les mesures par les impacteurs sont presque systématiquement plus faibles que celles du filtre total du Labo 3. En particulier, nous notons un déficit moyen de 30% en hiver pour le MSA, composé submicronique (Cf. tableau II-5, paragraphe 3). Si nous appliquons ce facteur correctif de 30% au sulfate submicronique, nous obtenons un niveau moyen de $15,5 \text{ ng/m}^3$, soit 10 ng/m^3 de moins que la moyenne de nss-sulfate de $25,2 \text{ ng/m}^3$ calculé aux mêmes périodes sur le filtre total avec le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,04. Notons que cet écart peut ponctuellement être plus important (jusqu'à 30 ng/m^3). L'écart moyen n'est plus que de quelques ng/m^3 par rapport au nss-sulfate calculé à partir d'un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,054 ($18,25 \text{ ng/m}^3$).

date de début de prélèvement	MSA	sulfate submicronique	nss-sulfate calculé à partir du filtre total		
			avec le rapport 0,04	avec le rapport 0,054	avec le rapport 0,14
10/03/2000	27,52	49,2 - 64,0	167,9	161,7	123,4
24/03/2000	23,44	41,2 - 53,5	84,3	83,2	76,3
12/04/2000	11,54	32,6 - 42,3	43,7	41,4	27,3
03/05/2000	1,88	10,4 - 13,5	22,8	20,8	8,5
25/05/2000	0,75	8,1 - 10,5	8,5	2,8	-32,5
06/06/2000	1,3	13,0 - 16,9	27,1	24,2	6,5
19/06/2000	1,16	12,7 - 16,5	10,7	2,6	-46,9
16/07/2000	0,72	18,9 - 24,6	39,9	27,1	-51,2
08/08/2000	0,5	9,5 - 12,4	19,2	14,5	-13,8
05/09/2000	1,85	19,6 - 25,5	27,7	21,3	-18,5
05/10/2000	4,13	30,0 - 39,0	24,5	20,7	-2,7
05/03/2001	13,27	52,0 - 67,6	140,7	138,4	124,4
10/04/2001	8,56	25,4 - 33,0	55,3	52,7	36,8
05/05/2001	2,96	12,8 - 16,6	27,5	22,6	-7,4
15/05/2001	1,85	12,1 - 15,7	31,8	19,5	-55,7
07/06/2001	0,46	5,1 - 6,6	18,8	12,5	-26,5
27/06/2001	0,52	5,2 - 6,8	20,3	10,8	-47,7
13/07/2001	0,39	4,7 - 6,1	24,1	18,9	-13,4
25/07/2001	2,25	26,3 - 34,1	30,8	29,0	17,4
03/08/2001	0,42	9,0 - 11,6	44,4	29,0	-65,9

tableau II-3 : sulfate submicronique mesuré sur les impacteurs en fonction du nss-sulfate calculé à partir du rapport SO_4^{2-}/CF pris successivement égal à 0,04, 0,054 et 0,14 ; dans la première colonne, le premier nombre correspond à la valeur mesurée, le deuxième à cette valeur +30% (voir texte). Les valeurs en italique font référence à des impacteurs pour lesquels le prélèvement a été interrompu plusieurs fois, rendant très incertaine la comparaison avec les teneurs du filtre total

Ce tableau montre par ailleurs qu'il n'y a pas sur l'ensemble de cette série de covariation entre le MSA et le sulfate sur les étages submicroniques en hiver. Ceci suggère une source différente pour ces deux composés, ou plutôt une source biogénique commune à laquelle s'ajouterait une source supplémentaire pour le sulfate. Notons néanmoins qu'une très bonne corrélation est constatée pour huit des ces prélèvements hivernaux par impacteurs (figure II-22) :

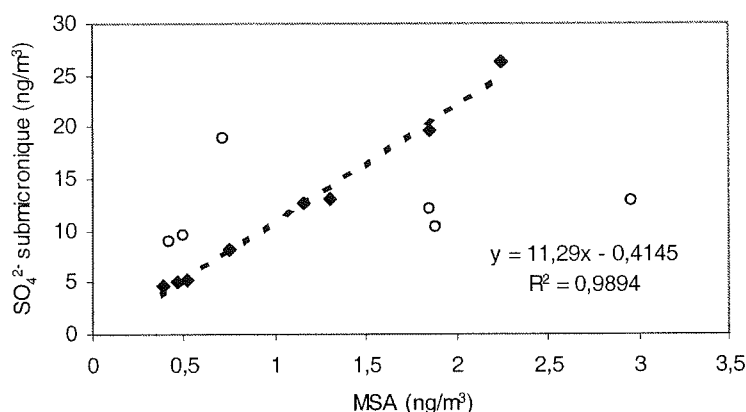


figure II-22 : MSA en fonction du sulfate sur les étages submicroniques des impacteurs hivernaux

Les trois valeurs situées sous la droite de régression correspondent aux prélèvements effectués au mois de mai, période où les teneurs en MSA sont encore supérieures au niveau hivernal. De plus, en mai, le rapport MSA/nss-sulfate est encore élevé (figure II-23), il est donc légitime de retirer ces points d'une discussion sur les teneurs hivernales. Concernant les autres valeurs, un effet du mode de calcul du nss-sulfate ne peut pas être invoqué ici dans la mesure où il s'agit du sulfate submicronique. Remarquons cependant que la présence de sel de mer sur les étages submicroniques (27 juin 2001, 3 août 2001 notamment) entraîne une surestimation des teneurs en sulfate. Par ailleurs, nous verrons dans le chapitre III qu'une différence du vieillissement de la masse d'air échantillonnée est susceptible d'induire une répartition différente de ces deux composés d'oxydation, MSA et sulfate. Une source supplémentaire de sulfate est également susceptible d'expliquer le comportement différent de ces points. Une discussion sur les teneurs hivernales de nss-sulfate sera tenue au chapitre III.

Aux périodes de transition (mars-avril et octobre), la situation est plus complexe car si le fractionnement n'est certainement pas total (ce qui revient à surestimer le nss-sulfate lors du calcul avec le rapport 0,07, et même 0,11), il dépend très vraisemblablement des conditions atmosphériques (tempêtes associées à de fortes teneurs en sel de mer, temps plutôt calme...). De plus, nous pouvons nous attendre, à ces périodes, à une variabilité interannuelle du fractionnement en sulfate liée aux conditions de glace de mer, mais également à l'activité cyclonique. Seuls des prélèvements continus par impacteurs à cette époque pourraient nous permettre de suivre efficacement la chronologie du fractionnement, mais nous sommes souvent confrontés aux très mauvaises conditions météorologiques qui caractérisent en particulier les mois d'automne, rendant délicat ce type de prélèvements.

2.2.4.2. Variations du rapport MSA/nss-sulfate

L'étude du rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$ sur les étages submicroniques des impacteurs permet de confirmer le cycle annuel du rapport MSA/nss-sulfate discuté par Legrand et Pasteur (1998).

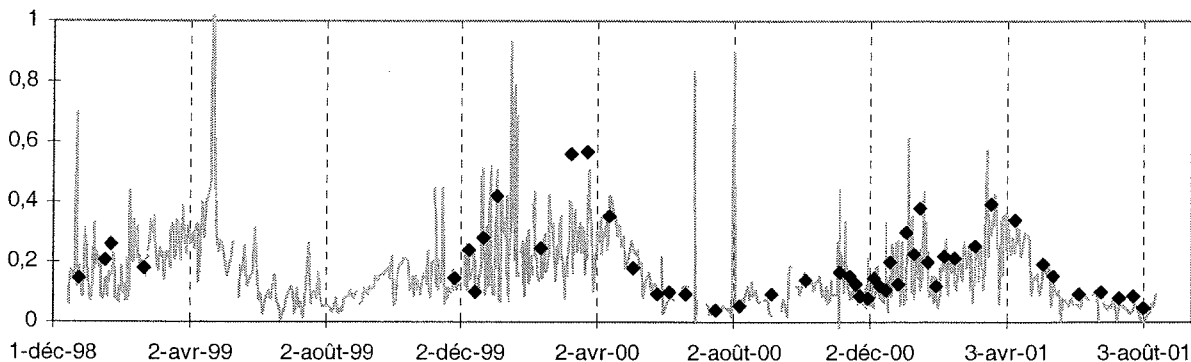


figure II-23 : évolution du rapport $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ sur la ligne du filtre total (calculé selon Minikin et al., 1998) et du rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$ sur les étages submicroniques des impacteurs

Notons cependant que la surestimation du nss-sulfate engendrée par le choix de la valeur 0,04 pour le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ dans l'aérosol fractionné tend à sous estimer le rapport MSA/nss-sulfate en période hivernale. Ceci est particulièrement sensible en mars 2000 et au cours de l'hiver 2001 (5,5% contre 8% sur les impacteurs sur la période juin - juillet), mais ne modifie en rien l'allure générale de la variation saisonnière de ce rapport.

Enfin, en ce qui concerne un éventuel effet d'une différence de taille d'aérosol pour le MSA et le nss-sulfate invoqué par plusieurs auteurs (Berresheim et al., 1990, Legrand et Pasteur, 1998) pour expliquer la diminution du rapport MSA/nss-sulfate avec l'éloignement des côtes, il est vrai que si les distributions de ces deux composés sont similaires (mode principal vers $0,3 \mu\text{m}$), le maximum du rapport MSA/nss-sulfate est décalé vers les particules de taille plus élevée (maximum vers $0,4 - 0,5 \mu\text{m}$). L'effet du vieillissement des masses d'air sur le rapport MSA/nss-sulfate, sera discuté plus loin (chapitre III). Rappelons enfin la présence de nss-sulfate sur les grosses particules ($\sim 10 \text{ ng}/\text{m}^3$) liée à la présence de sulfate ornithogénique et à un collage de SO_2 ou d'acide sulfurique sur ces particules alcalines et sur le sel de mer. Ce dernier est susceptible de diminuer légèrement le rapport MSA/nss-sulfate déterminé en été à partir du filtre total. Cependant, la bonne concordance du rapport sur l'aérosol submicronique avec le rapport sur le filtre total permet de minimiser ce biais.

2.2.6. Conclusion sur le fractionnement hivernal

Au regard de l'étude d'impacteurs conduite à Dumont d'Urville depuis novembre 1999, nous pouvons donc confirmer la chronologie du phénomène de fractionnement hivernal du sel de mer suggérée par Minikin et al. (1998). En effet, les premiers signes de déficit en sulfate apparaissent au mois de mars et le phénomène disparaît définitivement au début du mois de novembre. La mise en place du processus coïncide avec l'établissement de la glace de mer à proximité du site et avec le début de la période de températures inférieures à -10°C sur la base. Ces deux conditions sont nécessaires au fractionnement dans le processus proposé par Wagenbach et al. (1998a) et Hall et Wolff (1998) de fractionnement du sel de mer par précipitation de mirabilite sur la glace de mer avant mobilisation dans l'aérosol. Au mois de novembre, si la glace de mer est toujours présente sur le site, la température est par contre trop élevée pour permettre la formation de mirabilite. Cette chronologie s'accompagne en revanche d'un fractionnement progressif de l'aérosol qui s'effectue dans un premier temps sur les grosses particules. Ce fractionnement sélectif peut traduire l'origine locale du phénomène de fractionnement, les particules plus fines provenant de zones libres de glace. Compte tenu de l'étendue relativement faible de la banquise au large de Dumont d'Urville, le fractionnement de l'aérosol est rarement total même au cœur de l'hiver et nous avons montré que l'utilisation du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0,11$ au lieu de 0,07 (soit un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 0,054$ au lieu de 0,04) est plus judicieux sur notre site au cours de la période de mai à septembre. En particulier, l'utilisation du rapport recommandé par Minikin et al. (1998) conduit à surestimer d'une dizaine de ng/m^3 les valeurs hivernales de nss-sulfate à Dumont d'Urville. Aux périodes de transition (mars-avril et octobre), il semblerait que le rapport soit plus élevé, de l'ordre de 0,22 vis à vis du sodium. Néanmoins, au cours de ces périodes, la variabilité est certainement importante au gré des fluctuations de température et de l'installation plus ou moins aisée de la glace de mer. Nous pouvons de plus attendre une grande variabilité interannuelle à cette époque. L'utilisation du rapport 0,11 (0,054 vs Cl⁻) sera conservée, tout en gardant à l'esprit la surestimation possible du nss-sulfate.

2.3. Etude du phénomène de fractionnement estival

Un phénomène important dans l'étude atmosphérique du sel de mer est le remplacement fréquent du chlore particulaire par des composés de plus forte acidité. Ce phénomène a été observé en région côtière antarctique, plus particulièrement en été où les gaz acides sont plus abondants. D'après Wagenbach et al. (1998a), le déficit du rapport Cl^-/Na^+ relativement au rapport observé dans l'eau de mer peut atteindre 2,3 à Neumayer entre décembre et février. La remobilisation de HCl semble moins importante à Dumont d'Urville (1,1 à 1,5) qu'à Neumayer en raison des fortes teneurs en sel de mer et de la présence d'ammoniac en grande quantité. Il reste à savoir si l'intensité de cette remobilisation reflète un phénomène atmosphérique ou un artefact de prélèvement.

Dans une étude d'impacteurs (pour lesquels les artefacts sont moins importants) conduite à Aboa (73S, 13W) durant l'été 1998, Kerminen et al. (2000) remarquent que le déficit de chlore est observé sur les impacteurs correspondant à une faible charge atmosphérique en sel de mer. Ils interprètent ceci par une interaction moins efficace de la masse d'air avec les gaz trace acides, liée notamment à un temps de transport réduit. Par ailleurs, le déficit de chlore est bien plus net sur les fines particules que sur les grosses particules, en raison d'un rapport surface/volume plus important. Finalement, le déficit qu'ils observent varie de 30 à 92%, avec une moyenne de 71%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que ce qui est observé sur les filtres totaux à Mc Murdo et Neumayer, mais plus élevé qu'à Halley Bay et Dumont d'Urville.

2.3.1. Ampleur du fractionnement estival ; évaluation par les études d'impacteurs

Dans le cadre de notre étude d'impacteurs conduite au cours des étés 1999-2000 et 2000-2001, remarquons tout d'abord que hormis quelques cas particuliers, le phénomène de déficit de chlore calculé sur la masse totale de sel de mer recueilli sur l'ensemble des étages est relativement peu prononcé (moyenne inférieure à 20%, Cf. figure II-28). Les quelques prélèvements qui présentent un déficit supérieur à 20% (du 25 au 29 novembre 1999, du 8 au 11 décembre 1999, du 5 au 8, du 14 au 19 et du 19 au 24 novembre 2000) correspondent tous à des teneurs très faibles en sel de mer (moins de 100 ng/m^3 de Na^+). Si nous examinons les prélèvements étage par étage (figure II-24), nous voyons que la perte de chlore est, en terme relatif, plus marquée sur les particules les plus fines :

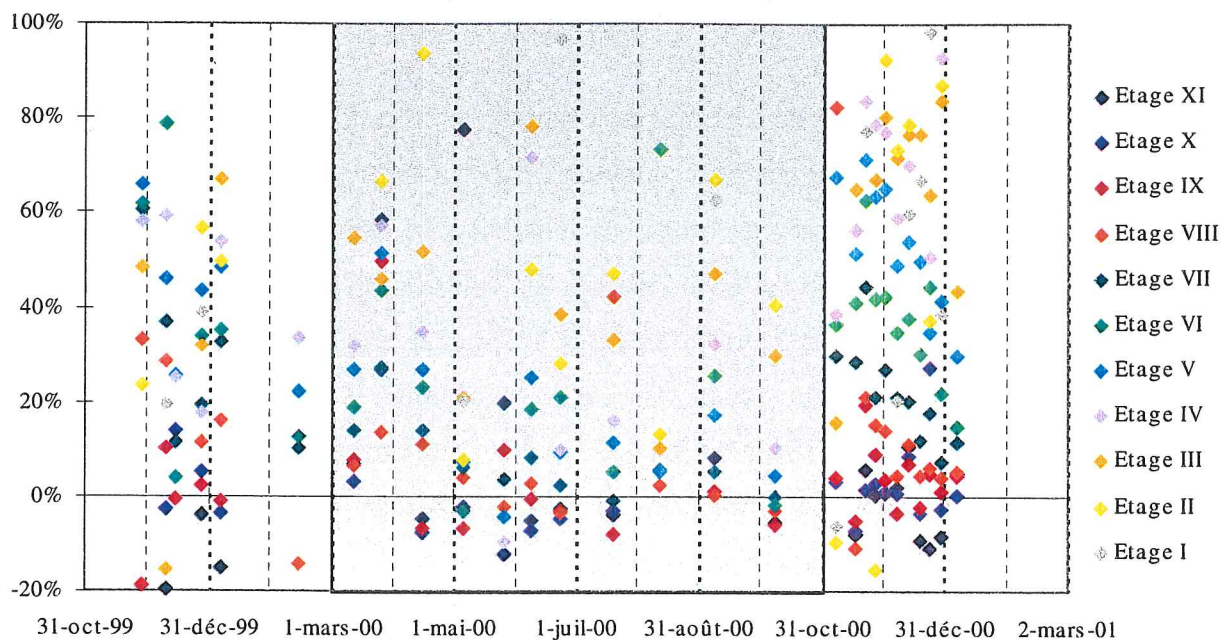


figure II-24 : pourcentage de déficit du chlore sur les différents étages des impacteurs ; la zone grisée représente la période hivernale

Nous pouvons d'ailleurs remarquer que le déficit de chlore est également visible en hiver sur les particules submicroniques. Néanmoins, s'il peut paraître important quand il est considéré d'un point de vue relatif, spécialement lorsque nous considérons les petites particules (figure II-24), il est important de souligner qu'au cours de la période hivernale (avril-octobre 2000), le déficit massique sur l'ensemble des étages I à VIII s'élève en moyenne à $6,6 \pm 4,1 \text{ ng/m}^3$ si nous excluons de cette moyenne la valeur élevée de l'étage VIII du 16 juillet ($8,4 \pm 6,1 \text{ ng/m}^3$ sinon), ce qui est finalement très faible (figure II-25). Concernant les particules supermicroniques, qui représentent l'essentiel de la masse du sel de mer, il est plutôt attendu en hiver un léger déficit en sodium correspondant à la perte de mirabilite (Cf. paragraphe 2.2). Notons que cet excès de chlore sur les grosses particules est également parfois sensible en été. Nous reviendrons plus loin sur ce point particulier.

Le déficit en chlore est plus marqué au cours de la période estivale. Nous avons reporté sur la figure II-25 le déficit en masse sur les différents étages :

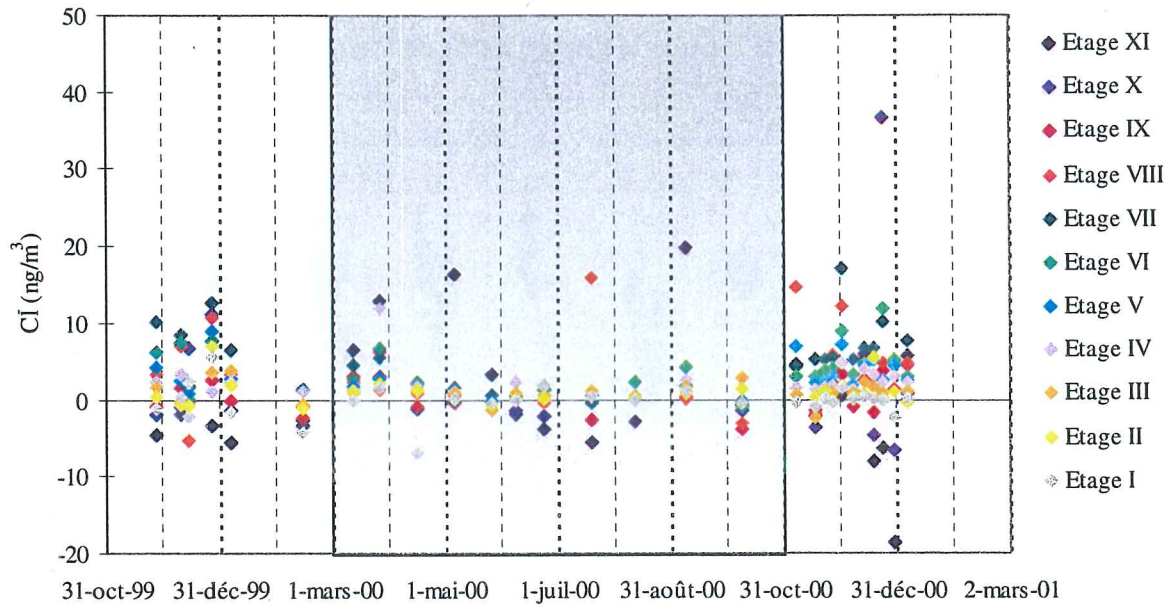


figure II-25 : déficit massique en chlore sur les différents étages des impacteurs ; la zone grisée représente la période hivernale

Si le déficit absolu était plus important sur les particules les plus fines (figure II-24), nous constatons ici que dans la majorité des cas, la masse de chlore volatilisé est surtout concentrée sur les particules de taille intermédiaires (étages V à VIII, soit $0,6 < D_p < 2,7$). En effet, pour les impacteurs de l'été 2000 (5 novembre 2000 au 3 janvier 2001), le déficit total sur les étages I à VIII est en moyenne de $26,5 \pm 11,7 \text{ ng/m}^3$, mais il est de $21,6 \pm 9,9 \text{ ng/m}^3$ sur les seuls étages V à VIII. Sur les 11 étages, la valeur moyenne s'élève à $34,5 \pm 18,5 \text{ ng/m}^3$ (soit $8,1 \pm 11,7 \text{ ng/m}^3$ pour les particules de $D_p > 2,7 \mu\text{m}$). Cependant, sur les grosses particules, nous verrons qu'un phénomène de recollage d'acide chlorhydrique est susceptible de masquer le déficit de chlore.

2.3.2. Etude du fractionnement estival sur le filtre total

Concernant l'ampleur du fractionnement, rappelons que nous avons montré vu plus haut que sur l'ensemble des données estivales du filtre total, le déficit en chlore est peu marqué (figure II-10). Le rapport Cl^-/Na^+ donné par le coefficient directeur de la droite de régression (1,783) est très proche du rapport marin (1,8) et si un léger déficit est néanmoins perceptible, il est loin d'avoir l'ampleur constatée dans les autres sites antarctiques côtiers.

Cela étant dit, remarquons toutefois que si l'influence du dégazage de HCl n'est pas sensible en bilan net sur l'ensemble des données, il est néanmoins perceptible lorsque nous

regardons le détail des prélèvements. Nous pouvons en particulier noter que le déficit en chlore est nettement plus marqué lorsque la charge totale de l'aérosol en sel de mer est faible (cercles gris sur la figure II-26) :

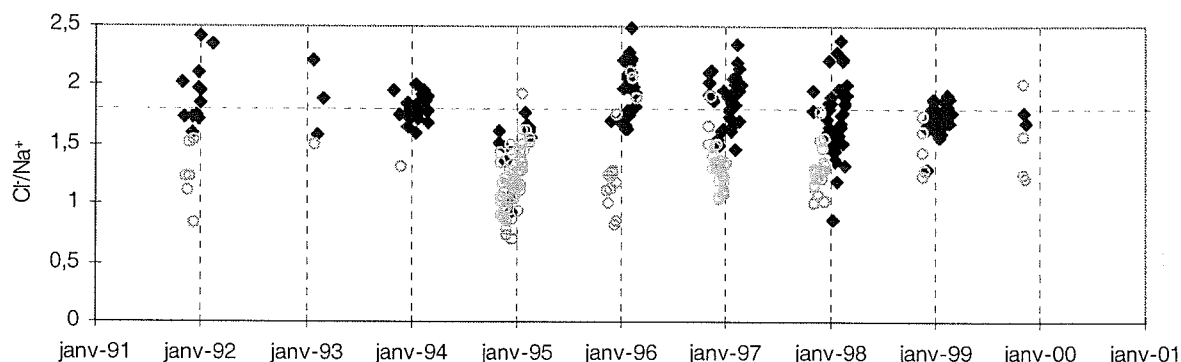


figure II-26 : rapport Cl/Na^+ en été sur des filtres totaux peu chargés en sel de mer ($[Na^+] < 150 \text{ ng/m}^3$, cercles) et très chargés en sel de mer ($[Na^+] > 500 \text{ ng/m}^3$, losanges)

L'observation des données année par année montre ainsi un certain nombre de périodes pendant lesquelles les teneurs en sel sont faibles. C'est généralement le cas de la première partie de l'été (novembre-début décembre, période la plus clémente en Terre Adélie). Ceci est illustré sur la figure II-27 pour l'été 1997-1998. Durant ces périodes calmes, le déficit de chlore est visible et il faudra garder en mémoire son rôle éventuel. Remarquons ici que les cinq prélèvements par impacteur qui présentaient des déficits de chlore supérieurs à 20% se trouvaient tous à cette période printanière.

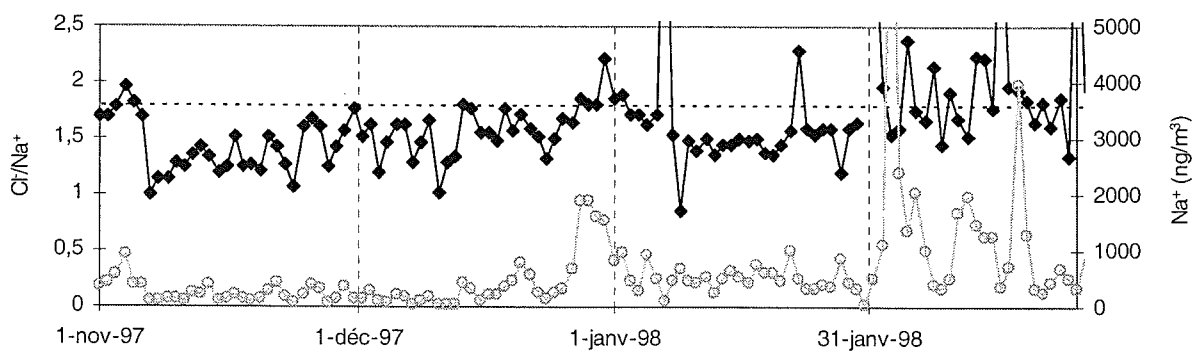


figure II-27 : exemple de l'été 1997-1998 ; évolution des teneurs en Na^+ (cercles) et du rapport Cl/Na^+ (losanges)

Toujours sur la base des données journalières, nous pouvons vérifier que les fortes teneurs en sel de mer sont associées à l'activité dépressionnaire : secteur de vent autour de 140° , vitesse de vent élevée. Cette activité dépressionnaire connaît souvent un creux au début de l'été puis se renforce généralement à partir de la deuxième quinzaine du mois de décembre.

Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe précédent (figure II-20) que pour des raisons de fonctionnement liées en particulier au chasse neige, les prélèvements par impacteurs sont interrompus pendant les tempêtes. Ce type de prélèvement est par conséquent souvent associé à de faibles teneurs de sel de mer, ce qui peut expliquer pourquoi le phénomène de dégazage de HCl peut y paraître plus marqué que sur la ligne du filtre total.

A ce point de la discussion, nous allons revenir sur la figure II-9 du cycle annuel moyen du sodium et du rapport Cl^-/Na^+ . Les caractéristiques que nous venons de discuter à partir des données brutes de l'aérosol se retrouvent synthétisées sur cette figure. Nous pouvons ainsi confirmer les tendances qui, comme nous l'avons discuté plus haut, ne sont pas remises en cause par le retrait de la contribution des sols ornithogéniques au budget du chlore et du sodium. Au début de l'été, le rapport Cl^-/Na^+ présente un net déficit relativement au rapport marin de 1,8. Ce déficit correspond à une période à faibles teneurs en sel de mer qui semble donc propice à un dégazage marqué de HCl des particules de sel de mer. La seconde partie de l'été, marquée par de plus fortes charges en sel de mer, connaît des rapports Cl^-/Na^+ plus proches de 1,8 puis, durant plusieurs décades, supérieurs à ce rapport marin (mois de janvier-février). Enfin, au cours du mois de mars, le rapport retrouve la valeur de 1,8, avant d'augmenter à nouveau en liaison avec le phénomène de fractionnement hivernal discuté au paragraphe précédent.

La discussion de cette chronologie du rapport Cl^-/Na^+ estival va faire appel à différents paramètres que nous allons préalablement analyser : l'alcalinité de l'aérosol et les teneurs atmosphériques en HCl gazeux.

2.3.3. Etude du HCl gazeux dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

A partir des mesures par impacteur, il est possible d'estimer le dégazage de HCl tout au long de l'année (figure II-28). Nous avons également en parallèle accès à la charge totale en sel de mer. Il demeure cependant, dans cette estimation une erreur liée à l'incertitude existant sur la composition exacte de l'aérosol ornithogénique dont la contribution se retrouve sur les gros étages.

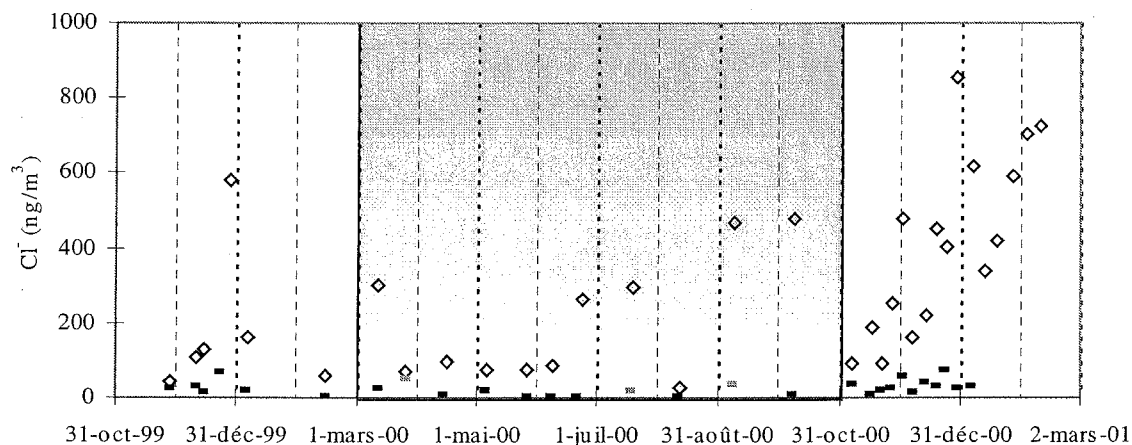


figure II-28 : déficit massique total en chlore (tiret) et chlore total (losanges) mesurés sur les impacteurs ; la zone grisée représente la période hivernale

Le déficit en chlore représenté ici peut également être interprété comme la quantité de HCl relarguée en phase gazeuse. Nous observons ainsi des teneurs en HCl entre 0 et 150 ng/m³, et un cycle saisonnier faiblement marqué se dessine. Entre mai et septembre, les trois valeurs les plus élevées correspondent à un déficit massique de chlore sur un seul étage (figure II-25), et non à un déficit généralisé sur plusieurs étages comme c'est le cas en été. Elles doivent donc être considérées avec prudence.

Concernant les mesures directes de HCl, nous avons vu que les mesures par les chambres à nébuliser pour la période 1995-2000 sont inexploitable pour discuter d'un éventuel cycle saisonnier (Cf. chapitre I). Les mesures de HCl par les tubes dénudeurs placés en extérieur (figure II-29) indiquent qu'après des valeurs estivales élevées, les teneurs sont tombées à un niveau faible à partir du mois de mars, de l'ordre de 20 ng/m³. Nous observons ainsi un cycle saisonnier allant de 20 à 100 ng/m³ en hiver et jusqu'à 350 ng/m³ en été. Deux valeurs hivernales ont été retirées de la série présentée, présentant des teneurs supérieures à 100 ng/m³. Ces valeurs correspondent à des prélèvements qui ont été interrompus de très nombreuses fois en raison de tempêtes successives et ne sont par conséquent pas fiables. En effet, la condition d'écoulement laminaire, à la base du principe de fonctionnement des tubes dénudeurs, n'est plus respectée lors de ces opérations répétées de marche/arrêt. De nouvelles mesures hivernales permettront de confirmer ce cycle saisonnier.

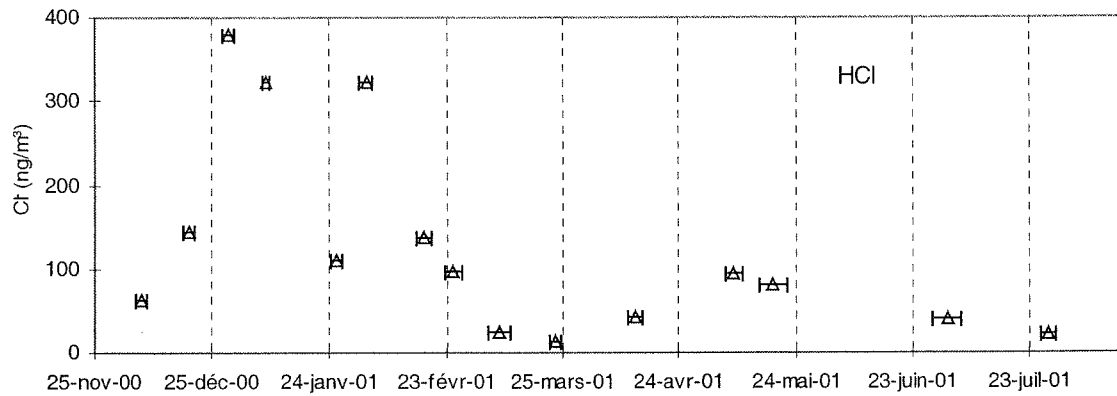


figure II-29 : évolution saisonnière de HCl dans l'atmosphère de Dumont d'Urville (mesuré par tubes dénudeurs) ; les barres horizontales matérialisent l'intervalle de pompage

Nous remarquons par ailleurs qu'il semble exister une relation entre les teneurs en HCl gazeux des tubes dénudeurs et les teneurs en chlore particulaire. Considérons donc ces deux phases pour l'année en cours :

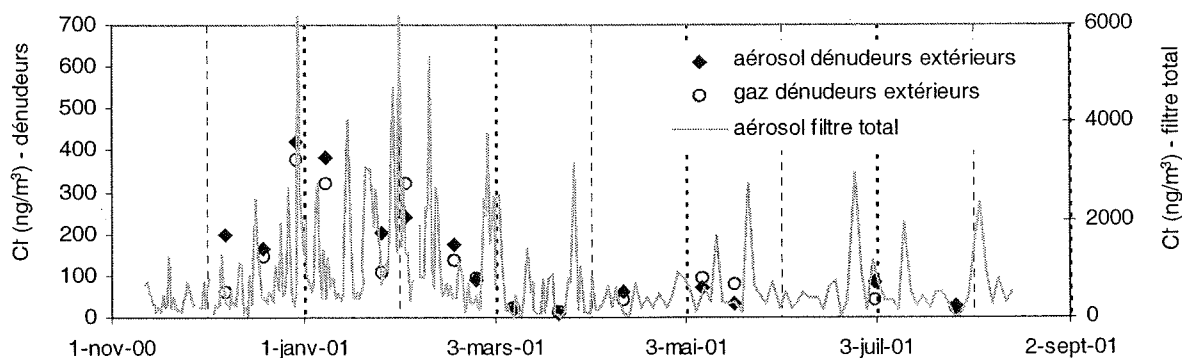


figure II-30 : répartition gaz-particule d'après les tubes dénudeurs ; l'échelle de droite se réfère au trait continu représentant la série mesurée sur le filtre total

L'évolution de HCl paraît ainsi calquée sur l'évolution des teneurs en sel de mer, avec une répartition équivalente entre les phases gazeuse et particulaire pour la ligne dénudeur. Rappelons cependant que cette ligne ne fonctionne en général qu'en période de relativement faibles teneurs en sel de mer, plus favorables au dégazage de HCl, mais aussi qu'il existe une très grosse différence entre les mesures de sel sur le filtre total et sur le filtre back-up des dénudeurs. Il y a certainement ici un effet de configuration de la ligne de pompage : plus faible débit sur la ligne dénudeurs (8 L/min contre 30 L/min sur la ligne du filtre total), entrée de la ligne protégée.

2.3.4. Alcalinité de l'aérosol

Le bilan ionique de l'aérosol est un paramètre susceptible de fournir des informations importantes sur les interactions entre les espèces, en particulier vis à vis de la phase gazeuse. De plus, selon l'état acide ou alcalin de l'aérosol, le procédé de collecte sur filtre total pourra subir certains artefacts.

L'alcalinité de l'aérosol est déterminée en soustrayant la somme des espèces acides à la somme des espèces alcalines, en équivalents ; à savoir : $(\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{MSA} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-})$.

Il apparaît ainsi (figure II-31) que si le filtre est sensiblement neutralisé au cours de la période hivernale, il devient fortement alcalin en été :

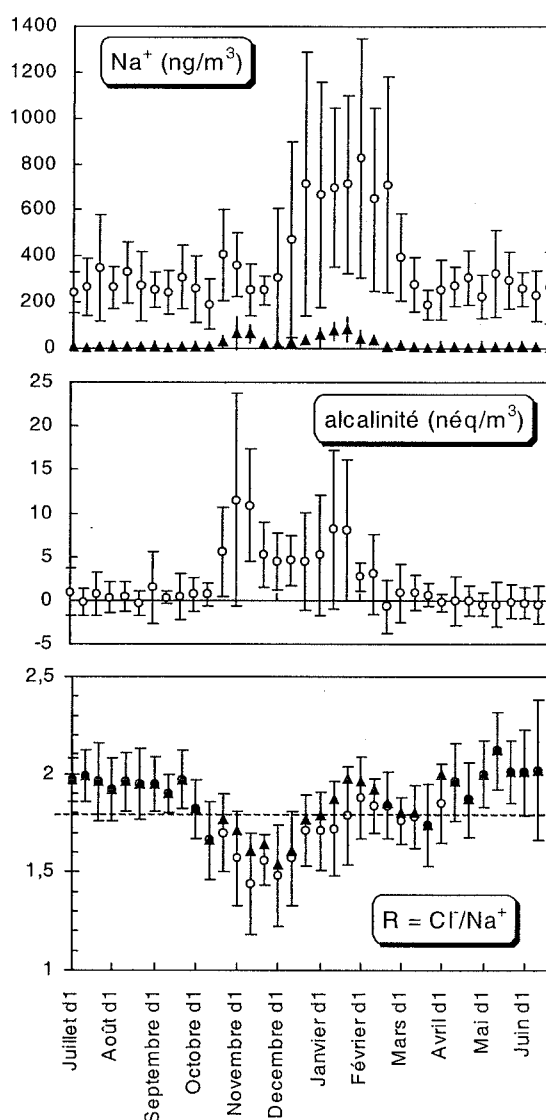


figure II-31 : sodium total (cercles) et ornithogénique (triangles), alcalinité et rapport Cl^-/Na^+ total (cercles) et marin pur (triangles) moyennés par décades sur la période 1991-1998

L'alcalinité estivale, marquée par un double pic, suit un profil caractéristique des espèces liées aux sols ornithogéniques. Elle trouve son origine dans les quantités importantes d'ammonium et des autres cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) émis en grandes quantités sur les grosses particules à cette période. En conséquence, l'alcalinité de l'aérosol est un phénomène extrêmement local lié à l'occupation du site par les colonies de manchots. Nous pouvons ainsi exclure tout artéfact de dégazage de HCl depuis le support de filtration. Un collage de gaz acides sur le filtre est en revanche envisageable.

2.3.5. Discussion des variations estivales du rapport Cl^-/Na^+

En début du paragraphe 2.3, nous avons identifié, au printemps, un dégazage de HCl de l'aérosol par l'observation de rapports Cl^-/Na^+ inférieurs à 1,8. L'alcalinité du support permet de confirmer que ce dégazage de HCl s'effectue bien directement sur l'aérosol marin et non sur le support de filtration après la collecte. Il n'est d'ailleurs pas exclu que le déficit observé soit minoré par un collage ultérieur de HCl sur l'aérosol.

En revanche, la seconde moitié de l'été est caractérisée par des rapports Cl^-/Na^+ supérieurs au rapport marin de 1,8. Ce phénomène peut s'expliquer par un collage de HCl sur l'aérosol alcalin, compensant et même dépassant le phénomène de dégazage. Par ailleurs, si ce dégazage est probable sur l'aérosol lui même, rien ne s'oppose à ce qu'il se produise également sur le support de filtration. Afin de répondre à ce point, nous devons une nouvelle fois faire appel aux études d'impacteurs. Nous avons tracé, sur la figure II-33, l'évolution de l'alcalinité, du rapport Cl^-/Na^+ (où la contribution ornithogénique a été retirée) et de la charge totale en sel de mer au cours du printemps et du début de l'été 2000, pour différentes tailles de particules. En complément, la figure II-32 présente le bilan ionique de différentes classes de taille de deux de ces impacteurs. Le premier (19 novembre 2000), est caractérisé par de faibles teneurs de sel de mer (en noir sur les histogrammes) et de fortes teneurs en aérosol ornithogénique (en blanc). Le second (17 décembre 2000) présente des teneurs en composés ornithogéniques moins importantes et du sel de mer plus abondant. La part d'ammonium primaire (directement émis par les sols) a été déterminée en utilisant un rapport $nss-K^+/NH_4^+$ de 0,3 (Cf. paragraphe 4).

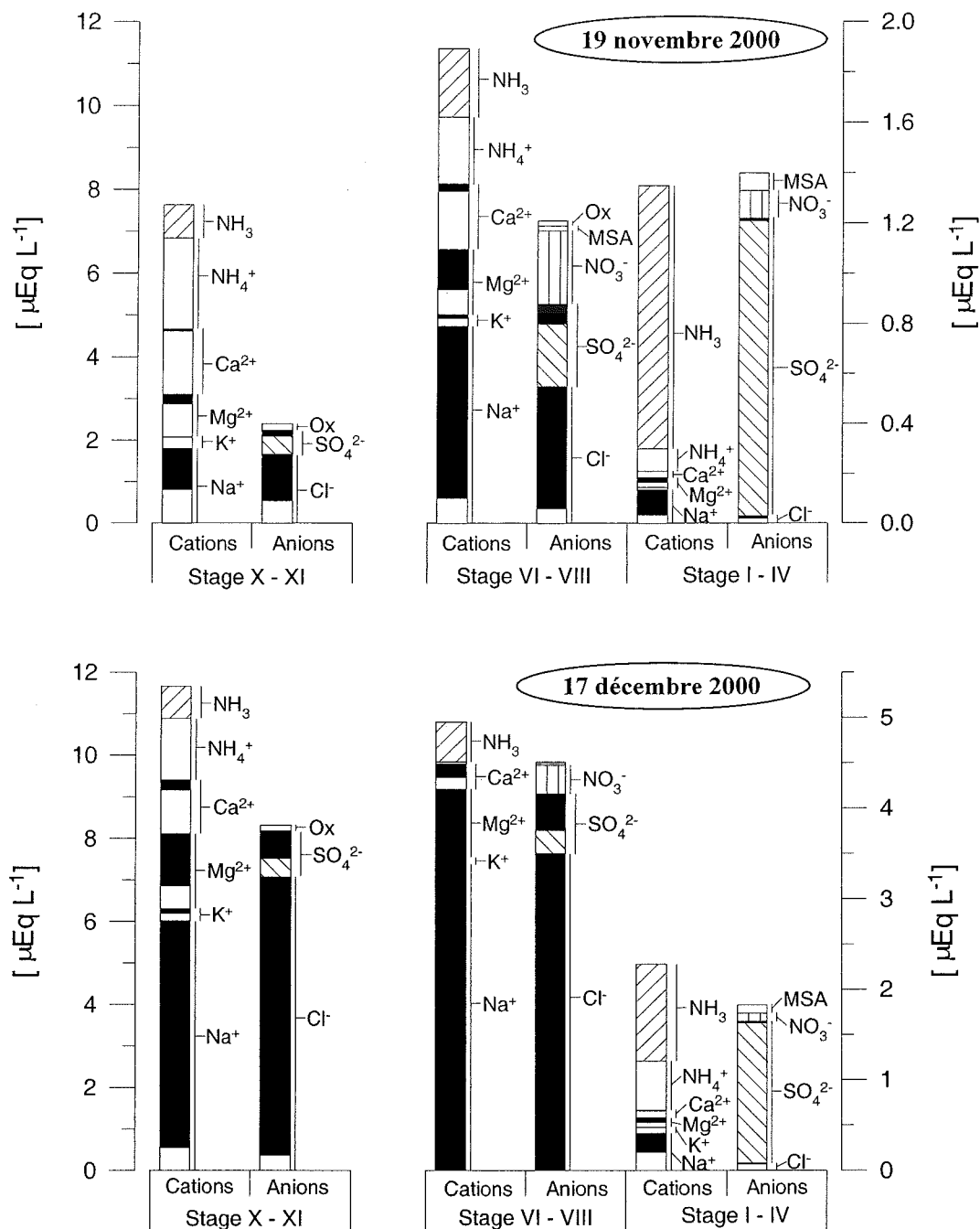


figure II-32 : bilan ionique pour différentes classes de particules ; impacteurs du 19 novembre et du 17 décembre 2000

étages X-XI : $D_p > 4,5 \mu\text{m}$

étages VI-VIII : $0,8 < D_p < 2,7 \mu\text{m}$

étages I-IV : $0,08 < D_p < 0,6 \mu\text{m}$

l'échelle de gauche se réfère aux étages X-XI, l'échelle de droite aux étages inférieurs. En noir, les composés représentant le sel de mer ; en blanc uni, les composés représentant l'aérosol orithogénique primaire

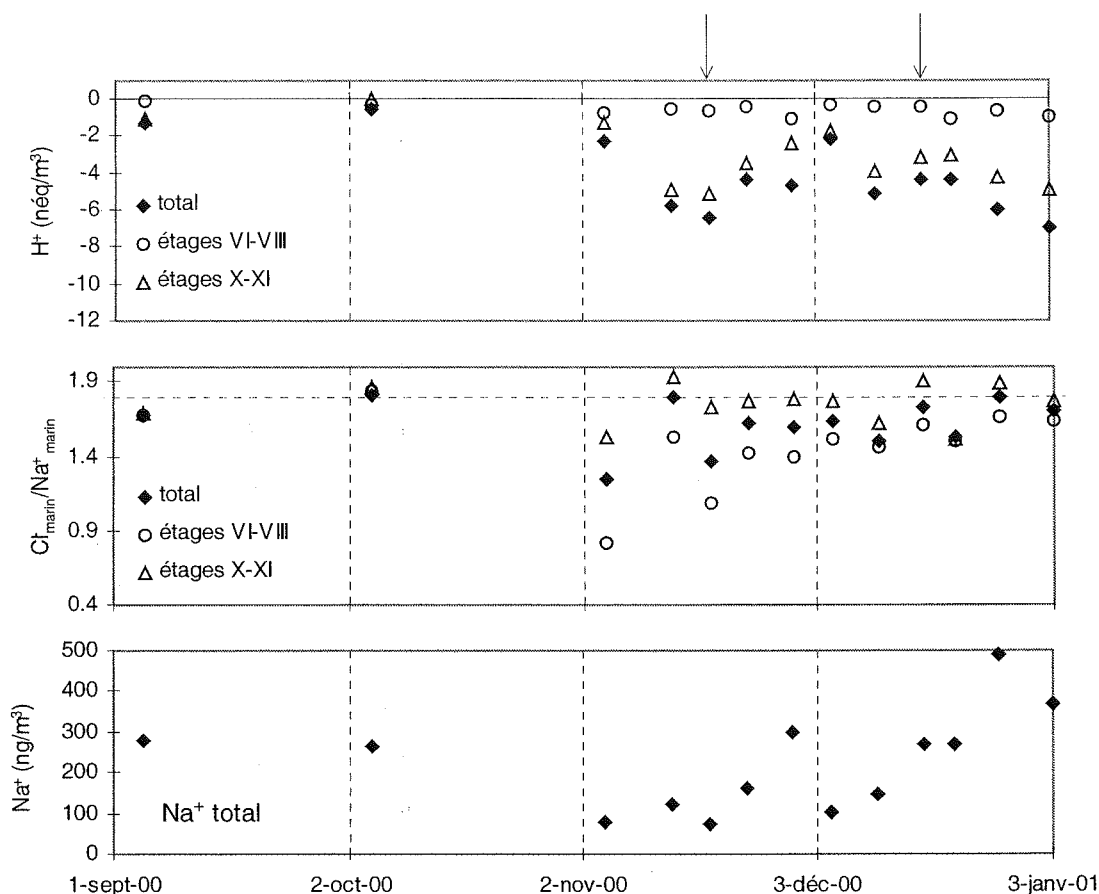


figure II-33 : évolution du rapport Cl/Na^+ et de l'alcalinité en fonction de la taille des particules au cours du printemps et de l'été 2000

les étages VI à VIII correspondent à des particules de diamètre aérodynamique entre $0,8$ et $2,7 \mu m$

les étages X et XI correspondent aux particules de diamètre aérodynamique supérieur à $4,5 \mu m$

Ces courbes nous renvoient plusieurs informations : d'une part, l'allure générale des cycles de l'alcalinité (représentée ici en équivalents H^+) et du rapport Cl/Na^+ sont bien reproduits (figure II-33). D'autre part, nous notons un comportement différent des diverses classes de particules. Comme nous l'avons déjà souligné plus haut, le rapport Cl_{marin}/Na^+_{marin} est plus faible sur les particules de tailles plus petites, en liaison notamment à une volatilisation favorisée de HCl grâce à un rapport surface/volume plus important. Par contre, l'alcalinité est beaucoup plus marquée sur les grosses particules, ce qui est en accord avec l'hypothèse que les sols ornithogéniques présents dans l'aérosol dans le mode d'émissions primaires sont la source de cette alcalinité. De plus, seuls les étages correspondants aux plus grosses particules voient parfois leur rapport Cl_{marin}/Na^+_{marin} dépasser la valeur 1,8. Ceci suggère que le collage de HCl s'effectue préférentiellement sur ces particules, plus alcalines. La figure II-32 permet de souligner le caractère alcalin des grosses particules, plus prononcé au printemps, et l'augmentation importante du sel de mer entre les deux prélèvements

présentés. Nous pouvons également noter l'association du sulfate biogénique et de l'ammoniac qui sera discutée au paragraphe 2.3.6.

La question est désormais de comprendre pourquoi le collage de HCl s'observe préférentiellement dans la deuxième partie de l'été, et rarement au cours du printemps. Il faut ici se rappeler les mesures de HCl effectuées dans la phase gaz à partir de la fin du mois de novembre 2000, qui montrent des valeurs quatre fois plus élevées fin décembre par rapport à fin novembre (figure II-29). Le phénomène de collage est donc susceptible d'opérer en début d'été mais n'est probablement pas perceptible sur les mesures en raison des faibles teneurs atmosphériques en HCl. L'étude de plusieurs cas particuliers de prélèvements par impacteurs confirme ce point et permet de préciser l'importance des émissions des sols dans le phénomène de recollage de HCl. Fin novembre et début décembre 1999, deux prélèvements sont caractérisés par la quasi absence de sel de mer, l'essentiel du sodium étant ornithogénique ; dans ces deux prélèvements de début d'été, un collage de HCl s'observe sur les grosses particules. Ceci est également le cas lors du prélèvement du 14 novembre 2000 (figure II-33). A l'opposé, en janvier 1999, deux prélèvements très chargés en sel de mer, ayant une contribution minimale de sodium ornithogénique, montrent un déficit marqué de chlore sur les grosses particules.

Ces observations nous permettent donc de proposer le schéma suivant afin d'expliquer les évolutions du rapport Cl^-/Na^+ en été à Dumont d'Urville :

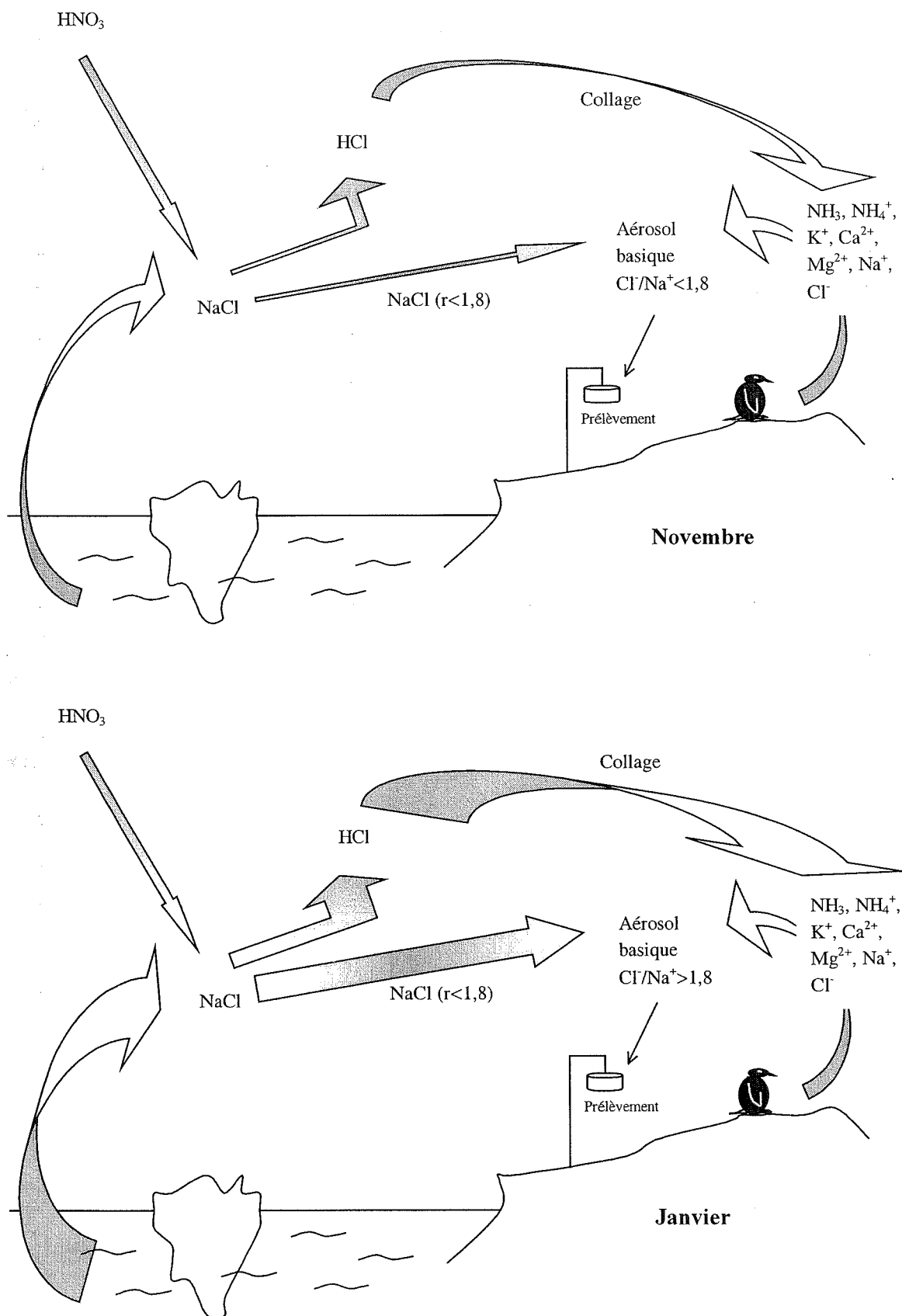


figure II-34 : schéma des processus expliquant l'évolution du rapport Cl/Na^+ au cours de l'été à Dumont d'Urville

Les fortes émissions estivales de composés ornithogéniques constituent localement une source de grosses particules fortement alcalines sur lesquelles les gaz acides, dont HCl, SO₂ (Cf. paragraphe 2.2.3) vont avoir tendance à se coller. La présence de HCl dans l'atmosphère côtière antarctique est liée au dégazage du sel de mer par les gaz acides (HNO₃, voir ci-dessous). Les teneurs en HCl gazeux seront donc dépendantes de la quantité de sel de mer, d'où un maximum de fin décembre à février. Lors de l'échantillonnage, nous prélevons alors un aérosol qui est un mélange de sel de mer appauvri en chlore et d'émissions ornithogéniques très locales enrichies en chlore par collage de HCl. Alors qu'au printemps le premier processus l'emporte en raison des faibles teneurs atmosphériques de HCl, à partir de mi-décembre le deuxième processus devient prépondérant et masque le dégazage du sel de mer. Ce collage de HCl, observé sur les grosses particules des impacteurs, est probablement amplifié sur le filtre total par collage de HCl sur le support de filtration rendu alcalin par les composés ornithogéniques. A la fin du mois de février, l'alcalinité de l'aérosol diminue fortement, les émissions de sols sont beaucoup plus limitées, les teneurs de sel de mer et de HCl chutent, de même que les composés acides (notamment le nitrate) susceptibles d'intervenir dans le processus de dégazage de HCl. Le rapport Cl⁻/Na⁺ observé est alors très proche du rapport marin, en attendant d'être modifié par le processus de fractionnement hivernal. Dans le cas des autres stations côtières où l'absence d'émissions ornithogéniques locales permet à l'aérosol de rester acide, le phénomène de volatilisation de HCl est observé tout l'été.

A la suite de ces conclusions, toute tentative d'estimation du HCl gazeux à partir des mesures de sel de mer a peu de chances d'aboutir. La seule chance d'y parvenir est de prélever la phase gazeuse et la phase particulaire (par impacteur) sur des intervalles de temps rigoureusement identiques. Nous n'avons effectué qu'un seul prélèvement dans ces conditions au cours de l'été 2000, à une époque où l'alcalinité était relativement faible, limitant le risque de collage de HCl. Les teneurs en HCl gazeux sont estimées à 15,6 ng/m³ à partir de l'impacteur contre 62 ng/m³ mesurés par les tubes dénudeurs. Cependant, ce prélèvement d'impacteur montre un déficit particulièrement important des particules submicroniques (MSA) par rapport au filtre dénudeur, il doit donc être pris avec précaution. Si nous appliquons un facteur 3 à 4 sur les grosses particules, nous retrouvons, pour le déficit massique, la valeur de HCl mesurée en phase gazeuse.

2.3.6. Etude des espèces responsables de la remobilisation de HCl sur le sel de mer

Nous allons maintenant nous intéresser aux espèces responsables du dégazage de HCl depuis le sel de mer. Compte tenu de la complexité des processus que nous venons de mettre en évidence sur les grosses particules, en liaison notamment avec la présence d'émissions primaires de sols ornithogéniques, nous n'allons ici porter notre attention que sur les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $1,7 \mu\text{m}$. L'observation des distributions sur les étages des impacteurs indique que le déficit de chlore, associé à un dégazage de HCl, est localisé sur les mêmes étages que le nitrate (maximum aux environs de $1,5 \mu\text{m}$). Les autres espèces acides principales, MSA et sulfate, semblent plutôt associées à l'ammonium sur des particules de plus petites tailles (maximum à $0,3 \mu\text{m}$). Nous avons ainsi étudié les corrélations au sein de cette gamme de particules entre les espèces acides et alcalines. La figure ci-dessous présente ces corrélations dans le cas d'un prélèvement particulier de l'été 2000 :

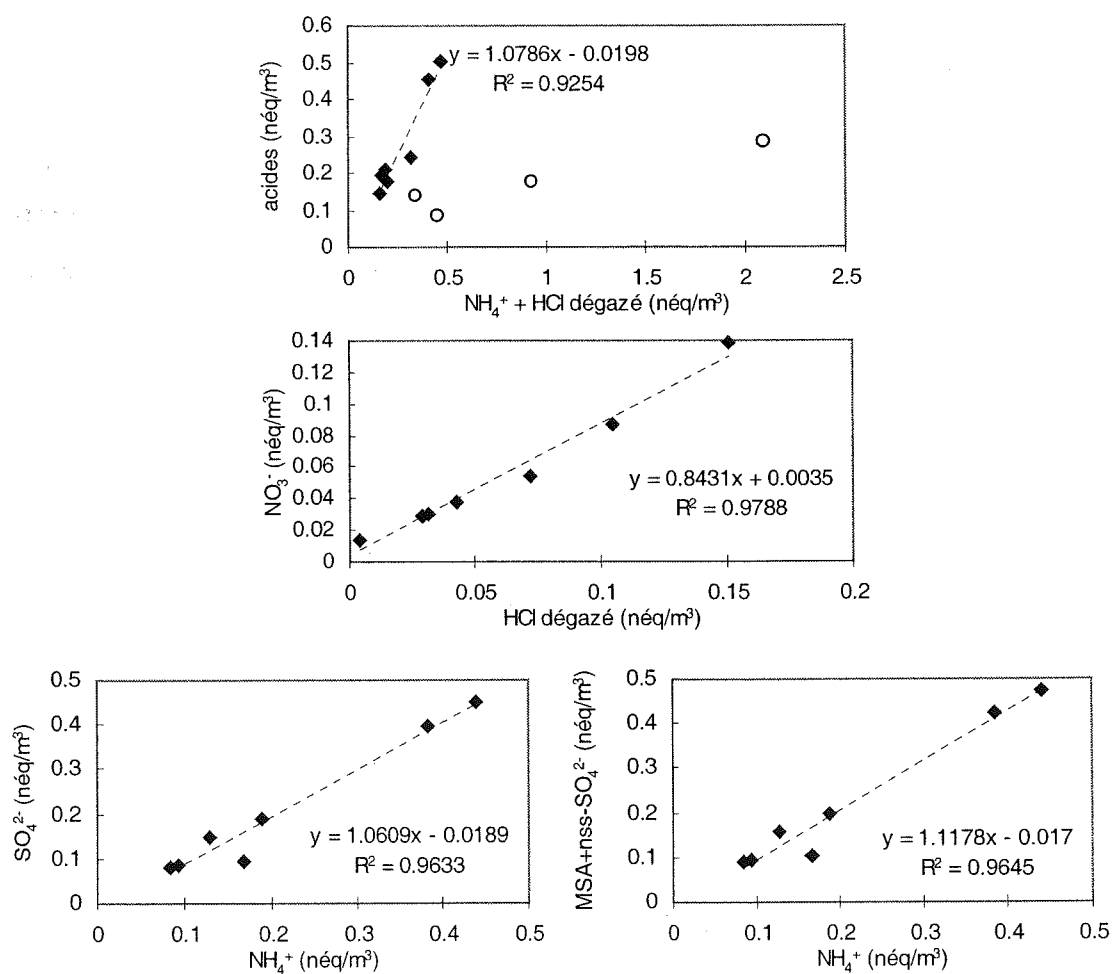


figure II-35 : corrélations entre les espèces acides et les espèces alcalines sur les étages I à VII de l'impacteur, exemple du 19 novembre 2000 ; sur le premier graphe, les cercles correspondent aux particules de diamètre aérodynamique supérieur à $1,7 \mu\text{m}$

Sur cet exemple, nous constatons pour les étages I à VII une très bonne corrélation entre la somme des espèces acides et la somme de l'ammonium et du HCl dégazé. La pente de la droite de régression (1,08) indique cependant un léger excès des espèces acides qui est confirmé par la légère acidité observée ce jour là sur les étages submicroniques (figure II-32). L'étude des corrélations individuelles confirme d'une part le comportement similaire du MSA, du sulfate et de l'ammonium, l'aérosol étant très proche de la neutralisation. D'autre part, la relation entre le déficit de chlore et le nitrate est confirmée, ce dernier apparaissant être responsable de près de 85% du dégazage de HCl. Le tableau ci dessous regroupe les moyennes des coefficients directeurs des droites de régression des corrélations observées entre les espèces acides et alcalines sur l'ensemble des impacteurs estivaux des étés 1999-2000 et 2000-2001 :

	acides / $\text{NH}_4^+ + \text{HCl}_{\text{dégazé}}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+$	MSA + $\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^- / \text{HCl}_{\text{dégazé}}$
moyenne	1,13	1,13	1,22	0,73
écart type	0,44	0,47	0,53	0,29

tableau II-4 : moyenne des coefficients directeurs des droites de régression entre les espèces acides et alcalines pour l'ensemble des impacteurs estivaux (20 prélèvements) dans le cas du nitrate, 4 prélèvements ont été écartés, aucune corrélation n'étant observée avec HCl dégazé

Remarquons dans un premier temps que pour la quasi totalité de ces prélèvements, les étages submicroniques sont neutralisés ou très proches de la neutralité. Les observations faites dans le cas du 19 novembre 2000, à savoir l'association du sulfate et du MSA avec l'ammonium et le rôle prépondérant du nitrate dans le dégazage de HCl, sont dans l'ensemble confirmées. Néanmoins, l'écart type associé à la valeur moyenne indique une variabilité importante de celle-ci. Il ressort en fait de notre étude un comportement différent en début et en fin d'été : à partir de la mi-décembre, la contribution du nitrate au déficit de chlore semble diminuer, tandis que la neutralisation du sulfate par l'ammonium devient moins importante, se traduisant probablement par la présence de NH_4HSO_4 . Il est possible que l'augmentation des teneurs de soufre biogénique en seconde partie d'été soit associée à une augmentation du rôle de celui-ci dans le dégazage de HCl.

2.3.7. Conclusion

En conclusion, si le dégazage de HCl s'avère être peu marqué en moyenne au cours de l'été à Dumont d'Urville (Legrand et al., 2001), il peut néanmoins être non négligeable durant certains épisodes peu chargés en sel de mer, notamment en début d'été austral (novembre-décembre). Cependant, compte tenu de ces faibles teneurs, l'influence sur le calcul du nss-sulfate en utilisant le chlore comme référence marine est minime. Le faible fractionnement apparent du sel de mer en été à Dumont d'Urville, en comparaison avec les autres stations côtières antarctique, est la conséquence de processus complexes mettant en jeu les émissions, très locales, fortement alcalines de sols ornithogéniques. Lors de la reprise de fortes émissions de sel de mer à la mi-décembre dès que l'eau libre entoure l'île, les teneurs de HCl deviennent importantes et ce dernier à l'arrivée sur le site se recolle sur les grosses particules alcalines, masquant l'effet de dégazage. Un collage de HCl sur le support de filtration est également probable, compte tenu de l'alcalinité des filtres (en revanche, la remobilisation de HCl au moment de l'échantillonnage peut, pour cette même raison, être écartée). Par ailleurs, une grosse quantité du sel de mer échantillonné sur le site est sous forme de grosses particules d'origine locale, offrant un rapport surface/volume faible relativement à la masse de sel apportée ce qui limite l'action des gaz acides ; ceci est probablement associé à un temps de réaction assez court, ce qui peut également contribuer à minimiser le déficit de chlore évalué à partir du rapport Cl/Na^+ observé. Enfin, le rôle de l'acide nitrique dans le phénomène de remobilisation du chlore est confirmé. Le paragraphe suivant étudiera plus en détail ce composé dans l'atmosphère de Dumont d'Urville.

2.4. Conclusion sur l'étude du sel de mer

L'étude du sel de mer à la lumière des prélèvements par impacteurs à permis de mettre en évidence l'influence des sols ornithogéniques sur ces éléments. La présence de l'ensemble des éléments marins dans l'aérosol ornithogénique, dans des proportions différentes de celles de l'eau de mer est ainsi susceptible d'induire une erreur dans le choix d'un élément de référence pour le sel de mer. Le retrait de la contribution des sols dans le calcul du rapport Cl/Na^+ rehausse légèrement ses valeurs en été mais ne remet pas en question l'allure du cycle observé. Ainsi, la première partie de l'été est marquée par des rapports Cl/Na^+ plus faibles que le rapport marin, signe d'un dégazage de HCl depuis l'aérosol marin dont le principal responsable apparaît être l'acide nitrique. En revanche, en seconde partie d'été, les valeurs de

ce rapport son plutôt supérieures à la valeur de référence de l'eau de mer, tandis que de fortes teneurs en sel de mer sont observées dans l'aérosol. Il apparaît en fait que ces observations sont le fruit d'un phénomène très local une nouvelle fois lié à la forte population de manchots sur l'île : avec l'augmentation des teneurs en sel de mer, la quantité de HCl gazeux devient importante dans l'atmosphère de Dumont d'Urville. A l'arrivée de la masse d'air sur le site, celle ci est mélangée aux émissions locales de grosses particules d'espèces ornithogéniques, fortement alcalines, sur lesquelles le HCl gazeux va se recoller. Ceci entraîne localement un excès de chlore par rapport au sodium dans l'aérosol qui masque le phénomène de volatilisation de HCl. A la fin de l'été, les émissions de sols diminuent, les teneurs en HCl également et le rapport reprend une valeur proche de 1,8.

Le rapport Cl^-/Na^+ redevient supérieur à 1,8 au cours de l'hiver en relation avec un autre phénomène de fractionnement mettant en jeu une perte de sulfate de sodium hydraté (mirabilite). Les études d'impacteur ont permis d'affiner les connaissances sur ce fractionnement hivernal, tant dans sa chronologie que dans son ampleur. Il apparaît que celui-ci se met progressivement en place à partir du mois de mars, préférentiellement sur les grosses particules, en liaison avec la baisse des températures et avec l'extension progressive de la glace de mer au large de Dumont d'Urville. Il cesse entre le mois d'octobre et le mois de novembre alors que les températures deviennent supérieures à -10°C , rendant impossible la formation de mirabilite. Ceci est en accord avec le schéma de fractionnement proposé par Wagenbach et al. (1998a) faisant intervenir la glace de mer dans le processus. En revanche, l'ampleur du fractionnement constaté est moindre que celle observée à Neumayer par ces auteurs. Il semble en particulier qu'il soit plus judicieux d'utiliser un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de 0,11 plutôt que 0,07 (ou $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,054 au lieu de 0,04) pour calculer en hiver la part de nss-sulfate. L'utilisation du rapport 0,07 sur le site de Dumont d'Urville tend à surestimer les teneurs hivernales de nss-sulfate d'une dizaine de ng/m^3 . Enfin, concernant le choix d'un indicateur marin pour estimer le nss-sulfate, nous avons vu qu'en période hivernale nous pouvions utiliser indifféremment le chlore ou le sodium. En période estivale, où le dégazage de HCl est susceptible de fausser cette estimation, nous avons montré que celui-ci n'est, pour des raisons complexes, sensible qu'en début d'été ; or, à cette période, les teneurs en sel de mer sont faibles et le biais induit par l'utilisation du chlore reste limité. En conséquence, dans l'étude sur les composés soufrés, nous avons utilisé indifféremment le chlore ou le sodium (avec toutefois une certaine préférence pour le chlore dont les mesures effectuées sur le site sont disponibles très rapidement) en appliquant un calcul de fractionnement de mars à octobre inclus.

3. Etude du nitrate, influence de la phase gazeuse

Dans une étude portant sur le nitrate dans les basses couches de l'atmosphère en régions côtières antarctiques, Wagenbach et al. (1998b) soulignent les points suivants :

D'une part, les enregistrements atmosphériques sont entachés d'incertitudes en raison des interactions entre la phase particulaire et la phase gazeuse. La fraction collectée ne représente donc pas toujours le nitrate total. D'autre part, sur le site de Dumont d'Urville, une contamination ponctuelle par la base pouvant aller jusqu'à 10 ng/m^3 peut exister ; un éventuel risque de contamination par les sols ornithogéniques n'est pas non plus à exclure.

Par ailleurs, bien que le niveau de fond soit uniformément réparti en régions côtières (de l'ordre d'une dizaine de ng/m^3), l'ampleur et la chronologie du maximum saisonnier varient d'un site à l'autre. Ce maximum apparaît entre la fin du printemps et le milieu de l'été. Il est plus important aux latitudes plus élevées.

Enfin, l'examen des différentes sources de nitrate possibles montre que si les apports continentaux peuvent expliquer le niveau de fond hivernal, leur contribution au budget global en nitrate n'est probablement pas dominante. Le principal flux de nitrate vient vraisemblablement de la stratosphère via la sédimentation des nuages stratosphériques polaires. Un relargage de nitrate par les couches de neige superficielles est également susceptible d'intervenir, mais cet effet sera plus sensible dans les zones centrales où l'accumulation est plus faible.

Dans ce paragraphe, nous allons revenir sur la répartition du nitrate entre les phases gazeuse et particulaire à la lumière des nouveaux prélèvements effectués à Dumont d'Urville par impacteurs et par tubes dénudeurs.

3.1. Présentation des données

La figure ci-dessous présente les teneurs atmosphériques, moyennées par décades, en nitrate particulaire mesuré à Dumont d'Urville depuis 1991 :

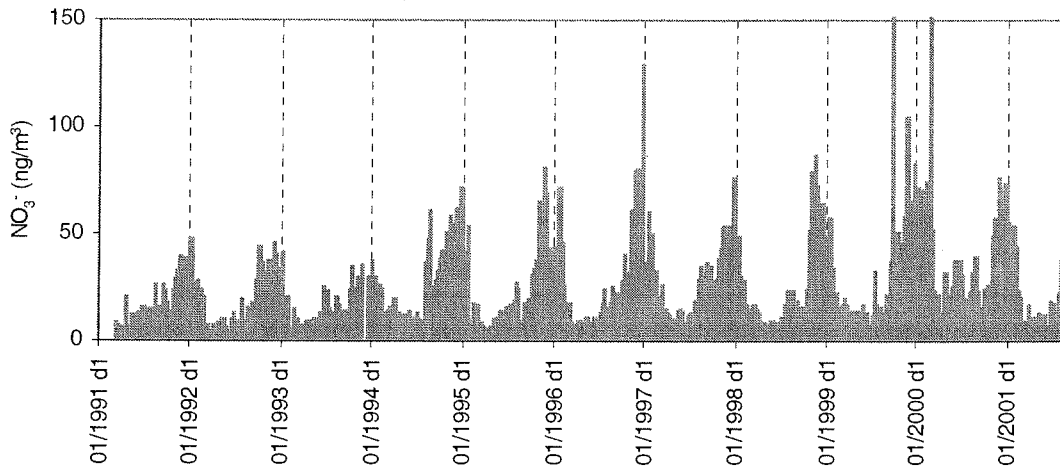


figure II-36 : évolution du nitrate particulaire depuis 1991, par décades

Rappelons que les valeurs hivernales de l'année 2000, plus élevées qu'au cours des autres hivers, sont peu fiables (Cf. chapitre I).

La figure ci-dessous présente le cycle saisonnier moyen par décades obtenu à partir de huit années de mesures :

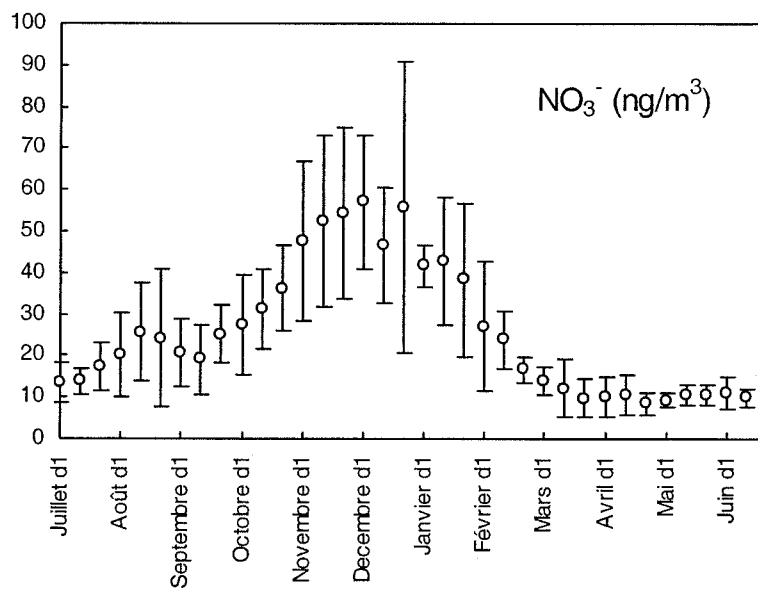


figure II-37 : cycle saisonnier moyen du nitrate sur le filtre du Labo 3 (décades moyennées sur la période 1991-1998)

Le cycle saisonnier présenté ici confirme l'allure générale qui avait été proposée par Wagenbach et al. (1998b) à partir des années 1991-1994. Néanmoins, la prise en compte de quatre années supplémentaires met en évidence l'apparition d'un épaulement à la fin du mois

de janvier. Wagenbach et al. (1998b) avaient attribué cet épaulement, également constaté à Neumayer et Mawson à des échanges de masses d'air avec la stratosphère.

Concernant la distribution en taille, le nitrate présente généralement une répartition trimodale avec un mode dominant entre 1 et 2 microns et deux modes secondaires respectivement à $0,3 \mu\text{m}$ et entre 5 et $10 \mu\text{m}$:

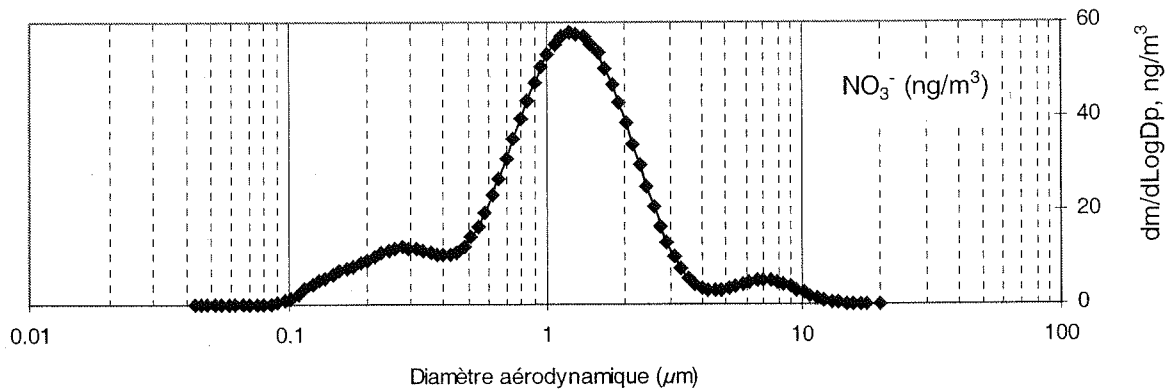


figure II-38 : distribution classique de nitrate à Dumont d'Urville ; exemple de l'impacteur du 24 novembre 2000

Dans leurs études respectives à Aboa et Terra Nova Bay, Teinilä et al. (2000) et Hillamo et al. (1998) observent également un mode supermicronique prédominant pour le nitrate. Celui-ci est centré entre 1 et 2 μm à Aboa et entre 3 et 4 μm à Terra Nova Bay, c'est à dire à des tailles plus petites que le maximum correspondant du sel de mer. Néanmoins, les auteurs soulignent que si la distribution du sodium est considérée en terme de surface plutôt qu'en terme de masse d'aérosols, le mode dominant est alors proche du mode principal du nitrate. L'essentiel du nitrate particulaire observé en région côtière antarctique semble dès lors provenir de l'interaction d'acide nitrique gazeux (ou d'autres composés azotés gazeux) avec les particules de sel de mer. La présence d'acide nitrique en phase gazeuse est évaluée par Hillamo et al. (1998) entre 20 et $40 \text{ ng}/\text{m}^3$ dans l'atmosphère estivale de Terra Nova Bay (début février). Enfin, ces deux études notent également la présence de nitrate dans le mode d'accumulation. La nature très acide des particules submicroniques explique les faibles concentrations du nitrate submicronique en comparaison du nitrate supermicronique. Hillamo et al. (1998) estiment d'ailleurs que, dans ce mode, le nitrate est encore associé au sel de mer et repoussent l'idée d'un mélange interne de nss-sulfate, de MSA, de nitrate et d'ammonium.

Si ces constatations ne permettent pas d'argumenter sur l'origine du nitrate observé, elles plaident cependant en faveur d'un apport majoritairement sous forme d'acide nitrique gazeux (ou particulaire revolatilisé) qui se collerait dans la basse atmosphère sur les particules de sel

de mer. La discussion que nous avons menée dans le paragraphe 2.3 confirme ce rôle de l'acide nitrique dans le processus de remobilisation du chlore sur le sel de mer.

3.2. La mesure du nitrate ; interactions avec la phase gazeuse

Considérant la série de nos impacteurs pour les années 2000 et 2001 (figure II-39, losanges), il apparaît, même si nous mettons de côté les valeurs de l'hiver 2000, que les teneurs en nitrate sont presque systématiquement inférieures à celles mesurées sur la ligne du Labo 3 (trait continu) :

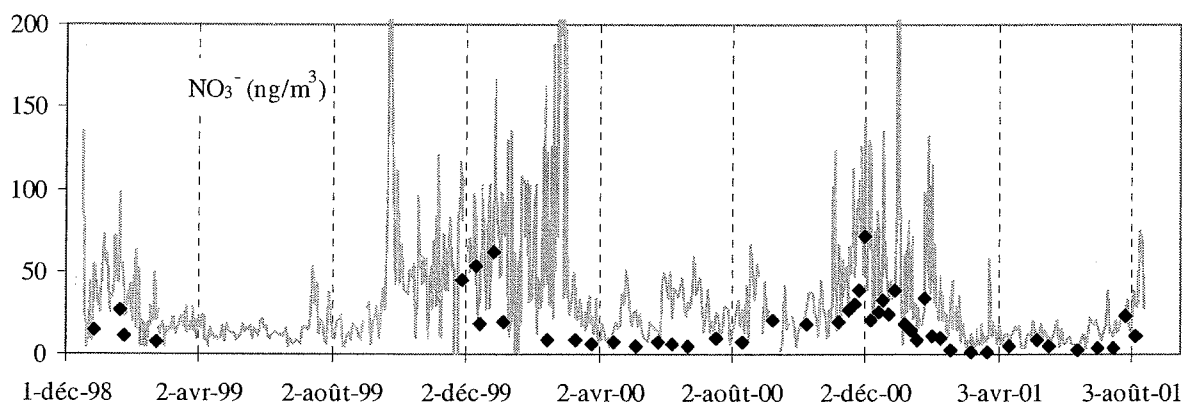


figure II-39 : mesures de nitrate par impacteurs (losanges) et par filtre total au Labo 3 (trait continu) ; attention aux valeurs hivernales de NO_3^- (doute quant à leur probable contamination)

Ce déficit systématique fait penser à une surestimation des teneurs en nitrate particulière sur la ligne du filtre total par collage d'acide nitrique gazeux sur le support de filtration. Néanmoins, si nous considérons la même comparaison pour une espèce a priori non susceptible de répondre à un artefact lié à un collage de gaz, le MSA, nous constatons que des teneurs plus faibles sont également mesurées sur les impacteurs :

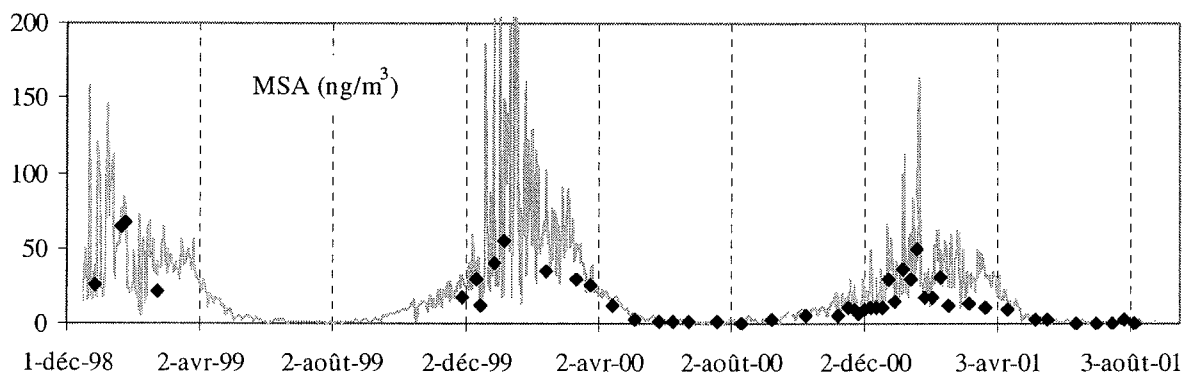


figure II-40 : mesures de MSA par impacteurs (losanges) et par filtre total au Labo 3 (trait continu)

La comparaison de l'ensemble des données des impacteurs avec les données du filtre total du Labo 3 nous amène à constater que les teneurs des prélèvements par impacteurs systématiquement plus faibles :

	déficit MSA		déficit NO ₃		déficit Cl		déficit SO ₄	
	absolu	relatif	absolu	relatif	absolu	relatif	absolu	relatif
moyenne été	9,72	35%	37,46	58%	332,55	45%	148,75	45%
moyenne hiver 2000	1,72	30%	12,86	50%	159,88	37%	20,24	28%
moyenne générale	7,32	34%	27,32	55%	266,14	43%	97,79	39%

tableau II-5 : déficit des teneurs mesurées en ng/m³ sur l'impacteur par rapport aux teneurs mesurées sur le filtre total du Labo 3

Ce déficit est de l'ordre de 35% sur les particules submicroniques et 45% sur les particules supermicroniques. La différence observée sur le nitrate est par conséquent, été comme hiver, environ de 15% plus marquée que pour les autres composés. L'excès de déficit constaté pour le nitrate peut être dû à un collage de nitrate gazeux sur le filtre total qui correspondrait à une dizaine de ng/m³ en été, à 4 ng/m³ en hiver.

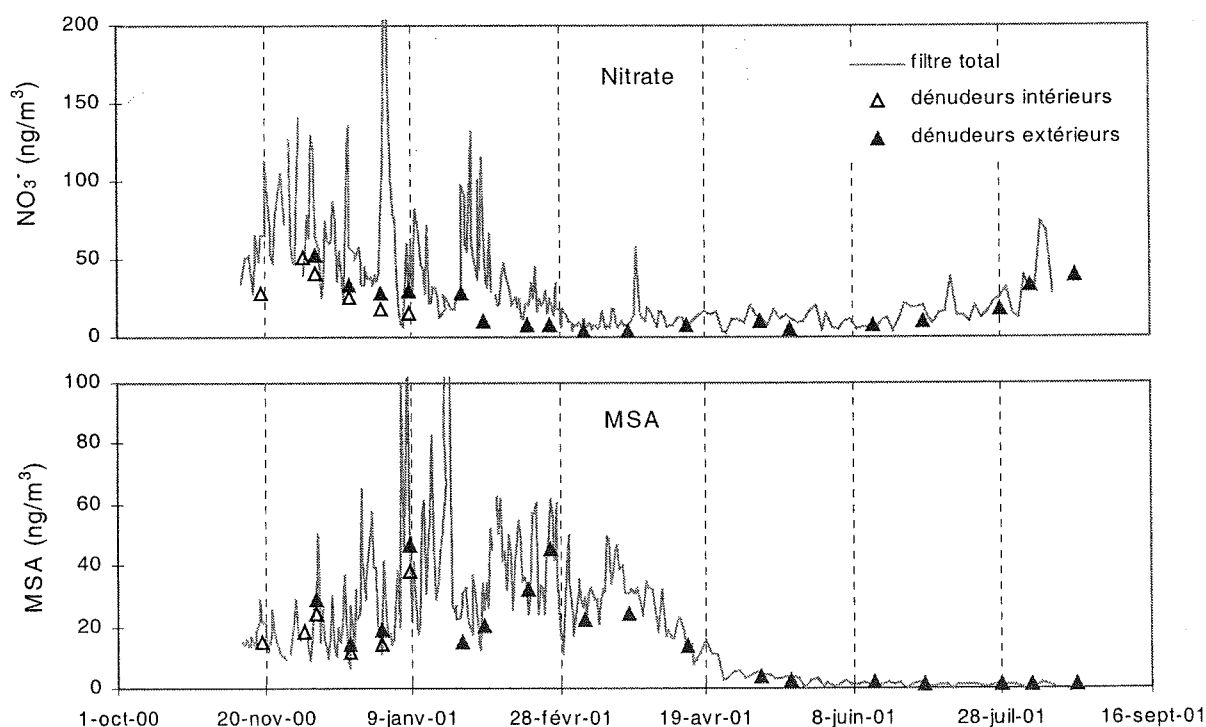


figure II-41 : évolution du nitrate sur la phase particulaire de la ligne du filtre total et sur le filtre en back-up des tubes dénudeurs au cours de l'été 2000-2001 et de l'hiver 2001 ; le MSA est pris comme référence de composé sans interaction avec la phase gazeuse

L'observation des prélèvements effectués au cours de l'été 2000-2001 puis de l'hiver 2001 par tubes dénudeurs va nous permettre de préciser ces constatations (figure II-41).

Tout d'abord, la comparaison des filtres situés en aval des tubes dénudeurs avec la ligne du Labo 3 montre que si un déficit est net en ce qui concerne le nitrate, l'accord pour le MSA est bien meilleur.

Sur la période de l'été 2000-2001, nous disposons d'un ensemble plus complet de prélèvements, à savoir : deux lignes aérosol sur filtre total (la ligne classique et une ligne à pas de temps plus faible), une ligne de chambres à nébuliser (filtre Téflon à l'extérieur, puis 3-4 m de tubes avant de pénétrer dans les chambres situées à l'intérieur) et deux lignes de tubes dénudeurs (une dans laquelle les tubes sont situés à l'intérieur du bâtiment, précédés d'un tuyau Téflon de 3-4 m sortant à l'extérieur, l'autre dans laquelle les tubes sont placés à l'extérieur, directement en tête de ligne). La comparaison des concentrations en particules sur les filtres de l'ensemble de ces lignes est présentée sur la figure II-42 :

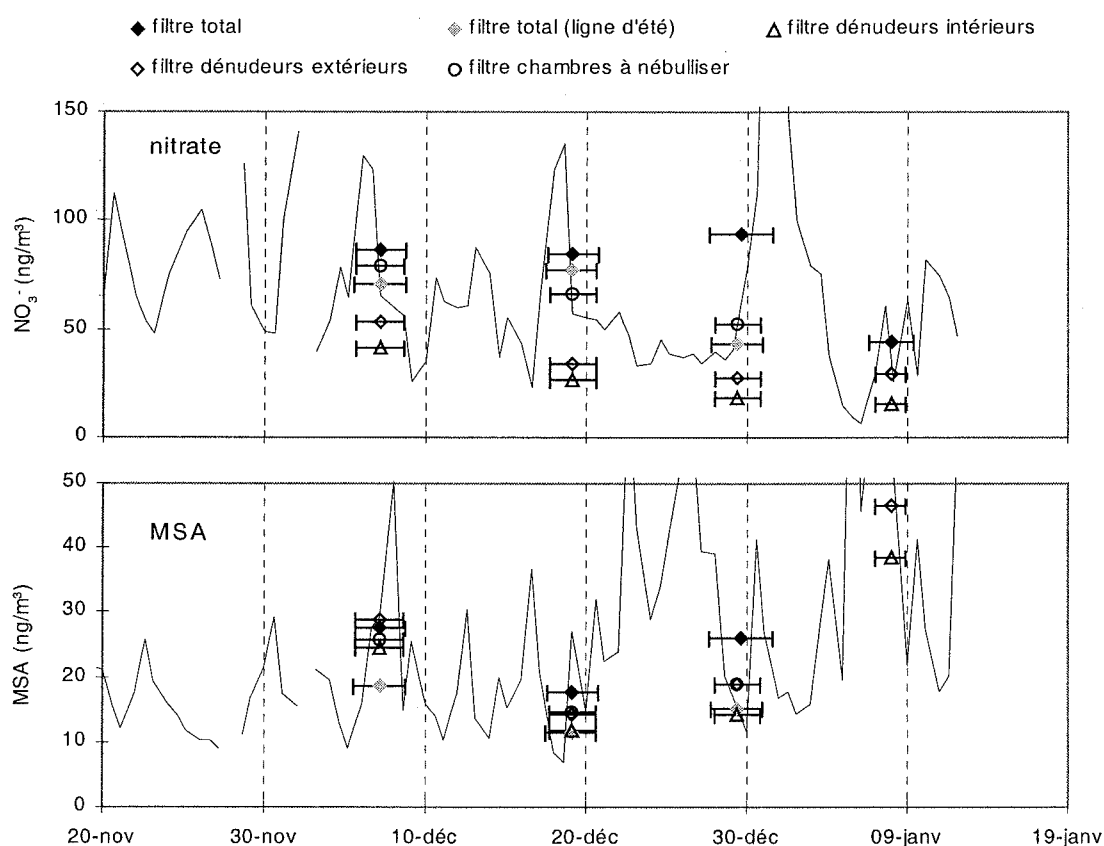


figure II-42 : comparaison pour l'été 2000-2001 de la phase aérosol sur les lignes de filtres totaux et sur les lignes des tubes dénudeurs et des chambres à nébuliser

Le MSA est une nouvelle fois reporté, comme composé référence supposé ne pas subir d'interférences avec la phase gazeuse. Dans ces figures, si les intervalles de prélèvement matérialisés par les barres horizontales sont rigoureusement identiques pour les chambres à nébuliser et les tubes dénudeurs, les concentrations des lignes aérosol ont été moyennées sur l'intervalle de temps le plus proche. La comparaison avec ces lignes doit donc tenir compte de l'évolution générale des teneurs atmosphériques, visualisée par la courbe en trait continu.

Si nous concentrons notre analyse sur les trois prélèvements les plus documentés (du 5 au 8, du 17 au 20 et du 27 au 30 décembre 2000), nous constatons que l'accord entre les différents filtres est relativement bon en ce qui concerne le MSA. La teneur plus élevée sur la ligne classique lors du dernier prélèvement peut aisément s'expliquer par l'intégration dans le temps de pompage de périodes couvrant des pics de MSA non échantillonnés par les autres lignes. Les valeurs de nitrate mesurées sur les différents filtres couvrent une gamme beaucoup plus large. Si nous mettons à nouveau de côté la valeur moyennée pour la ligne classique du prélèvement du 27 au 30 décembre, qui couvre un pic de nitrate non pris en compte par les autres lignes, nous pouvons distinguer deux groupes : d'une part, les deux lignes aérosol et la ligne de chambre à nébuliser, qui présentent des teneurs voisines, et d'autre part les deux lignes de tubes dénudeurs pour lesquelles les teneurs en nitrate sont bien plus faibles. La caractéristique commune aux lignes du premier groupe est que le filtre Téflon, support de filtration des aérosols, est le premier système de piégeage rencontré par l'air échantillonné. En revanche, dans le cas des lignes dénudeurs, l'échantillonnage des gaz se fait avant le piégeage des aérosols. Il semble donc qu'une partie du nitrate retenu sur les filtres totaux soit de l'acide nitrique gazeux. La différence entre les deux lignes de tubes dénudeurs est la présence, sur la ligne intérieure, de quelques mètres de tuyau Téflon en amont des tubes dénudeurs. Ce tuyau semble donc entraîner une perte de l'ordre d'une dizaine de ng/m^3 en nitrate particulaire. Cette perte est également décelable sur le MSA.

Considérons maintenant les teneurs atmosphériques en acide nitrique gazeux mesurées par la ligne de tubes dénudeurs située à l'extérieur :

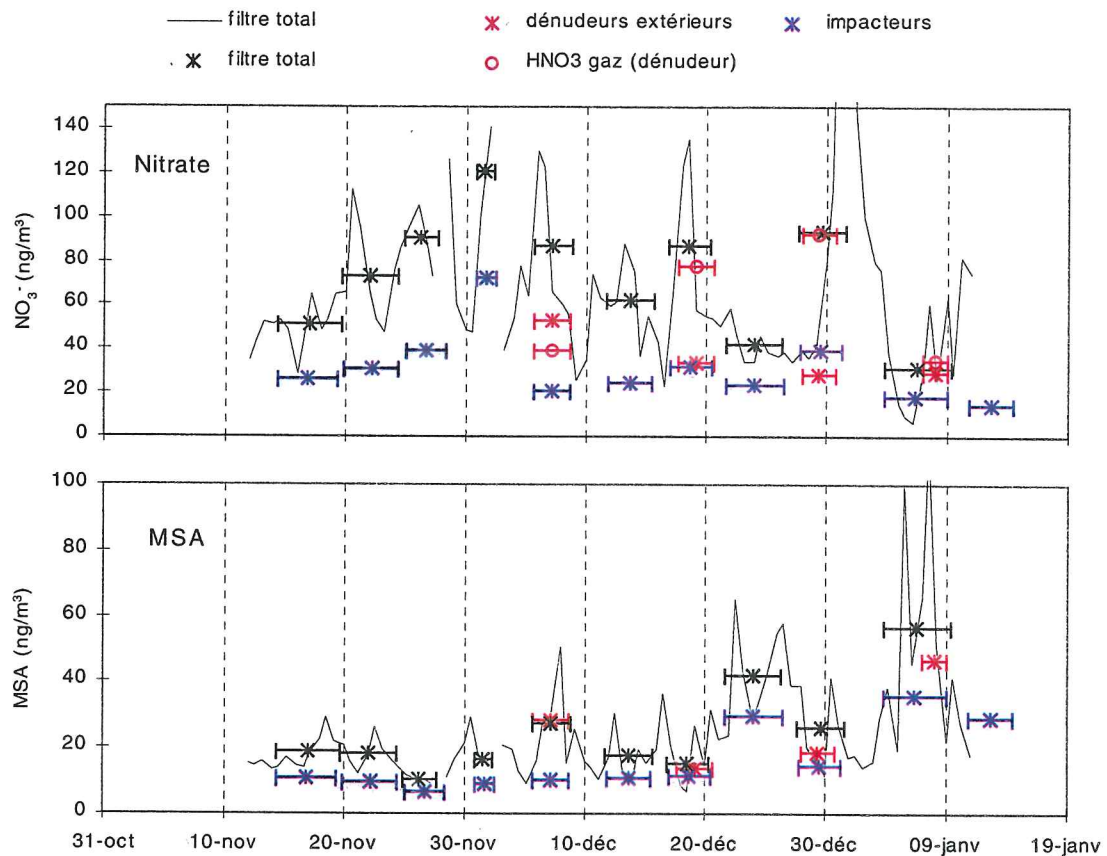


figure II-43 : teneurs en nitrate sur la ligne totale, les impacteurs et les dénudeurs (gaz + particules) pour l'été 2000-2001 ainsi que les valeurs de MSA particulaire correspondantes

Sur la figure ci-dessus ont été conservées les composantes particulaires de la ligne aérosol classique, de la ligne dénudeur extérieure ainsi que des impacteurs. Sont également reportées les teneurs en acide nitrique mesurées sur l'ensemble des trois tubes dénudeurs placés en série (le premier représentant environ les deux tiers du nitrate mesuré sur l'ensemble des trois tubes, Cf. chapitre I).

	ligne dénudeur			ligne aérosol
	phase gaz (tube 1)	phase aérosol	total	
5 au 8 décembre	40	53	93	87
17 au 20 décembre	77	34	111	87
27 au 30 décembre	93	28	121	94 (50)

tableau II-6 : bilan phase gazeuse – phase particulaire (en ng/m^3) pour le nitrate sur les trois prélèvements dénudeurs de décembre 2000. La parenthèse renvoie à la valeur mesurée sur le filtre des chambres à nébuliser, n'intégrant pas le pic de nitrate (voir plus haut).

Il apparaît ainsi clairement que si nous additionnons les composantes gazeuse et particulaire mesurées sur la ligne dénudeur, la concentration totale est dès lors bien plus proche de celle mesurée sur le filtre total. Le nitrate mesuré sur le filtre total est donc plus vraisemblablement une évaluation du nitrate total que du seul nitrate particulaire même si, comme le laisse supposer le troisième prélèvement, le piégeage de l'acide nitrique gazeux n'est pas toujours total. Ceci est confirmé lors des deuxième et troisième prélèvements par les impacteurs qui tournaient en parallèle : en effet, lors de ces prélèvements, le recouvrement entre l'impacteur et le filtre total est correct, comme le montre l'enregistrement du MSA. Or, les valeurs mesurées en nitrate sur l'impacteur sont alors très proches de celles mesurées sur le filtre de la ligne dénudeur, et bien inférieures à celles du filtre total. Contrairement au cas du support filtrant, le prélèvement par impaction n'implique pas de contact entre le gaz et le support de collecte des particules, ce qui rend les interactions gaz-particules moins probables. La valeur mesurée sur l'impacteur est par conséquent représentative du nitrate particulaire.

Concernant l'échantillonnage sur le filtre total, la difficulté va désormais consister à évaluer le pourcentage de la phase gazeuse piégé sur le filtre. Les trois exemples étudiés ici ont montré que ce piégeage pouvait être total (premier prélèvement) ou partiel (troisième prélèvement). Dans ces cas, la quantité piégée représentait en valeur absolue 20 à 40 ng/m³. Nous avons vu plus haut qu'une évaluation très grossière à partir du décalage mesuré entre les impacteurs et le filtre total nous amenait à proposer un collage d'acide nitrique de 10 ng/m³ en été, 4 ng/m³ en hiver. Wagenbach et al. (1998b) rapportent qu'en raison des fortes quantités de sel de mer accumulées sur les filtres, les prélèvements d'aérosols en régions côtières rendent généralement compte du nitrate total (le nitrate gazeux réagissant sur le support pour former NaNO₃). Ils minimisent cependant ces interactions dans le cas des stations côtières antarctiques où la charge atmosphérique en sel de mer est souvent relativement faible. Dans le cas de Dumont d'Urville, néanmoins, où la quantité de sel de mer est importante, les auteurs évoquent les très fortes teneurs locales en ammoniac (Legrand et al., 1998) qui neutraliseraient dans l'atmosphère l'acide nitrique gazeux. Cependant, les mesures préliminaires d'acide nitrique gazeux, qui avaient conduit à l'époque à conclure que la phase gaz ne représentait que 10% du nitrate total ont peut être été perturbées par la présence d'un tuyau en amont du dispositif de piégeage (Cf. chapitre I) mais aussi par la présence d'un filtre en amont du dispositif d'échantillonnage des gaz (chambres à nébuliser). Par ailleurs, la neutralisation de l'acide nitrique par l'ammoniac impliquerait la présence dans l'atmosphère de nitrate d'ammonium particulaire. Or, les études d'impacteur ont montré que celle-ci n'est guère probable, le nitrate étant associé aux fines particules de sel de mer (Cf. paragraphe

précédent). De plus, aucune corrélation n'est visible sur les étages de l'impacteur entre l'ammonium et le nitrate. En revanche, un collage d'acide nitrique sur le filtre rendu alcalin par les sols ornithogéniques (voir le paragraphe 2.3) est très probable.

A la vue de ces trois prélèvements, il semble que le nitrate soit réparti à peu près de manière équivalente entre la phase gaz et la phase particulaire, du moins en été. Si, comme l'ont suggéré Teinilä et al. (2000) le nitrate particulaire a pour origine le collage d'acide nitrique gazeux sur les particules de sel de mer, nous pouvons penser que la partition gaz-particule va dépendre de la teneur atmosphérique en sel de mer (à savoir, phase particulaire prédominante lorsque les teneurs en sel de mer sont plus importantes).

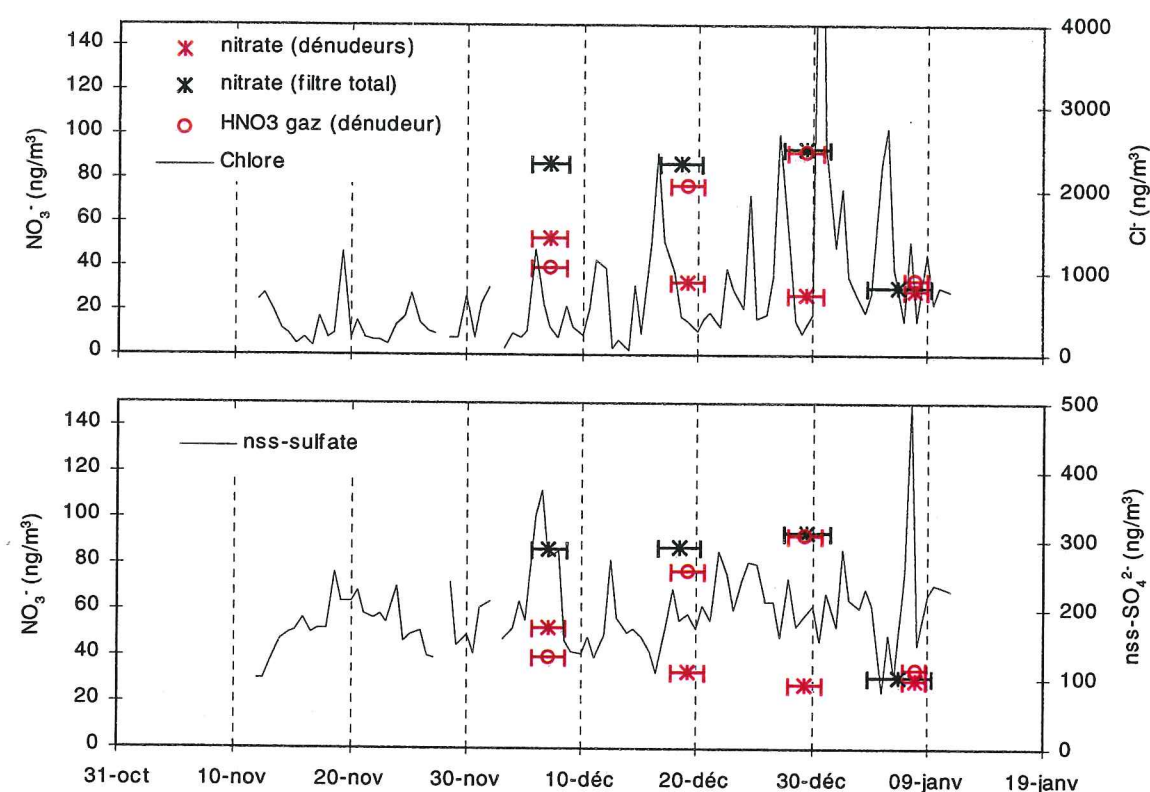


figure II-44 : teneurs en nitrate pour la ligne totale, les dénudeurs (gaz + particules) en fonction des teneurs en chlore et en nss-sulfate pour l'été 2000-2001

Nous avons ainsi superposé sur la figure II-44 les teneurs en chlore aux concentrations de nitrate et d'acide nitrique ; nous avons également reporté le sulfate, principal composé acide de l'aérosol à Dumont d'Urville. Cependant, L'examen des teneurs en sel de mer lors des trois épisodes étudiés ne permet pas de conclure à ce sujet. Par ailleurs, sur la base des prélèvements journaliers des filtres totaux du Labo 3, aucune corrélation n'est constatée entre ces deux composés.

L'extension de ces observations à la série de prélèvements par tubes dénudeurs au cours de l'année 2001 permet de confirmer ces différents points :

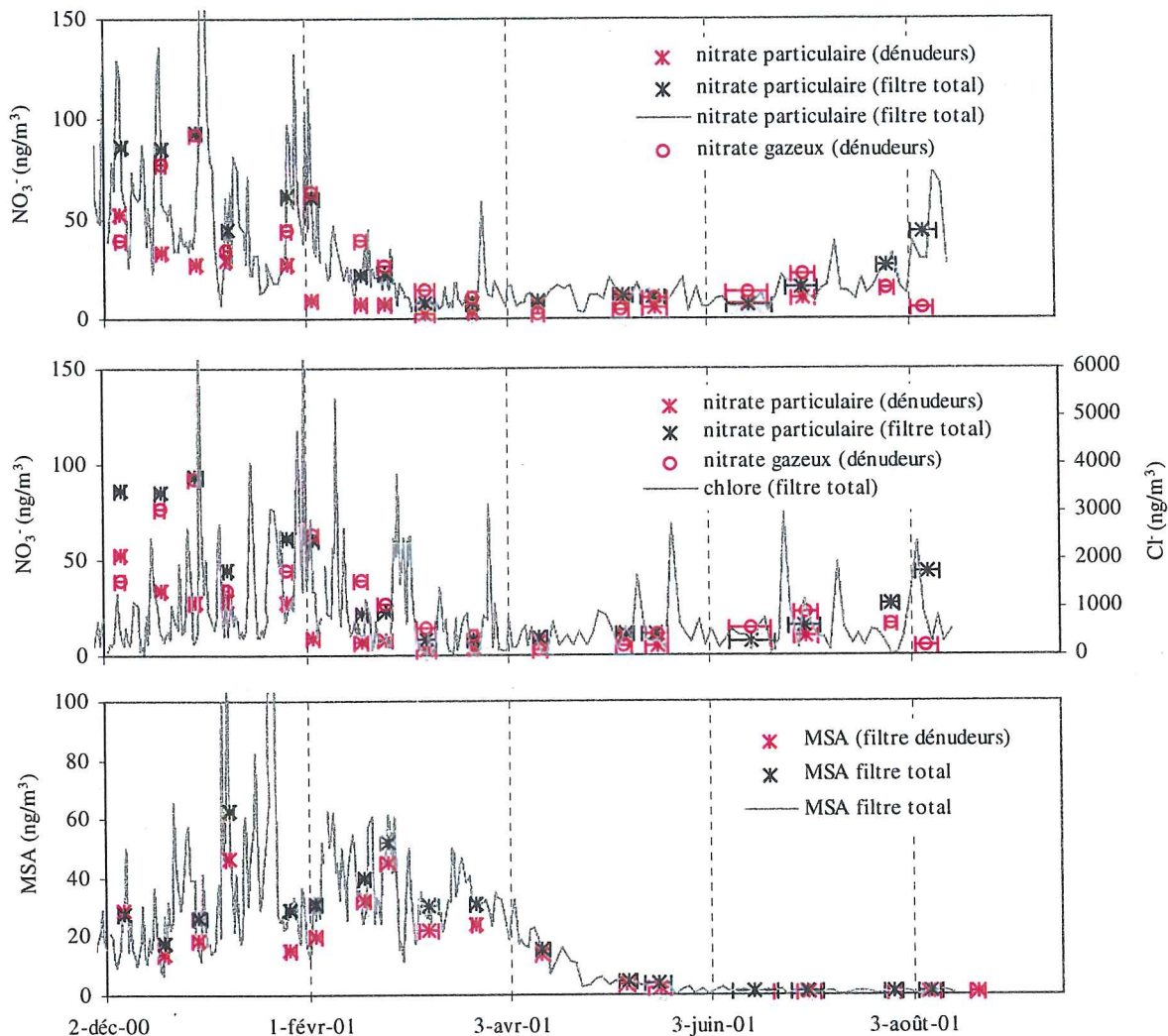


figure II-45 : teneurs en nitrate sur la ligne totale et les dénudeurs (gaz + particules) pour l'année 2001 ainsi que les teneurs en sel de mer (courbe du milieu) et le MSA comme élément de référence

S'il existe un déficit régulier d'aérosols sur la ligne dénudeurs (évalué à 20% en moyenne sur le MSA), cet écart est beaucoup plus important en ce qui concerne le nitrate puisqu'il est en moyenne de 50%. En terme de déficit absolu (en ng/m^3), la quantité de nitrate manquante supposée de 30% sur le filtre dénudeur par rapport au filtre total du Labo 3 est dans tous les cas explicable par les teneurs d'acide nitrique mesurées en phase gaz. Sur l'ensemble de nos données, l'acide nitrique gazeux (piégé sur les trois tubes) se retrouve en moyenne pour 40% sur le filtre total du Labo 3. La gamme de valeur, pour ce collage, s'étend de 10 à 95%, le meilleur collage semblant se produire en été (mais le faible nombre de prélèvements ne permet pas de tirer de conclusion définitive).

Par ailleurs, aucune influence du sel de mer sur la partition gaz-particule n'est mise en évidence (figure II-45). Mais il faut une nouvelle fois souligner que les prélèvements par tubes dénudeurs ne peuvent se faire que par conditions relativement clémentes, sous peine de voir les tubes envahis par la neige soufflée... Or, ces conditions sont aussi le plus souvent associées aux teneurs en sel de mer les plus faibles (figure II-20). Les premières valeurs de nitrate présentées ici, même si leur nombre reste limité, permettent néanmoins d'avoir une bonne idée de l'évolution saisonnière de ce composé. Ainsi, si les teneurs en nitrate particulaire et gazeux sont du même ordre de grandeur, il semble cependant que la phase gazeuse soit prédominante au cours de l'année, représentant entre la moitié et les deux tiers du nitrate total. Elle représenterait, en valeur absolue, de 20 à 100 ng/m³ en été et une dizaine de ng/m³ en hiver. Ces valeurs sont à rapprocher de celles avancées par Hillamo et al. (1998) qui mesuraient entre 20,9 et 39,1 ng/m³ en février.

3.3. Conclusion

Au sein de ce paragraphe, l'objectif n'était pas de discuter la variabilité saisonnière et interannuelle du nitrate, cependant la prise en compte de huit années de prélèvements sur filtres totaux dans l'établissement d'un cycle saisonnier moyen a permis de mettre en évidence une allure similaire à ce qui est observé sur les bases de Mawson et Neumayer. Un maximum principal des teneurs en nitrate au mois de décembre est épaulé de deux pics secondaires de moindre amplitude, le premier dès le mois d'août, le second fin janvier.

Par ailleurs, les études combinées d'impacteurs et de dénudeurs ont permis de souligner qu'à Dumont d'Urville, les phases gazeuse et particulaire ont une importance relative équivalente. Si, en moyenne annuelle, la phase gazeuse semble légèrement majoritaire, la partition est cependant proche de 50%. De plus, nous avons montré que le prélèvement sur filtre total intègre une proportion variable du nitrate gazeux. En budget global (gaz + particules), les concentrations en nitrate vont de 200 ng/m³ en été à une vingtaine de ng/m³ en hiver.

Enfin, s'il est apparu lors du paragraphe précédent que le nitrate collecté est associé au sel de mer, présentant un mode dominant aux alentours de 1,5 µm en relation au phénomène de dégazage de HCl, nous n'avons pas pu distinguer avec nos premières données de tubes dénudeurs d'influence de la charge en sel de mer sur la partition gaz-particules.

4. L'ammonium et l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

Dans une étude regroupant les données de plusieurs stations côtières antarctiques, Legrand et al. (1998) se sont penchés sur les mesures d'ammonium à Dumont d'Urville, Neumayer, Halley Bay et Mawson. Si un cycle saisonnier marqué existe sur chaque site avec un maximum en été, il existe une très grande variabilité entre les stations. En effet, les maxima vont d'environ $12,5 \text{ ng/m}^3$ à Neumayer jusqu'à $140\text{-}230 \text{ ng/m}^3$ à Dumont d'Urville. Ces auteurs ont montré qu'un certain nombre de stations côtières sont en fait influencées par la présence de faune locale, en particulier de colonies très importantes de manchots Adélie. Cette contamination en ammonium par les sols ornithogéniques est associée à de forts enrichissements en potassium et en calcium par rapport au sel de mer, ainsi que par des teneurs importantes d'oxalate.

L'examen des données des deux stations peu susceptibles d'être influencées par les sols ornithogéniques, Halley Bay et Neumayer, révèle un cycle annuel dont le maximum estival coïncide assez bien avec celui des composés biogéniques soufrés, laissant présupposer une origine marine pour l'ammonium (Legrand et al., 1998). A Neumayer, les valeurs oscillent entre $2,5 \text{ ng/m}^3$ en hiver et $12,5 \text{ ng/m}^3$ en été sur la période 1991-1995. La neutralisation des espèces acides est alors très partielle, confirmant la dominance de l'acide sulfurique dans l'aérosol antarctique.

Dans le cas de Dumont d'Urville, les émissions locales des sols ornithogéniques masquent complètement la contribution de l'Océan Austral. Ces émissions d'ammoniac et d'ammonium par les manchots n'ont qu'une influence relativement locale à l'échelle de l'Antarctique. Cependant, elles vont jouer un rôle important dans le cadre de notre étude à Dumont d'Urville dans la mesure où elles représentent une source conséquente de composés alcalins à même de neutraliser l'aérosol biogénique acide. Nous avons vu plus haut également leur intervention dans les processus relatifs au sel de mer en tant que support de collage de HCl. L'étude présentée dans ce chapitre va plutôt se pencher sur les processus d'émission de composés par les sols ornithogéniques, avant de considérer leur impact sur les composés soufrés.

4.1. Présentation des données

La figure II-46 présente l'ensemble des mesures d'aérosols disponibles pour l'ammonium et complète la série présentée par Legrand et al. (1998) :

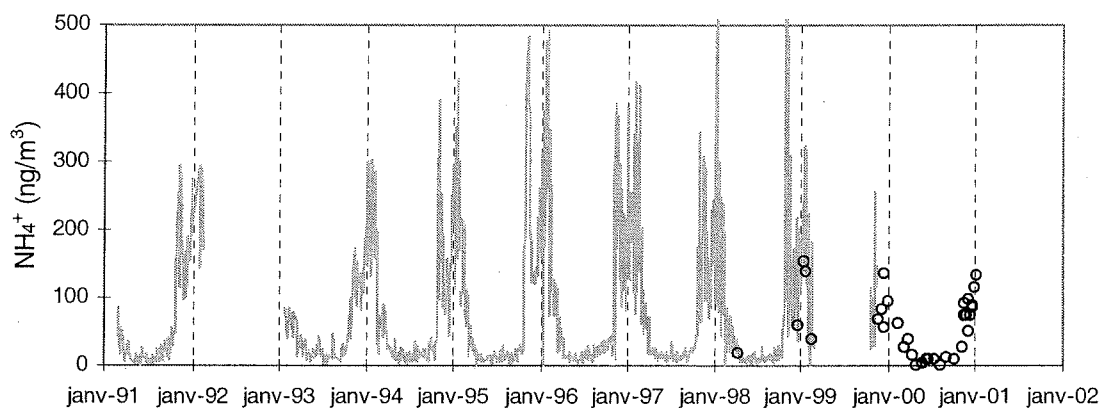


figure II-46 : données générales d'ammonium dans l'aérosol à Dumont d'Urville, site du Labo 3 filtre total (trait continu) et impacteurs (ronds)

Les cercles correspondent aux prélèvements effectués par impacteur (somme des concentrations mesurées sur tous les étages), les valeurs des cations pour les filtres totaux ultérieurs à janvier 1999 n'étant pas disponibles à ce jour. L'ensemble de ces données depuis 1991 permet, sur la base de moyennes par décade, d'établir un cycle annuel moyen de l'ammonium dans l'aérosol de Dumont d'Urville :

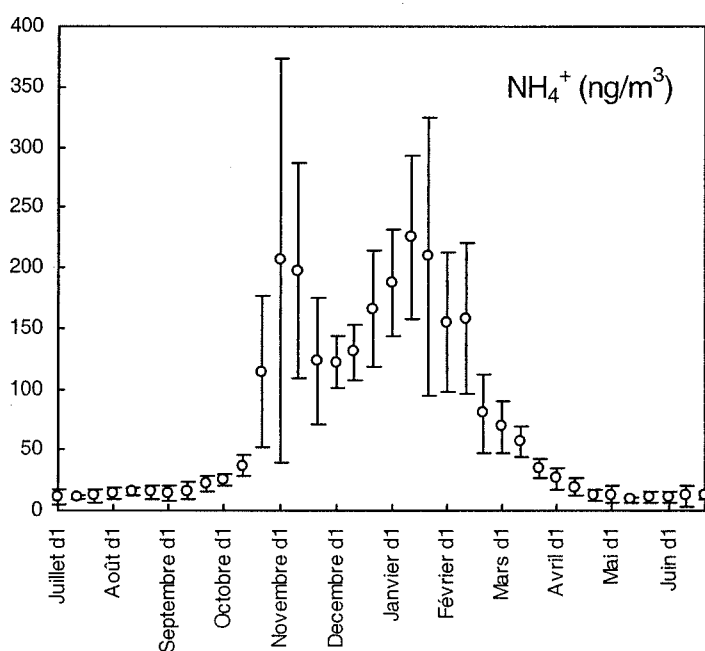


figure II-47 : cycle saisonnier moyen de l'ammonium sur le filtre du Labo 3 (décades moyennées sur la période 1991 – 1998)

Les concentrations atmosphériques d'ammonium dans l'atmosphère de Dumont d'Urville s'envolent chaque année lors de la troisième décennie du mois d'octobre. Cette hausse brutale fait suite à l'arrivée massive des manchots Adélie sur l'archipel : les premiers individus arrivent généralement autour du quinze octobre et le flot de plusieurs milliers d'oiseaux débarque au cours des deux semaines qui suivent.

4.2. Mise en évidence du rôle des manchots ; modes d'émissions

4.2.1. Le rôle des manchots

Le nombre de manchots Adélie présents sur la base (ou sur l'ensemble de l'archipel) peut être estimé à partir des cinq comptages effectués par les ornithologues du CEBC (CNRS) au cours de l'été austral (H. Weimerskirch, communication personnelle) : 15 novembre, comptage du nombre de couples, 20 décembre et 1^{er} janvier, comptage du nombre d'individus couveurs, 20 janvier, comptage du nombre de poussins en crèche et 5 février, comptage du nombre de poussins au départ. A partir de ces recensements et du comportement des manchots au cours du temps (en particulier, absences pour se nourrir), nous avons retenu sept valeurs annuelles :

Date	Nombre d'individus
10 octobre	= 0
15 novembre	= nombre de couple *2
20 décembre	= nombre de couveurs
01 janvier	= nombre de couveurs *3 (éclosion de deux poussins)
20 janvier	= nombre de poussins en crèche + nombre de couples / 2
05 février	= nombre de poussins au départ + nombre de couples / 4
01 mars	= 0

tableau II-7 : mode de calcul du nombre de manchots Adélie sur l'île

L'évolution du nombre de manchots présents sur la base ainsi estimé et des teneurs en ammonium dans l'aérosol de Dumont d'Urville sont représentés sur la figure ci-dessous :

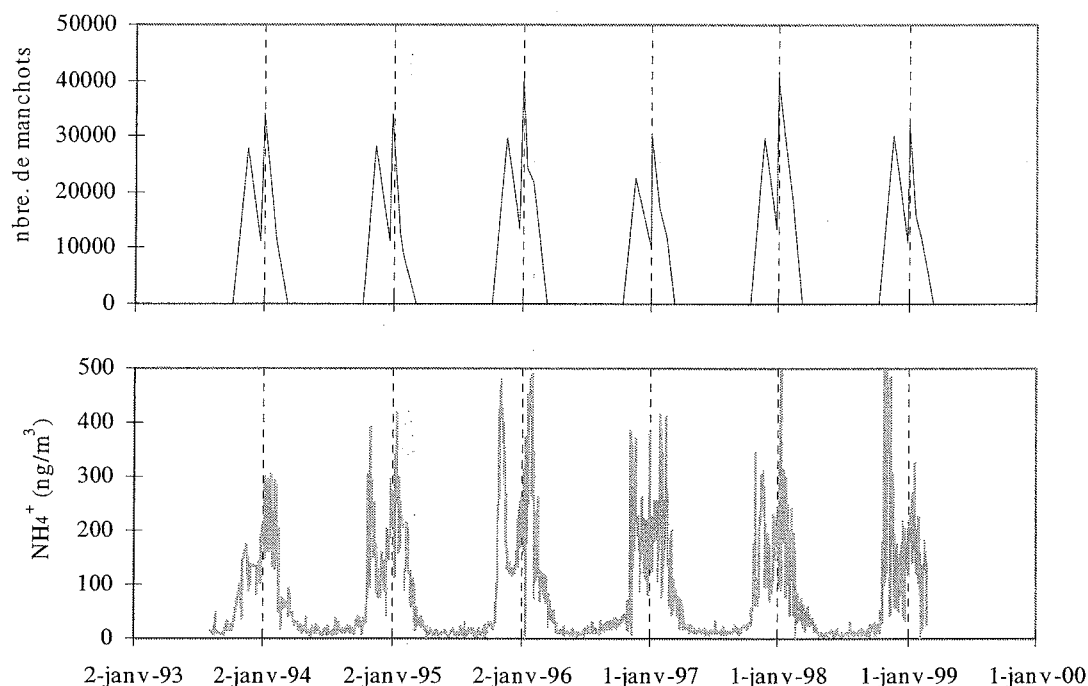


figure II-48 : évolution du nombre de manchots Adélie sur l'île des Pétrels et de l'ammonium dans l'aérosol du Labo 3

Un raisonnement identique mené sur la base des comptages de l'ensemble de l'archipel ne change pas l'allure de la courbe (nombre de manchots trois fois plus important).

Nous notons une forte ressemblance entre les deux courbes. Une telle covariance, dominée par le double pic estival, a déjà été suggérée par Legrand et al. (1998). La diminution du nombre de manchots entre ces deux pics, en décembre, correspond à la période où les manchots sont sur oeuf. C'est une période particulièrement calme où un seul des deux individus d'un couple est sur l'île, l'autre étant en mer ; de plus, l'adulte restant couché au nid, il y a peu de brassage des sols. Fin décembre, l'éclosion de plus de 25000 oeufs entraîne une recrudescence de l'activité des manchots et l'ajout d'autant de producteurs de guano...

En conséquence, la seule occupation des sols par les manchots et l'intensité de leur activité semblent expliquer en grande partie l'évolution des concentrations atmosphériques en ammonium. Il ne faut cependant pas oublier que ces émissions sont également tributaires de l'état des sols, et donc de la météorologie.

En relation avec cette activité locale, et sur la base d'une étude comparative entre le site du Labo 3 et une île proche nettement moins occupée par les manchots (île du gouverneur, Cf. figure I-6), Legrand et al. (1998) identifient deux modes d'émission contribuant au bilan de l'ammonium dans l'aérosol de Dumont d'Urville : d'une part, une émission directe de

particules par les sols ornithogéniques, sous l'action du vent et de l'activité des oiseaux, d'autre part une émission d'ammoniac gazeux lié à la dégradation de l'urée dans ces sols. Cet ammoniac réagit ensuite dans l'atmosphère avec les composés acides, ce qui suppose une répartition en taille différente pour ces deux types d'émissions.

Les études d'impacteurs réalisées sur le site montrent effectivement que l'ammonium présente deux modes dominants, l'un submicronique, l'autre supermicronique :

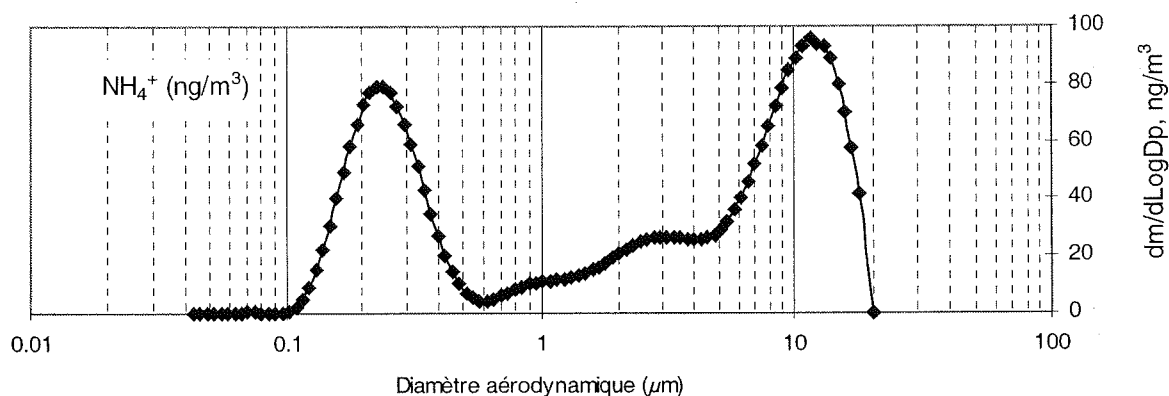


figure II-49 : distribution estivale classique d'ammonium à Dumont d'Urville ; prélèvement du 17 décembre 2000

Ces deux modes principaux apparaissent nettement dès les premiers prélèvements qui suivent l'invasion des manchots. Si nous entrons plus dans le détail de la répartition en taille, celle-ci présente le plus souvent une distribution à quatre ou cinq modes : un premier mode submicronique à 0,2-0,3 μm est associé à l'aérosol biogénique acide (nss-sulfate et MSA). Un deuxième mode principal, sur les grosses particules (supérieures à 8 μm), est associé au potassium, au calcium, et aussi à l'acide oxalique lorsque celui-ci a pu être détecté ; son origine réside dans les émissions primaires de sols ornithogéniques, ce mode semblant plus marqué quand il y a du vent (Jourdain et Legrand, 2001). Enfin, plusieurs modes secondaires se dessinent parfois : un deuxième mode submicronique, de taille plus élevée (entre 0,7 et 0,9 μm), associé au sulfate, peut être marqueur d'un aérosol ayant été repris par les nuages ; un mode entre 1 et 2 μm , potentiellement associé au nitrate se distingue parfois, de même qu'un autre mode secondaire supermicronique entre 3 et 4 μm , également discernable sur les distributions du potassium et du calcium et donc vraisemblablement associé à des émissions primaires de sols. Nous nous intéresseront ici essentiellement aux deux modes principaux.

Durant la période hivernale, les teneurs en ammonium sont faibles et souvent assez proches des blancs. Sur certains prélèvements toutefois, l'un des deux modes principaux se

dessine encore, associé à des émissions primaires résiduelles des sols découverts ou au sulfate submicronique. Ce dernier point sera discuté plus bas.

Le schéma ci dessous permet de synthétiser les deux modes d'émission de l'aérosol ammoniacal que nous allons ensuite discuter :

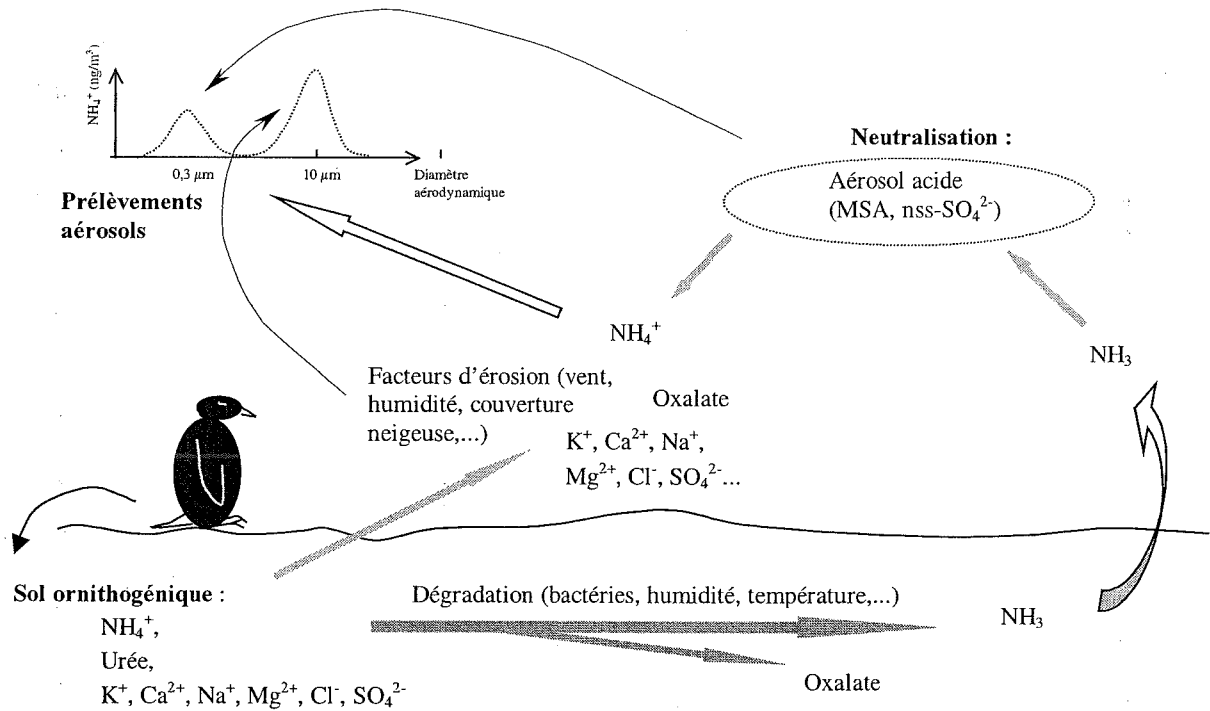


figure II-50 : schéma représentant les modes d'émission des sols ornithogéniques

4.2.2. Le mode d'émissions primaires

Intéressons nous dans un premier temps au mode d'émission primaire de l'ammonium qui correspond essentiellement à des particules de taille supérieure à 8 µm. Les études d'impacteurs confirment l'association de ces émissions d'ammonium avec du potassium et du calcium d'origine non sel de mer, ainsi qu'avec de l'oxalate :

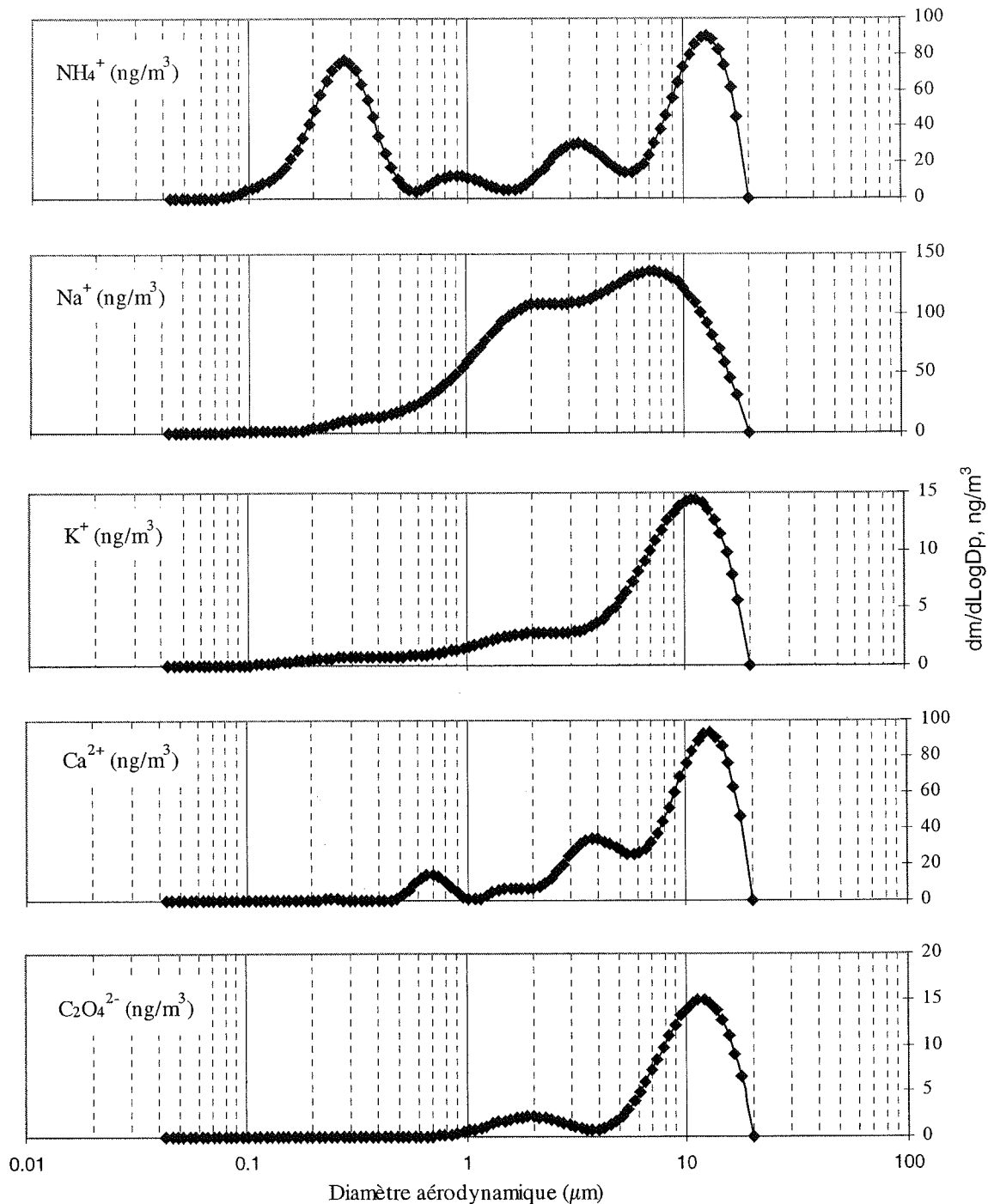


figure II-51 : exemple de distributions classiques des principaux composés ayant une composante ornithogénique

L'excès de potassium et de calcium par rapport à la composition moyenne du sel de mer s'accompagne d'un léger excès de magnésium, dans une bien moindre mesure. Les teneurs en excès sont estimées en retranchant, de la même manière que nous le faisons pour le calcul du sulfate biogénique, la contribution du sel de mer aux teneurs mesurées :

$$\text{nss-K}^+ = \text{K}^+ - 0,037 \cdot \text{Na}^+$$

$$\text{nss-Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - 0,038 * \text{Na}^+$$

(0,037 et 0,038 étant les rapports moyens respectifs de K^+/Na^+ et $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ dans l'eau de mer, d'après Wilson (1975)).

Cependant, nous avons vu en début de chapitre que se pose le problème du choix de l'élément marin de référence. Legrand et al. (1998) avaient utilisé le chlore pour déterminer les concentrations de potassium en excès. Or, cet élément est également contenu dans les sols, problème auquel s'ajoute le phénomène de dégazage de HCl discuté plus haut. La solution consistant à référencer le sel de mer par rapport au sodium induit aussi une erreur en raison des fortes teneurs en sodium des sols ornithogéniques (Cf. paragraphe 2). Si l'influence de ce sodium en excès est vraisemblablement négligeable lors des forts apports de sel de mer, ce n'est plus le cas aux faibles teneurs. Cependant, sur la base du rapport K^+/Na^+ estimé au paragraphe 2.1 à 0,55 dans l'aérosol ornithogénique (figure II-6), il est alors possible de corriger le calcul du potassium en excès :

$$\text{nss-K}^+ = \text{K}^+ - 0,037 * \text{Na}^+_{\text{sel}} = \text{K}^+ - 0,037 * (\text{Na}^+ - \text{nss-Na}^+)$$

Or $\text{nss-Na}^+ = \text{nss-K}^+ / 0,55$, d'où :

$$\text{nss-K}^+ = \text{K}^+ - 0,037 * \text{Na}^+ + 0,067 * \text{nss-K}^+$$

Soit encore :

$$\text{nss-K}^+ = (\text{K}^+ - 0,037 * \text{Na}^+) / 0,933$$

Nous pouvons également en tirer une estimation de l'excès de sodium :

$$\text{nss-Na}^+ = \text{nss-K}^+ / 0,55$$

Un calcul similaire peut être envisagé pour nss-Ca^{2+} avec un rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ de 0,76 dans l'aérosol ornithogénique déterminé de la même manière que le rapport K^+/Na^+ . Cependant, nous verrons plus loin que d'autres problèmes s'ajoutent dans le cas du calcium et que le potassium semble mieux convenir comme traceur des émissions primaires de sols.

Nous pouvons ainsi suivre l'évolution des teneurs de ces composés depuis 1991 :

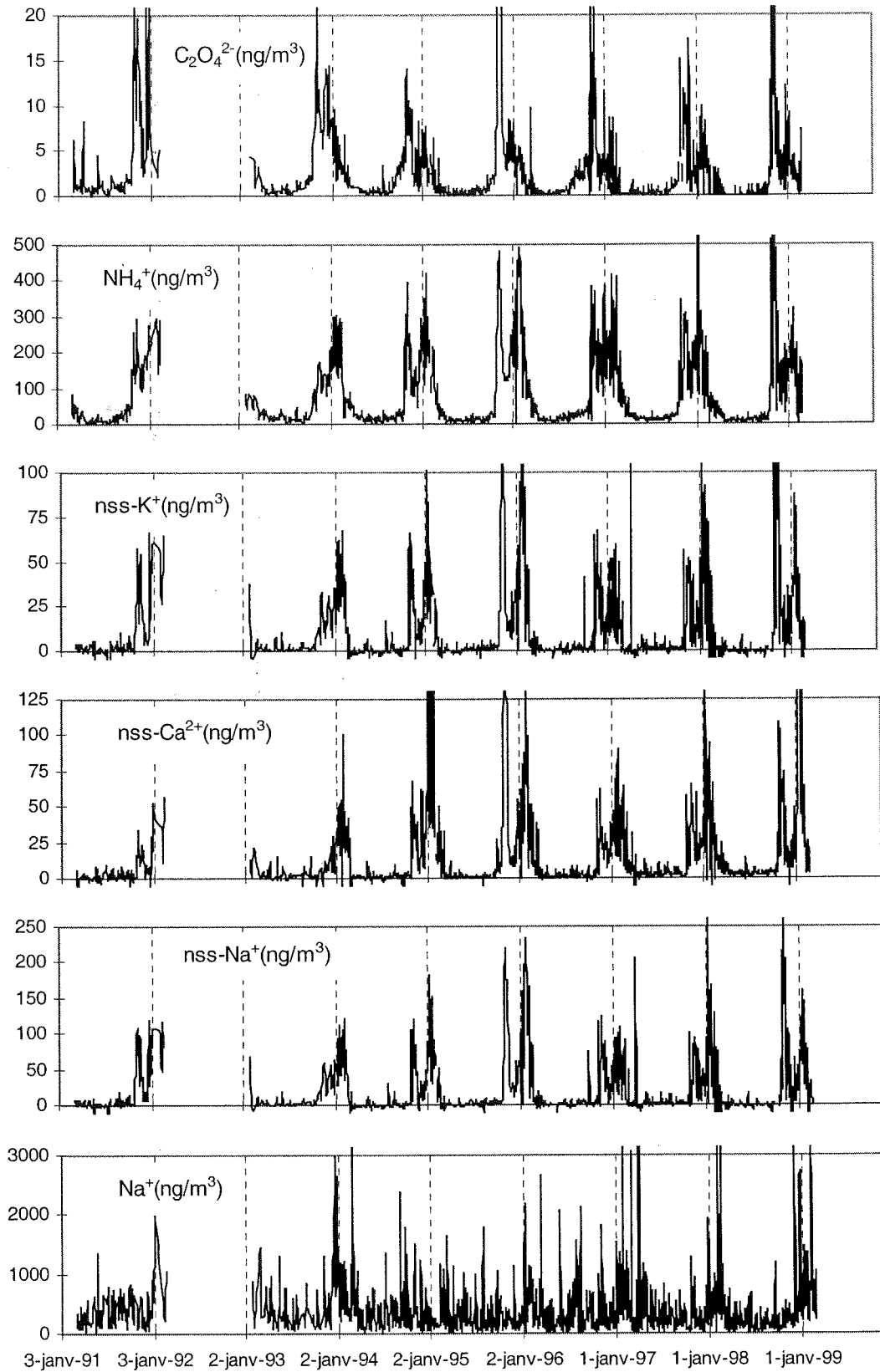


figure II-52 : oxalate, ammonium, potassium, calcium et sodium en excès et sel de mer sur le filtre total du Labo3 (période 1991-1999)

Le comportement de ces espèces est très similaire, tant dans l'évolution saisonnière que dans la variabilité interannuelle. Notons cependant le comportement un peu singulier de l'oxalate : si le premier pic estival est bien marqué, il n'en est pas de même pour le deuxième, les teneurs ayant plutôt tendance à faiblir durant l'été. Nous reviendrons plus bas sur cette particularité. Considérons maintenant l'évolution de ces composés au cours d'un été :

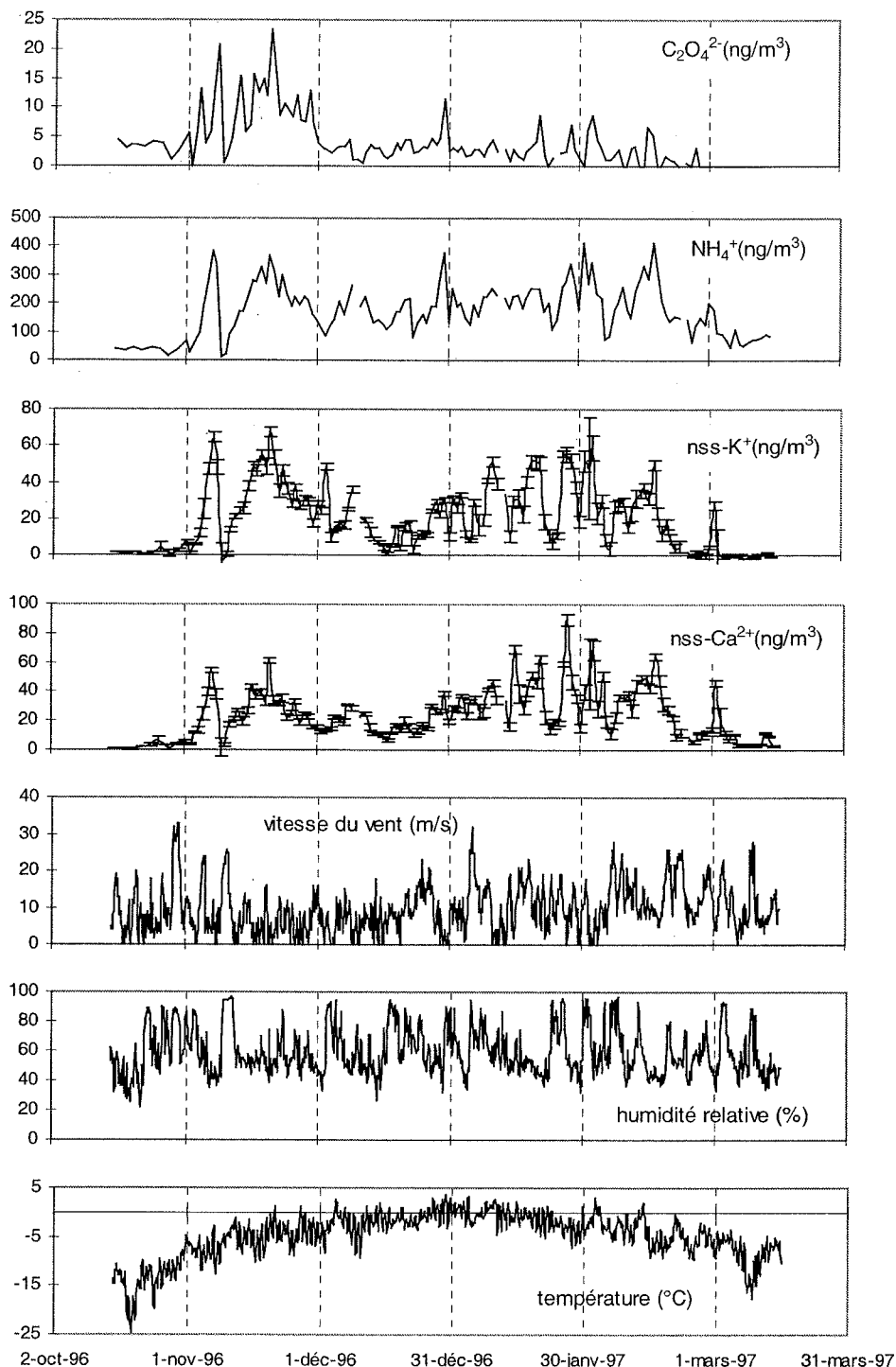


figure II-53 : évolution des composés d'origine ornithogénique et des paramètres météorologiques au cours d'un été : exemple de l'été 1996-1997

Cette figure illustre à la fois les caractéristiques générales d'évolution saisonnière et l'influence des conditions météorologiques. Ainsi, les deux pics de printemps et d'été sont bien identifiés pour le potassium et le calcium en excès de même que pour l'ammonium. En revanche, si les teneurs d'oxalate sont élevées au printemps, leur remontée est bien moins sensible durant le pic d'été. Par ailleurs, nous remarquons que chaque chute brutale des teneurs de ces composés correspond à des périodes brèves de très fortes humidité relative (par exemple, épisode très marqué du 9 et 10 novembre). Ces pics d'humidité relative, en général associés à des vents forts, correspondent en fait au passage de dépressions et entraînent des précipitations de neige qui recouvrent le sol et en stoppent brutalement les émissions. Les chutes de neige estivales recouvrent rarement le sol plus de deux jours, la fonte étant importante en été, ce qui explique la reprise rapide des émissions par les sols. Il n'est donc pas possible d'établir une relation directe entre la force du vent et la mobilisation de sol ornithogénique. Une autre situation météorologique particulière se présente le 30 décembre : cette journée est l'une des plus chaudes de l'été (moyenne = 1,8°C entre 10h et 19h), le vent est faible, l'humidité relative élevée non en raison de précipitations mais plutôt en relation avec une masse d'air océanique locale, stable. Ce type de journée, particulièrement agréable sur place, est également caractérisé par une très forte odeur d'ammoniac sur la base (moins agréable, il faut bien l'avouer). La courbe d'ammonium nous indique effectivement un pic ce jour là, alors que les cations en excès répondent moins, en liaison avec la faible force du vent. En revanche, l'oxalate réagit particulièrement. Nous verrons plus loin que ce type de conditions météorologiques est très favorable à la dégradation de l'urée, dont l'oxalate se montrera être un bon traceur. Les fortes émissions d'ammonium correspondantes reflètent l'importante volatilisation d'ammoniac qui en découle, ammoniac ensuite neutralisé par l'aérosol acide.

La figure et le tableau ci-dessous présentent les corrélations observées entre l'ammonium et les cations en excès :

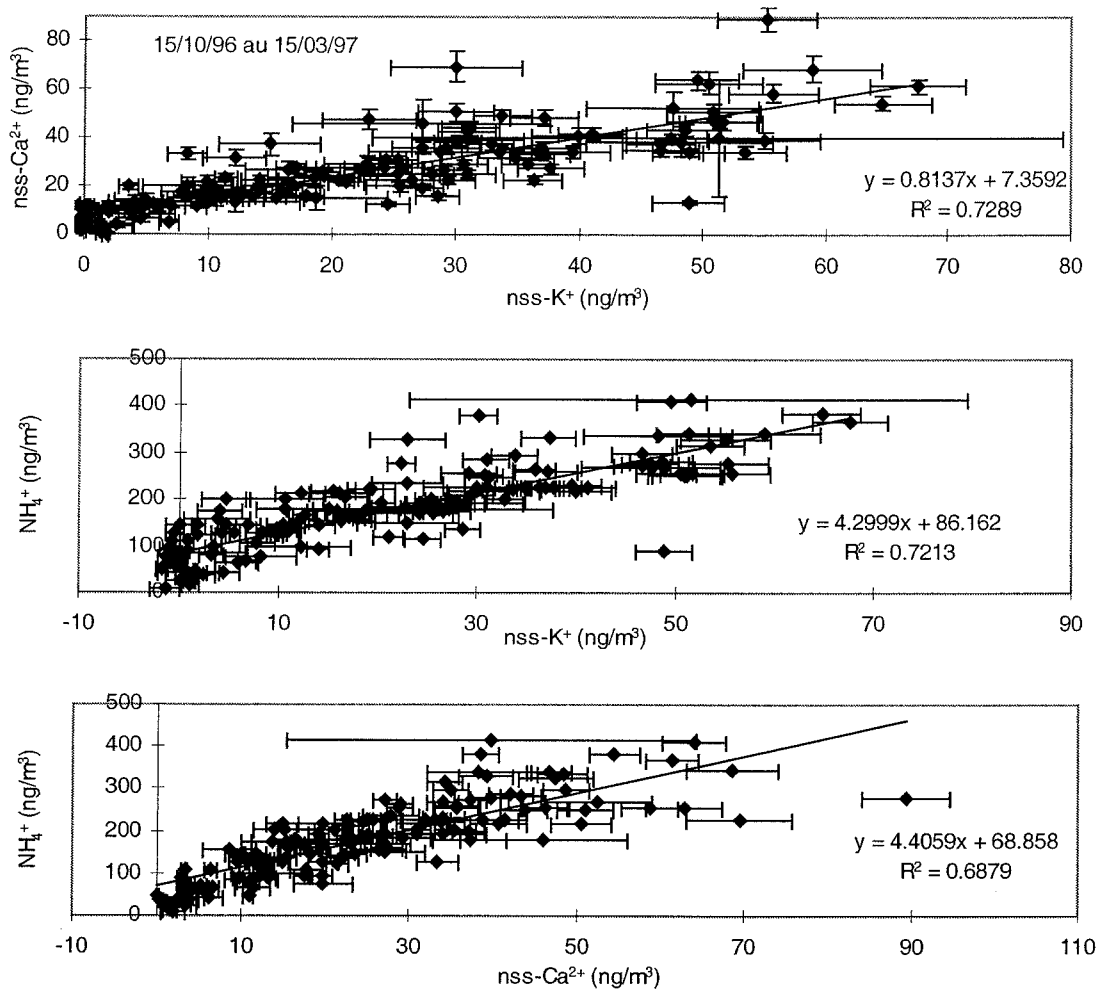


figure II-54 : corrélation entre les espèces cationiques ; exemple de l'été 1996-1997

Les barres d'incertitude représentent l'incertitude estimée dans le calcul des teneurs en cations en excès en ne tenant compte que de l'incertitude analytique estimée à 5% ; l'incertitude réelle sera plus importante, en relation notamment avec la détermination de la valeur du rapport des espèces dans l'aérosol ornithogénique.

Nous observons ainsi une très bonne corrélation entre l'ammonium et le potassium en excès, et dans une moindre mesure entre l'ammonium et le calcium en excès. Concernant ce dernier, il semble qu'il possède une autre source ponctuelle comme l'indique l'ordonnée à l'origine de la droite de régression entre le nss-K⁺ et le nss-Ca²⁺, ainsi que certaines valeurs particulièrement élevées qui ont été retirées de la régression (Cf. tableau II-8). Il n'est pas exclu que ce supplément de nss-calcium soit lié à l'activité humaine sur la base. La suite de la discussion s'effectuera par conséquent à partir du nss-potassium.

	$\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+/\text{nss-K}^+$	$\text{nss-Ca}^{2+}/\text{nss-K}^+$	nombre de valeurs
1993-1994	$y=2,54x + 101$	$y=3,78x + 66$	$y=0,64x + 5,2$	68
14/10-15/03	$(r^2 = 0,39)$	$(r^2 = 0,85)$	$(r^2 = 0,40)$	grande dispersion du nss-Ca^{2+}
1994-1995	$y=3,21x + 66$	$y=4,01x + 75$	$y=0,88x + 11$	129
16/10-15/03	$(r^2 = 0,64)$	$(r^2 = 0,88)$	$(r^2 = 0,68)$	grande dispersion du nss-Ca^{2+} - 4 valeurs retirées
1995-1996	$y=3,83x + 66$	$y=3,31x + 87$	$y=0,73x + 9,7$	122
15/10-15/03	$(r^2 = 0,80)$	$(r^2 = 0,93)$	$(r^2 = 0,84)$	9 valeurs retirées pour le nss-Ca^{2+} ($>100 \text{ ng/m}^3$)
1996-1997	$y=4,41x + 69$	$y=4,30x + 86$	$y=0,81x + 7,4$	145
15/10-15/03	$(r^2 = 0,69)$	$(r^2 = 0,72)$	$(r^2 = 0,73)$	
1997-1998	$y=2,97x + 72,6$	$y=3,32x + 78$	$y=0,85x + 7,4$	152
15/10-15/03	$(r^2 = 0,57)$	$(r^2 = 0,76)$	$(r^2 = 0,76)$	
1998-1999	$y=4,38x + 41,5$	$y=4,07x + 53$	$y=0,69x + 10,2$	133
16/10-24/02	$(r^2 = 0,62)$	$(r^2 = 0,89)$	$(r^2 = 0,72)$	19 valeurs retirées pour le nss-Ca^{2+} (du 6 au 24/01)*
impacteurs étés 1999-2000 et 2000-2001 (étage XI)				17
	$y=0,82x + 9,6$	$y=3,36x + 5,5$	$y=2,07x + 4,4$	
	$(r^2 = 0,45)$	$(r^2 = 0,68)$	$(r^2 = 0,38)$	
moyenne	1,80 (1,07)	4,82 (1,93)	3,15 (1,54)	

tableau II-8 : équations des droites de régressions pour les rapports $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$, $\text{NH}_4^+/\text{nss-K}^+$ et $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{nss-K}^+$ pour les divers étés, à partir du filtre total du Labo 3 (1993 à 1999) et à partir des impacteurs (1999 à 2000)

* valeurs retirées en raison d'une contamination en calcium liée à la réalisation de travaux de cimenterie à une dizaine de mètres au vent du site de prélèvement (teneurs de nss-Ca^{2+} oscillant entre 100 et 500 ng/m^3 pendant cette période)

Legrand et al. (1998) déduisent des différences mesurées dans l'aérosol entre le Labo 3 et l'île du Gouverneur un rapport $\text{nss-K}^+/\text{NH}_4^+$ de 0,3. Cette valeur, comparée aux 0,22 obtenus pour les sols ornithogéniques dans l'étude de Speir et Cowling (1984), s'avère être une bonne signature chimique de ces sols. Notre travail confirme ce point, puisque sur l'ensemble des six étés de 1993 à 1999 nous trouvons un coefficient directeur moyen pour la droite de régression de l'ammonium en fonction du nss-potassium de 3,80, ce qui conduit à un rapport $\text{nss-K}^+/\text{NH}_4^+$ de 0,26. Les valeurs obtenues à partir des mesures sur le premier étage (plus grosses particules) des 17 impacteurs estivaux sont très proches (pente de la droite : 3,36, soit rapport $\text{nss-K}^+/\text{NH}_4^+ = 0,30$).

Par ailleurs, Legrand et al. (1998) observent sur l'île du Gouverneur des teneurs d'ammonium de $102 \pm 31 \text{ ng/m}^3$. Compte tenu des très faibles niveaux de nss-potassium sur ce site, cette centaine de ng/m^3 est attribuée à la neutralisation d'ammoniac gazeux par l'aérosol acide. L'ordonnée à l'origine de nos droites de régression, correspondant à 75 ng/m^3 d'ammonium en moyenne, représente également la part d'ammonium particulaire non associée aux émissions primaires de sol ornithogénique, et donc à la neutralisation de l'ammoniac gazeux. Cette valeur est proche de celle trouvée par Legrand et al. (1998). Une

telle teneur en ammonium (soit 4,2 nmol/m³), donne si elle est rapportée aux teneurs avancées par Minikin et al. (1998) pour le nss-SO₄²⁻ et le MSA (2,8 et 0,5 nmol/m³ respectivement) une neutralisation de l'aérosol acide correspondant à un mélange de sulfate et de bisulfate d'ammonium, ce qui est confirmé par ailleurs (Cf. paragraphe 4.2.3).

Concernant l'oxalate, qui provient de la dégradation de l'urée dans les sols ornithogéniques, Legrand et al. (1998) remarquent que ses teneurs sont insignifiantes sur l'île du Gouverneur. Notre étude d'impacteur révèle que ce composé est présent majoritairement dans le mode supermicronique, confirmant qu'il est plutôt associé aux émissions primaires de sol. Notons cependant qu'il est parfois détectable sur les étages submicroniques au printemps et en début d'été. Ce mode à 0,3 µm laisse supposer un processus supplémentaire d'émission à l'état d'acide oxalique gazeux qui est ensuite probablement neutralisé par l'ammoniac. Dans leur étude à Aboa, station située à 150 km des côtes, Teinilä et al. (2000), ne notent sa présence que dans le mode submicronique et l'associent au transport longue distance de résidus d'émissions par les sols ornithogéniques.

Legrand et al. (1998) voient également un déficit d'oxalate par rapport au nss-potassium, en référence aux teneurs mesurées dans les sols (0,12 contre 20). Ils interprètent cela par l'existence probable d'oxalate sous forme de d'oxalate de calcium insoluble. Le tableau ci dessous montre que le rapport C₂O₄²⁻/nss-K⁺ que nous obtenons au cours des six étés est du même ordre de grandeur que celui estimé à partir des mesures sur l'île du Gouverneur :

	C ₂ O ₄ ²⁻ /NH ₄ ⁺		C ₂ O ₄ ²⁻ /nss-K ⁺	
	printemps (15 oct. au 1 ^{er} déc.)	fin d'été (1 ^{er} jan. au 15 mars)	printemps (15 oct. au 1 ^{er} déc.)	fin d'été (1 ^{er} jan. au 15 mars)
1993-1994	y=0,005x + 8,6 (r ² =0,01)	y=0,015x + 1,5 (r ² =0,32)	y=0,140x + 7,1 (r ² =0,07)	y=0,049x + 2,8 (r ² =0,22)
1994-1995	y=0,028x + 2,0 (r ² =0,57)	y=0,013x + 0,3 (r ² =0,46)	y=0,135x + 3,4 (r ² =0,55)	y=0,056x + 1,2 (r ² =0,51)
1995-1996	y=0,098x - 4,9 (r ² =0,91)	y=0,009x + 0,6 (r ² =0,34)	y=0,363x + 0,9 (r ² =0,92)	y=0,031x + 1,4 (r ² =0,37)
1996-1997	y=0,039x + 1,8 (r ² =0,66)	y=0,013x - 0,6 (r ² =0,30)	y=0,213x + 2,9 (r ² =0,64)	y=0,079x + 0,2 (r ² =0,49)
1997-1998	y=0,038x - 1,2 (r ² =0,86)	y=0,004x + 2,4 (r ² =0,06)	y=0,193x + 1,3 (r ² =0,89)	y=0,023x + 2,4 (r ² =0,13)
1998-1999	y=0,030x + 1,1 (r ² =0,76)	y=0,007x + 1,9 (r ² =0,11)	y=0,141x + 1,7 (r ² =0,72)	y=0,025x + 2,3 (r ² =0,12)

tableau II-9 : équations des droites de régressions pour les rapports oxalate/NH₄⁺ et oxalate/nss-K⁺ en fonction de la saison pour les divers étés, à partir du filtre total du Labo 3 (1993 à 1999)

Toutefois, comme nous l'avons souligné plus haut, l'oxalate a un comportement différent des cations en excès, dans la mesure où ses teneurs sont plus élevées au printemps qu'en été. Ceci est illustré dans le tableau II-9 et dans la figure II-55 où la corrélation de l'oxalate avec

l'ammonium et le nss-potassium s'avère bien meilleure dès lors que ces saisons sont séparées :

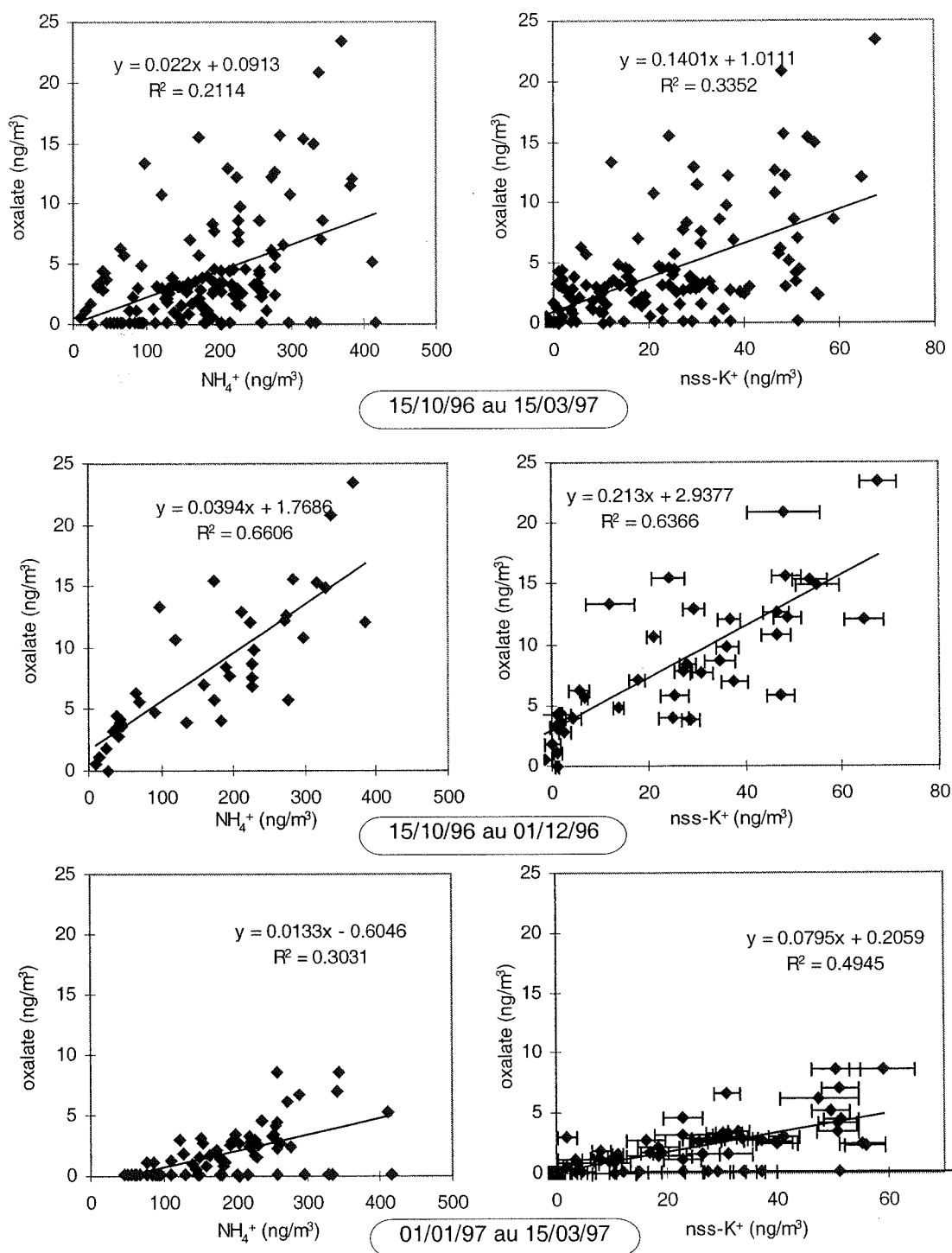


figure II-55 : corrélation des cations avec l'oxalate en fonction de la saison ; exemple de l'été 1996-1997

Il apparaît donc que si les cations en excès reflètent l'importance des émissions primaires de sols, potentiellement liées au nombre et à l'activité des manchots (plus tranquilles quand

ils couvent), d'autres paramètres interviennent dans le cas de l'oxalate. En particulier, ce dernier n'est pas produit directement par les manchots, contrairement aux précédents, mais est un des composés issus de la dégradation bactérienne de l'urée dans le sol. Or ce processus va lui même dépendre de plusieurs facteurs, en particuliers météorologiques. Ainsi, la dégradation sera favorisée aux températures plus élevées mais surtout par forts taux d'humidité dans les sols. Le mois de novembre, à la sortie de l'hiver, correspond à une période où la couverture neigeuse est encore importante sur la base. Cependant, les températures très clémentes et une très bonne insolation assurent une fonte intense à cette période. Les sols sont ainsi très humides, contrairement à la deuxième moitié de l'été où, toute la neige ayant fondu, la surface de l'île devient très aride. Legrand et al. (1998) notent également une meilleure neutralisation des gaz biogéniques acides au printemps par rapport à l'été, suggérant que l'ammoniac, également issu de la dégradation de l'urée est produit en quantité plus conséquentes au printemps.

4.2.3. L'ammoniac gazeux et l'ammonium submicronique

Les mesures d'ammoniac effectuées par chambres à nébuliser depuis 1995 tendent à confirmer ces dernières observations :

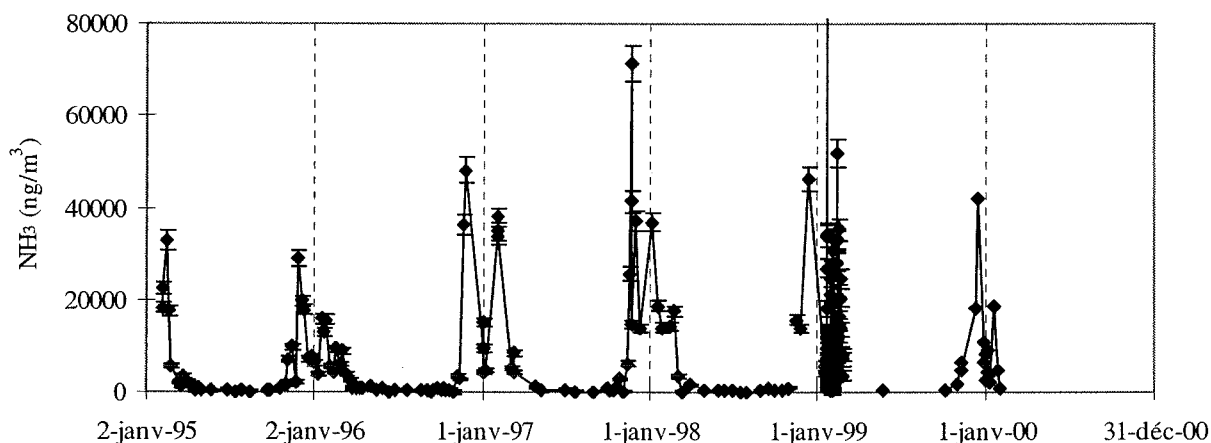


figure II-56 : l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville (somme du contenu des deux chambres)

Cet ammoniac, issu de la dégradation de l'urée dans les sols puis volatilisé dans l'atmosphère de Dumont d'Urville va ensuite neutraliser l'aérosol biogénique soufré, formant de l'ammonium particulaire dans la fraction submicronique de l'aérosol.

La figure II-49 indique en effet que le mode submicronique dominant de l'ammonium est centré entre 0,2 et 0,3 μm , comme pour le MSA et le nss-sulfate (figure II-2). Nous avons effectivement vérifié plus haut la très bonne corrélation de ces espèces sur les étages submicroniques (paragraphe 2.3.6). En été, l'examen en équivalents du rapport $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ sur les étages submicroniques montre qu'il est souvent proche de 1, supposant l'existence de bisulfate d'ammonium. Cependant, ce rapport tombe parfois sous l'unité, surtout si le MSA est aussi pris en compte (tableau II-4), ce qui implique également la présence de sulfate d'ammonium. Sur les 20 prélèvements estivaux, la somme d'ammonium sur les étages submicroniques va de 20 à 110 ng/m^3 . Ces quantités sont à rapprocher des 102 et 75 ng/m^3 présentés plus haut, sur la base des études sur l'île du Gouverneur (Legrand et al., 1998) et des régressions linéaires entre l'ammonium et le nss-potassium, comme étant attribuables à la neutralisation d'ammoniac gazeux sur le filtre total.

En hiver, les rapports $\text{NH}_4^+/\text{acides}$ observés sur les étages submicroniques sont souvent inférieurs à l'unité, de l'ordre de 0,5, même s'ils sont de temps en temps supérieurs (une contamination partielle des étages acides lors du déchargement de l'impacteur dans le laboratoire n'est alors pas à exclure). Si nous regardons l'ensemble des valeurs hivernales du filtre total du Labo 3, la moyenne du rapport $\text{NH}_4^+/\text{(nss-SO}_4^{2-} + \text{MSA)}$ en équivalents est de proche de 1,8. Cependant, nous observons une grande dispersion des valeurs en liaison notamment au choix de la valeur 0,11 pour le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$. Le nss-sulfate utilisé pour ce calcul est potentiellement surestimé ou sous estimé (présence de valeurs négatives). Il est d'autant plus difficile de tirer des conclusions quant à la neutralisation de l'aérosol soufré que, sur les prélèvements d'impacteur hivernaux, nous notons encore la présence d'un mode supermicronique d'ampleur variable pour l'ammonium. Il est en effet probable que les émissions d'ammonium par les sols ornithogéniques inoccupés, bien que n'ayant pas l'ampleur des mois d'été, surviennent toujours en hiver, de manière vraisemblablement assez diffuse en ce qui concerne l'ammoniac et plus sporadique dans le cas de l'émission primaire (impacteur du 6 juin 2000). Un moyen pour connaître cette contribution de l'ammoniac gazeux à la quantité d'ammonium présente sur le filtre total est de retirer la contribution des émissions primaires. Ceci permettrait de connaître l'état réel de neutralisation de l'aérosol soufré tout au long de l'année. Nous avons vu plus haut qu'un rapport $\text{nss-K}^+/\text{NH}_4^+$ de 0,3 semble être une bonne signature de ces émissions. L'ammonium d'origine gazeuse, que nous noteront $\text{NH}_4^+_g$, s'écrit donc :

$$\text{NH}_4^+_g = \text{NH}_4^+ - \text{nss-K}^+/0,3$$

Il nous est alors possible de séparer les contributions des deux modes d'émission de l'ammonium :

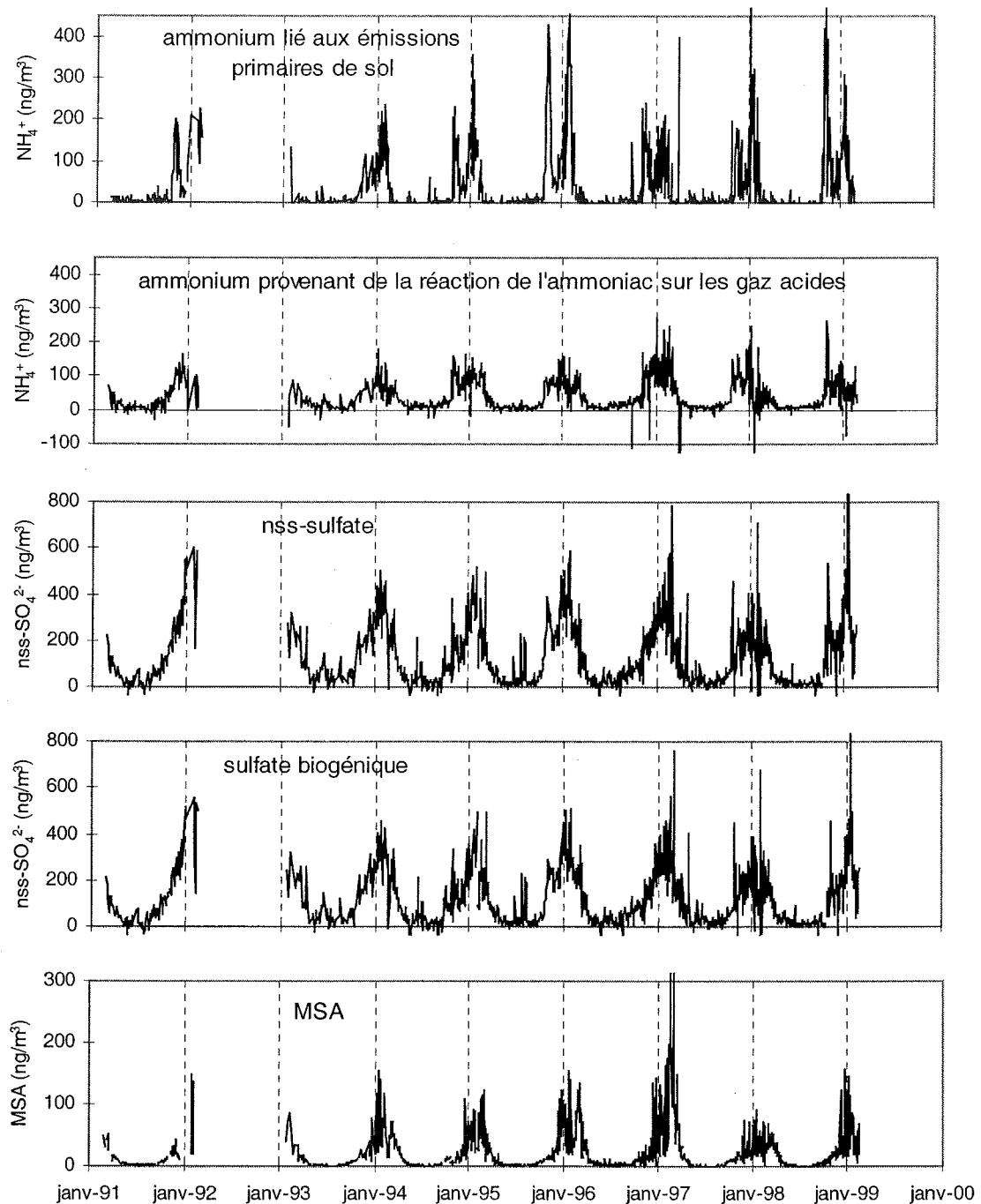


figure II-57 : évolution des espèces acides en fonction de l'ammonium (site du Labo 3) ; le sulfate biogénique correspond au nss-sulfate (calculé avec le rapport marin $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de 0,25 de novembre à février, avec un rapport fractionné de 0,11 de mars à octobre) auquel une contribution ornithogénique a été retirée (supposée égale à $0,77 \cdot \text{nss-K}^+$, Cf. paragraphe 2.1)

A partir de ces données, nous pouvons recalculer le rapport en équivalent $\text{NH}_4^+ / (\text{MSA} + \text{nss-SO}_4^{2-})$ afin d'écartier la contribution des grosses particules. Cela étant, leur contribution au

budget de l'ammonium semble faible en hiver, seulement marquée par quelques apports sporadiques.

rapport $\text{NH}_4^+ / (\text{MSA} + \text{nss-SO}_4^{2-})$ en équivalents

	moyenne	écart type		moyenne	écart type
hiver 91	1.15	0.95	été 91-92	0.92	0.41
hiver 92			été 92-93		
hiver 93	0.85	0.61	été 93-94	0.66	0.27
hiver 94	1.12	0.59	été 94-95	1.30	0.67
hiver 95	1.05	0.76	été 95-96	0.78	0.30
hiver 96	1.14	0.72	été 96-97	1.22	0.50
hiver 97	1.31	0.76	été 97-98	1.19	0.70
hiver 98	1.67	1.03	été 98-99	0.87	0.50
général :	1.21	0.82	général :	1.03	0.57

tableau II-10 : neutralisation de l'aérosol soufré par l'ammonium en hiver (mai-septembre) et en été (novembre-février)

Dans ce tableau, la contribution des émissions primaires a été déduite de l'ammonium et du nss-sulfate. Ainsi, il apparaît que l'aérosol biogénique est généralement neutralisé, l'ammoniac semblant même dominer en hiver. Cependant, rappelons que ce calcul a été réalisé en supposant un rapport $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$ de 0,11 dans l'aérosol hivernal fractionné. Ce choix entraîne une variabilité des valeurs de nss-sulfate en hiver et le tableau doit être considéré avec précautions (le même tableau réalisé sur la base d'un rapport de fractionnement de 0,07 préconisé par Minikin et al. (1998) indique un aérosol légèrement acide). Il est cependant intéressant de noter l'évolution du degré de neutralisation entre les hivers 1992 et 1998. Nous verrons au chapitre III que cette évolution est liée à une diminution progressive des teneurs hivernales en nss-sulfate durant cette période.

Enfin, rappelons qu'un apport d'ammonium longue distance est probable et potentiellement sensible en hiver. Legrand et al. (1998) observent dans l'aérosol de Neumayer un rapport massique plus élevé en hiver qu'en été (environ 10% et 2,5% respectivement). Les auteurs, en relation avec les discussions menées par Minikin et al. (1998) et Legrand et Pasteur (1998) sur l'origine des composés soufrés en hiver, proposent que cette augmentation du rapport $\text{NH}_4^+ / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{MSA})$ en hiver reflète une origine marine différente, au nord du cinquantième parallèle. Cette contribution d'ammonium océanique de longue distance, évaluée à $2,5 \text{ ng/m}^3$ à Neumayer (Legrand et al., 1998) n'est pas à exclure à Dumont

d'Urville. Si nous prenons le MSA comme indicateur biogénique marin, les valeurs hivernales de Neumayer ($3,6 \text{ ng/m}^3$) comparées à celles de Dumont d'Urville ($2,4 \text{ ng/m}^3$) (Minikin et al., 1998) permettent d'évaluer la contribution d'ammonium océanique à $1,7 \text{ ng/m}^3$ en hiver dans nos enregistrements. Ceci représente un peu plus de 15% de nos teneurs hivernales ($10,8 \pm 7,4 \text{ ng/m}^3$).

4.3. Conclusion

Nous venons de voir que les émissions primaires de sols ornithogéniques constituent une source importante d'ammonium dans l'atmosphère de Dumont d'Urville. Cet ammonium supermicronique est associé à des teneurs élevées de potassium, de sodium, de calcium, de chlore et de sulfate d'origine non marine, ainsi qu'à de l'oxalate. Cependant, si les cations en excès reflètent directement l'intensité de ces émissions primaires, liée à l'activité des manchots, l'oxalate est émis majoritairement au printemps en association à une forte volatilisation d'ammoniac. Il se confirme donc être un bon traceur de la dégradation de l'urée dans le sol. L'ammoniac gazeux ainsi émis va neutraliser l'aérosol soufré, redonnant de l'ammonium particulaire qui se retrouvera sur des particules submicroniques. La neutralisation de l'aérosol par l'ammoniac au cours de l'année est généralement proche de la neutralisation totale.

5. Calcul de la surface d'aérosols

Une dernière application des impacteurs développée dans ce travail a été la détermination de la surface d'aérosol dont la connaissance est nécessaire dès lors que nous voulons envisager des processus hétérogènes. Ce calcul a été présenté dans Jourdain et Legrand (2001) sur la base de 6 prélèvements disponibles lors de cette étude. Nous allons ici revenir brièvement sur cette première étude que nous étendrons ensuite à l'ensemble des prélèvements analysés à l'heure actuelle.

A partir des impacteurs des 24/12/98, 17/01/99, 22/01/99, 20/02/99, 11/04/98 et 08/06/98, analysés pour leur composition ionique, une surface d'aérosols moyenne sur l'intervalle de pompage (de 1 à 6 jours) est évaluée. Partant des concentrations mesurées sur les onze étages, le programme d'inversion MICRON est appliqué pour obtenir une distribution massique en taille, de 0,043 à 20 μm . Ensuite, pour chaque taille, nous pouvons en supposant des particules sphériques et une composition chimique donnée pour l'aérosol (associée à une masse molaire et une masse volumique), calculer une surface d'aérosol théorique pour cette taille à partir des teneurs en anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , MSA). La surface totale est obtenue en faisant la somme des surfaces correspondant à chaque taille.

Si nous considérons que la contribution du nitrate est négligeable, nous prendrons la composition suivante pour l'aérosol sec :

- pour le chlore, prédominance du NaCl à 90%, les 10% restant étant supposés être du MgCl_2 (la contribution est équivalente si nous considérons le MgCl_2 seul ou un mélange de MgCl_2 , CaCl_2 et KCl) ;
- pour le sulfate, nous distinguons les contributions submicroniques (H_2SO_4 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et supermicroniques (Na_2SO_4 , NaHSO_4) ;
- enfin, le MSA est conservé à l'état d'acide.

Nous en déduisons une surface totale d'aérosol sec pour nos six prélèvements d'impacteurs. Afin d'accéder à la surface totale pour toute période de l'année, nous déduisons, par une régression linéaire multiple, une relation entre la surface d'aérosol (en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) et les concentrations en nss- SO_4^{2-} , Cl^- et MSA (en ng/m^3) mesurées sur le filtre total du Labo 3, seule mesure disponible en continu tout au long de l'année :

$$S = 0,00394 * [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0,00166 * [\text{Cl}^-] + 0,0394 * [\text{MSA}] - 0,4665$$

L'hydratation de l'aérosol, qui intervient pour des valeurs d'humidité relative excédant 40% à 80%, selon la composition chimique des particules, entraîne un grossissement d'un facteur 2 à 4 de cette surface d'aérosol sec (tant que l'humidité relative reste inférieure à 90%, ce qui est généralement le cas à Dumont d'Urville). D'une manière générale, le MSA et le nss-sulfate contribuent pour deux tiers de cette surface en été, alors qu'en hiver, le sel de mer y contribue pour 3/4 (Jourdain et Legrand, 2001).

La même démarche appliquée aux 39 impacteurs réalisés jusque mai 2001 donne la relation suivante entre la surface d'aérosols et les teneurs mesurées sur le filtre total du Labo 3 :

$$S=0,0044*[nss-SO_4^{2-}]+0,0011*[Cl^-]+0,0268*[MSA]-0,0444$$

Nous remarquons que cette relation diffère peu de celle initialement établie. La contribution du nss-sulfate à la surface d'aérosols est légèrement accrue (10%), celle du sel de mer et du MSA revue à la baisse (30%). Cependant, ces changements ne remettent pas en cause les ordres de grandeur de la surface d'aérosol discutés par Jourdain et Legrand (2001) ni l'utilisation dans des calculs photochimiques par Legrand et al. (2001). Compte tenu de la diminution du rôle du chlore, la surface d'aérosol disponible en hiver sera légèrement plus faible que celle donnée dans ces études.

Nous sommes par conséquent en mesure d'estimer tout au long de l'année la surface d'aérosol disponible dans les basses couches de l'atmosphère de Dumont d'Urville.

6. Conclusion

Ce chapitre aura été l'occasion, en nous appuyant sur des études de distribution en taille de l'aérosol et de prélèvements d'espèces gazeuses par tubes dénudeurs (réalisées pour la première fois en été comme en hiver), de soulever un certain nombre d'aspects spécifiques de l'atmosphère de Dumont d'Urville. Leur compréhension constitue un passage nécessaire dans le but, à partir des mesures effectuées sur la base Française, de mieux cerner la chimie de l'atmosphère des régions côtières antarctiques.

La spécificité de Dumont d'Urville tient à sa situation géographique, à proximité immédiate de l'océan libre de glace en été, à sa latitude relativement modeste ($66^{\circ}40$ S) qui se traduit par des températures moins basses que dans d'autres stations, mais aussi à la présence en été de très importantes colonies de manchots Adélie. Cette occupation autochtone engendre une couche de sol ornithogénique qui constitue localement une source primaire pour de nombreux composés. D'une part, une mobilisation directe de particules par le vent émet dans l'atmosphère NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} dans des proportions différentes de celles de l'eau de mer. D'autre part, la dégradation de l'urée dans les sols entraîne la production d'ammoniac gazeux qui sera relargué dans l'atmosphère. Les émissions ornithogéniques connaissent un cycle saisonnier très caractéristique, marqué par un double pic en novembre et fin décembre – début janvier, en liaison directe avec l'activité des manchots. Leur prise en compte est motivée par deux aspects : premièrement, ces émissions constituent un source de composés fortement alcalins, tant dans la phase particulaire que dans la phase gazeuse (NH_3) et auront localement une influence sur la chimie atmosphérique. Deuxièmement, pour étudier les processus faisant intervenir le sel de mer, nous devons retirer aux concentrations des éléments marins la contribution de cette source supplémentaire, et donc la quantifier.

Dans cette étude, nous avons pu estimer les émissions ornithogéniques à Dumont d'Urville en été, ce qui nous a permis d'examiner le comportement du sel de mer dans l'aérosol estival. En raison de la proximité de la source océanique, liée au retrait de la glace de mer, les teneurs en sel de mer sont généralement maximales en janvier et février. En revanche, de faibles niveaux sont souvent observés au mois de novembre. L'étude du rapport Cl^-/Na^+ montre une évolution particulière au cours de l'été : si ce rapport est régulièrement inférieur au rapport marin massique (1,8) en novembre, trahissant un déficit de chlore par

rapport au sodium, il devient au contraire supérieur à 1,8 en seconde partie d'été. Ces valeurs élevées ont pu être interprétées comme provenant d'un collage de HCl sur les particules de sols ornithogéniques fortement alcalines. Le schéma suivant se dessine donc en période estivale : un déficit de chlore sur l'aérosol marin, associé à une volatilisation de HCl, se traduit par un rapport Cl^-/Na^+ inférieur à 1,8. A partir de la mi-décembre, l'augmentation des teneurs en sel de mer entraîne une augmentation de la quantité de HCl dans l'atmosphère. Ce dernier pourra alors être piégé sur l'aérosol alcalin local, masquant le déficit sur le sel de mer et pouvant même le dépasser en masse ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ > 1,8$). Par ailleurs, compte tenu de l'alcalinité des filtres (liée à la contribution ornithogénique), tout dégazage de HCl au moment de l'échantillonnage semble pouvoir être écarté. En revanche, il est possible que le collage de HCl observé sur les particules alcalines présentes dans l'atmosphère se produise également sur le filtre lors de l'échantillonnage.

Néanmoins, la combinaison de ces deux phénomènes (dégazage puis recollage de HCl) fait que l'utilisation du chlore comme élément marin de référence (au lieu du sodium) pour déterminer le sulfate en excès en été n'est susceptible d'induire une erreur importante qu'au printemps. Or, à cette période, les teneurs en sel de mer sont généralement faibles et le biais reste limité.

Enfin, nous avons montré que l'acide nitrique était responsable d'une part importante de la remobilisation de HCl sur le sel de mer dans l'atmosphère. Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence d'influence de la charge en sel de mer sur la partition gaz/particule de ce composé. Celle-ci semble proche de 50/50 tout au long de l'année ; par contre, les prélèvements par filtres totaux prennent en compte une fraction variable du nitrate gazeux.

En période hivernale, notre étude a permis de préciser le phénomène de déficit de sulfate par rapport au sodium décrit par Wagenbach et al. (1998a) dans l'aérosol marin, notamment grâce aux prélèvements par impacteurs. Il apparaît dans le cas de Dumont d'Urville un fractionnement en moyenne moins prononcé que ce qui était observé à Neumayer. Ainsi, l'utilisation d'un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de 0,11 (respectivement un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,054) plutôt que 0,07 (respectivement 0,04) comme Wagenbach et al. (1998a) est plus appropriée à notre site. Cette révision des rapports dans l'aérosol marin fractionné se traduit par un écart à la baisse d'une dizaine de ng/m^3 du niveau hivernal de sulfate en excès par rapport à l'étude précédente de Minikin et al. (1998).

Le phénomène de fractionnement semble se mettre en place à partir du mois de mars, en priorité sur les particules les plus grosses. Cette période correspond à la fois à la formation de

la banquise et à la forte diminution de la température sur le site ($< -10^{\circ}\text{C}$). La fin du fractionnement est observée en octobre ou au début du mois de novembre, période où, si la glace de mer est encore présente, les températures redeviennent supérieures à -10°C . Sans confirmer avec certitude le processus de précipitation de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sur la glace de mer proposé par Wagenbach et al. (1998a) pour expliquer le déficit de sulfate hivernal, nos observations répondent toutefois aux conditions requises par ce mécanisme : présence de glace de mer et température inférieure à $-8,2^{\circ}\text{C}$. Le rôle de la température est confirmé par l'interruption du fractionnement au printemps. Par ailleurs, le fait que les plus grosses particules fractionnent en premier, à une époque où la glace de mer est peu étendue, permet de penser que la participation de celle-ci est aussi à prendre en compte dans le processus.

Enfin, si le degré de fractionnement est variable tout au long de l'hiver (les valeurs 0,11 et 0,054 représentant le fractionnement moyen de mai à septembre), sa variabilité est plus prononcée en début et en fin de période ce qui entache l'estimation du sulfate en excès d'une incertitude importante en mars-avril et en octobre. La fraction submicronique du sulfate mesuré sur les impacteurs suggère un niveau hivernal de sulfate en excès proche de 15 ng/m^3 .

Après avoir souligné et détaillé les points pouvant entraîner des biais dans l'estimation du sulfate en excès, principal composé d'oxydation final du DMS et précurseur de noyau de condensation susceptible de jouer un rôle climatique, nous allons dans le chapitre suivant revenir à l'étude proprement dite des composés soufrés. Partant de l'étude de cas photochimiques qui nous permet d'examiner l'oxydation du DMS en DMSO puis en MSA, nous étudierons ensuite les variations saisonnières puis la variabilité interannuelle des précurseurs gazeux avant de revenir à l'évolution des composés particuliers, et notamment le sulfate en excès.

Le Soufre dans l'atmosphère
de Dumont d'Urville

11 novembre 1999, 95 pptv de DMS...

- Votre sel de mer, vous le prenez fractionné ou non fractionné ?
- Oh, plutôt non fractionné...
- Très bien. Alors cela vous fera 133 ng/m^3 de sulfate.



Quant au Skua, il lui faudra revenir...

Le Soufre dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

1. Introduction

Le rôle climatique des composés soufrés a été présenté dans le premier chapitre. Nous y avons également souligné la spécificité des hautes latitudes sud, liée d'une part à l'importance que joue la source naturelle océanique sur le budget du Soufre dans cette région et d'autre part aux basses températures qui engendrent une chimie particulière d'oxydation du DMS, composé clef du cycle du Soufre dans cette zone. Ces caractéristiques font de ces régions un site d'étude privilégié de la composante naturelle du cycle du Soufre. De plus, la compréhension des mécanismes qui le gouvernent à ces latitudes est indispensable pour interpréter les signaux Soufre enregistrés dans les carottes de glace des grands forages antarctiques (EPICA, Vostok). Cependant, au sud du 45^{ème} parallèle, les séries continues de mesures à long terme sont rares et ne concernaient jusqu'à présent que la phase particulière (Savoie et al., 1993 ; Wagenbach et al., 1998a ; Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998). En complément de ces séries de mesures d'aérosols, plusieurs auteurs ont étudié le DMS au cours de campagnes océanographiques (Berresheim, 1987 ; Curran et al., 1998), souvent en association avec des mesures dans l'eau de mer pour quantifier les flux de DMS. Ces campagnes ont permis de souligner la forte hétérogénéité géographique de la source de DMS en région polaire, mais aussi son caractère parfois extrêmement important. Enfin, en début d'année 1994, une étude visant à étudier les processus d'oxydation du DMS en région polaire a été conduite à Palmer (Péninsule Antarctique) (Berresheim et Eisele, 1998 ; Davis et al., 1998).

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans le contexte de la série d'aérosols (MSA, sulfate) disponible depuis dix ans, les résultats de trois années de mesures du DMS et du DMSO à Dumont d'Urville, puis nous essayerons de cerner les processus qui contrôlent l'évolution de ces différents composés. La figure III-1 rassemble les données brutes des diverses espèces soufrées actuellement disponibles à Dumont d'Urville :

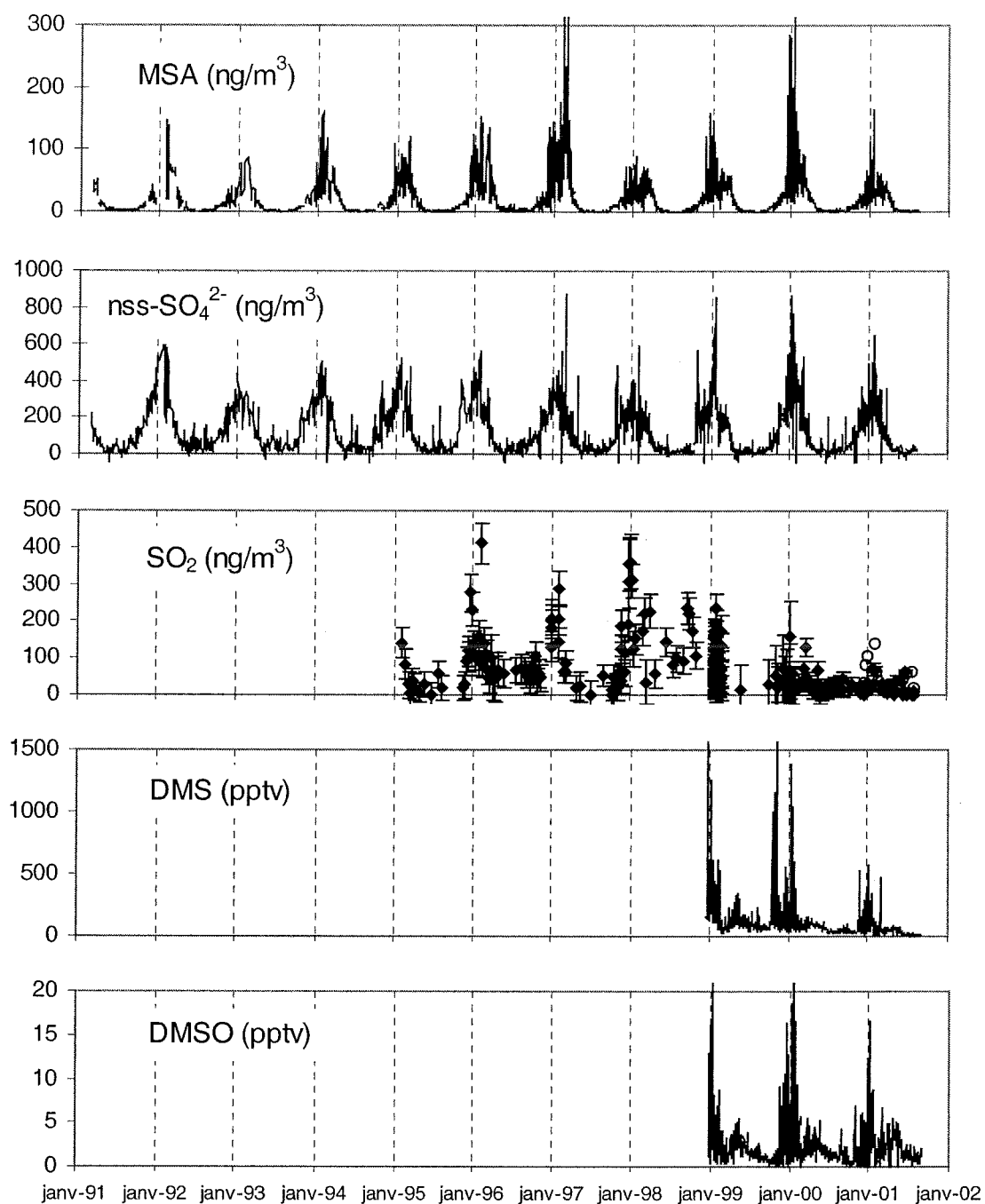


figure III-1 : séries temporelles de données concernant les espèces soufrées à Dumont d'Urville ; le nss-sulfate hivernal a été calculé en utilisant un rapport de fractionnement SO_4^{2-}/Cl de 0,054 (Cf. chapitre II)

Un cycle saisonnier très marqué apparaît sur les séries de MSA et de nss-sulfate particulaires avec des maxima estivaux et des teneurs hivernales très faibles. Ce cycle saisonnier, également bien visible à Neumayer, a été discuté par Minikin et al. (1998). En comparant les profils saisonniers du MSA et du nss-sulfate aux teneurs de l'Océan Austral en chlorophylle *a* pour différentes bandes de latitude, ces auteurs ont montré l'influence sur les enregistrements côtiers des émissions des hautes latitudes ($>50^\circ S$), fortement régulées par le

cycle saisonnier de la glace de mer. Alors que les teneurs hivernales de MSA sont très faibles, les valeurs calculées de sulfate en excès restent voisines de quelques dizaines de ng/m^3 . Nous garderons cependant ici en mémoire la difficulté de l'évaluation précise de cette quantité en liaison avec les incertitudes liées au fractionnement de l'aérosol marin (Cf. chapitre II). En outre, un certain nombre d'événements particuliers apparaissent dans les séries d'aérosols. Ainsi, les niveaux élevés de nss-sulfate du début de la période (1991 et 1992) ont été discutés par Legrand et Wagenbach (1999) qui ont montré l'influence volcanique des éruptions du Pinatubo et du Cerro Hudson précédant cette période. Par ailleurs, d'autres événements estivaux se dégagent des profils de MSA en 1997 et 2000.

Nous avons vu au chapitre précédent que le rapport de fractionnement de l'aérosol proposé par Wagenbach et al. (1998a) se révèle trop fort pour le site de Dumont d'Urville, vraisemblablement en relation avec les températures moyennes plus élevées et une extension de la glace de mer moindre que pour d'autres sites côtiers. De plus, si nous confirmons la chronologie du phénomène (de mars à octobre), nous avons cependant mis en évidence le caractère variable du degré de fractionnement tout au long de l'année. Les données hivernales de nss-sulfate présentées dans cette étude seront calculées en utilisant un rapport fractionné $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,054. Elles sont en conséquence potentiellement surestimées (dans le cas d'un fractionnement moins prononcé) ou sous estimées (dans le cas d'un fort fractionnement). Enfin, nous avons également souligné la contribution des sols ornithogéniques au bilan du nss-sulfate estival à Dumont d'Urville. Celle-ci n'a pas été retirée dans ce chapitre, nous garderons donc en tête une surestimation moyenne du sulfate biogénique de l'ordre de 30 ng/m^3 en été pouvant atteindre ponctuellement 70 ng/m^3 lors des pics ornithogéniques de printemps et d'été (Cf. chapitre II).

L'examen des données brutes (gaz et aérosols) obtenues pour les trois dernières années, présentées en figure III-2, permet de dégager plusieurs points.

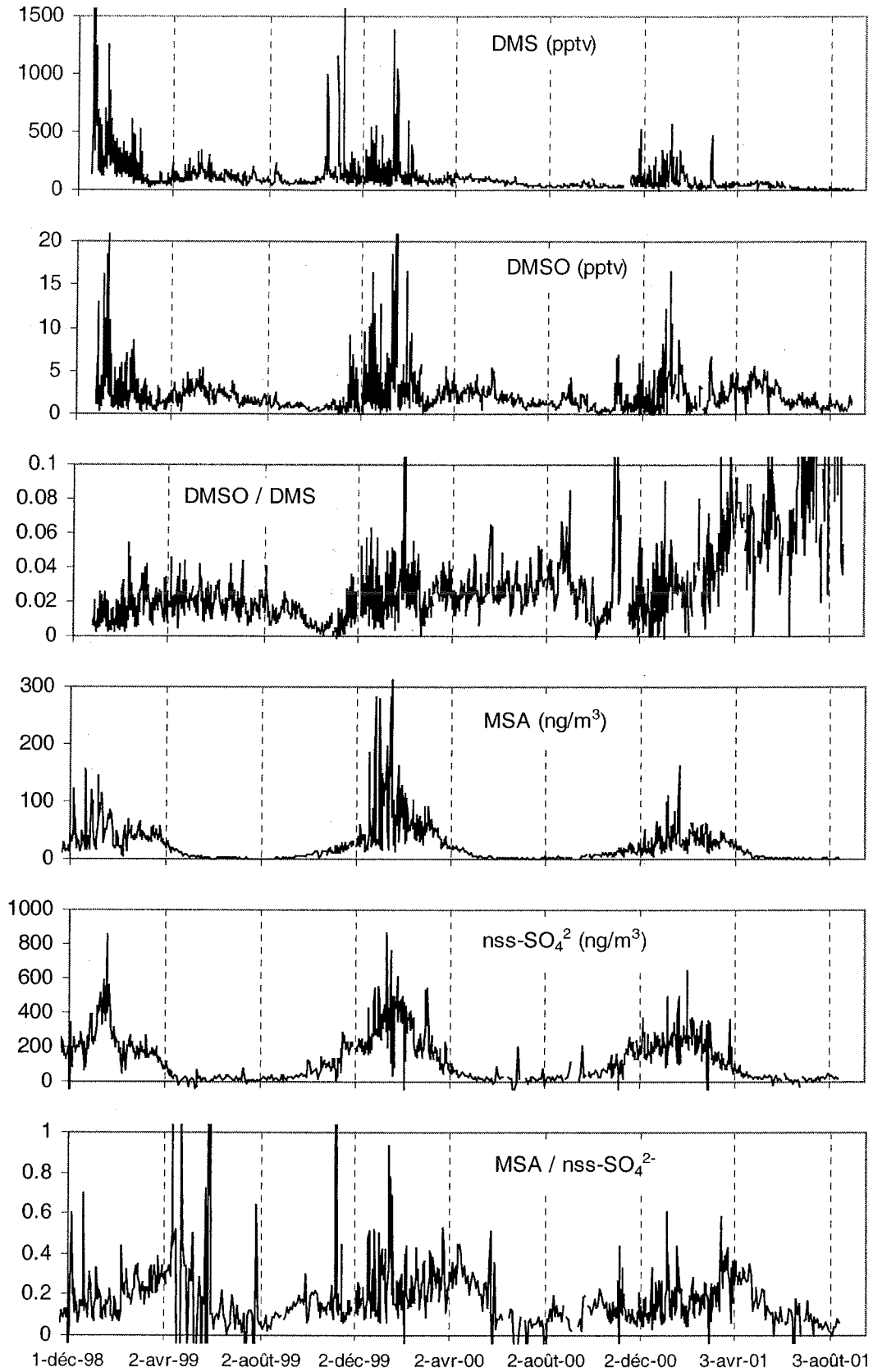


figure III-2 : teneurs en composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville depuis décembre 1998

Pour l'ensemble des composés, les teneurs sont maximales au cours de la période estivale, avec un certain nombre de pics qui se dégagent du niveau de fond. Une forte variabilité interannuelle apparaît clairement sur cette série, en particulier pour le DMS et le MSA. Nous pouvons dès à présent souligner deux types d'événements différents. D'une part, des apports de DMS et de DMSO sans hausse sensible des teneurs en aérosols soufrés (décembre 1998, février 2000, mars 2001 par exemple). D'autre part, nous observons au cours de l'été 1999-2000 des niveaux élevés de MSA sans apport conséquent de DMS.

Au sein de ce chapitre, nous allons dans un premier temps discuter ces deux types de situations en termes de transport et de chimie atmosphériques. Dans un second temps, notre étude portera sur l'évolution saisonnière des différents composés soufrés et sur la variabilité observée lors des trois premières années de mesures du DMS et du DMSO. Enfin, sur la base des mesures d'aérosols (1991-2001), nous étendrons l'étude de la variabilité interannuelle à la décennie passée. A ce stade, nous reviendrons sur l'origine du sulfate en excès à partir de nos conclusions du chapitre II sur l'évaluation de ce composé en période hivernale.

2. Etudes de cas

Avec l'initiation des mesures de DMS et de DMSO à Dumont d'Urville, un des objectifs affichés était l'étude de processus au cours de campagnes de mesures intensives en été. Ceci s'est avéré réalisable lorsque la source locale est importante et que des conditions météorologiques favorables sont réunies. Nous présenterons dans un premier temps les épisodes observés lors de l'été 1998-1999, sur la base desquels nous avons réalisé des calculs de photochimie afin de tester nos connaissances sur la chaîne d'oxydation $\text{DMS} \rightarrow \text{DMSO} \rightarrow \text{MSA}$. Nous étendrons ensuite cette étude aux cas photochimiques, finalement peu nombreux, observés les autres années. Enfin, nous discuterons dans quelle mesure les forts apports de MSA observés en 1997 et en 2000 sont explicables par la chimie du DMS aux hautes latitudes.

2.1. Cas d'étude photochimique

Le premier mois de mesures de DMS (décembre 1998) à Dumont d'Urville a été marqué par des teneurs très élevées de ce composé. Nous verrons plus loin que ces niveaux sont liés à un océan local particulièrement riche cet été là. Par ailleurs, nous montrerons au paragraphe 3 que les principaux pics de DMS et de DMSO correspondent à l'advection sur le site de Dumont d'Urville de masses d'air venant du secteur océanique (Nord à Est).

La figure III-3 présente les mesures effectuées de mi-décembre 1998 à fin février 1999. Un certain nombre d'événements particuliers apparaissent sur cette figure. Remarquons en particulier un apport extrêmement important de DMS le 20 décembre. Si les mesures de DMSO par chambre à nébuliser n'étaient pas encore initiées à cette époque, il nous a cependant été possible de les estimer à partir de prélèvements effectués sur filtres papier (Cf. chapitre I). Nous observons ainsi qu'au lendemain du pic de DMS, les niveaux de DMSO ont augmenté considérablement. L'étude des teneurs en DMS et en DMSO sur la période présentée sur la figure III-3 montre une bonne corrélation de ces deux composés ($[\text{DMSO}] = 0,014[\text{DMS}] - 0,68$, $r^2 = 0,63$). Cette corrélation traduit en premier lieu la dépendance de ces deux composés aux types de masses d'air advectées sur le site. En effet, une masse d'air océanique apportera sur le site à la fois plus de DMS et plus de DMSO qu'une masse d'air continentale. Cependant, la figure III-4 montre qu'une corrélation encore meilleure est trouvée dès lors que nous appliquons un critère d'insolation au choix des données.

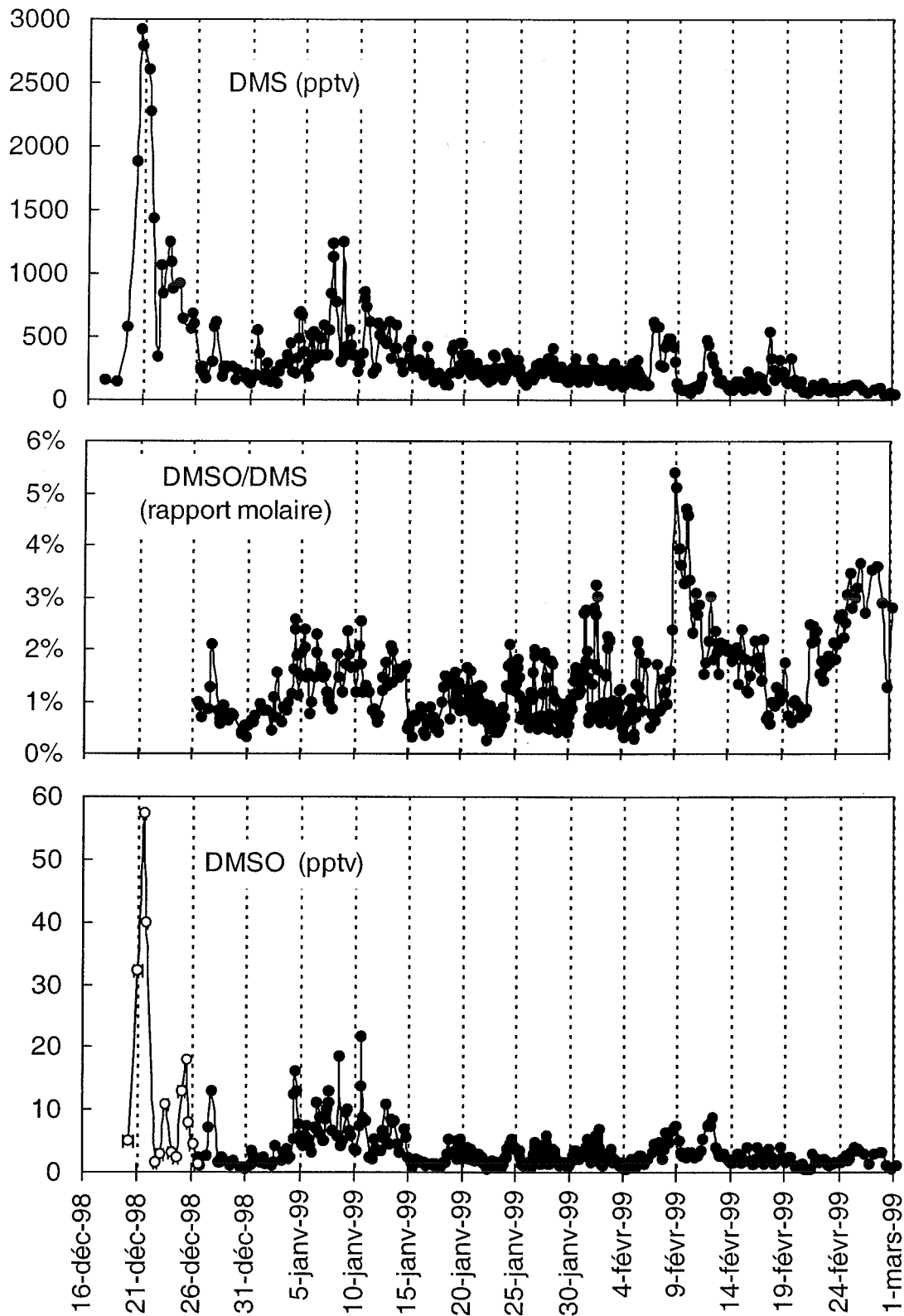


figure III-3 : variations des rapports de mélange du DMS et du DMSO, ainsi que du rapport DMSO/DMS au cours de l'été 1998-1999 ; les cercles vides sur la série du DMSO se réfèrent aux valeurs estimées grâce aux prélèvements sur filtres papiers (Cf. chapitre I)

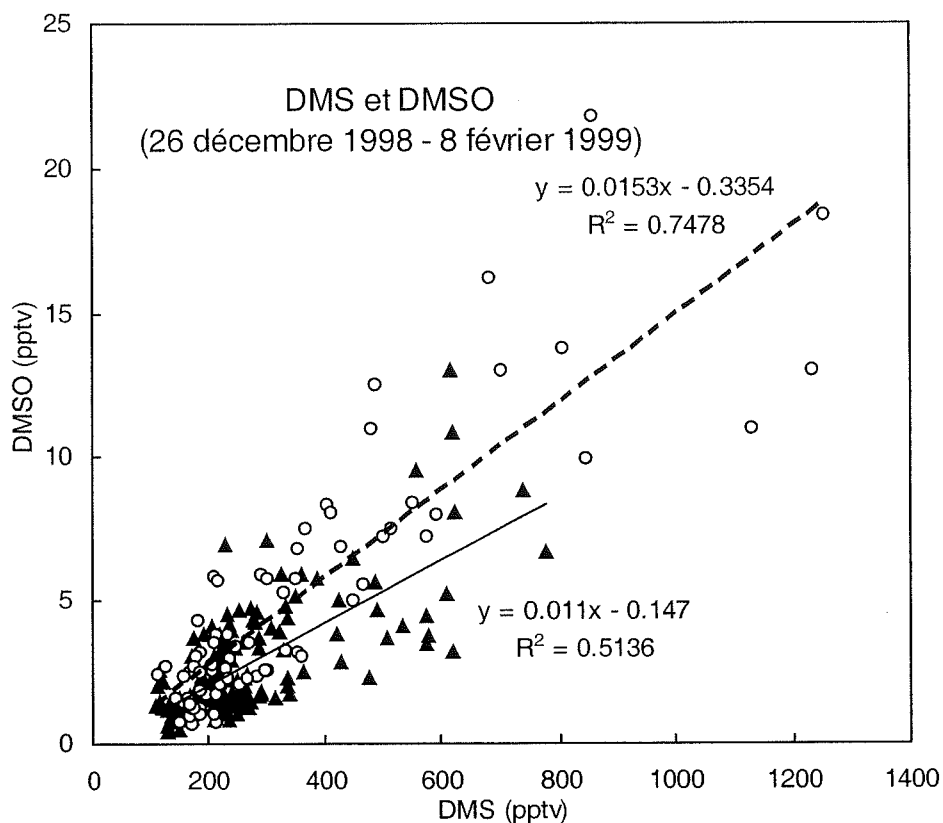


figure III-4 : teneurs de DMSO en fonction des teneurs de DMS pour deux régimes d'insolation :
 triangles : faible insolation incidente ($< 50 \text{ J.cm}^{-2}.h^{-1}$)
 cercles : forte insolation incidente ($> 200 \text{ J.cm}^{-2}.h^{-1}$)

Ainsi, nous observons pendant les heures de forte insolation une corrélation meilleure entre le DMSO et le DMS qui suggère qu'une production photochimique de DMSO peut être localement observée.

Nous avons noté au premier chapitre la mise en place lors de très belles journées estivales d'un régime de vent particulier qui s'apparente à un phénomène de brise de mer. Par forte insolation, les couches de surface sont fortement réchauffées au dessus du sol et un contraste thermique apparaît avec l'air océanique plus froid. Un écoulement se met alors en place, s'opposant à la direction d'écoulement dominante. Sur la base, le vent, faible, s'oriente au secteur Nord ou Nord-Ouest. Pour peu que ce régime s'installe rapidement dans la journée, ces épisodes offrent la possibilité de suivre localement l'évolution photochimique d'une masse d'air marine stable. Rappelons cependant que le secteur Nord correspond également à une situation où le Labo 3 est plus ou moins directement sous influence de la base, ce qui rend difficilement exploitable les mesures de SO_2 .

Nous allons maintenant porter notre attention sur trois de ces épisodes photochimiques observés au cours de l'été 1998-1999 (figures III-5 et III-6).

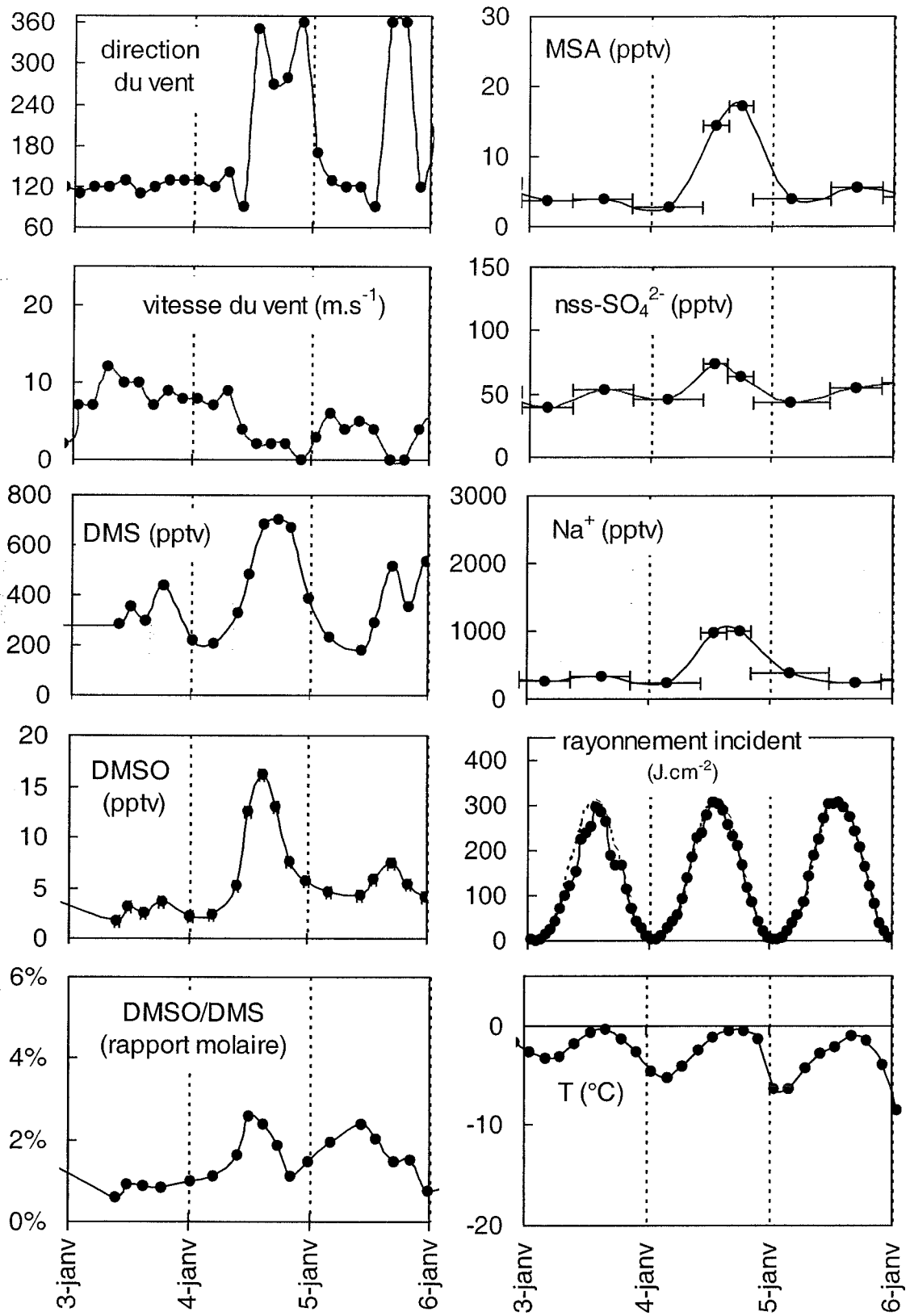


figure III-5 : épisode photochimique du 4 janvier 1999. Représentation des composés soufrés et des principaux paramètres météorologiques sur la période du 3 au 5 janvier

Un cas idéal d'épisode de brise de mer s'est présenté le 4 janvier 1999. Ce jour là, une masse d'air stable et très calme s'est mise en place dès le matin et a persisté jusque tard le soir, caractérisée par un vent quasi nul orienté au nord (Cf. figure III-24) et une très forte insolation (figure III-5). L'augmentation des teneurs de DMS et de DMSO induite par cette masse d'air marine est accompagnée à la mi-journée d'une augmentation du rapport DMSO/DMS, traduisant une production de DMSO. Au cours de l'après midi, les concentrations en MSA dans l'aérosol ont fortement augmenté, de même que les valeurs du rapport MSA/nss-sulfate. L'augmentation observée du nss-sulfate est discutable dans la mesure où le secteur de vent caractéristique de cet épisode est très favorable à une contamination par la base. Cette chronologie des événements (augmentation du DMSO et du rapport DMSO/DMS avec un maximum calé sur le maximum d'insolation, et pic de MSA plus tard dans l'après midi) est confirmée par deux autres épisodes photochimiques observés au mois de décembre (figure III-6 et tableau III-1). Le 21 décembre 1998, un jour de forte insolation et de vent à nouveau faible et stable fait suite à un apport extrêmement conséquent de DMS du 19 au 20 décembre (2850 ± 50 pptv), associé au passage d'une dépression. A la mi-journée du 21, le DMSO a considérablement augmenté (jusque 57 pptv), suivi dans l'après midi par une hausse des teneurs de MSA particulaire et du rapport MSA/nss-SO₄²⁻. Un troisième événement, également représenté sur la figure III-6 se déroule le 25 décembre où, par très bonne insolation, une hausse des teneurs en DMSO et en MSA a été observée.

L'observation d'une production photochimique de DMSO a également été mise en évidence par Davis et al. (1998) à Palmer. En ce site cependant, en raison de fréquents échanges verticaux de masses d'air, l'étude de la production photochimique est rendue difficile par des apports de composés oxydés depuis la troposphère libre. Pour le DMSO en particulier, ces apports verticaux excèdent de plus d'un ordre de grandeur la production photochimique dans la couche limite. Néanmoins, ces auteurs ont pu en une occasion observer une production photochimique locale de 1 pptv de DMSO pour un niveau moyen de DMS de 65 pptv et une surface d'aérosols de $10,5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. cette production photochimique est, en proportions relatives, en bon accord avec ce que nous avons observé à Dumont d'Urville. Notons que la région de Dumont d'Urville ne semble pas soumise aux échanges verticaux comme à Palmer, aucune variation brutale de la température de point de rosée n'étant relevée dans les enregistrements météorologiques.

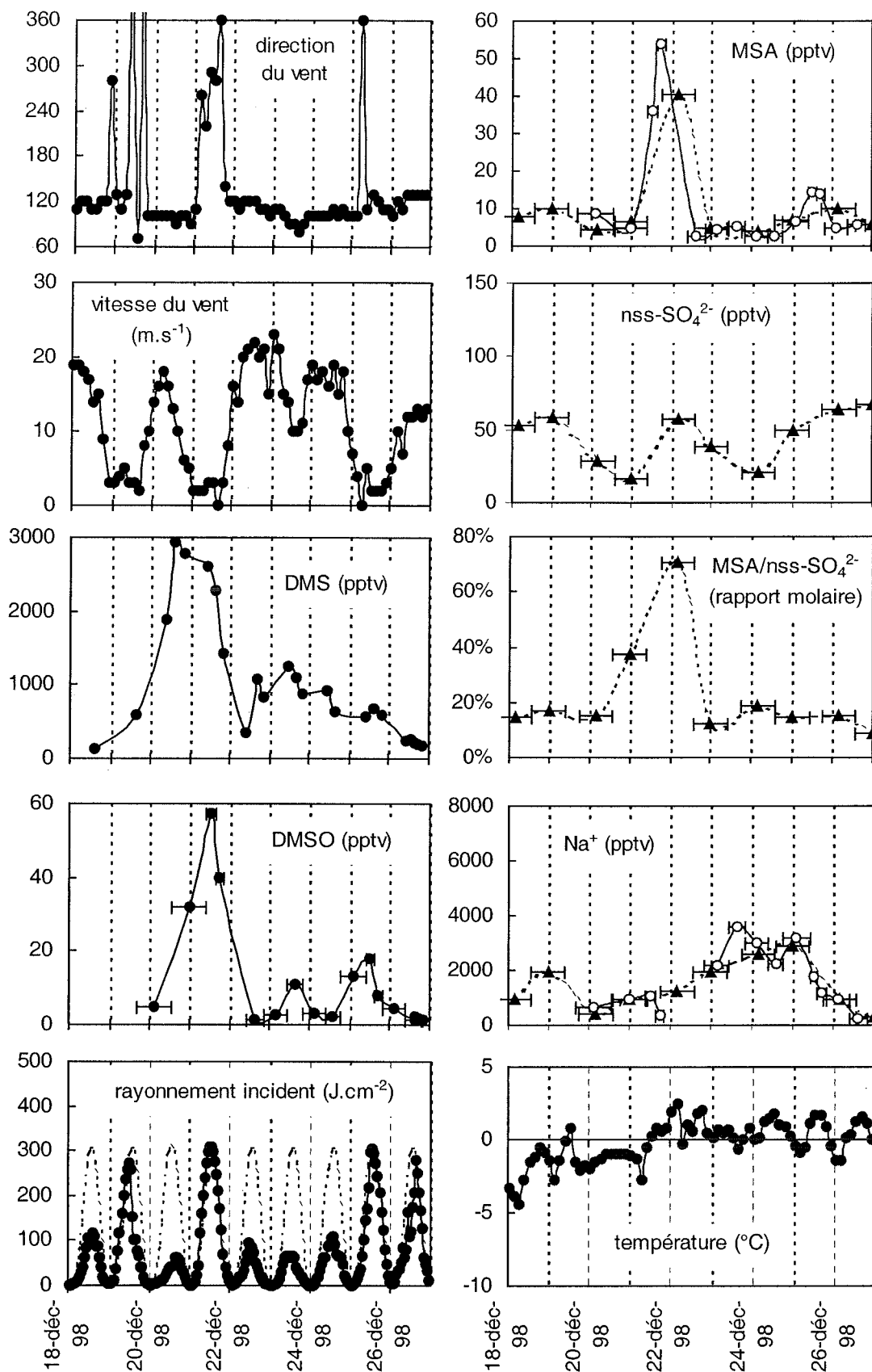


figure III-6 : événement photochimique du 21 décembre 1998 ; évolution des composés sulfurés et des différents paramètres météorologiques du 18 au 26 décembre 1998 ; les prélèvements à faibles pas de temps ont été retirés de la série du nss-sulfate (prélèvements sur filtres papier à cette période, propices par vent du Nord au collage du SO₂ émis la base)

A partir de l'épisode du 4 janvier 1999, nous avons tenté de reproduire l'évolution observée pour le DMSO dans le but d'analyser les facteurs qui contrôlent son évolution diurne (figure III-8). Le temps de vie du DMSO par rapport à son oxydation homogène par les radicaux OH (de l'ordre de 5.10^5 radicaux/cm³) est de l'ordre d'une dizaine d'heure (voie d'addition). L'évolution observée lors des épisodes photochimiques suggère un temps de vie réel bien plus court, ce qui nous oblige à envisager d'autres processus de perte, comme l'existence d'un puits hétérogène (Davis et al., 1998).

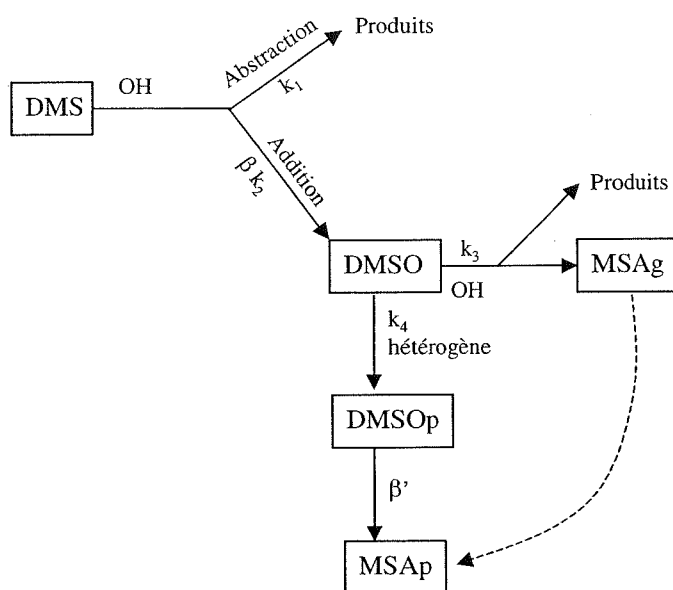


figure III-7 : schéma simplifié de la chimie du DMSO utilisée dans les calculs photochimiques du 4 janvier 1999

La nécessité de prendre en compte ce puits hétérogène pour expliquer l'évolution diurne du DMSO est illustrée sur la figure III-8 (cas *a*). Nous y avons reporté l'évolution observée du DMSO et l'évolution calculée en supposant sa production par la voie d'addition de la réaction DMS + OH et son seul puits homogène d'oxydation par les radicaux OH, selon l'équation :

$$d[\text{DMSO}]/dt = \beta k_2 [\text{DMS}][\text{OH}] - k_3 [\text{DMSO}][\text{OH}] \quad (\text{III-a})$$

Dans cette expression, β représente le rendement en DMSO de la réaction d'addition DMS/OH (Cf. figure III-7). Suite aux observations de Davis et al. (1998) à Palmer et aux études cinétiques de Arsène et al. (1999) qui montrent que le DMSO est le principal produit de la voie d'addition, β a été pris égal à 0,8 ; k_2 , constante cinétique de la voie d'addition DMS/OH (en $\text{cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$) a été calculée d'après Atkinson et al. (1997) selon l'expression $k_2 = (1,7.10^{-42} [\text{O}_2] e^{7810/T}) / (1 + 5,5.10^{-31} [\text{O}_2] e^{7460/T})$; k_3 , constante cinétique de la réaction DMSO/OH est estimée à $10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$ par Hynes et al. (1993). Les

calculs ont été réalisés avec un pas de temps de 1h30 en ajustant les teneurs de DMS observées pour tenir compte des variations de la masse d'air et en partant d'un niveau initial de DMSO de 8 pptv observé à 10h.

Les variations diurnes de radicaux OH sont issues du modèle de transport et de chimie IMAGE (Pham et al., 1995) pour 1 km d'altitude à 66°S pour des conditions de ciel clair.

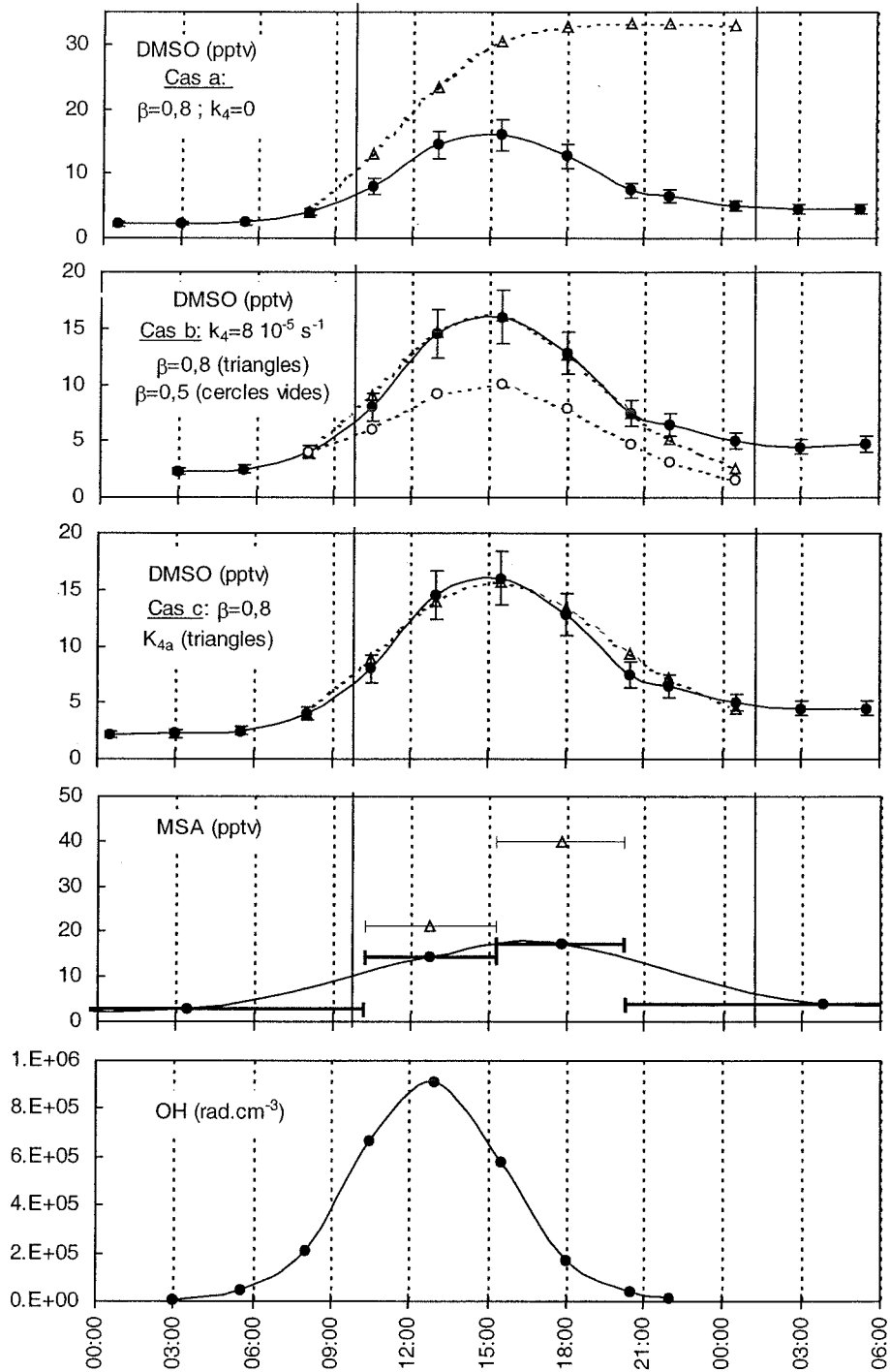


figure III-8 : évolution observée (cercles pleins) et calculée (symboles vides) du DMSO et du MSA le 4 janvier 1999.

La dernière courbe représente les teneurs en radicaux OH utilisées dans nos calculs

Il apparaît ainsi (figure III-8, cas *a*) qu'en l'absence de puits hétérogène, les niveaux de DMSO sont surestimés d'un facteur 2 à la mi-journée et que cette surestimation s'accroît au cours de l'après midi.

Nous avons donc supposé l'existence d'un puits hétérogène (k_4); l'expression d'évolution du DMSO devient :

$$d[\text{DMSO}]/dt = \beta k_2 [\text{DMS}][\text{OH}] - (k_3 [\text{OH}] + k_4)[\text{DMSO}] \quad (\text{III-b})$$

Nous observons (figure III-8, cas *b*) jusqu'en fin d'après midi un bon accord entre les mesures et les calculs pour une valeur de k_4 de 8.10^{-5} s^{-1} . A partir de la méthode d'estimation de la surface d'aérosol présentée au chapitre 2, nous avons évalué celle-ci à $3,3 \mu\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$ le 4 janvier. Davis et al. (1998) avaient estimé le puits hétérogène du DMSO à 2.10^{-4} s^{-1} pour une surface d'aérosol de $10,5 \mu\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$, ce qui est en bon accord. Notons également que l'utilisation d'un rendement en DMSO de 0,5 pour la voie d'addition DMS/OH ne permet pas de reproduire les observations du 4 janvier (figure III-8, cas *b*).

Néanmoins, en fin de journée, les teneurs de DMSO calculées par l'expression (III-b) deviennent plus faibles que les niveaux observés. Cette différence atteint un facteur 2 en fin d'épisode (changement de secteur de vent peu après minuit). Ceci suggère que le puits hétérogène de DMSO est plus faible au cours de la nuit qu'en journée, ce qui fait penser à une dépendance photochimique de ce puits. Une telle observation a également été formulée par Sciare et al. (2000b) dans une étude des variations diurnes du DMSO à l'île d'Amsterdam. Une nouvelle formulation du puits hétérogène du DMSO ayant une dépendance photochimique a donc été examinée (figure III-8, cas *c*). Le meilleur accord avec les observations est constaté pour une constante de vitesse de ce puits hétérogène s'écrivant sous la forme : $k_{4a} = (0,5 \times 10^{-10}[\text{OH}] + 5,5 \times 10^{-5})$ (en s^{-1}). Cette expression correspond à un puits de DMSO de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} à midi (pour une concentration de 9.10^5 radicaux OH par cm^3) et de 5.10^{-5} s^{-1} à minuit (pour 10^4 radicaux par cm^3), d'où une moyenne journalière de $0,75.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ proche de celle avancée dans le cas *b*.

L'interprétation de cette expression totalement empirique réside très probablement dans les conditions déterminant la quantité de radicaux OH présents dans l'aérosol hydraté et de ce fait est certainement modulable pour les différents épisodes photochimiques en fonction des conditions atmosphériques. D'une manière générale, la présence de radicaux OH dans la phase aqueuse peut avoir différentes origines (réaction $\text{HO}_2 + \text{O}_3$, photolyse de H_2O_2). L'état des conditions oxydantes dans l'aérosol influencera par conséquent l'expression de k_4 . Cependant, le fait que ce DMSO transféré sur la phase particulaire ne soit pas mesuré sous forme de DMSO dans l'aérosol (niveaux mesurés plus faibles de l'ordre de trois ordres de

grandeur par rapport à ce que la perte hétérogène de DMSO permet d'attendre (Legrand et al., 2001 : teneurs inférieures à 0,01 pptv en été, de l'ordre de la limite de détection) implique qu'il est rapidement détruit dans l'aérosol. L'augmentation de MSA particulaire observée au cours de l'après midi du 4 janvier permet de supposer qu'une part importante du DMSO est convertie par ces processus hétérogènes en MSA. La quantité de DMSO perdue sur l'aérosol a été évaluée sur un intervalle de temps Δt par la relation suivante : $[DMSOp] = k_{4a} [DMSO] \Delta t$. Cette production est reportée sur la figure III-8 sur la même échelle que le MSA particulaire observé. Il apparaît sur cette figure que, en quelques heures, 1/3 du DMSO perdu sur l'aérosol est oxydé en MSA. Ce processus s'avère ainsi être une voie de formation privilégiée de MSA dans l'aérosol. Ceci est en accord avec les études de l'oxydation du DMSO en phase aqueuse (Bardouki et al., 1999) qui observent une production quantitative de MSA. La présence d'intermédiaires tel que l'acide méthanesulfinique (MSIA), suggérée par ces auteurs et par Arsene et al. (1999) reste à étudier, de même que les teneurs en $DMSO_2$ dans l'aérosol.

2.2. Extension de l'étude aux observations des étés suivants

2.2.1. Cas particuliers des épisodes de décembre 1999

La figure III-9 présente l'évolution des composés soufrés et des conditions météorologiques des 13-14-15-16 décembre 1999. Ces quatre épisodes diffèrent grandement de celui du 4 janvier 1999 présenté plus haut. D'une part ces journées correspondent aux premières observations de valeurs réellement importantes de DMS (>250 pptv) de l'été 1999-2000. Des mesures de DMS dans l'eau de mer effectuées à proximité (au Nord de la base) le 18 décembre révèlent des teneurs relativement faibles localement (entre 2 et 4 nM), alors que nous avons mesuré entre 40 et 90 nM le 5 janvier 1999. D'autre part, la chronologie des événements est différente puisque l'augmentation des teneurs ne commence qu'en début d'après midi, au moment où le vent passe à l'Ouest (290-300°) :

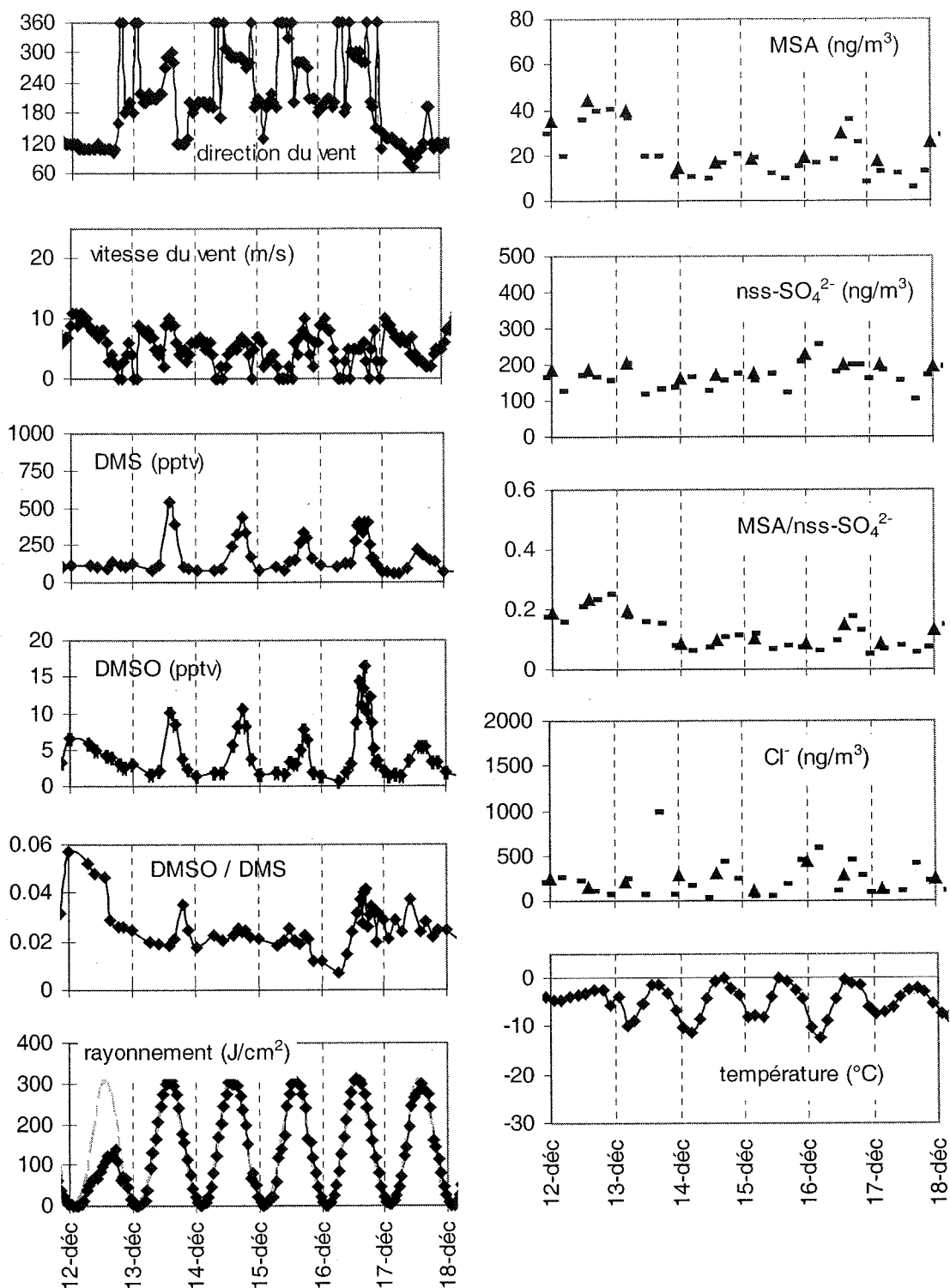


figure III-9 : événements photochimiques de mi-décembre 1999
 sur la figure représentant le rayonnement, la courbe en gris illustre le rayonnement maximal à la mi-décembre en absence de nuage ; sur les courbes des aérosols, les triangles symbolisent les prélèvements journaliers (20h), le tirets les prélèvements de la ligne d'été (6h)

Pendant les heures qui précèdent ce secteur de vent, l'occurrence d'un vent très faible de secteur Nord (360°), correspondant à une masse d'air très locale, n'entraîne aucune réponse du DMS et du DMSO. Or, une situation identique le 4 janvier avait vu leurs teneurs augmenter considérablement (figure III-5). La différence des teneurs en DMS des eaux locales est certainement la source de telles différences. Nous pouvons ainsi imaginer plus à l'Ouest de la base la présence d'une zone de plus forte productivité primaire au début de l'été 1999-2000. Par ailleurs, le vent d'Ouest qui apporte cette masse d'air chargée en composés soufrés ne se mettant en place qu'en début d'après midi, cela ne permet pas de suivre complètement le cycle diurne de production photochimique de DMSO, tout au plus pouvons nous essayer de reproduire les teneurs de l'après midi. De plus, il faut aussi remarquer que ces périodes de masses d'air marines advectées quotidiennement sur le site alternent avec des périodes de vent de secteur $180-200^\circ$ de 8 à 10 m/s. Ce régime qui s'installe en début de soirée et dure jusqu'en milieu de matinée correspond à l'écoulement d'air continental froid qui n'est plus confronté au système local de brise de mer observé en journée (Pettré et al., 1993). S'il n'a pas l'importance de certains épisodes catabatiques observés surtout en hiver, cet écoulement apporte néanmoins une masse d'air continentale qui, comme nous l'ont discuté Legrand et al. (2001), est liée à la chimie de la troposphère libre et connaît donc une évolution différente marquée notamment par un rapport DMSO/DMS plus élevé. Il est possible que l'alternance de ces deux types de masses d'air au cours de ces quatre journées ait en partie masqué la production photochimique de DMSO en journée. Une nouvelle fois, la situation du 4 janvier 1999 était différente et plus favorable à l'observation d'une hausse de ce rapport puisqu'elle faisait suite à un épisode dépressionnaire. D'autre part, les teneurs en MSA formé au cours de ces épisodes sont relativement faibles mais pas incompatibles en proportion avec l'épisode du 4 janvier dans la mesure où la surface d'aérosol est deux à trois fois moins importante (facteur 3 les 14 et 15, facteur 2 le 16 décembre, Cf. tableau III-1). Aucune augmentation n'est décelable le 13 décembre.

Malgré des conditions nettement moins favorables que lors de l'épisode du 4 janvier présenté au paragraphe précédent, nous nous sommes néanmoins attachés à déterminer par ajustement la valeur du puits hétérogène qui représentait au mieux l'évolution observée du DMSO au cours des quatre après-midi. Les expressions retenues sont présentées sur la figure III-10 où les losanges correspondent aux mesures de DMSO (assorties d'une incertitude de 10%), les carrés visualisant l'évolution calculée :

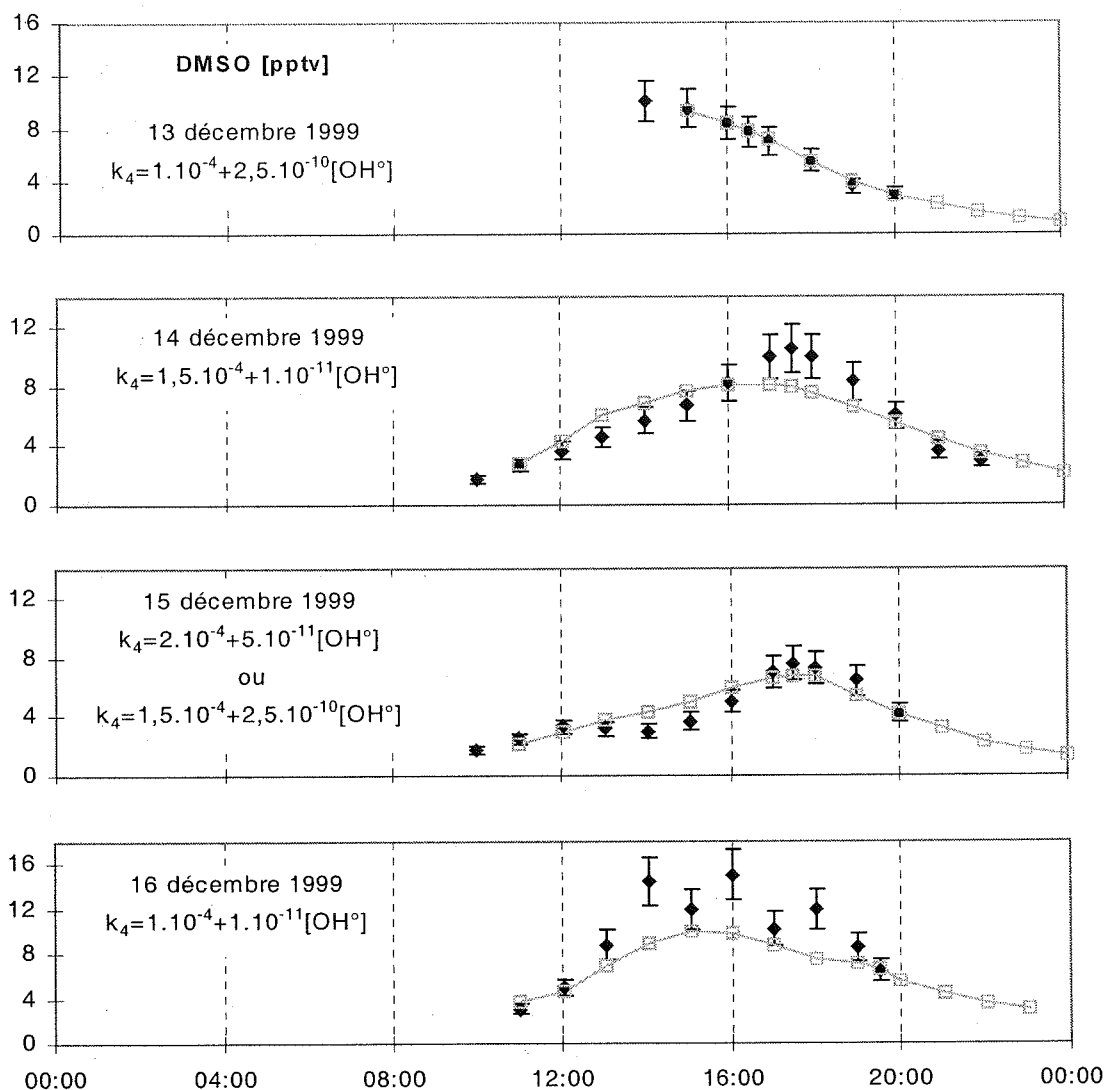


figure III-10 : calcul des valeurs des constantes cinétiques du puits photochimique hétérogène pour chaque événement de décembre 1999 (carrés : calculs ; losanges : mesures)

Si nous adoptons une concentration journalière moyenne de $3,5.10^5$ radicaux OH par cm^3 , ces expressions correspondent en moyenne à une valeur du puits hétérogène de l'ordre de $1,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ les 13, 14, et 15 décembre, et 1.10^{-4} s^{-1} le 16 décembre. Ces valeurs restent globalement proches de celles estimées lors de l'épisode du 4 janvier 1999 ($0,75.10^{-4} \text{ s}^{-1}$) et dans l'étude de Davis et al. (1998) ($1,7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Ces exemples illustrent ainsi que la relation entre le puits hétérogène du DMSO et les radicaux OH n'est certainement pas linéaire et ne représente qu'une matérialisation empirique de la dépendance photochimique de certains des processus impliqués dans la destruction du DMSO. D'ailleurs, dans au moins deux des exemples ci-dessus (14 et 16 décembre), la part photochimique est négligeable devant le puits hétérogène constant ($1.10^{-11}[\text{OH}] \ll 1.10^{-4}$).

2.2.2. Bilan des cas d'étude photochimiques

Le tableau III-1 regroupe l'ensemble des cas photochimiques observés au cours des trois campagnes d'été. Nous avons également reporté la production de DMSO décrite à Palmer par Davis et al. (1998). Aux trois événements de l'été 1998-1999, s'ajoutent les quatre journées consécutives de décembre 1999 que nous venons de discuter et deux nouveaux cas (27 décembre 2000 et 7 janvier 2001) identifiés au cours de l'été 2000-2001.

date	site	DMS (pptv)	DMSO (pptv)	rem.	DMSO/DMS, %	Δ MSA (pptv)	Δ nss-SO ₄ ²⁻ (pptv)	MSA/nss-SO ₄ ²⁻	surface d'aérosol ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	humidité relative (%)	situation
19/01/94	Palmer	65	1,2		1,85	ND					photochimie locale
21/12/98	DDU	2271	57,4		2,53	54	contaminé ?		6,76	51	photochimie locale
25/12/98	DDU	600	18		3	14	contaminé ?		7,29	45	photochimie locale
04/01/99	DDU	682	16,2		2,38	15,5	contaminé ?		3,30	47	photochimie locale
13/12/99	DDU	544	10,1	14h	1,86	0	0		1 à 2,5	54	
14/12/99	DDU	247	5,66	14h	2,29						photochimie locale
		324	8,2	16h30	2,53				1,16	51	régime de vent qui augmente,
		435	10,5	17h30	2,41	2,55	12,73	0,20			en journée
15/12/99	DDU	147	3,05	14h	2,07						augmentant
		263	5	16h30	1,90				1,07	47	le flux de DMS
		335	7,7	17h30	2,30	1,27	?	?			
16/12/99	DDU	384	13	15-19h	3,39	5,09	5,09	1,00	1,52	49	
27/12/00	DDU	272	6,9	14h	2,54						
		230	8,2	16h30	3,57	6,37	15,28	0,42	4,42	64	photochimie locale
07/01/01	DDU	490	13,1	17h	2,67						
		570	16,6	19h	2,91	12,73	20,38	0,63	6,27	67	photochimie locale après 14h

tableau III-1 : événements photochimiques observés au cours des trois étés ; les valeurs données pour le MSA et le nss-sulfate correspondent à l'augmentation par rapport à leur niveau moyen avant et après l'épisode ; DDU = Dumont d'Urville

Les événements photochimiques marqués sont finalement très peu nombreux car ils requièrent des conditions météorologiques rarement réunies. De plus, le passage du vent au secteur marin local (Nord, ou Nord-Ouest) ne se fait le plus souvent qu'en début d'après midi et jusqu'en début de soirée (13h – 19h), ce qui ne permet pas de suivre l'augmentation du DMSO comme dans le cas du 4 janvier 1999. Par ailleurs, un certain nombre d'épisodes (décembre 1999) se sont accompagnés de vent variable, ce qui entraîne des variations de flux de DMS pendant l'épisode qui interdisent une comparaison directe avec l'événement du 4 janvier 1999. Enfin, comme nous le discuterons plus loin, les deux étés qui ont suivi l'été 1998-1999 ont connu des teneurs plus faibles en DMS, probablement en liaison avec un océan localement beaucoup moins productif. Les composés soufrés contenus dans les masses d'air

échantillonnées en 1999-2000 et 2000-2001 venaient probablement de plus loin qu'en 1998-1999 comme le traduit le rapport moyen DMSO/DMS plus élevé pour ces années (0,014, 0,027 et 0,036 en janvier-février 1999, 2000 et 2001 respectivement). La proportion de DMSO par rapport au DMS dans ces masses d'air vieilles est donc plus importante. Cependant, les ordres de grandeur observés restent en accord avec la première étude, en particulier pour le MSA.

Considérons en effet les deux derniers épisodes rapportés dans le tableau. Dans le cas du 7 janvier, la masse d'air marine n'a gagné le site qu'en fin d'après midi. Si une augmentation très nette des teneurs de DMS, DMSO et MSA a été enregistrée, l'heure tardive ne permet pas de tenter de reproduire la production photochimique. En revanche, le 27 décembre 2000, la masse d'air est stable et d'origine locale dès le début de la journée. Les teneurs de DMS augmentent de 160 à 270 pptv entre 7 et 14 heures, tandis que le DMSO atteint un maximum de 8,2 pptv à 16h30, peu de temps avant l'arrivée d'une dépression très active à 18h (le vent passe de 0 à 15 m/s en une heure), alors que les niveaux de MSA avaient également augmenté. La transposition des calculs photochimique effectués le 4 janvier 1999 n'est pas à même de reproduire le maximum tardif du DMSO observé ce jour là. L'expression du puits hétérogène permet de simuler l'évolution du DMSO jusque 14h, mais ensuite il semble que ce puits ait diminué fortement en deuxième partie de journée (alors que la surface d'aérosol a plutôt augmenté). Cependant, si nous considérons la production absolue de DMSO et de MSA au cours de ces deux journées, nous constatons qu'elle est proportionnellement très proche de celle des épisodes de l'été 1998-1999.

En conclusion, il ressort de cette étude que pour un niveau moyen de l'ordre de 600 pptv de DMS, il se forme par photochimie en quelques heures de 15 à 18 pptv de DMSO et une quinzaine de pptv de MSA dans l'aérosol (pour une surface d'aérosol de 3 à 7 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$).

2.2.3. Conclusion sur les épisodes de photochimie locale

Ces quelques événements de production photochimique de DMSO nous ont donc permis de suggérer l'existence d'un puits hétérogène pour le DMSO dans la basse troposphère, plus rapide que le puits photochimique homogène. Si l'existence de ce puits hétérogène avait déjà été prédite par Davis et al. (1998), notre étude souligne le comportement photochimique partiel de celui-ci comme l'avaient également observé Sciare et al. (2000b) à l'île d'Amsterdam. De plus, nous n'observons pas de DMSO dans la phase particulaire, ce qui implique que celui-ci est très rapidement oxydé sur le support solide. L'observation d'une

augmentation significative des teneurs en MSA dans l'aérosol au cours de ces épisodes suggère que cette voie hétérogène représente un mode de production privilégié de MSA dans la couche limite marine. Cependant, le fait que seule une fraction du DMSO disparu se retrouve sous forme de MSA dans les premières heures qui suivent l'épisode (1/3 le 4 janvier) implique l'existence dans l'aérosol d'autres composés d'oxydation intermédiaires ou finaux. Parmi ceux-ci, nous pouvons imaginer le DMSO_2 , mesuré en phase gaz par l'équipe de SCATE à Palmer (Berresheim et al., 1998), et l'acide méthanesulfinique (MSIA) qui semble être un intermédiaire dans l'oxydation du DMSO en MSA.

2.3. Etude préliminaire du MSIA dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

Plusieurs études récentes en chambres à simulation rapportent en effet la formation de MSIA lors de l'oxydation du DMS par les radicaux OH. Ainsi, Sørensen et al. (1996) observent sa formation en phase gazeuse au cours de l'oxydation du DMS par OH. En revanche ils ne le détectent pas lors de l'oxydation homogène du DMSO par OH. Arsène et al. (1999) identifient également sa formation lors de l'oxydation du DMS par les radicaux OH. Bardouki et al. (1999), dans leur étude de l'oxydation du DMSO par les radicaux OH en phase aqueuse observent le MSA comme produit quasi exclusif de la réaction et le MSIA comme composé intermédiaire, confirmant le rôle potentiellement prépondérant du puits hétérogène tant dans l'élimination du DMSO que dans la production de MSA.

Nous avons donc projeté, au cours de la campagne de l'été 2000-2001, d'essayer de détecter le MSIA dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, tant en phase gazeuse qu'en phase particulaire. Cependant, la spécificité de cet été (teneurs en composés soufrés particulièrement faibles durant la campagne intensive, du 1^{er} novembre au 10 janvier, Cf. paragraphe 4) et un certain nombre de problèmes analytiques ont fait que nous ne pouvons à l'heure actuelle guère conclure sur ce sujet.

En effet, le MSIA est mesurable par chromatographie ionique mais son temps de rétention est extrêmement proche de celui de l'acide acétique. Ces deux composés ne sont par conséquent pas séparables avec les conditions chromatographiques couramment utilisées au laboratoire : si le doublet acétique/MSIA est résolu sur deux étalons peu concentrés et avec une colonne de séparation neuve, ce n'est pas envisageable en atmosphère réelle compte tenu des niveaux conséquents d'acide acétique dans la phase gazeuse ($>1000 \text{ ng/m}^3$ en été,

données non publiées). Sørensen et al. (1996) obtenaient une séparation de 0,35 minutes entre l'acétate et le méthanesulfinate (temps de rétention de 5,3' et 5,65' respectivement) avec un éluant à 0,5 mM de NaOH au cours d'une étude en chambre à simulation, en procédant à des ajouts de MSIA lorsqu'ils avaient un doute sur un pic. Dans une autre étude cinétique en chambre à simulation, Arsène et al. (1999) utilisent un mélange de bicarbonate (0,24 mM) et de carbonate (0,3 mM) comme éluant. Cependant, plusieurs études rapportant son oxydation rapide en MSA en solution aqueuse (Bardouki et al., 1999 ; Sørensen et al., 1996), une autre solution consistait à essayer de l'oxyder afin de le mesurer sous forme de MSA. Nous avons ainsi procédé à quelques tests préliminaires : à partir de trois solutions de MSIA de concentration connue, nous avons suivi la production de MSA sur deux semaines pour différents ajouts de H_2O_2 . Ces résultats sont présentés sur la figure III-11 :

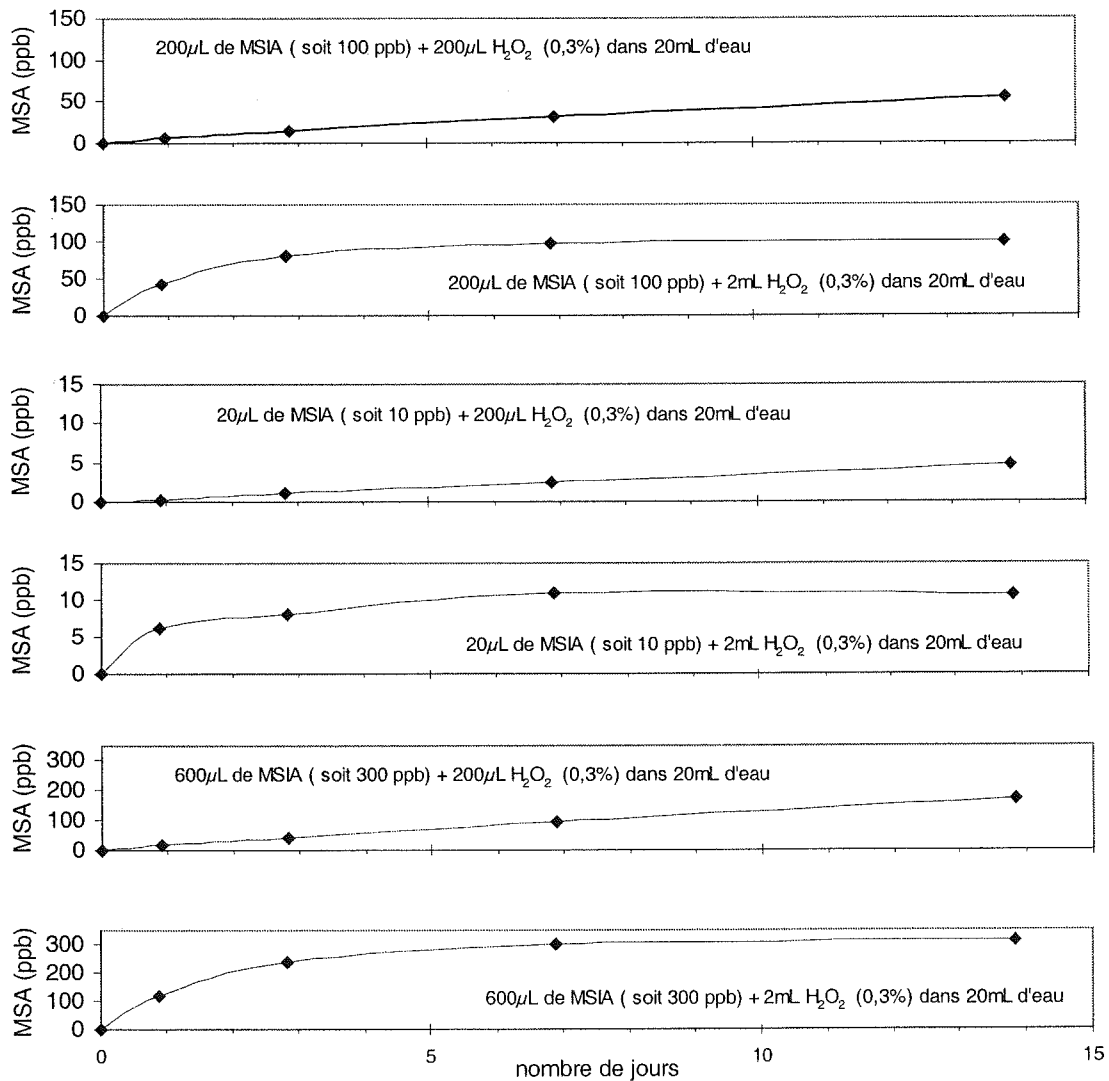


figure III-11 : cinétiques d'oxydation par H_2O_2 du MSIA en MSA (pour différentes teneurs initiales en MSIA et en H_2O_2)

Il apparaît ainsi une oxydation complète du MSIA en MSA en une dizaine de jours pour un ajout de 10% d'eau oxygénée à 0,3%. L'eau oxygénée utilisée (30%, Baker) étant relativement contaminée en acides organiques (en particulier acides formique et acétique), il n'était guère envisageable d'utiliser de plus fortes concentrations. Ce protocole a ensuite été appliqué à des échantillons d'aérosols prélevés au cours de l'été 1999-2000 (du 26 au 30 décembre 1999, période correspondant à un pic important de MSA et de fortes teneurs en précurseurs gazeux) sans observer d'augmentation du MSA après oxydation. Par ailleurs, au cours de la campagne 2000-2001, les échantillons collectés par chambres à nébuliser ont été oxydés pour tenter de mesurer le MSIA dans la phase gazeuse. Cependant, nous avons en novembre 2000 allongé les temps de pompage (24 heures au lieu de 6 auparavant) de manière à assurer des mesures fiables pour les principaux gaz mesurés jusqu'ici (SO_2 , HCl , HNO_3), c'est à dire bien au dessus du niveau des blancs moyens. Si cet allongement des temps de prélèvement a apporté les résultats escomptés pour ces espèces, il s'est également accompagné du fleurissement sur le chromatogramme d'un certain nombre de pics non identifiés correspondant à des espèces sous la limite de détection les autres années :

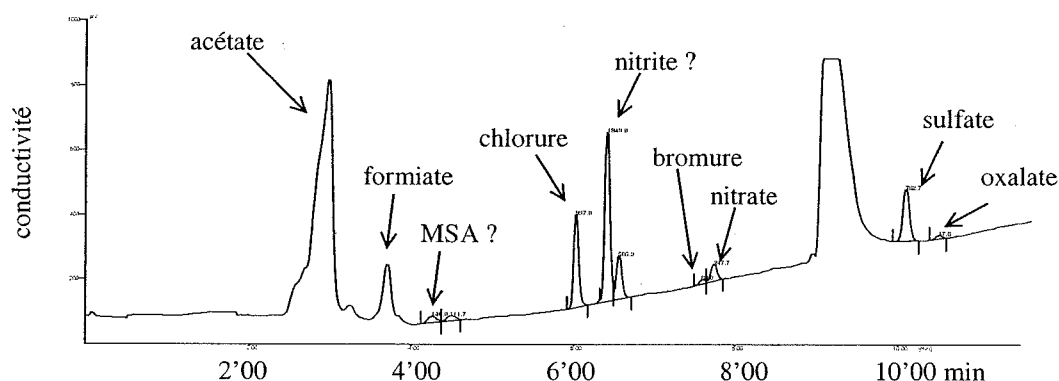


figure III-12 : chromatogramme de chambre à nébuliser, échantillon du 29/12/2000

En plus du doublet consécutif au chlore vers 6'30, dont l'un des pics correspond vraisemblablement au nitrite (NO_2), nous observons un second doublet peu après 4 minutes dont le premier pic a le même temps de rétention que le MSA. Néanmoins, aucune différence significative n'a été constatée sur ce pic après oxydation. De plus, son intégration est parfois rendue délicate par les très fortes teneurs en acides organiques contenues dans ces échantillons. Enfin, si sa présence est également confirmée par l'étude des tubes dénudeurs, rien ne nous permet de conclure sur sa nature réelle (MSA ou pas... ?). Le fait qu'il soit toujours associé à un second pic inexistant sur l'aérosol peut faire penser à un acide organique

existant uniquement en phase gazeuse. Un test d'ajout de MSA effectué ultérieurement en France n'a pas été concluant non plus, la colonne utilisée offrant une moins bonne séparation des pics que celle utilisée à Dumont d'Urville.

A l'heure actuelle, nous ne pouvons donc pas conclure quant à la présence de MSIA en phase gazeuse. Néanmoins, le pic que nous observons au temps de rétention du MSA, s'il correspond à du MSIA oxydé, est de l'ordre d'une dizaine de ng/m^3 . Or, à Palmer, Davis et al. (1998) observaient pour une production photochimique de 1 pptv de DMSO, la formation de 0,04 pptv de MSA gazeux, soit $0,16 \text{ ng/m}^3$. Une dizaine de ng/m^3 correspondrait donc à des teneurs en DMSO supérieures à 50 pptv, ce qui est supérieur de plus d'un facteur deux aux niveaux maxima observés cette année. Il est par conséquent fort probable que ce pic corresponde à un autre composé qui masquerait une éventuelle production photochimique de MSIA que nous pourrions attendre de l'ordre de 1 ng/m^3 . De nombreux tests sont à réaliser sur le terrain au cours d'une prochaine campagne, comme l'ajout de quantités connues de MSIA ou de MSA au moment de l'analyse, mais également au sein même de la chambre à nébuliser avant le prélèvement. De plus, l'utilisation d'un programme analytique beaucoup plus long permettrait d'envisager une bonne séparation des premiers pics afin de confirmer ou d'infirmer la présence de MSA après oxydation. En ce qui concerne la phase aérosol, le MSIA ne semble pas exister à l'état particulaire (ou alors, son temps de vie sur l'aérosol est très court).

2.4. Etude des « pics » de MSA

En marge des épisodes identifiés comme étant des phénomènes de production photochimique in situ, du moins pour une partie du DMSO et du MSA observés, il se produit un certain nombre d'épisodes durant lesquels les masses d'air advectées sur le site contiennent des teneurs très élevées en composés soufrés et en particulier les composés de fin de chaîne d'oxydation, MSA et sulfate. Dans les pages qui suivent, nous allons considérer plusieurs périodes d'apports élevés de MSA et voir que ceux-ci peuvent être interprétés comme dus à des masses d'air marines âgées pour lesquelles plusieurs jours de photochimie ont pu conduire à de fortes accumulations de composés oxydés. Dans un premier temps, nous nous attarderons sur le mois de février 1997 qui a été caractérisée par des niveaux très élevés de MSA durant une quinzaine de jours. Nous discuterons ensuite des épisodes plus brefs, mais également très marqués, observés au cours de l'été 1999-2000.

2.4.1. Présentation des événements de février 1997

Comme l'illustre la figure III-1 en début de ce chapitre, le mois de février 1997 a été marqué par des niveaux extrêmement élevés de MSA. Ceux-ci représentent les niveaux les plus importants observés depuis le début des mesures en 1991. Ainsi, du 11 février au 2 mars, les teneurs de MSA sont continuellement supérieures à 100 ng/m^3 , atteignant ponctuellement 300 ng/m^3 alors que la moyenne mensuelle du mois de février sur les dix années d'étude est de l'ordre de 60 ng/m^3 . L'ensemble de la période est caractérisé par un vent continu et soutenu, toujours supérieur à 5 m/s , sans aucun événement à caractère local. Le secteur de vent observé sur la base est généralement dépressionnaire, débordant un peu sur le secteur marin, avec également un épisode catabatique du 18 au 22 février. La figure III-13 présente l'évolution des différents paramètres météorologiques et les variations de plusieurs composés (MSA, nss-sulfate et chlore).

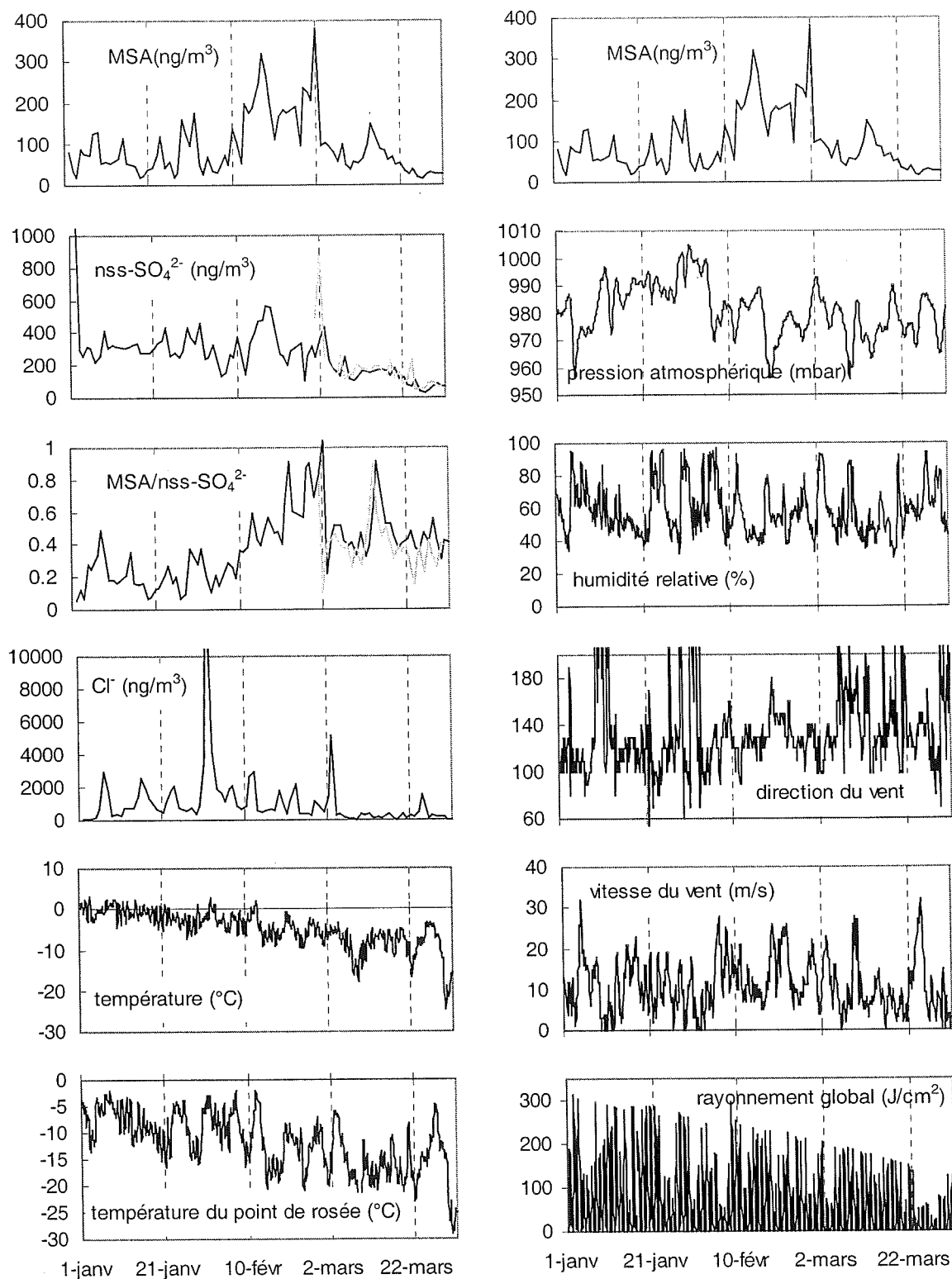


figure III-13 : pics de MSA de février 1997 ; les courbes grisées du nss-sulfate et du rapport MSA/nss-sulfate correspondent au nss-sulfate calculé en tenant compte du fractionnement hivernal

D'une façon générale, les teneurs de MSA les plus importantes sont observées les jours correspondant à un secteur de vent dépressionnaire (110-130°), sauf dans le cas du dernier pic

(1^{er} mars) qui couvre un secteur marin avec un vent modéré pour la période. Les teneurs chutent au cours de l'épisode catabatique. De plus, au cours de ces deux semaines, l'évolution des concentrations suit bien l'évolution de la pression atmosphérique (le MSA augmente lorsque la pression augmente) ainsi que la température du point de rosée (il augmente lorsque celle-ci chute). Cette bonne covariance n'est plus observée lors des périodes qui précèdent et qui suivent. Enfin, nous remarquons également que les niveaux de nss-sulfate suivent bien l'évolution du MSA, leur augmentation étant, en valeur absolue (ng/m^3) du même ordre de grandeur. Compte tenu des niveaux de fond respectifs, le rapport MSA/nss-sulfate augmente lors de ces épisodes. Par ailleurs, l'examen de rétrotrajectoires calculées à partir des données du European Centre for Medium-Range Weather Forecast au cours du mois de février indique que l'essentiel de la période correspond à une situation où la masse d'air qui arrive sur le site vient de passer plusieurs jours (au moins une semaine) au dessus du continent (figure III-14). Ce n'est cependant pas le cas lors de l'épisode dit catabatique qui semblerait plutôt correspondre à une masse d'air d'origine côtière.

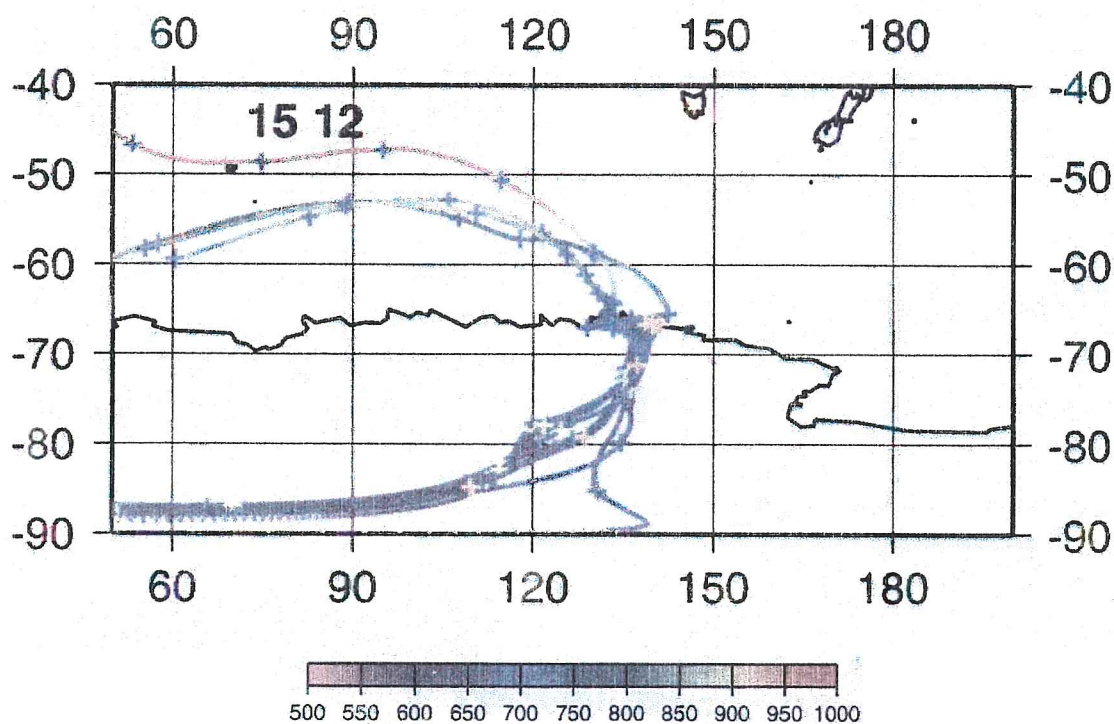


figure III-14 : rétrotrajectoire calculée pour une masse d'air arrivant sur le site le 15 décembre 1997 à 22h locales. Les couleurs des lignes correspondent à la pression atmosphérique sur le trajet de la masse d'air, les couleurs des croix à la pression de la masse d'air à l'arrivée sur le site. La masse d'air échantillonnée correspond donc aux croix rouges. Le bandeau sous la figure donne l'échelle de pression atmosphérique en mbar

Afin de mieux visualiser la variation simultanée des différents événements, nous avons isolé la période du 1^{er} février au 5 mars qui encadre les fortes teneurs de MSA sur la figure III-15. Les données de MSA sont superposées à chaque paramètre (losanges vides) et se lisent sur l'échelle de droite (de 0 à 400 ng/m³) :

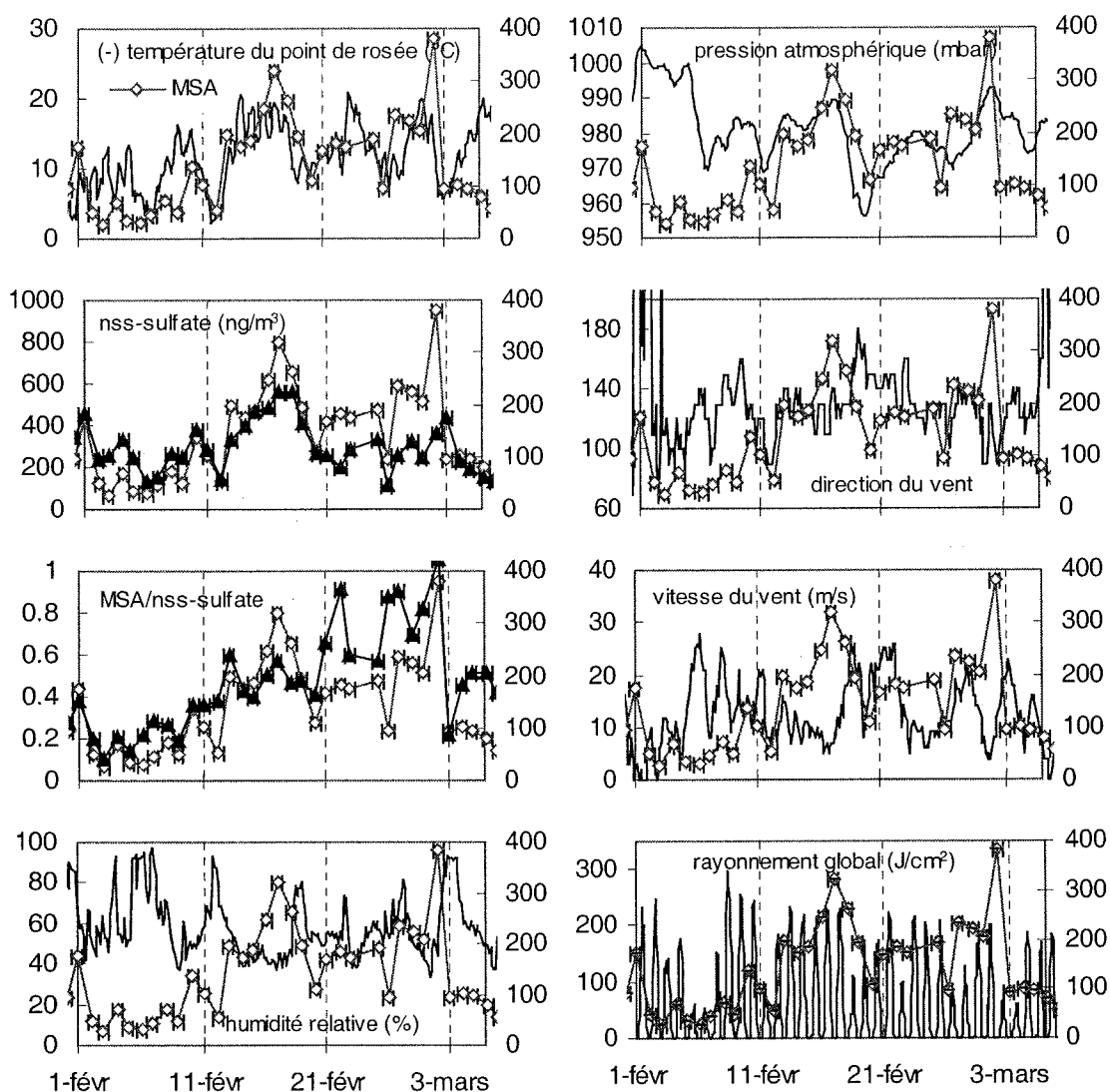


figure III-15 : variations des différents paramètres au cours du mois de février 1997 en fonction de l'évolution du MSA. L'échelle correspondant au MSA, en ng/m³ est représentée à droite sur chacune de ces courbes, l'échelle de gauche se référant à la grandeur superposée. Le nss-sulfate présenté a été calculé sans fractionnement hivernal

Nous avons vu que ces valeurs élevées de MSA sont liées à l'advection sur la côte de masses d'air ayant vieilli pendant plusieurs jours au dessus du continent Antarctique. Cette hypothèse est appuyée par l'observation sur le site de températures de point de rosée plus faibles pendant ces épisodes (de l'ordre de -20°C) correspondant à des humidités relatives

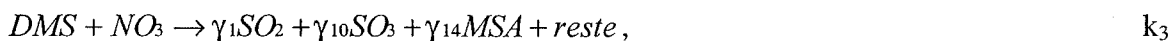
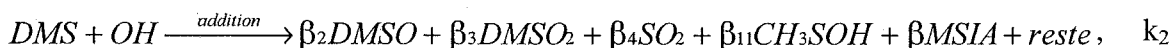
très faibles (inférieures à 50%). De telles masses d'air sèches peuvent être représentatives de l'air continental ou de la troposphère libre comme dans l'étude de Davis et al. (1998) à Palmer. Par ailleurs, ces périodes sont relativement bien ensoleillées.

Nous allons par la suite nous attacher à montrer que ces niveaux élevés de MSA ne sont pas incompatibles avec ce que nous connaissons désormais de la chimie du Soufre en Antarctique, compte tenu de la situation météorologique qui a caractérisé cette période.

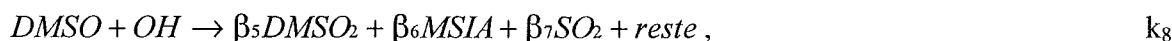
2.4.2. Schéma chimique utilisé

Nous considérerons dans nos calculs les espèces suivantes : DMS, DMSO, MSA, SO₂, nss-SO₄²⁻ et nous utiliserons un schéma réactionnel adapté de Davis et al. (1998).

Le DMS, précurseur gazeux, subit une oxydation par les radicaux OH selon deux voies différentes, abstraction et addition, caractérisées respectivement par les constantes cinétiques k_1 et k_2 , ainsi que par deux autres oxydants, NO₃ et BrO :



Le DMSO est ensuite oxydé en phase homogène (k_8) ou disparaît par processus hétérogène (k_9) :

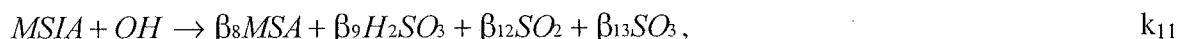


Nous avons vu plus haut que cette dernière réaction contribue grandement à la production de MSA particulaire (de l'ordre de 1/3 du DMSO déposé sur l'aérosol). Remarquons ici que les constantes k_8 et k_9 correspondent respectivement aux constantes k_3 et k_4 du schéma simplifié (figure III-7) utilisé dans les études de cas de photochimie locale.

Le DMSO₂ disparaît sur l'aérosol :



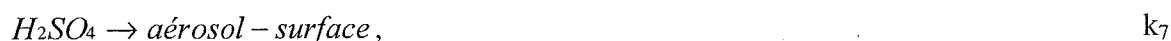
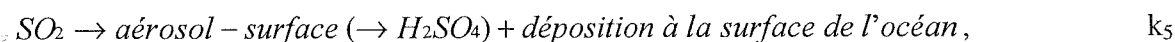
Le MSIA subit une oxydation homogène ou un dépôt hétérogène :



Le MSA produit en phase gaz, quant à lui, condense sur l'aérosol :



Le SO_2 est à son tour oxydé en sulfate :



Dans ces équations, directement reprises de Davis et al. (1998), β représente un rapport de branchement pour une réaction élémentaire, γ est l'efficacité de conversion pour des processus en plusieurs étapes. Pour la réaction d'addition, un rapport de branchement supplémentaire concernant le MSIA est introduit (Sørensen et al., 1996). A l'opposé, ces auteurs ne notent aucune production de MSIA lors de l'oxydation homogène du DMSO.

A partir de ces équations, nous pouvons écrire les relations d'évolution suivantes concernant les concentrations de chaque composé :

DMS : $-\frac{d[DMS]}{dt} = k_1[DMS][OH] + k_2[DMS][OH] + k_3[DMS][NO_3] + k'[DMS][BrO]$ (nous nous plaçons ici dans le cas d'une masse d'air isolée de la source océanique, il n'y a donc plus de réapprovisionnement en DMS)

$$\frac{d[DMSO]}{dt} = \beta_2 k_2[DMS][OH] + \beta' k'[DMS][BrO] - k_8[DMSO][OH] - k_9[DMSO]$$

$$\frac{d[DMSO_2]}{dt} = \beta_3 k_2[DMS][OH] + \beta_5 k_8[DMSO][OH] - k_{10}[DMSO_2]$$

$$\frac{d[MSIA]}{dt} = \beta k_2 [DMS][OH] + \beta_6 k_8 [DMSO][OH] - k_{11} [MSIA][OH] - k_{12} [MSIA]$$

$$\frac{d[MSA]}{dt} = \gamma_{14} k_1 [DMS][OH] + \gamma_{14} k_3 [DMS][NO_3] + \beta_8 k_{11} [MSIA][OH] + (?)k_{12} [MSIA] - k_{13} [MSA]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SO_2]}{dt} = & \gamma_1 k_1 [DMS][OH] + \beta_4 k_2 [DMS][OH] + \gamma_1 k_3 [DMS][NO_3] + \beta_7 k_8 [DMSO][OH] \\ & + \beta_{12} k_{11} [MSIA][OH] - k_4 [SO_2][OH][M] - k_5 [SO_2][MSA] \end{aligned}$$

A partir de ces équations générales, nous allons simplifier le schéma réactionnel en fonction des réactions les mieux documentées, de manière à obtenir une expression littérale permettant de calculer pas à pas la concentration de chaque espèce. Ceci nous permettra ensuite d'évaluer dans quelles conditions les teneurs observées en février 1997 sont explicables. Dans cette approche simplificatrice, nous ne considérerons que l'oxydation par les radicaux OH. Le DMS s'écrit donc :

$$[DMS]_t = [DMS]_{t-\Delta t} \cdot e^{-(k_1+k_2)[OH]\Delta t}$$

Le DMSO est produit par l'oxydation du DMS (nous ne considérons ici que la voie d'addition) et disparaît par oxydation homogène et par puits hétérogène :

$$[DMSO]_t = \frac{\beta_2 k_2 [OH]_{t-\Delta t} [DMS]_{t-\Delta t}}{k_8 [OH]_{t-\Delta t} + k_9} (1 - e^{-(k_8[OH]_{t-\Delta t} + k_9)\Delta t}) + [DMSO]_{t-\Delta t} e^{-(k_8[OH]_{t-\Delta t} + k_9)\Delta t}$$

SO₂ est produit par oxydation du DMS via la voie d'abstraction ($\gamma_1=0,8$ (Davis et al., 1998)), par la voie d'addition (β_4 entre 0 et 0,2 (Davis et al., 1998)), par l'oxydation homogène du DMSO (β_7 entre 0 et 0,4 (Davis et al., 1998)); nous laissons de côté la formation par oxydation du MSIA (β_{12}). SO₂ est perdu par oxydation homogène et par dépôt sec :

$$\begin{aligned} [SO_2]_t = & \frac{(\gamma_1 k_1 + \beta_4 k_2) [DMS]_{t-\Delta t} + \beta_7 k_8 [DMSO]_{t-\Delta t}}{k_5 + k_4 [OH]_{t-\Delta t}} [OH]_{t-\Delta t} (1 - e^{-(k_5+k_4[OH]_{t-\Delta t})\Delta t}) \\ & + [SO_2]_{t-\Delta t} e^{-(k_5+k_4[OH]_{t-\Delta t})\Delta t} \end{aligned}$$

Si nous considérons que tout le SO_2 perdu donne du sulfate, ce dernier s'écrit :

$$[SO_4^{2-}]_t = [SO_4^{2-}]_{t-\Delta t} + (k_5 + k_4[OH]_{t-\Delta t})[SO_2]_{t-\Delta t} \Delta t$$

Enfin, l'estimation du MSA particulaire est envisagée ici en ne considérant que la voie d'addition ($\gamma_{14}=0$) et en supposant que tout le MSA gazeux formé se retrouve sous forme de MSA particulaire. Le MSA provient alors de l'oxydation homogène du MSIA, lui même produit par l'oxydation du DMSO, ainsi que par le puits hétérogène du MSIA supposé ici s'oxyder en MSA et par le puits hétérogène du DMSO particulaire (dont environ 1/3, nous l'avons vu plus haut, est retrouvé dans l'aérosol sous forme de MSA dès les premières heures d'oxydation). Ce calcul nécessite donc l'estimation préalable du MSIA et du MSA gazeux. Pour le MSIA, nous ne gardons comme source que la voie d'oxydation du DMSO observée par Arsène et al. (1999). Son puits est hétérogène ou photochimique :

$$[MSIA]_t = \frac{\beta_6 k_8 [DMSO]_{t-\Delta t} [OH]_{t-\Delta t}}{k_{11}[OH]_{t-\Delta t} + k_{12}} (1 - e^{-(k_{11}[OH]_{t-\Delta t} + k_{12})\Delta t}) + [MSIA]_{t-\Delta t} e^{-(k_{11}[OH]_{t-\Delta t} + k_{12})\Delta t}$$

Le MSA gazeux est formé par l'oxydation homogène du MSIA :

$$[MSA_g]_t = \frac{\beta_8 k_{11} [OH]_{t-\Delta t} [MSIA]_{t-\Delta t}}{k_{13}} (1 - e^{-k_{13}\Delta t}) + [MSA_g]_{t-\Delta t} e^{-k_{13}\Delta t}$$

Enfin, le MSA particulaire provient de la condensation de ce MSA gazeux, de l'oxydation en phase hétérogène du MSIA et d'une partie de l'oxydation en phase hétérogène du DMSO :

$$[MSA]_t = [MSA]_{t-\Delta t} + (k_{13}[MSA_g]_{t-\Delta t} + k_{12}[MSIA]_{t-\Delta t} + \frac{1}{3} k_9 [DMSO]_{t-\Delta t}) \Delta t$$

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des constantes cinétiques utilisées :

constante	valeur	unité	source
k_1	$4,4 e^{-12}$	$cm^3 \cdot moléculés^{-1} \cdot s^{-1}$	Atkinson et al., 1997
k_2	$8,8 e^{-12}$	$cm^3 \cdot moléculés^{-1} \cdot s^{-1}$	Atkinson et al., 1997
k_4	$9,8 e^{-13}$	$cm^3 \cdot moléculés^{-1} \cdot s^{-1}$	DeMore et al., 1997
k_5	$(1,2 e^{-5}) * S/10,5$	s^{-1}	Davis et al., 1998
k_8	$1,1 e^{-10}$	$cm^3 \cdot moléculés^{-1} \cdot s^{-1}$	Hynes et Wine, 1996
k_9	$((0,5 e^{-10}) * OH + (5,5 e^{-5})) * S/3,3$	s^{-1}	Legrand et al., 2001
k_{11}	$1,0 e^{-10}$	$cm^3 \cdot moléculés^{-1} \cdot s^{-1}$	Davis et al., 1998
k_{12}	$(9,0 e^{-5}) * S/10,5$	s^{-1}	Davis et al., 1998
k_{13}	$(1,8 e^{-4}) * S/10,5$	s^{-1}	Davis et al., 1998

tableau III-2 : valeurs des constantes cinétiques utilisées dans les calculs présentés ci-dessous

Pour les rapports de branchement et les efficacités de conversion, les valeurs suivantes ont été utilisées (d'après Davis et al., 1998) : $\beta_2 = 0,8$, $\beta_4 = 0$ à $0,2$, $\beta_6 = 0,8$, $\beta_7 = 0$ à $0,4$, $\beta_8 = 0,5$ et $\gamma_1 = 0,8$.

Parmi les incertitudes de ce schéma, un certain nombre viennent de la conversion gaz-particules : d'une part, nous avons supposé que le puits hétérogène de MSIA donne en totalité du MSA. D'un autre côté, en adoptant le facteur 1/3 dans la conversion en MSA du puits hétérogène du DMSO, nous sous estimons potentiellement cette production (le facteur 1/3 ayant été trouvé empiriquement pour une production en quelques heures, sur un plus long vieillissement de la masse d'air, cette proportion est susceptible d'être plus importante...). Par ailleurs, la conversion du SO_2 en sulfate est également caution à un certain nombre de méprises : le dépôt direct, proposé par Davis et al. (1998), inclue également le dépôt à la surface des océans, ce qui à priori n'est guère susceptible d'intervenir en troposphère libre. De plus, toutes les constantes de dépôt sur les aérosols ont été ajustées en fonction des surfaces d'aérosols (rapport $S/10,5$ pour les constantes issues de Davis et al. (1998), $S/3,3$ pour le puits hétérogène du DMSO, issu de l'étude photochimique du paragraphe 2.1). Les aérosols, une fois formés, s'accumulent, nous n'avons pas tenu compte de pertes par dépôt sec. Enfin, toujours au sujet du SO_2 , le fait de prendre en compte sa formation par la voie d'abstraction, par l'oxydation du DMSO en appliquant ou non les paramètres testés par Davis et al. (1998) ($\beta_4=0$ ou $0,2$; $\beta_7=0$ ou $0,4$) influe de manière conséquente sur les niveaux finaux de SO_2 et de sulfate. Ceci dit, nous n'allons pas discuter ici de valeurs absolues mais simplement estimer qualitativement si les niveaux observés sont explicables par le vieillissement en troposphère libre d'une masse d'air initialement chargée en DMS en bordure du continent Antarctique. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que nous n'avons considéré ici que l'oxydation par les radicaux OH.

2.4.3. Discussion

Pour une masse d'air chargée initialement de 500 pptv de DMS, les calculs détaillés plus haut et effectués sur la base d'un intervalle de temps de 2,5 heures montrent une accumulation de 300 ng/m^3 de MSA au bout de quatre jours pour une surface d'aérosol prise à $0,5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ et une concentration journalière moyenne de $5 \cdot 10^5$ radicaux OH par cm^3 (conditions supposées raisonnables pour l'air continental antarctique). Dans de telles conditions, l'oxydation homogène du DMSO devient environ dix fois plus rapide que le puits hétérogène. Sur la même période, les niveaux de sulfate sont de 100 à 150 ng/m^3 selon que nous

considérons la production de SO_2 par la voie d'abstraction exclusivement ou par les deux voies ($\beta_4=0,2$). Cependant, le réservoir de SO_2 est très important (100 et 150 pptv respectivement, soit 250 à 400 ng/m^3), ce qui procure un fort potentiel de production de sulfate si nous modifions un peu les processus hétérogènes pris en compte. De plus, dans ce schéma réactionnel, le MSA n'augmentera plus guère si nous laissons la masse d'air vieillir encore alors que la proportion de sulfate va continuer à croître.

En conclusion, nous voyons qu'à partir de conditions initiales raisonnables (masse d'air contenant quelques centaines de pptv de DMS), il est tout à fait possible d'expliquer les fortes teneurs en MSA et l'augmentation proportionnelle en nss-sulfate observés en février 1997. Il suffit que cette masse d'air se charge localement en une zone fortement productrice de DMS puis qu'elle ait la possibilité de vieillir dans de bonnes conditions photochimiques. Le manque d'informations précises quant à l'origine ou l'âge exact des masses d'air ne nous permettent pas de mieux préciser ces conclusions, voire d'utiliser ces événements pour améliorer le schéma photochimique utilisé. Néanmoins, les imperfections de celui-ci ne remettent pas en cause ces conclusions dans la mesure où s'il faut en réalité une semaine de photochimie ou 1000 pptv de DMS en amont pour produire les 300 ng/m^3 de MSA observés, ces valeurs restent largement plausibles. En effet, les rétrotrajectoires indiquent des masses d'air ayant passé au moins 5 jours sur le continent, et des teneurs en DMS supérieures à 1000 pptv ont plusieurs fois été mesurées à Dumont d'Urville depuis 1998.

2.4.4. Autres épisodes d'apport important de MSA

Une démarche similaire peut être appliquée à d'autres épisodes, en particulier ceux de l'été 1999-2000 pendant lesquels de très fortes teneurs de MSA ont été mesurées sur le site (figure III-1). De plus, au cours de ces derniers épisodes, nous disposons également de mesures des précurseurs gazeux, DMS et DMSO. La figure III-16 regroupe les mesures des composés soufrés et les principaux paramètres météorologiques des mois de décembre 1999 et janvier 2000 :

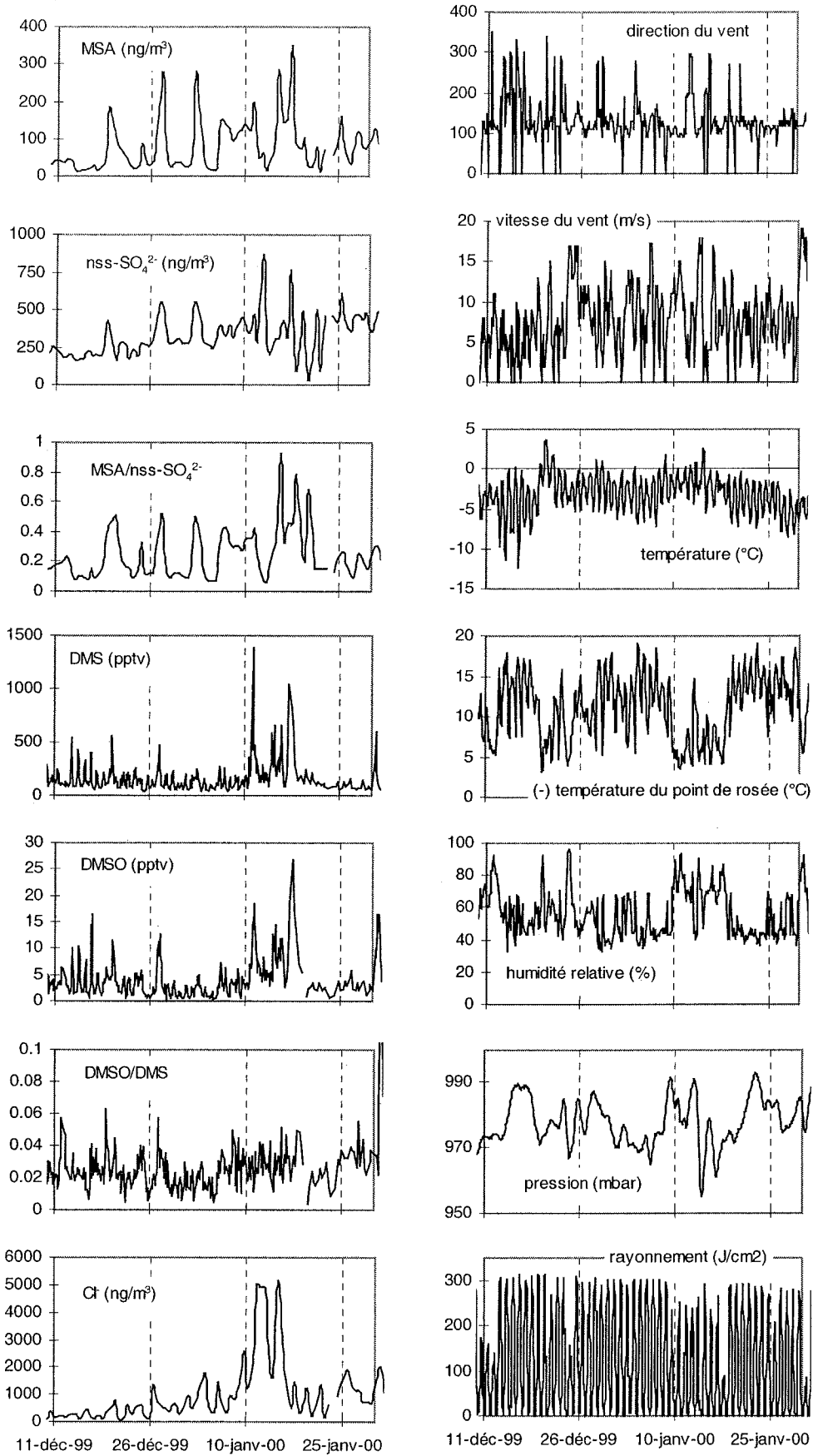


figure III-16 : pics de MSA de l'été 1999-2000 ; évolution des composés soufrés et des paramètres météorologiques

Le début de la période présentée ici est marqué par les 4 événements DMS-DMSO discutés plus haut (paragraphe 2.2.1). Les 18-19 décembre 1999, un premier pic de MSA et de nss-sulfate est observé, sans variation du DMS ni du DMSO, mais synchronisée avec une augmentation du rapport DMSO/DMS à 0,06. Sur le site, le secteur de vent passe d'un régime dépressionnaire à un secteur catabatique tandis que l'étude des rétrotrajectoires montre une masse d'air ayant tourné plusieurs jours sur elle-même le long de la côte à l'Est de Dumont d'Urville. Les pics de DMS et de DMSO observés le soir du 19 correspondent à un changement de masse d'air, au moment où les teneurs de MSA et de nss-sulfate chutent. Un second pic très important de MSA se produit les 27-28 décembre. Il est accompagné d'un pic de nss-sulfate, mais également durant la journée du 27, d'une forte augmentation des teneurs en DMS et DMSO. Ces dernières retombent en soirée tandis que les aérosols soufrés continuent d'augmenter. Localement, le vent est de secteur dépressionnaire assez soutenu (10 m/s) mais la rétrotrajectoire indique à nouveau une masse d'air ayant tourné plusieurs jours le long des côtes (en rouge sur la figure III-17) :

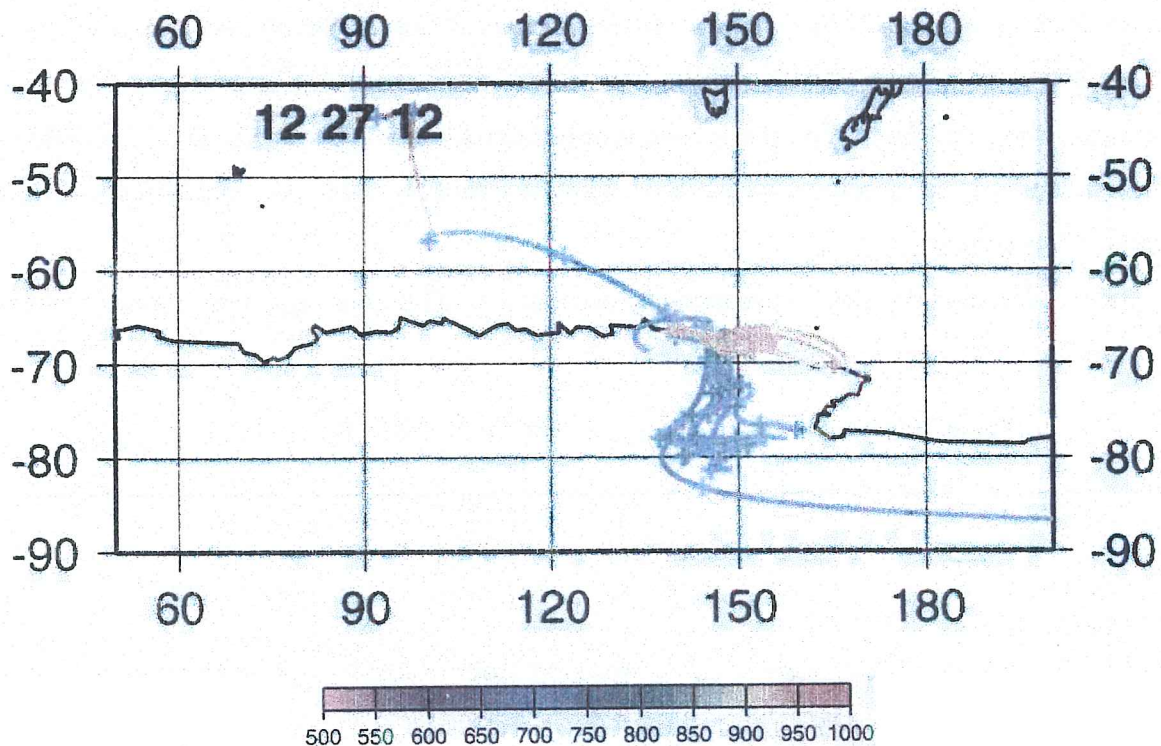


figure III-17 : rétrotrajectoire calculée pour une masse d'air arrivant sur le site le 27 décembre 1999 à 22h locales (12h TU). Le bandeau sous la figure donne l'échelle de pression atmosphérique en mbar

Le même scénario se reproduit les 1 et 2 janvier, avec une forte hausse de MSA et de nss-sulfate, associée à de légères augmentations des teneurs en DMS et DMSO. La masse d'air échantillonnée ce jour là présente les mêmes caractéristiques que les précédentes.

Enfin, trois autres pics élevés se distinguent en janvier, le 15 (pic de MSA, DMS et DMSO), le 17 (pic DMS, DMSO, MSA; nss-sulfate) ainsi que toute la période du 6 au 11 qui connaît des valeurs élevées ; le 11, un pic bref de DMS et DMSO accompagne le pic de MSA. Ces derniers événements diffèrent des précédents dans la mesure où ils sont clairement associés au passage de dépressions très actives (pression basse, forte humidité relative, insolation plus réduite que le durant le reste de la période). Les analyses de rétrotrajectoires indiquent des masses d'air venant de l'ouest qui ont séjourné plusieurs jours au dessus de l'océan, et en particulier quelques jours à proximité des côtes.

Si ce type d'événement est particulièrement fréquent durant l'été 1999-2000, notons cependant que des configurations assez similaires ont également été observées au cours des deux autres campagnes d'été : pic de MSA et de sulfate le 29 décembre 1998, associé à une masse d'air qui a vieilli une semaine sur le continent avant d'atteindre le site ; le 4 janvier 2001, pics de MSA et de nss-sulfate associés au passage d'une dépression très humide (précipitations). Il ne semble pas y avoir d'augmentation des teneurs en DMS et DMSO ce jour là mais nous ne disposons que d'un seul prélèvement en raison de problèmes analytiques durant cette semaine.

Les différents épisodes correspondant aux pics de MSA sont rassemblés dans le tableau ci dessous :

date	DMS (pptv)	DMSO (pptv)	DMSO/DMS, %	MSA (pptv)	nss-SO ₄ ²⁻ (pptv)	MSA/ nss-SO ₄ ²⁻	remarques
17 fév 1997				81,7 (74)	143,6 (102)	0,57	
02 mars 1997				97,3 (71)	129,4 (89)	0,75	
29 déc 1998	265	2	0,007	30,6 (25)	99,3 (46)	0,31	pas de pic DMS, DMSO
18-19 déc 1999	105	6	0,06	47,4 (41)	108,5 (56)	0,51	
27-28 déc 1999	478	12,7	0,03	72,1 (65)	139,3 (71)	0,52	max DMS, DMSO en avance de 12 h sur le max d'aérosols
01-02 janv 2000	150	2	0,013	71,3 (65)	141,3 (71)	0,50	
11 janv 2000	1385	16,3	0,012	50,9 (46)	119,7 (51)	0,42	max DMS, DMSO en avance de 10 h sur le max d'aérosols, DMSO/DMS augmente l'après midi
15 janv 2000	660	11,8	0,02	72,1 (66)	110,0 (59)	0,65	
17 janv 2000	1048	19	0,02	89,1 (81)	195,1 (142)	0,46	max DMS, DMSO à minuit en avance de 12 h sur le max d'aérosols, DMSO/DMS augmente ensuite
04 janv 2001	278	4,75	0,017	25,5 (20)	41,8 (20)	0,61	un seul prélèvement DMS, DMSO à 10h

*tableau III-3 : bilan des différents événements à fortes teneurs en MSA
les valeurs entre parenthèses correspondent à l'estimation de l'augmentation du MSA et du nss-sulfate au moment du pic*

Pour l'ensemble de ces événements, il semble qu'un vieillissement plus ou moins avancé de masses d'air initialement plus ou moins chargées en précurseurs gazeux soit en mesure, comme dans le cas des épisodes de 1997, d'expliquer les concentrations observées. Parmi les paramètres influençant les teneurs et la répartition des composés d'oxydation, vont intervenir la région source, plus ou moins productrice, le temps de transport et l'ensoleillement.

Les cartes de chlorophylle présentées sur le site <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/seawifs.html> et disponibles depuis septembre 1997 montrent effectivement au mois de janvier 2000 que des zones de fortes concentrations en chlorophylle *a* existent localement à l'Est et à l'Ouest de Dumont d'Urville, mais que cette distribution est fortement inhomogène. La trajectoire suivie par la masse d'air sera donc importante vis à vis de sa charge en composés soufrés :

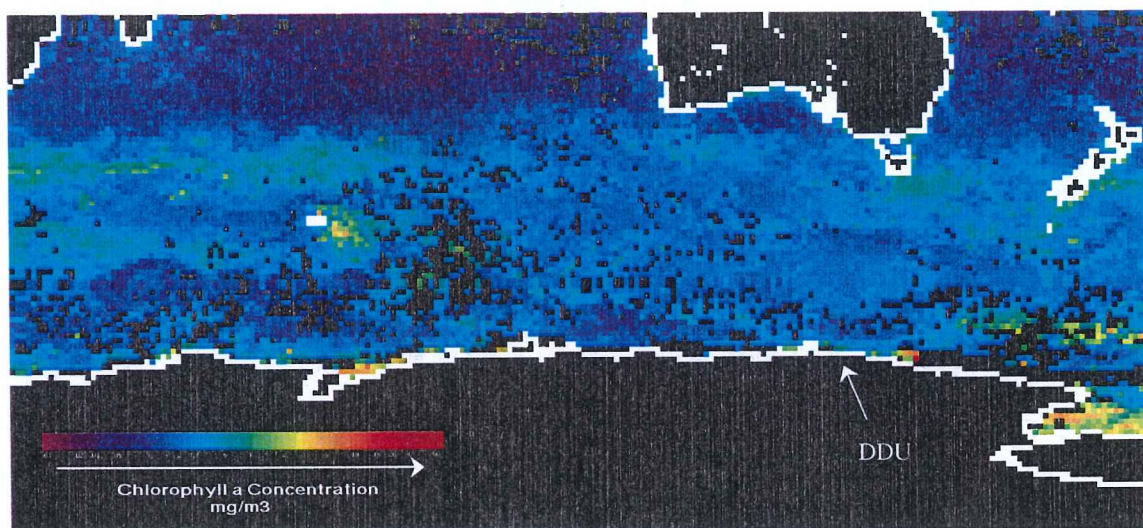


figure III-18 : teneurs en chlorophylle a de l'Océan Austral pendant le mois de janvier 2000 (cartes disponibles sur le site <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/seawifs.html>)

Par ailleurs, dans le cas d'une masse d'air chargée en DMS puis isolée pendant plusieurs jours, les niveaux de DMS et de DMSO calculés sont bas, ces deux espèces ayant été oxydées. De plus, le rapport DMSO/DMS calculé dans ce cas est relativement élevé, de l'ordre de 0,06-0,07. Cette situation correspond assez bien à l'épisode du 18-19 décembre 1999. Cependant, dans le cas des épisodes de l'été 1999-2000, les rétrotrajectoires montraient dans un premier temps des masses d'air ayant tourné plusieurs jours au dessus du continent à l'Est de Dumont d'Urville, mais à proximité des côtes, et dans un deuxième temps des masses d'air arrivant de l'Ouest et qui avaient tourné plusieurs jours au dessus de l'océan. Dans ces conditions, les masses d'air échantillonnées peuvent être des masses d'air déjà bien oxydées

mais qui se sont rechargées en précurseurs gazeux à proximité du site, expliquant les teneurs élevées à la fois en DMS, en DMSO et en aérosols soufrés de certains épisodes.

2.4.5. Bilan des épisodes de « pics » de MSA

En conclusion, si nous considérons l'hétérogénéité de la distribution des zones de fortes productivité locale (cartes SeaWiFS) et leur très forte variabilité interannuelle, nous pouvons raisonnablement conclure que les variations des composés soufrés observées au cours de ces divers événements sont expliquées par la combinaison de la météorologie et de la chimie. Ceci peut également être rapproché de l'étude de l'événement catabatique discuté dans Legrand et al. (2001) au cours duquel de très faibles teneurs en DMS et DMSO, associées à un rapport DMSO/DMS élevé (proche de 6%) étaient compatibles avec une masse d'air âgée de 4 jours. Une conséquence directe de ce raisonnement est le caractère relativement local de tels événements. Ainsi, les fortes teneurs de MSA de l'année 1997 ne peuvent pas être généralisées, du moins sur la base de nos seules données, à l'ensemble de l'Antarctique.

2.5. Conclusion sur les études de cas

L'étude d'un certain nombre d'événements particuliers observés pendant les périodes estivales nous a permis de souligner les points suivants :

- La météorologie joue un rôle très important puisque, au premier abord, ce sont des changements de paramètres météorologiques qui induisent les variations observées des teneurs atmosphériques.

- La source de DMS doit également être prise en considération puisque les conditions météorologiques n'auront une influence sur les composés soufrés que si la masse d'air a pu se charger en précurseurs gazeux.

- Lors de conditions météorologiques particulières (notamment en régime de brise de mer décrit au chapitre I), et si l'océan local est relativement riche en DMS, il est possible de suivre l'évolution photochimique d'une masse d'air sur le site de Dumont d'Urville. Nous avons ainsi pu montrer que le DMSO a un temps de vie court (quelques heures) en liaison avec l'existence d'un puits hétérogène. De plus, une dépendance photochimique semble caractériser ce puits hétérogène. Enfin, nous avons montré que le DMSO éliminé par ce processus était très rapidement oxydé sur l'aérosol. Cette voie constitue un mode de formation

privilegié de MSA puisqu'une grande partie du DMSO se retrouve dans l'aérosol sous forme de MSA.

- D'autres apports importants de MSA sur le site correspondent à des masses d'air âgées qui ont évolué plusieurs jours au dessus du continent Antarctique. Dans ce type de masses d'air, une augmentation des teneurs de nss-sulfate est également observée (du même ordre de grandeur, en quantité absolue, que celle du MSA), mais le rapport MSA/nss-sulfate augmente. En fonction de l'âge de la masse d'air et de sa trajectoire dans les heures qui précèdent le prélèvement (passage au dessus de l'océan), ces apports seront accompagnés de teneurs élevées en DMS et DMSO. Une chimie particulière dans la troposphère libre est susceptible de favoriser l'oxydation homogène du DMSO par rapport au puits hétérogène (faibles teneurs en particules) puis la formation de MSA gazeux ultérieurement condensé sur l'aérosol. Enfin, une production plus lente du sulfate via un réservoir potentiellement important de SO_2 est à même de moduler le rapport MSA/nss-SO_4^{2-} en fonction de l'âge de la masse d'air.

La connaissance d'une cartographie de phytoplancton ou de DMS dissout dans l'eau de mer permettrait à l'avenir, par l'étude de rétrotrajectoires et l'utilisation d'un modèle photochimique, de mettre à l'épreuve le schéma d'oxydation en le forçant à la source (flux de DMS) et à l'arrivée (mesures sur le site des composés soufrés).

3. Evolution saisonnière et variabilité interannuelle (1999-2001)

Le deuxième volet important de notre étude des précurseurs gazeux des composés soufrés (DMS, DMSO), en complément des composés d'oxydation finaux (MSA et nss-sulfate particulaires), consiste à en étudier les variations saisonnières et interannuelles.

La mise en place des mesures de DMS et DMSO sur le site en décembre 1998 et leur continuité pendant les périodes d'hivernage apporte un nouvel éclairage sur le cycle du Soufre en Antarctique, en fournissant pour la première fois à ces latitudes des mesures hivernales de ces deux composés. A l'heure actuelle, l'essentiel des discussions relatives aux variations saisonnières de composés soufrés dans l'atmosphère antarctique se réfère aux études pluriannuelles du MSA et du sulfate biogéniques dans l'aérosol (Savoie et al., 1993 ; Wagenbach, 1988 ; Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998). Les seules études discutant des précurseurs (Berresheim, 1987 ; Berresheim et al., 1998) concernaient des périodes estivales de quelques semaines.

Les résultats préliminaires de cette étude, rapportant les premières mesures hivernales de DMS et DMSO ont été publiés par Jourdain et Legrand (2001) pour la période de décembre 1998 à juillet 1999. Dans ce paragraphe, nous discuterons les mesures effectuées entre les mois de décembre 1998 et juillet 2001 (fin août pour le DMS et le DMSO). La série, déjà présentée en début de chapitre, est reportée ci-dessous :

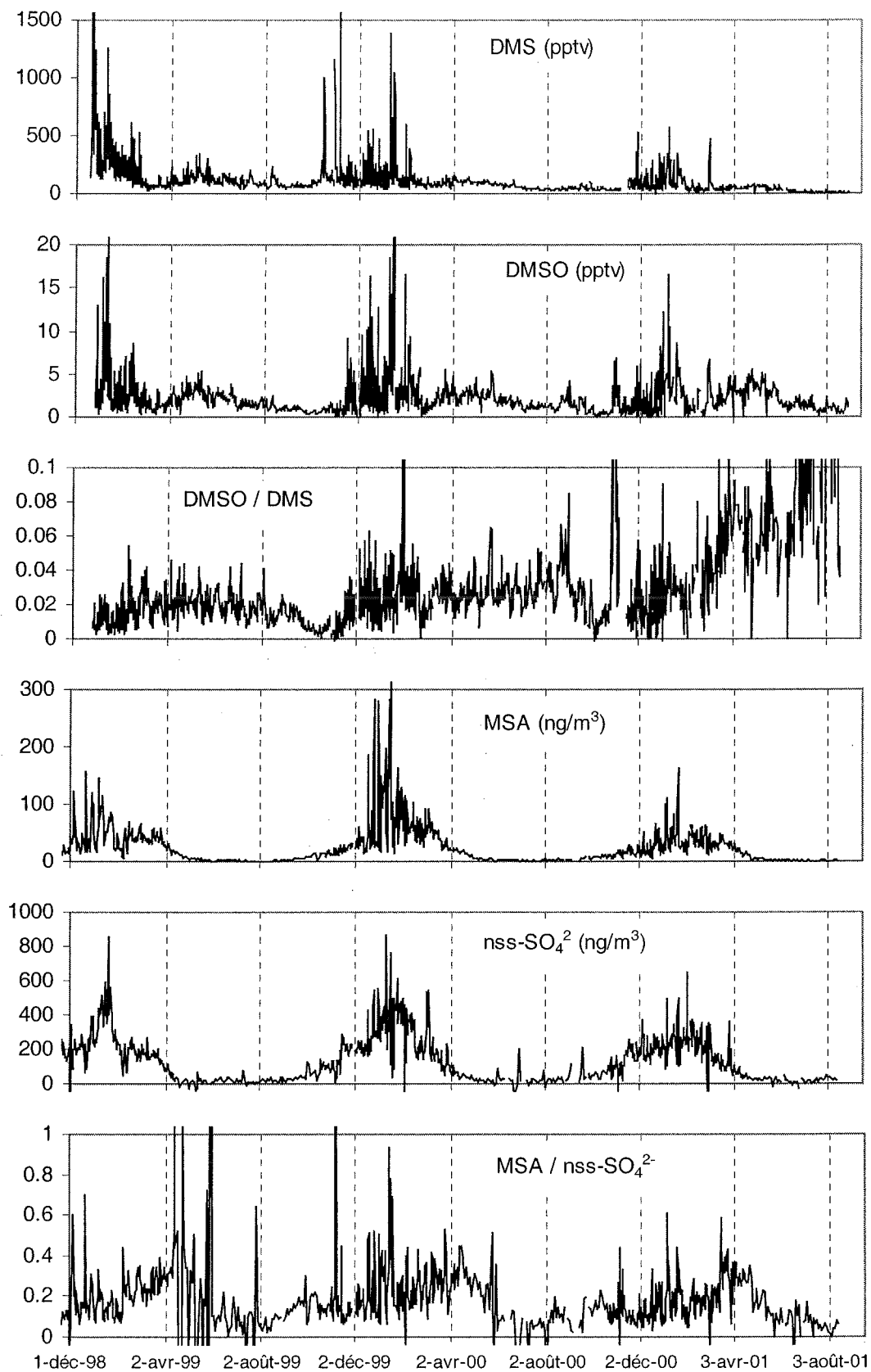


figure III-19 : évolution des teneurs en composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville depuis décembre 1998

Plusieurs points se dégagent de l'examen de cette série brute. Un cycle saisonnier marqué est mis en évidence dans l'aérosol pour les composés oxydés MSA et nss-sulfate avec des maxima estivaux de l'ordre de 60 et 300 ng/m³ et des minima hivernaux de 2-3 et 15-20 ng/m³ respectivement. Nous pouvons cependant noter une certaine variabilité en été au cours de ces trois années, l'été 1999-2000 ayant en particulier connu des niveaux très élevés de MSA.

En ce qui concerne le DMS et le DMSO, le schéma saisonnier est différent. Si les niveaux les plus élevés sont également observés en période estivale, l'amplitude du cycle saisonnier est très différente. Au cours de l'année 1999, les teneurs de DMS et de DMSO ne sont en moyenne qu'un facteur 2 à 3 fois plus faibles en hiver qu'en été. Cependant, la variabilité interannuelle se révèle très importante pour le DMS (figure III-20). Ceci est particulièrement sensible en hiver. Ainsi, en juillet 1999, la moyenne de DMS est de 91,7±31,8 pptv contre 41,8±6,9 et 11,6±6,4 pptv en juillet 2000 et juillet 2001 respectivement. La baisse des teneurs hivernales de DMS observée sur les trois années est accompagnée d'une diminution de la dispersion des valeurs. Une variabilité interannuelle est également visible en été sur les mesures de DMS, en particulier au niveau des valeurs maximales enregistrées. A l'opposé, les teneurs de DMSO sont très proches d'une année à l'autre et l'amplitude du cycle saisonnier limitée.

La figure III-20 présente les valeurs moyennes mensuelles du DMS, du DMSO et du rapport DMS/DMSO pour les années 1999 à 2001. La barre verticale matérialise l'amplitude des valeurs observées au cours du mois.

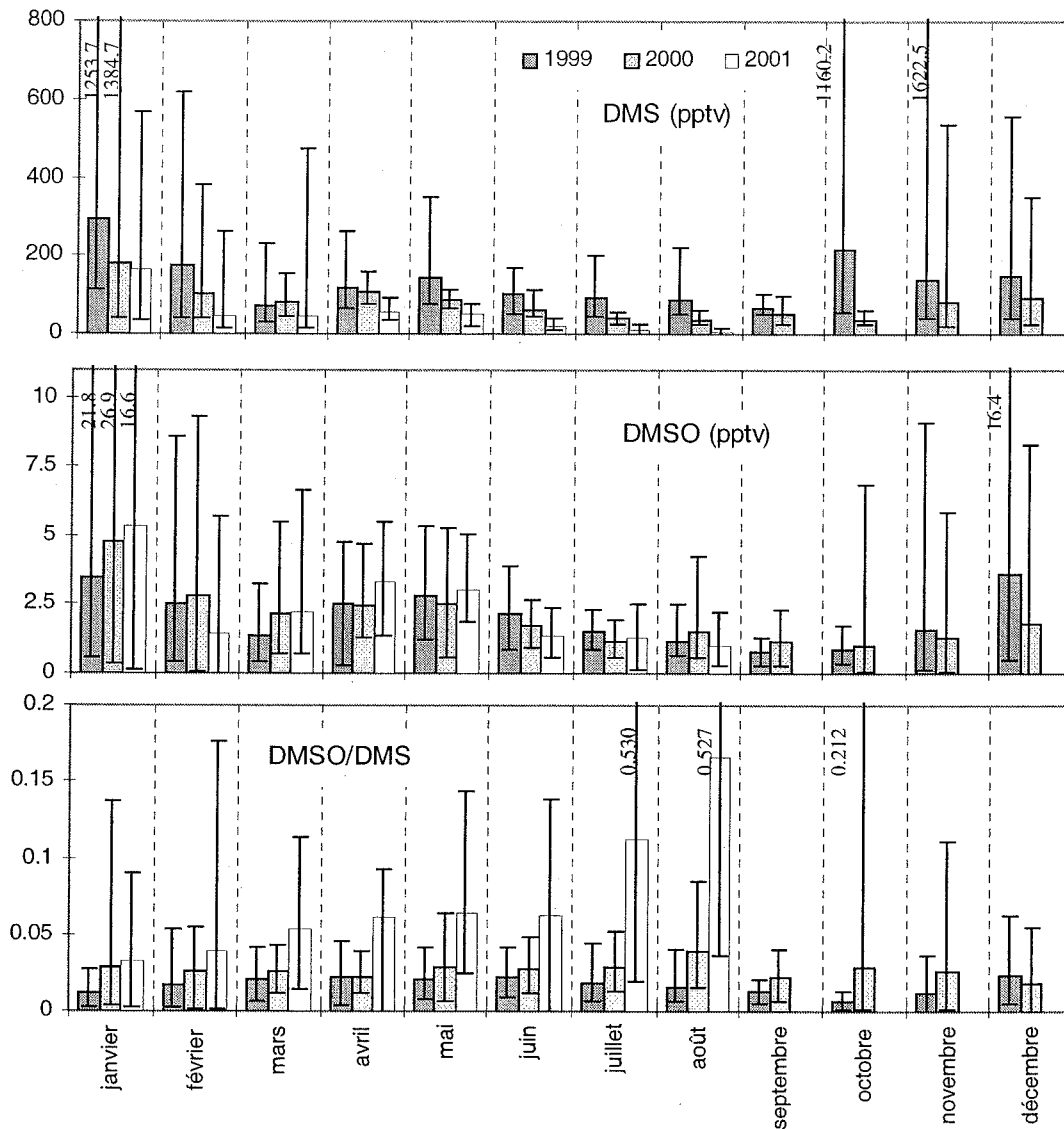


figure III-20 : évolution saisonnière des moyennes mensuelles du DMS, du DMSO et du rapport DMSO/DMS au cours des trois dernières années ; la barre verticale donne l'amplitude des valeurs observées au cours du mois (valeur minimale et valeur maximale)

Nous pouvons aussi remarquer que les teneurs du DMS et du DMSO passent systématiquement par un minimum fin février – début mars. Ceci est peut être du au régime météorologique particulier qui semble dominer à cette époque caractérisée par une intense activité cyclonique (Cf. chapitre I). Les rétrotrajectoires calculées aux mois de mars 1997 et 1999 montrent une fréquence importante de masses d'air ayant tourné plusieurs jours au dessus du continent. Or, le paragraphe précédent a montré que ce type de situation induit un appauvrissement en DMS et en DMSO par oxydation de la masse d'air, accompagné d'une accumulation progressive de MSA. Les rapports MSA/nss-sulfate observés à cette période de l'année sont justement très élevés.

3.1. Les années 1999–2001 dans le contexte pluriannuel (1991–2001)

Afin de recadrer ces trois années d'étude dans le contexte pluriannuel des observations d'aérosols, nous avons superposé les moyennes (par décades) sur la période 1991-2001 aux années 1999 à 2001 pour le MSA, le nss-sulfate et le rapport MSA/nss-sulfate :

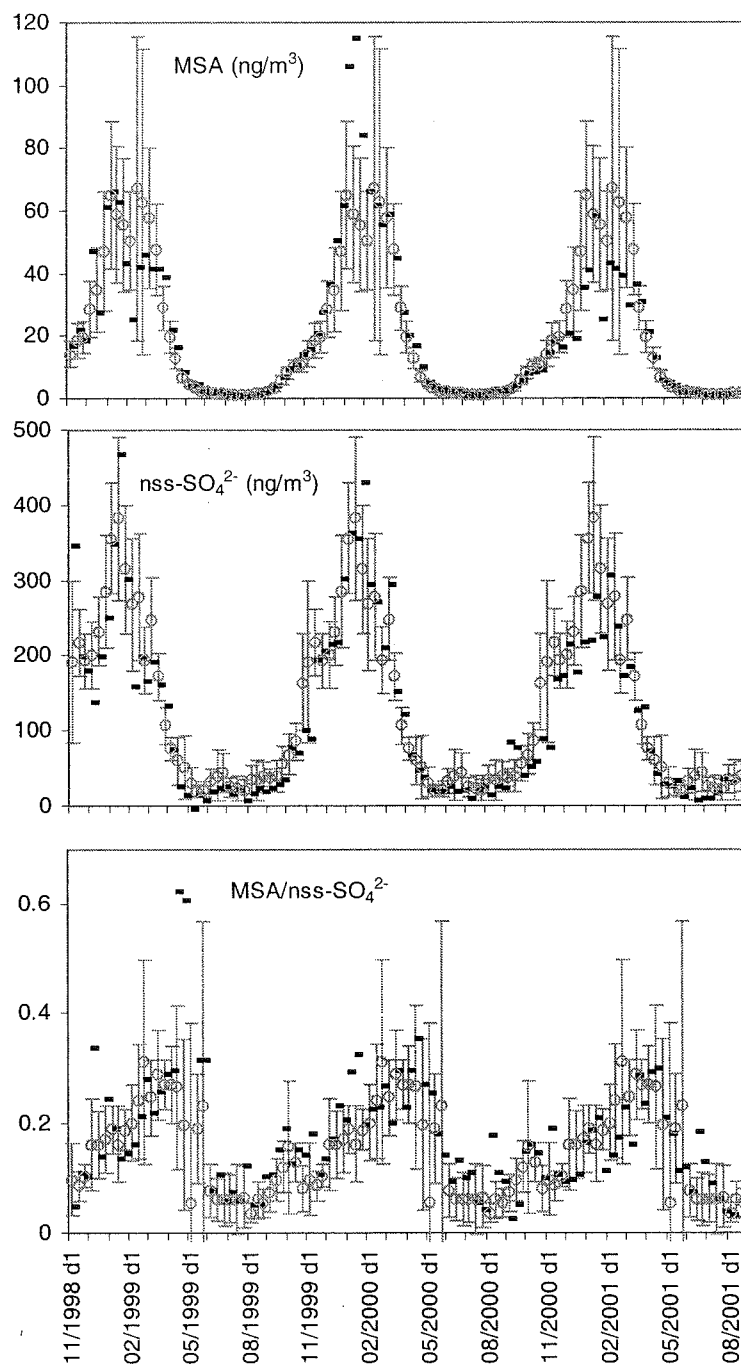


figure III-21 : recadrage des années 1999 à 2001 (rectangles noirs) dans la série des dix années (cercles gris) pour le MSA, le nss-sulfate et le rapport MSA/nss-sulfate (moyennes par décades) ; les barres verticales correspondent à la variabilité interannuelle (écart type sur les dix années)

Plusieurs particularités apparaissent, en particulier sur les profils de MSA. Premièrement, au cours de l'été 1999-2000, les concentrations observées pendant le mois de janvier sont nettement plus élevées que la valeur moyenne au cours de la décennie 1991-2001 (100 ng/m³ contre 60 en valeur moyenne). Ces teneurs élevées correspondent aux apports sporadiques importants de MSA enregistrés cet été là. Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe 2.3, ils semblent correspondre à une production photochimique au sein d'une masse d'air qui a vieilli plusieurs jours en tournant au dessus de la bordure du continent Antarctique. Nous avons vu également que ces apports n'étaient pas systématiquement accompagnés de hausses conséquentes des précurseurs gazeux, celles-ci dépendant probablement de l'âge de la masse d'air, mais également de sa trajectoire au cours des jours précédant son échantillonnage. La particularité du mois de janvier 2000 sur les teneurs en MSA semble donc liée plutôt à un phénomène météorologique (advection sur le site de masses d'air relativement âgées) plutôt qu'un phénomène lié à la source de composés soufrés. La seconde différence majeure concerne l'été 2000-2001 pour lequel, de début décembre à mi-mars, les teneurs en MSA sont nettement déficitaires par rapport aux moyennes sur la décennie (mis à part la deuxième décade du mois de janvier). Sur l'ensemble de l'été, elles sont en moyenne 30% plus faibles. Un déficit par rapport aux valeurs moyennes est également sensible sur les teneurs en nss-sulfate, bien que légèrement moins marqué (20% en moyenne sur l'été). Or, Minikin et al. (1998) ont établi à partir de la comparaison des profils des espèces soufrées et des teneurs en chlorophylle *a* de l'Océan Austral que cette période était très fortement influencée par les émissions de DMS au sud du soixantième parallèle. Ces auteurs notaient, de novembre à janvier, une augmentation d'un facteur 2 des teneurs en sulfate, et d'un facteur 3 des teneurs en MSA en parallèle avec une très forte augmentation des teneurs en chlorophylle *a* de l'océan au sud de 60°S. L'augmentation étant relativement plus marquée sur le MSA que sur le nss-sulfate, la valeur du rapport MSA/nss-sulfate augmente également (Legrand et Pasteur, 1998). Or, au cours de l'été 2000-2001, il apparaît que ce rapport est plus faible de 20% en moyenne de décembre à mars par rapport à la décennie. Si nous ne tenons pas compte de la dernière décade du mois décembre et des deux premières du mois de janvier, cet écart monte à 30%. L'augmentation moins marquée du rapport MSA/nss-sulfate en 2000-2001 est en accord avec l'hypothèse d'émissions moins importantes au sud de 60°S. Seules les trois décades signalées plus haut paraissent moins marginales au cours de l'été : en effet, si les teneurs y sont toujours plus faibles dans l'ensemble, le rapport MSA/nss-sulfate est quant à lui très proche des valeurs habituelles, ce qui suggère une participation importante des émissions depuis les hautes latitudes. Notons d'ailleurs que tous les apports conséquents de DMS de

l'été 2000-2001 (teneurs supérieures à 200 pptv) ont lieu entre le 14 décembre 2000 et le 23 janvier 2001 (outre un pic important le 1^{er} mars), c'est à dire pendant la même période. Cette augmentation des teneurs correspond à l'arrivée à proximité immédiate de Dumont d'Urville d'une masse d'eau charriant une importante quantité de pack dérivant vers l'Ouest, riche en DMS et en activité biologique (Philippe Koubbi, communication personnelle).

En conclusion, il semble que si les deux premiers étés sont plutôt représentatifs des niveaux estivaux moyens (en accordant une particularité météorologique engendrant de fortes teneurs en MSA en janvier 2000), le troisième été est en revanche particulièrement pauvre en aérosols soufrés par rapport aux moyennes de la décennie 1991-2001. Simultanément, les teneurs en DMS sont bien plus faibles que celles observées au cours des deux étés précédents. En ce qui concerne les teneurs hivernales, des différences importantes sont relevées sur les niveaux de DMS, plus bas la deuxième année que la première dès le mois de mai, puis encore plus bas en 2001. Plusieurs hypothèses peuvent intervenir dans l'explication de telles différences. Dans un premier temps, nous allons souligner l'influence des conditions météorologiques locales sur les teneurs des composés soufrés et considérer leur variabilité au cours de ces trois années. Un deuxième paramètre à considérer est l'état de la glace de mer au large de Dumont d'Urville, celle-ci étant susceptible de jouer un rôle en hiver si des processus d'émissions résiduelles de DMS interviennent au sein des polynies. Enfin, un dernier paramètre (non le moindre) se trouve être l'origine même des composés biogéniques soufrés puisqu'en cas de forte diminution de cette source, par faible productivité primaire, modification de la spéciation des espèces planctoniques ou autre, nous sommes légitimement en mesure d'attendre également une baisse des teneurs atmosphériques.

3.2. Influence de la météorologie locale sur les mesures

3.2.1. Mise en évidence de l'influence des secteurs de vent

L'observation d'épisodes intenses et brefs de DMS et de DMSO nous amène à considérer nos mesures en fonction des différents secteurs de vent. Nous avons ainsi, sur une base journalière, codé les mesures en fonction du secteur de vent observé pendant le prélèvement. L'influence de la masse d'air est soulignée par les figures III-22 et III-23 correspondant aux sept premiers mois de mesures de DMS et de DMSO :

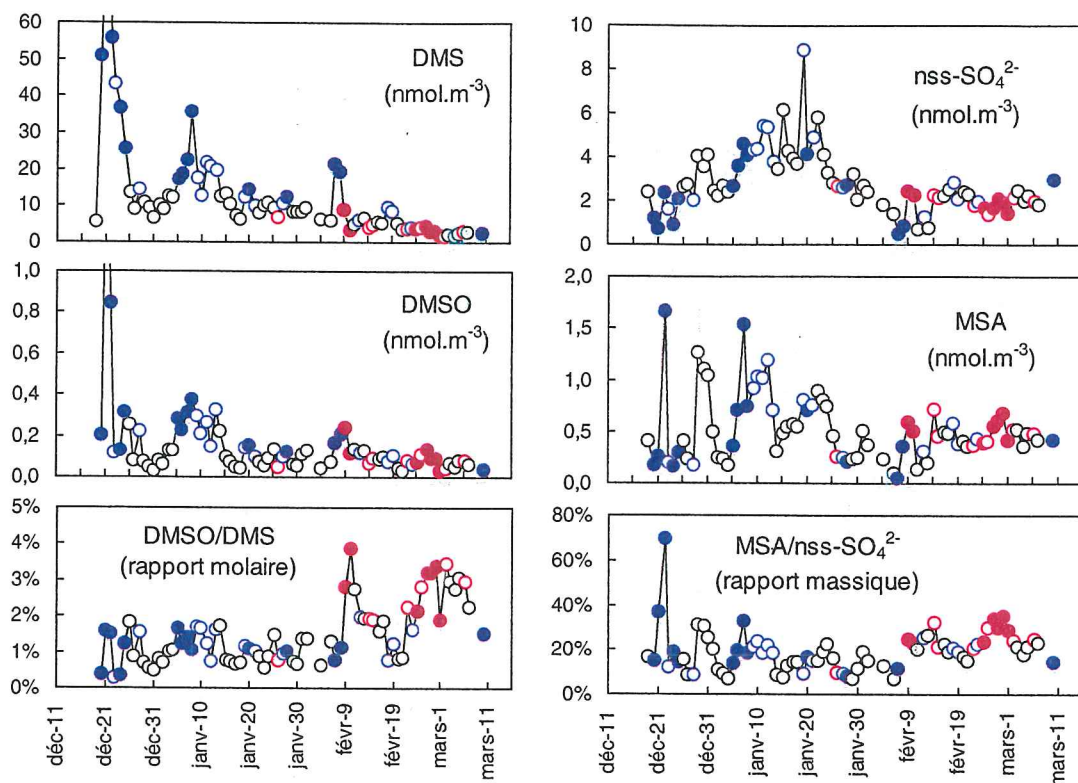


figure III-22 : valeurs moyennes journalières de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻ et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ au cours de la période de mi-décembre 1998 à mi-mars 1999. Les points sont codés en fonction de la direction du vent observée pendant le prélèvement (voir texte). Les valeurs du DMS et du DMSO sont hors échelle le 21 décembre (114,5 et 1,83 nmol/m³ respectivement). D'après Jourdain et Legrand (2001)

Sur cette figure, les points bleus correspondent aux mesures effectuées par vent de surface de secteur marin (300°Ouest à 100°Est, en passant par le secteur Nord) (Cf. figure III-24). Les cercles noirs coïncident à un secteur de vent venant du glacier (110°-130°Est) et correspondent généralement à des masses d'air dépressionnaires ayant été en contact avec la bordure du continent avant d'arriver sur le site. Les points rouges correspondent au secteur catabatique (140°-180°Est). Enfin, les cercles ouverts bleus et rouges font référence à des masses d'air mixtes au cours de la journée : secteur marin associé au secteur dépressionnaire et secteur catabatique associé au secteur dépressionnaire respectivement.

Il apparaît sur cette première série de données une bonne covariation du DMS et du DMSO. Celle-ci est due au premier degré à l'origine des masses d'air (même si, comme nous l'avons vu au paragraphe 2, cela n'exclue pas une dépendance photochimique du DMSO). La figure III-22 illustre ainsi clairement que les principaux apports de DMS et de DMSO sont observés en présence de masses d'air océaniques. Une telle dépendance se retrouve également sur le profil du MSA (épisode du 21 décembre, par exemple) et s'explique par la production hétérogène de MSA qui suit de quelques heures la production photochimique de DMSO (Cf.

paragraphe 2). Cependant, concernant le MSA et le nss-sulfate, d'autres apports sont dissociés des masses d'air océaniques directes et correspondent à des masses d'air dont l'oxydation est plus avancée. Enfin, il apparaît au mois de février un certain nombre d'épisodes catabatiques qui, s'ils sont accompagnés de teneurs basses de DMS, voient les rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ augmenter. De tels épisodes sont ensuite observés au cours de l'hiver :

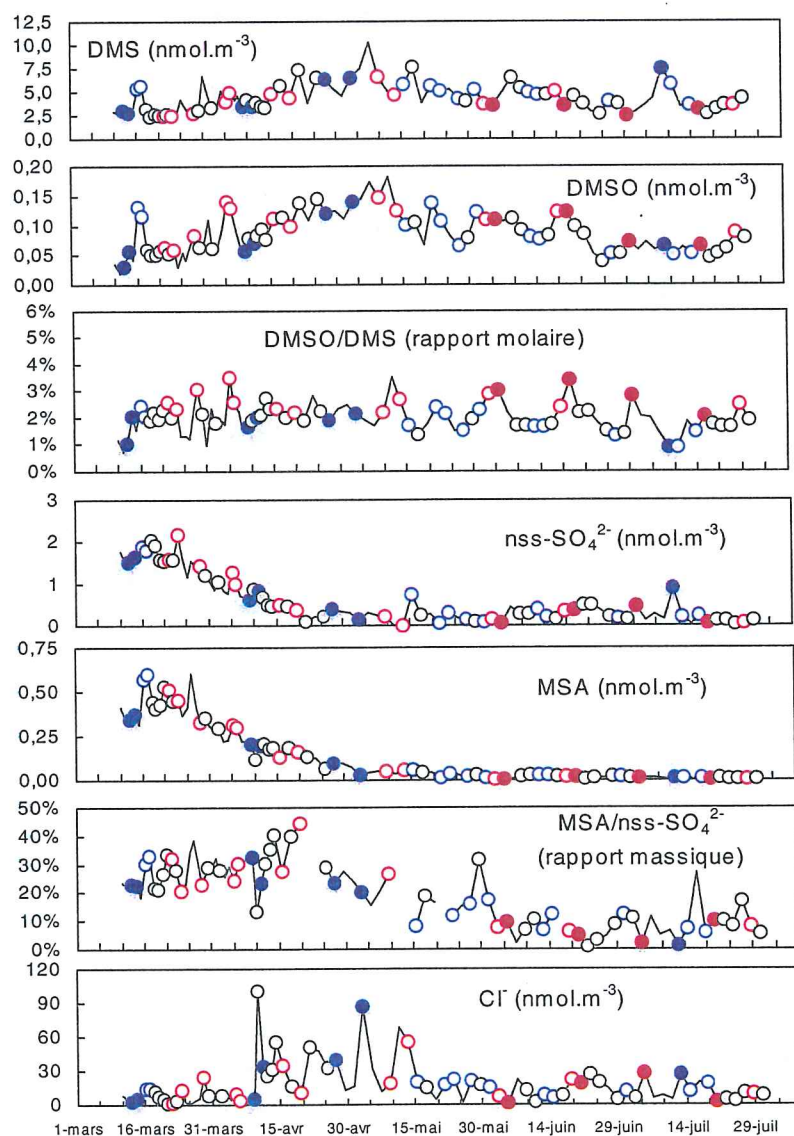


figure III-23 : valeurs moyennes journalières de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻ et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ au cours de la période de mi-mars à fin juillet 1998. Codes de couleurs identiques à la figure III-22. D'après Jourdain et Legrand (2001)

Une telle augmentation des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ est le signe du vieillissement avancé de la masse d'air dans l'écoulement catabatique. Ce vieillissement se traduit par un épuisement de la charge initiale en DMS qui est oxydé en DMSO, MSA et nss-SO₄²⁻ (Cf. paragraphe 3.2 ; Legrand et al., 2001).

Nous remarquons cependant au cours de l'hiver que si le rapport DMSO/DMS continue de répondre aux advections d'air catabatique, le rapport MSA/nss-sulfate ne réagit plus dès le mois de mai. Jourdain et Legrand (2001) ont expliqué cette évolution par un ralentissement en période hivernale des processus photochimiques produisant le MSA à partir du DMSO.

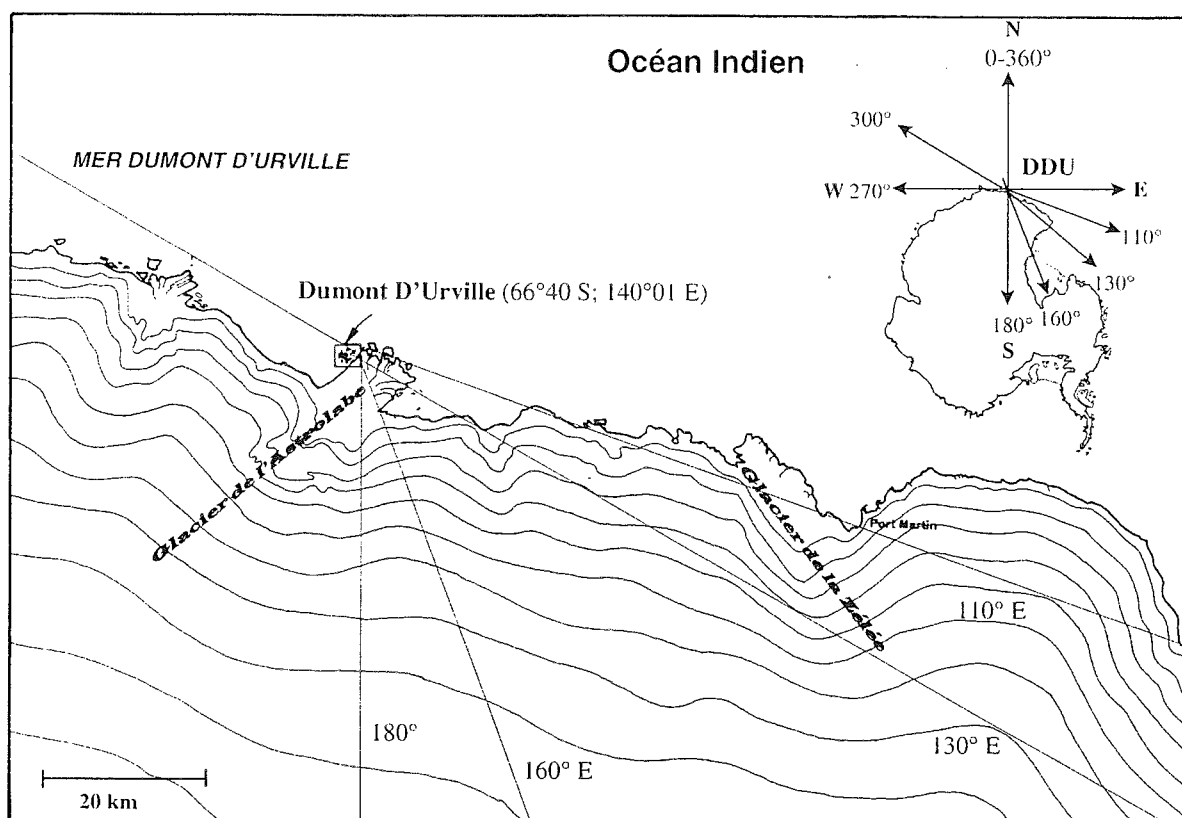


figure III-24 : carte de la région de Dumont d'Urville sur laquelle ont été reportés les principaux secteurs de vent

3.2.2. Influence de la météorologie locale sur la variabilité interannuelle

Nous avons souligné ci-dessus l'importance de l'origine de la masse d'air dans l'étude de sa charge en composés soufrés. En particulier, rappelons qu'au cours du premier été de mesures de DMS et de DMSO, les teneurs les plus importantes étaient observées dans les situations correspondant, d'après le secteur de vent enregistré sur la base, à l'advection directe sur le site de masses d'air océaniques. A l'inverse, des teneurs très basses étaient mesurées lors d'épisodes catabatiques, en association avec des rapports DMSO/DMS plus élevés. Ainsi, un régime météorologique qui, au cours d'un été, favoriserait les épisodes marins

contribuerait à augmenter les teneurs moyennes de DMS et de DMSO, tandis qu'un régime favorisant les situations catabatiques contribuerait à les diminuer sans pour autant qu'une quelconque variabilité biologique du phytoplancton existe. Afin de ne pas biaiser l'interprétation en terme de variabilité inter-annuelle, il est donc important de considérer la météorologie.

La figure III-25 présente la série de mesures où les données ont été triées puis codées sur une base journalière en été, de deux jours en hiver. Le tri s'est effectué, comme précédemment, en fonction de l'origine des masses d'air au cours du prélèvement. Une différenciation plus précise des secteurs de vent a été utilisée ici : les points bleus représentent toujours le secteur de vent marin (0 à 110°), les points rouges le secteur catabatique (140-180°), les points roses le secteur dépressionnaire-catabatique (130-140°) correspondant à un écoulement catabatique entraîné par le passage d'un système dépressionnaire. Enfin, les points jaunes correspondent à un secteur marin d'ouest (270°) souvent associé à un vent soutenu, isolé car son observation n'est pas fréquente sur le site mais correspond souvent à des teneurs remarquables (pic important de DMS ou de DMSO). Les cercles vides correspondent à des situations qui intègrent au cours du temps de pompage une période correspondant à un secteur de vent dépressionnaire (110-130°) (Cf. carte ci-dessus). Un certain nombre de points difficilement codables en raison de masses d'air d'origines multiples au cours du prélèvement ne sont pas représentés, de même que les prélèvements correspondant au secteur dépressionnaire dans un souci d'allègement de la courbe. Néanmoins, l'ensemble de la série est soulignée par la ligne grise continue.

A partir de la figure III-25, nous constatons qu'au cours de la période estivale, le secteur marin domine sur le site, en alternance avec le secteur dépressionnaire non représenté. Ce secteur de vent devient important dès le mois de septembre. A l'inverse, le secteur de vent catabatique, ou catabatique renforcé par un système dépressionnaire est plus fréquent de février à juillet. L'automne 2000 paraît d'ailleurs plus fortement marqué par des masses d'air catabatiques, associées à une augmentation des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻. Afin d'identifier un éventuel rôle de la météorologie locale dans la variabilité interannuelle (par la prédominance, par exemple, d'un secteur de vent certaines années), nous avons isolé les mesures effectuées lorsque le vent sur le site était de secteur marin ou partiellement marin pendant la période de prélèvement (figure III-26). Le choix de porter notre discussion sur ce secteur de vent se justifie par le fait que ce régime est supposé présenter le moins de transformations en liaison avec un vieillissement de la masse d'air puisqu'il correspond à des advections directes depuis les zones sources.

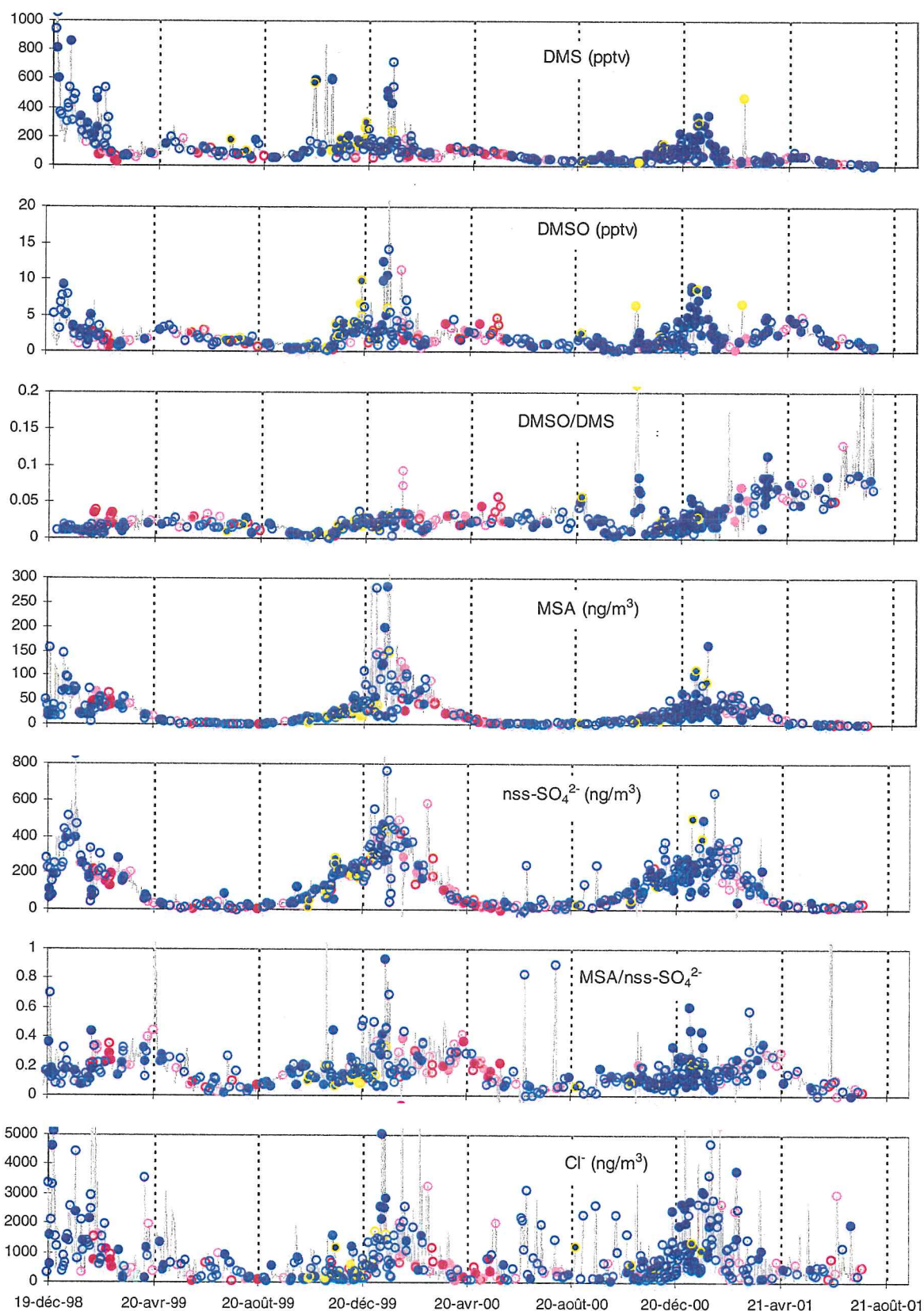


figure III-25 : évolution des concentrations de DMS, DMSO, MSA, $nss-SO_4^{2-}$, Cl^- en fonction des secteurs de vent : en bleu, secteur marin ; en rouge, secteur catabatique ; en rose, secteur catabatique dépressionnaire ; en jaune, secteur marin d'Ouest. Les cercles vides correspondent à des situations mixtes (secteur dépressionnaire au cours du prélèvement)

La sélection de ces mesures effectuées en régime marin est présentée ci-dessous ; les codes de couleur sont identiques à ceux de la figure précédente :

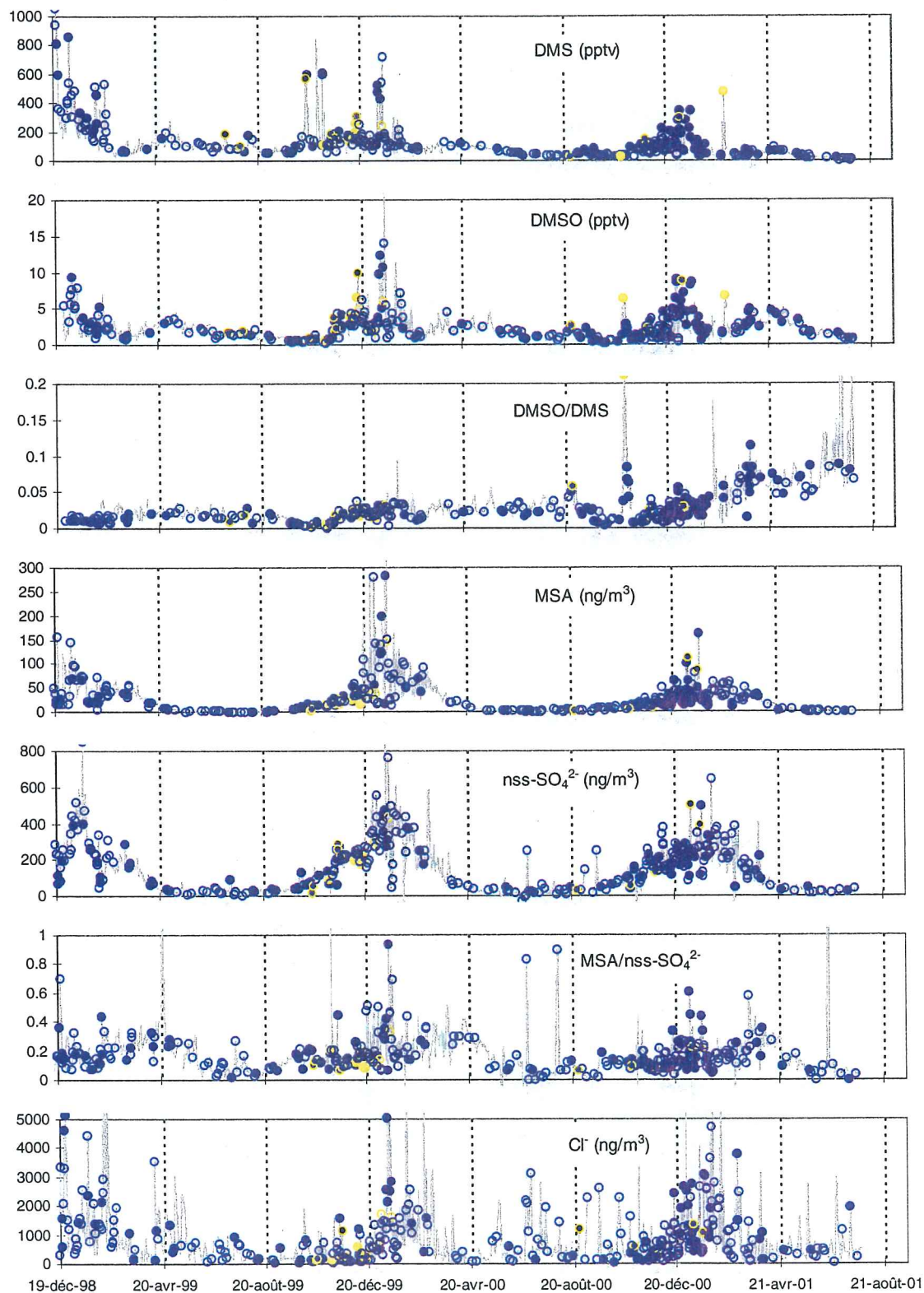


figure III-26 : évolution des concentrations de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻, Cl⁻ pour les prélèvements de secteur marin (ou combiné)

Pour chaque mois, nous avons moyenné ces valeurs correspondant au secteur marin :

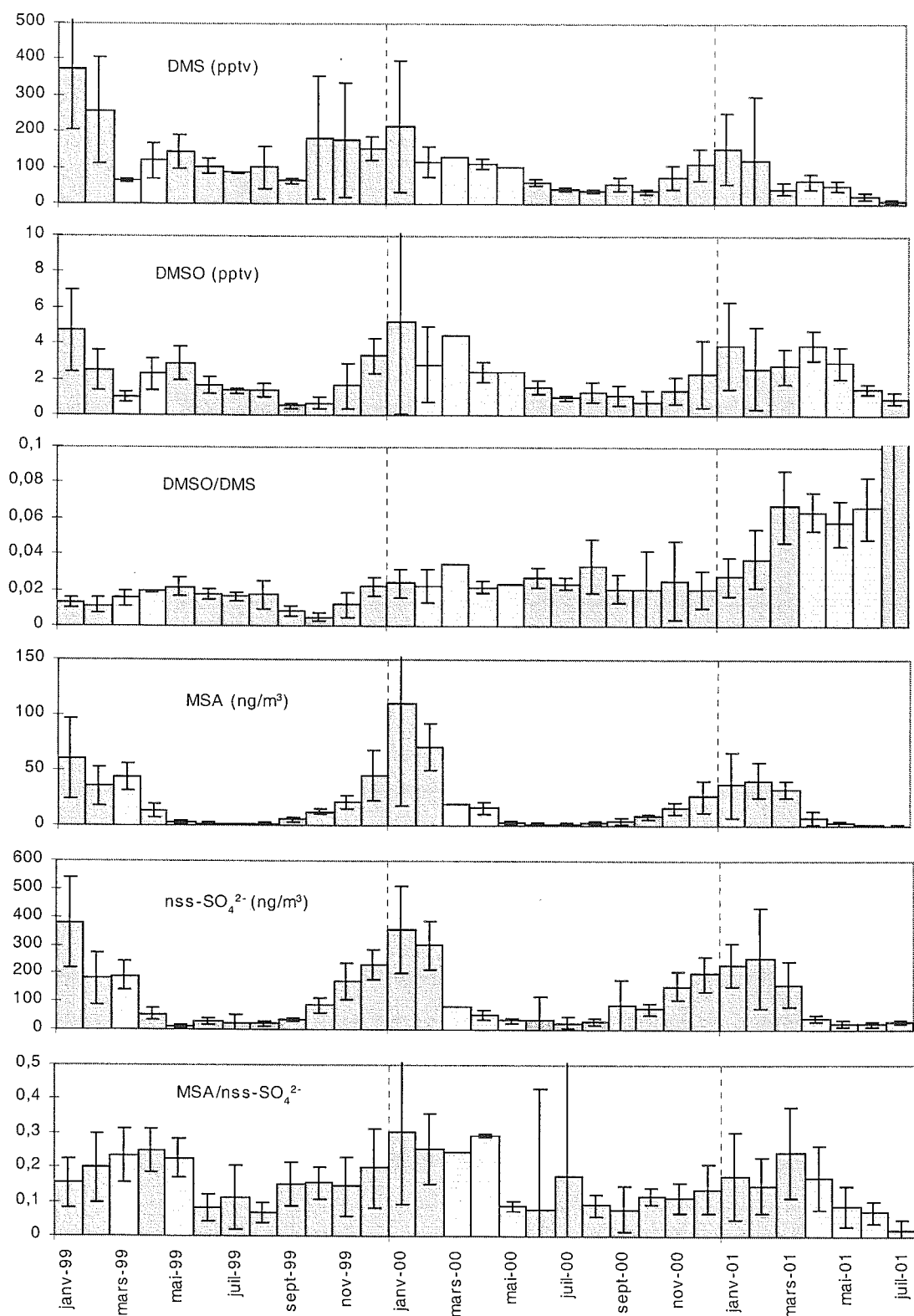


figure III-27 : moyennes mensuelles du DMS, du DMSO, du MSA, du nss-sulfate et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-sulfate sur la base des valeurs mesurées pendant des périodes de vent de secteur marin ou marin combiné à un secteur dépressionnaire ; les barres verticales représentent l'écart type sur la moyenne ; en gris clair, moyennes effectuées avec 1 à 5 valeurs seulement

Une certaine prudence reste de mise dans l'interprétation de ces courbes dans la mesure où le nombre de valeurs intégrées dans cette moyenne est parfois faible (de 4 à 6 en hiver, 15 à 25 pour les mois d'été). Il apparaît néanmoins que la tendance générale soulignée plus haut est conservée même si nous ne prenons en compte que les advections d'air marin. Ainsi, les faibles teneurs en aérosols soufrés au cours de l'été 2000-2001 sont confirmées, de même que les faibles teneurs de DMS des années 2000 puis 2001 par rapport à la première année, en particulier en période hivernale. La reproductibilité des niveaux de DMSO est également confirmée.

Nous pouvons donc conclure, à ce point de la discussion, que la variabilité interannuelle observée depuis 1999 sur les composés soufrés n'est pas liée à des conditions météorologiques locales particulières, mais bien un phénomène qui trouve sa source en amont, soit directement au niveau de la production des éléments soufrés, soit au cours de leur transport. Afin d'étudier une éventuelle limitation des sources locales résiduelles que nous pouvons soupçonner en hiver au sein d'une banquise fortement fractionnée, nous allons maintenant considérer l'évolution de la glace de mer au cours des trois dernières années.

3.3. Influence de la glace de mer

A partir des cartes mensuelles établies par le National Snow and Ice Data Center, (University of Colorado, Boulder) et disponibles sur le site <http://www.nsidc.org/>, nous avons établi la figure suivante sur laquelle nous pouvons suivre l'état de la glace de mer au large de la Terre Adélie ; la carte de droite permet de localiser la base de Dumont d'Urville et la zone sélectionnée, l'échelle de couleur indique le pourcentage de glace de mer :

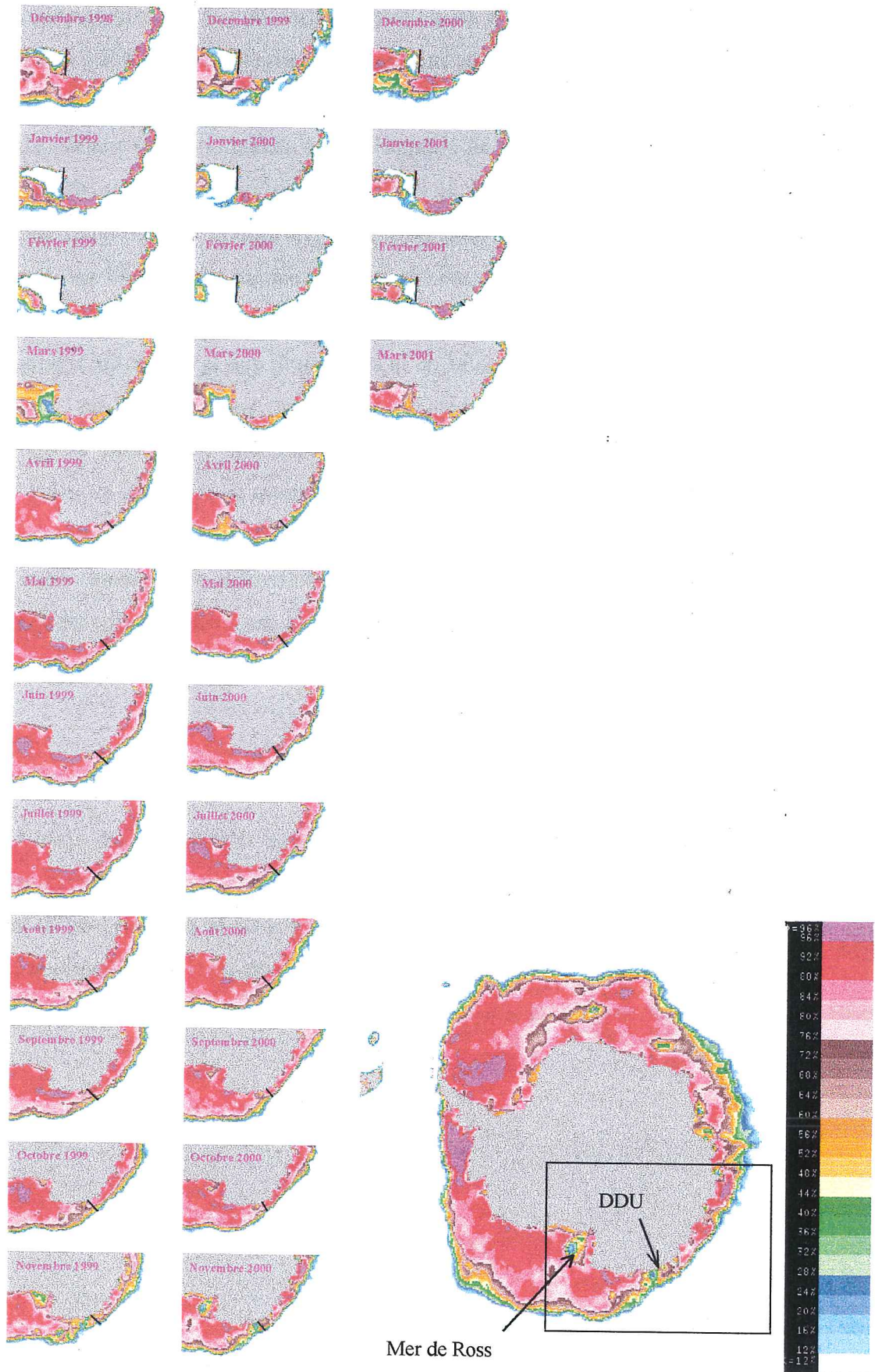


figure III-28 : évolution de la glace de mer au cours des années 1999-2000-2001 ; cartes issues du site : <http://www.nsidc.org/>

L'étude de ces cartes permet de souligner un certain nombre de points. Concernant la période estivale, il apparaît d'une part que l'été 1999-2000 est particulièrement pauvre en glace résiduelle, la Mer de Ross étant complètement libre de glace dès le mois de janvier et l'extension de la glace résiduelle le long des côtes étant très réduite. D'autre part, l'été 2000-2001 est quant à lui particulièrement riche en glace de mer résiduelle. En particulier, la Mer de Ross est restée fortement prise par les glaces au cours de cet été, la glace reprenant même très rapidement de manière dense (pourcentage de glace important) dès le mois de mars. De plus, la glace de mer résiduelle le long des côtes demeure importante et nous notons localement la présence de pack au large de Dumont d'Urville au cours des mois de janvier-février, fait déjà souligné plus haut et constaté visuellement sur le site. Enfin, l'été 1998-1999 correspond à une situation intermédiaire, avec une Mer de Ross en grande partie débâclée et localement des résidus importants de glace de mer en région côtière, mais pas à proximité directe de Dumont d'Urville. En ce qui concerne la période hivernale, les deux années disponibles (1999-2000) présentent un comportement très similaire même si, comme l'illustre la figure ci-dessous, l'extension maximale est légèrement moins importante en 2000 qu'en 1999 :

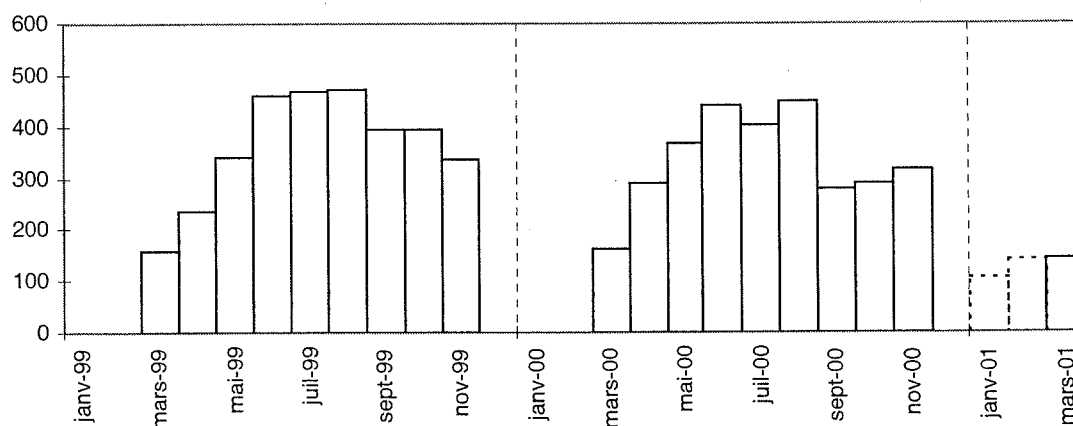


figure III-29 : extension maximale de la glace de mer (correspondant à une fraction de glace de 15%) établie à partir des cartes des glaces (figure II-28) ; les valeurs en pointillés indiquent la présence de pack (et non de banquise compacte)

Au delà de la simple extension de la glace de mer, la fraction de glace effective est un paramètre important à considérer dans la mesure où la présence d'eau libre au sein de la glace est susceptible de favoriser l'émission de DMS à la différence d'une banquise compacte. La fraction de glace de mer est visualisée sur la figure III-28 par les couleurs représentées sur l'échelle de droite. Ainsi, au cours de l'hiver, la banquise compacte (de l'ordre de 90% de

fraction de glace de mer) ne s'installe de manière généralisée le long de la côte (le secteur de la Mer de Ross étant mis à part) qu'à partir du mois de mai, même si certaines zones, notamment à proximité immédiate de Dumont d'Urville sont déjà bien prises dès le mois d'avril. Tout au long de l'hiver, nous notons également d'importantes zones où la fraction de glace de mer est relativement faible (inférieure à 75% en moyenne mensuelle). Par ailleurs, les dernières centaines de kilomètres prises en compte dans cette représentation de l'extension maximale sont constituées de pack à faible couverture en glace (<50%). Ces observations sont confirmées par les images satellites obtenues dans les canaux visibles et infra-rouges (NOAA AVHRR) montrant que l'extension de banquise compacte au large de Dumont d'Urville dépasse très rarement les 200 kilomètres avant de laisser la place à un pack dérivant sous l'action de forts courants et présentant d'importantes fractures (figure II-14). De plus, une caractéristique de la côte de Terre Adélie est la présence très fréquente d'une zone de grande fragilité à une centaine de kilomètres à l'Est de Dumont d'Urville. Cette région, correspondant aux sites historiques de Port Martin et de Commonwealth Bay est soumise à des vents catabatiques extrêmement violents qui brisent la banquise à proximité des côtes, si bien que l'eau libre est très fréquemment visible dans ce secteur. Ce phénomène, particulièrement prononcé sur ce site, n'en est cependant pas une spécificité puisqu'il n'est pas rare d'observer une débâcle à Dumont d'Urville même en plein cœur de l'hiver. Ainsi, suite à une tempête le 30 mai 2000, la banquise a complètement débâclé au large de la base, reprenant rapidement forme les jours suivants (Gilles Aymoz, communication personnelle). A partir du mois de juillet 2000, la banquise au large de la station est non seulement moins étendue que l'année précédente, mais également plus lâche sur de plus vastes superficies. Enfin, dans les deux cas, la débâcle s'initie au mois de novembre où, si l'extension de la couverture des glaces est encore importante, la fraction d'eau s'accroît considérablement (importante polynie à quelques kilomètres de Dumont d'Urville).

A la lumière de cette étude de l'évolution des glaces au cours des années 1999 et 2000, il est difficile d'expliquer la variabilité observée sur le DMS. Dans notre étude de la période décembre 1998 – juillet 1999 (Jourdain et Legrand, 2001), nous avons noté des apports particulièrement importants de sel de mer au cours des mois d'avril et mai 1999, supposant que ces niveaux inhabituels d'éléments marins pouvaient être dû à des conditions de glace de mer médiocres à cette époque. La figure III-28 n'indique effectivement pas de zone de glace vraiment compacte au large de Dumont d'Urville au cours du mois d'avril, la banquise étant également un peu moins étendue qu'en 2000. Cependant, un nombre d'observations de secteur de vent marin plus important en 1999 qu'en 2000 est peut être plus à même

d'expliquer ces apports de sel de mer. Nous avons également émis l'hypothèse que ces apports de sel de mer supérieurs aux normales pourraient aussi être associés à des teneurs anormalement élevées de DMS. Pourtant, au cours du mois d'avril, les concentrations mesurées ces deux années sont encore très proches, ce n'est qu'en mai que celles de l'année 2000 commencent à chuter. Plus qu'un niveau élevé, l'état de la banquise est peut être mieux susceptible d'expliquer la forte variabilité notée en 1999 en comparaison aux autres années. Néanmoins, il apparaît clairement à travers cette étude que la seule variabilité de l'extension et de l'état de la glace de mer ne peut suffire à expliquer la variabilité interannuelle observée sur les mesures de DMS. En effet, à l'inverse de la période automnale, les conditions de glace sont bien plus médiocres à partir du mois de juillet au cours de l'année 2000 qu'en 1999. Si cela se ressent sur les teneurs en sel de mer (figure III-25), les niveaux de DMS n'augmentent pas et se maintiennent au contraire bien en dessous de ceux de l'année 1999. De plus, malgré la présence de très nombreuses zones d'eau libre dès la fin du mois d'octobre, et notamment une importante polynie à quelques kilomètres seulement de la base, ces niveaux de DMS demeurent très faibles jusqu'au début du mois de décembre.

Ainsi, si nous ne devons pas exclure à priori l'extension et l'état de la banquise comme paramètres susceptibles d'influencer les émissions de DMS dans l'atmosphère côtière antarctique, il paraît clair que ce ne sont pas les éléments dominants contrôlant la variabilité interannuelle observée sur le site. Nous sommes par conséquent amenés à suspecter une très forte variabilité de la source de DMS, du moins localement.

3.4. Variabilité de la source de DMS

La variabilité de la source de DMS peut être étudiée par deux paramètres : les concentrations en phytoplancton dans l'Océan Austral, ou les teneurs en DMS de l'eau de mer. Une estimation de la quantité de phytoplancton dans l'eau de mer est donnée par des mesures de chlorophylle. Celles-ci peuvent consister en des prélèvements de terrain, par filtration de l'eau de mer et mesure des concentrations en chlorophylle sur le filtre. Cependant, elles sont en général très ponctuelles, et si elles peuvent fournir des indications sur l'activité biologique localement, elles sont en revanche difficilement représentatives d'une région entière compte tenu du caractère parfois très local de certains « blooms » de phytoplancton. En revanche, elles peuvent être accompagnées d'études concernant la

spéciation des espèces, ce qui est intéressant dans la mesure où nous avons vu plus haut que toutes ne relarguaient pas du DMSP, et n'étaient donc pas toutes précurseurs de DMS atmosphérique. Une seconde approche plus globale pour quantifier les teneurs en chlorophylle de l'océan est fournie par les mesures satellitaires effectuées depuis fin 1997 par l'instrument SeaWiFS et disponibles à l'adresse Internet <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/>. Le site propose des images sur la base de plusieurs échelles de temps, de journalières à annuelles. L'utilisation des images journalières est rendue délicate par l'ampleur de la couverture nuageuse qui masque d'importantes zones océaniques, ainsi que par la couverture incomplète de la surface terrestre au cours d'une journée. Elles peuvent néanmoins permettre de mettre en évidence certains blooms ponctuels induisant des valeurs extrêmement élevées de chlorophylle, comme cela a été le cas en certains points de la côte de Terre Adélie en décembre 1998 et janvier 1999. En revanche, l'utilisation des moyennes mensuelles donne une bonne indication de la productivité primaire et de ses variations. Cependant, ces images fournissent une cartographie générale de la chlorophylle sans distinction de la spéciation des espèces de phytoplancton et peuvent en conséquence indiquer de fortes présences de chlorophylle sans pour autant qu'il y ait de source importante de DMS. Néanmoins, François Ducroz (1996) reporte que de nombreuses études en région côtières antarctiques notent la présence d'espèces fortement productrices de DMSP, en particulier *Phaeocystis pouchetii*. De plus, la chronologie très similaire des profils de teneurs en chlorophylle *a* de l'Océan Austral et des concentrations atmosphériques des composés soufrés (Minikin et al., 1998) indique que les teneurs en chlorophylle sont dans ces régions un bon indicateur des espèces sources de DMS. Ajoutons par ailleurs que le développement de nouveaux algorithmes de traitement d'images permet d'étudier la spéciation des espèces de phytoplancton à partir des images SeaWiFS (Gordon et al., 2001).

La figure ci-dessous présente les images mensuelles extraites du site Internet <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/> pour l'océan au large de Dumont d'Urville sur la période de décembre 1999 à juillet 2001 :

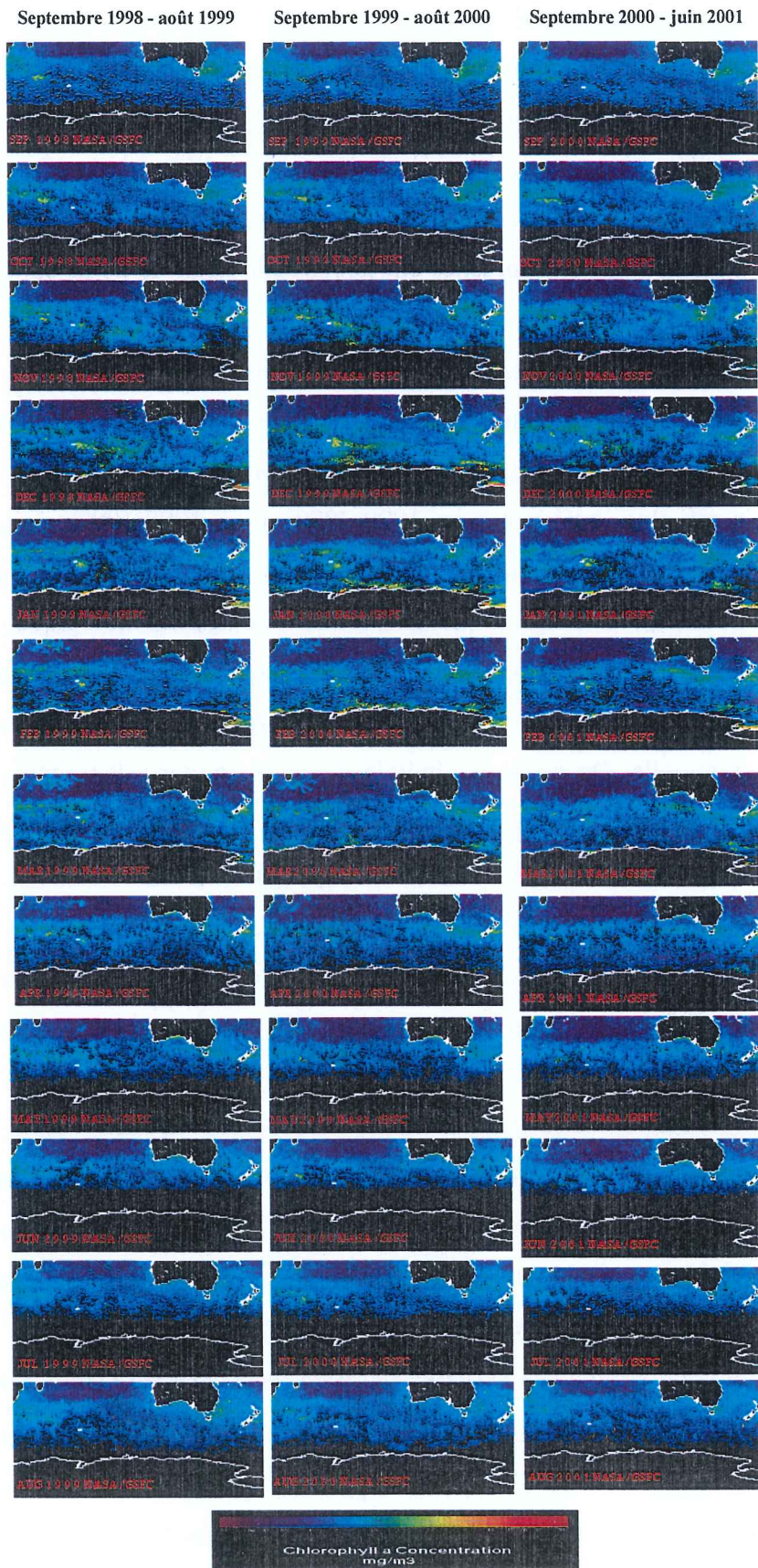


figure III-30 : évolution des teneurs en chlorophylle a dans l'océan au large de Dumont d'Urville de septembre 1998 à août 2001
cartes issues du site : <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/>

Notons dans un premier temps qu'à partir des mois d'avril-mai, l'utilisation de ces images en région côtière est rendue difficile en raison de la baisse de l'insolation à ces hautes latitudes. En effet, la limite noire située aux plus faibles latitudes au mois de juin ne correspond pas à l'étendue maximale de glace de mer mais à la période d'insolation minimale. Le domaine optique d'étude de SeaWiFS étant le visible, les images hivernales ne seront d'aucune aide pour estimer d'éventuelles émissions résiduelles de DMS au sein de la glace de mer.

Concernant les périodes estivales, nous remarquons une première zone fortement productrice dans la bande de latitudes 40-55°S, et plus particulièrement dans l'océan indien dans la région des îles de Kerguelen. Les concentrations en chlorophylle *a* dans cette bande semblent avoir été plus importantes en 1999-2000 qu'en 1998-1999, mais plus faibles en 2000-2001. Elles présentent un maximum en décembre et semblent minimales aux alentours du mois d'août. Le deuxième secteur présentant une forte activité biologique (toujours d'après ces images), est la bordure immédiate de la côte antarctique, correspondant aux latitudes supérieures à 60°S. Cette zone connaît une très forte disparité géographique et une importante variabilité interannuelle. De manière générale, nous distinguons deux zones privilégiées de forte productivité primaire dans ce secteur océanique, la Mer de Ross (à l'Est de Dumont d'Urville) et la zone au large de l'Amery Ice Shelf (à l'Ouest). Selon les années, d'autres régions côtières connaissent également des « blooms » de phytoplancton. De nombreuses études rapportent l'observation de tels « blooms » (Comiso et al., 1990 ; Comiso et al., 1993 ; Sullivan et al., 1988) et il apparaît que la glace de mer, lors de son retrait, joue un rôle particulièrement important dans le développement du phytoplancton. L'observation des images SeaWiFS pour les trois années de notre étude montre des différences importantes dans la région présentée sur la figure III-30 et que nous pouvons raisonnablement supposer être la zone source des espèces soufrées échantillonnées à Dumont d'Urville. Le premier été, de décembre 1998 à février 1999, connaît un bloom très important dans la polynie qui s'ouvre en Mer de Ross au mois de décembre (figure III-28). Les concentrations en chlorophylle diminuent au fur et à mesure que la polynie s'élargit, mais la zone riche est très large. Le reste de la côte paraît assez pauvre, mais l'étude des images quotidiennes agrandies montre certaines zones localisées à très fortes teneurs en chlorophylle, notamment sur la bordure de la Terre Adélie. Au cours de l'été 1999-2000, nous remarquons des teneurs en chlorophylle généralement plus importantes près des côtes que l'année précédente, en particulier sur la période de janvier et février. Cependant, dans le secteur de la Mer de Ross, très rapidement libre de glace cet été là, l'étendue de la zone fortement productrice semble plus réduite. Enfin,

l'été 2000-2001 apparaît être particulièrement pauvre en chlorophylle dans toute la zone présentée ici. La Mer de Ross connaît un léger « bloom » à partir de fin janvier, mais celui-ci n'a pas l'ampleur des années précédentes. Le reste de la côte demeure extrêmement pauvre tout au long de l'été. Notons que ceci n'est pas général sur l'Antarctique, puisqu'un « bloom » très important s'est produit dans une polynie le long des côtes de la Mer de Weddell en janvier-février 2001.

Cette étude qualitative des images SeaWiFS permet de souligner la grande variabilité des teneurs annuelles en chlorophylle dans l'Océan Austral qui fait face à Dumont d'Urville, ce qui suppose en conséquence une variabilité importante de la source de DMS atmosphérique. L'évolution observée en fonction des bandes de latitudes est en accord avec le cycle présenté par Minikin et al. (1998) établi sur la base d'une climatologie sur l'ensemble du pourtour antarctique. Nous remarquons ainsi que dans la bande de latitudes subantarctiques, si les teneurs en chlorophylle sont maximales en été, elles ne sont pas nulles en hiver. En revanche, dans la bande côtière au delà de 60°S le cycle est très marqué (même si la nuit polaire ne permet pas de discuter les teneurs hivernales, nous vérifions qu'aux équinoxes celles-ci sont bien plus faibles qu'en été) et les teneurs estivales sont susceptibles, du moins localement, d'atteindre des niveaux très importants ($>10 \text{ mg/m}^3$). Concernant l'étude en cours relative aux composés soufrés, il semble que cette chronologie des teneurs en chlorophylle permet d'expliquer l'intersaisonnalité des niveaux de MSA enregistrés à Dumont d'Urville. En effet, les apports très élevés de l'été 1999-2000 correspondent à la période où de fortes concentrations en chlorophylle sont observées en particulier dans la zone à l'Ouest de la base et en Mer de Ross. De fortes émissions locales de DMS dans ces régions, combinées à une météorologie favorable peuvent aisément expliquer de tels niveaux de MSA (Cf. paragraphe 2.4). A l'opposé, l'été 2000-2001, particulièrement pauvre en chlorophylle l'est également en MSA. En revanche, il semble que cette première approche globale des sources soit insuffisante pour expliquer l'évolution constatée des niveaux de DMS dans l'atmosphère de Dumont d'Urville : si l'été 2000-2001 est effectivement le plus pauvre en chlorophylle et en DMS, en revanche, les concentrations de DMS les plus élevées sont enregistrées en 1998-1999 alors que l'Océan Austral semble dans son ensemble être plus riche en chlorophylle durant l'été 1999-2000. En conséquence, il faut peut être plutôt considérer la source sur un plan extrêmement local pour discuter le DMS et pas seulement au niveau de l'ensemble de la région. Cette approche peut être conduite à partir des mesures de chlorophylle effectuées à proximité du site, ce dont nous ne disposons pas, ou directement sur la base de mesures de

DMS dans l'eau de mer dont nous avons pu réaliser quelques mesures sporadiques. Celles-ci sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Date de prélèvement	DMS (nM)	remarque
5 janvier 1999	57±28	
2 février 1999	3,5±0,9	
12 novembre 1999	1,5±0,4	prélèvement sous la glace
18 novembre 1999	1,5 ± 0,2	prélèvement sous la glace
24 novembre 1999	3 ± 2	prélèvement sous la glace
4 décembre 1999	16,5 ± 1	prélèvement sous la glace
18 décembre 1999	3 ± 1,6	
27 janvier 2000	1,2 ± 0,2	
12 février 2000	1,7 ± 0,7	
14 novembre 2000	0,7 ± 0,05	prélèvement en bordure de banquise
5 décembre 2000	2,7 ± 0,3	prélèvement sous la glace
21 décembre 2000	7,5 ± 1,2	
10 janvier 2001	21 ± 1,1	
18 janvier 2001	3,5 ± 0,5	
6 février 2001	5 ± 0,5	
17 février 2001	4,8 ± 0,05	
28 juin 2001	0,5	prélèvement sous la glace
10 août 2001	0,37	prélèvement sous la glace
24 août 2001	0,25	prélèvement sous la glace

tableau III-4 : mesures de DMS dans l'eau de mer effectuées à Dumont d'Urville (en nmol de DMS par litre d'eau de mer)

Les premières valeurs reportées dans ce tableau sont considérables, et largement supérieures aux teneurs classiques de l'eau de mer (de 1 à 2 nM). Néanmoins, des niveaux très élevés ont déjà été reportés en régions polaires par Fogelqvist (1991) en Mer de Weddell (88 nM) et par Curran et al. (1998) à proximité de Dumont d'Urville (22 nM).

En complément de ce tableau, notons également que des prélèvements de saumure contenue au sein de la glace de mer ont été effectués au cours du printemps 1999 (prélèvements du 12 novembre au 4 décembre). Celle-ci s'est révélée être très concentrée en DMS (concentrations de 20 à 60 nM). Ces quelques mesures permettent de souligner le rôle potentiellement important de la glace de mer dans les émissions de DMS lors de sa dislocation. Curran et Jones (2000) notent des niveaux de DMSP élevés dans la glace de mer même en période hivernale, et suggèrent que celle-ci est susceptible de contribuer de manière non négligeable au flux de DMS. Par ailleurs, les niveaux élevés mesurés dans l'eau interstitielle jettent un doute sur la mesure de DMS dans l'eau prélevée sous la glace le 4

décembre (valeur en italique dans le tableau), il est en effet très probable que nous ayons lors de ce prélèvement échantillonné un mélange d'eau libre et de saumure.

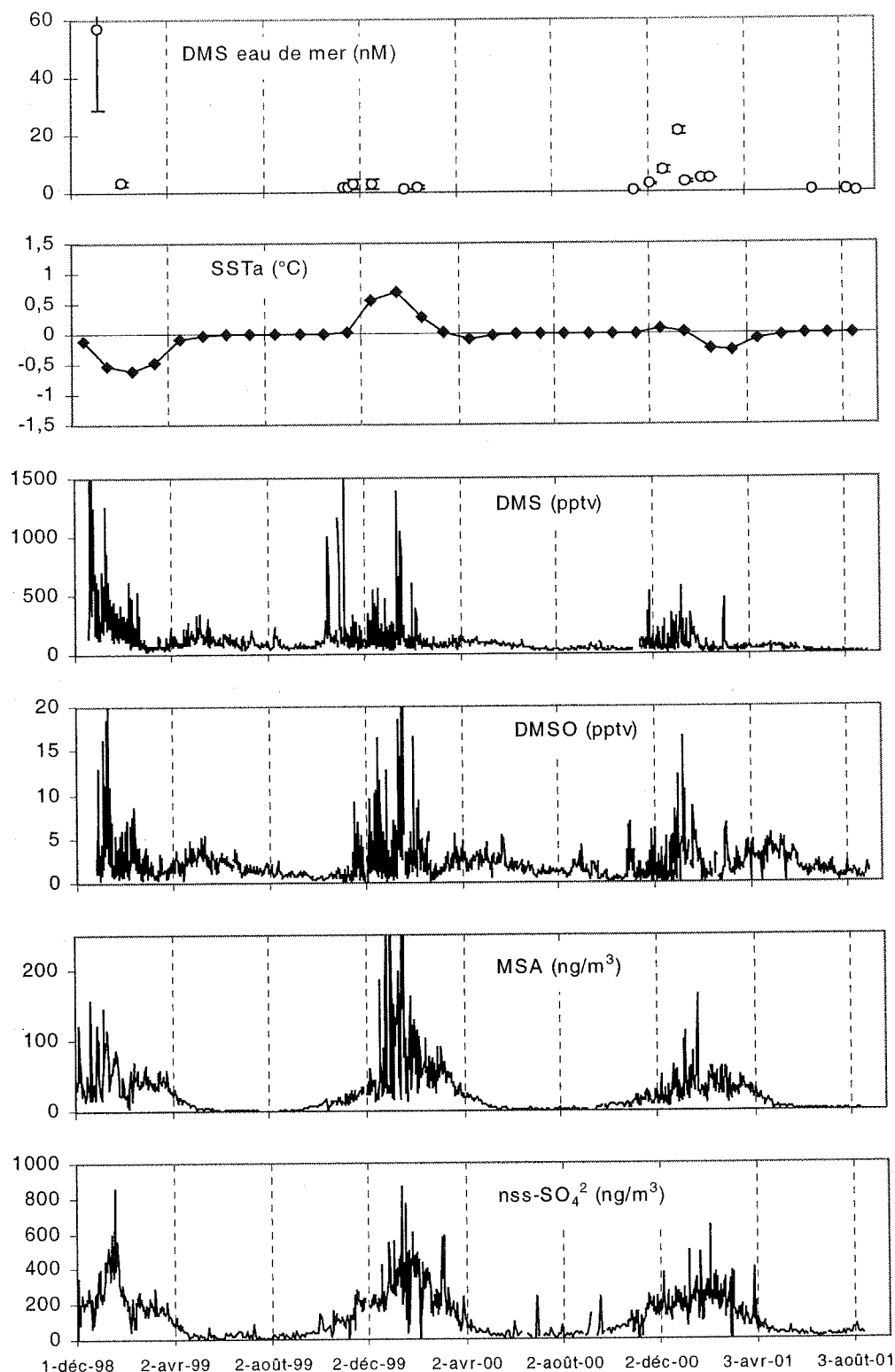


figure III-31 : teneur locale de l'eau de mer en DMS, anomalies locales de température de surface de l'océan et composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

Nous avons regroupé sur la figure III-31 les quelques mesures de DMS dans l'eau de mer afin de les comparer à l'évolution des composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville ; sont également reportées les anomalies de température de surface de l'océan à proximité du site qui feront l'objet d'une réflexion un peu plus loin.

Cette figure illustre le fait que les images SeaWiFS, si elles permettent d'appréhender la tendance de l'année au point de vue de la teneur en chlorophylle des eaux polaires ne sont pas forcément représentatives de l'océan directement à proximité du site. En effet, au cours de l'été 1999-2000, nos prélèvements de DMS dans l'eau de mer, dispersés il est vrai, n'ont à aucun moment indiqué des niveaux conséquents alors que sur un plan régional, cet été a permis d'observer les plus grandes étendues d'eaux riches en chlorophylle sur la période des trois années. Il est vrai cependant qu'un examen détaillé des cartes SeaWiFS montre que la Terre Adélie ne présente pas de teneurs élevées de chlorophylle au cours de cet été. Il apparaît, par cette approche très locale de la source, que le DMS observé dans l'atmosphère de Dumont d'Urville est très sensible à la production locale. En effet, les plus fortes concentrations enregistrées depuis le début de l'étude (fin décembre 1998 – début janvier 1999) coïncident avec la période où des niveaux extrêmement élevés étaient enregistrés dans l'eau de mer. De même, l'observation des plus fortes teneurs de DMS au cours de l'été 2000-2001 correspond également à la forte concentration dans l'eau de mer au début du mois de janvier, lors de l'arrivée sur le site d'une masse importante de pack dérivant déjà évoquée plus haut. Remarquons enfin que le niveau de fond du DMS dans l'atmosphère de Dumont d'Urville au cours des deux derniers étés, hors pics, est de l'ordre d'une centaine de pptv au maximum. Ces valeurs sont très proches des teneurs données à Palmer par Berresheim et al. (1998) pour des concentrations locales dans l'eau de mer de 0,7 à 3,7 nM, du même ordre de grandeurs que celles observées en moyenne à Dumont d'Urville ces années là. Une approche complémentaire par l'estimation des flux de DMS émis par la mer autour de la station, présentée sur la figure suivante, confirme ces remarques :

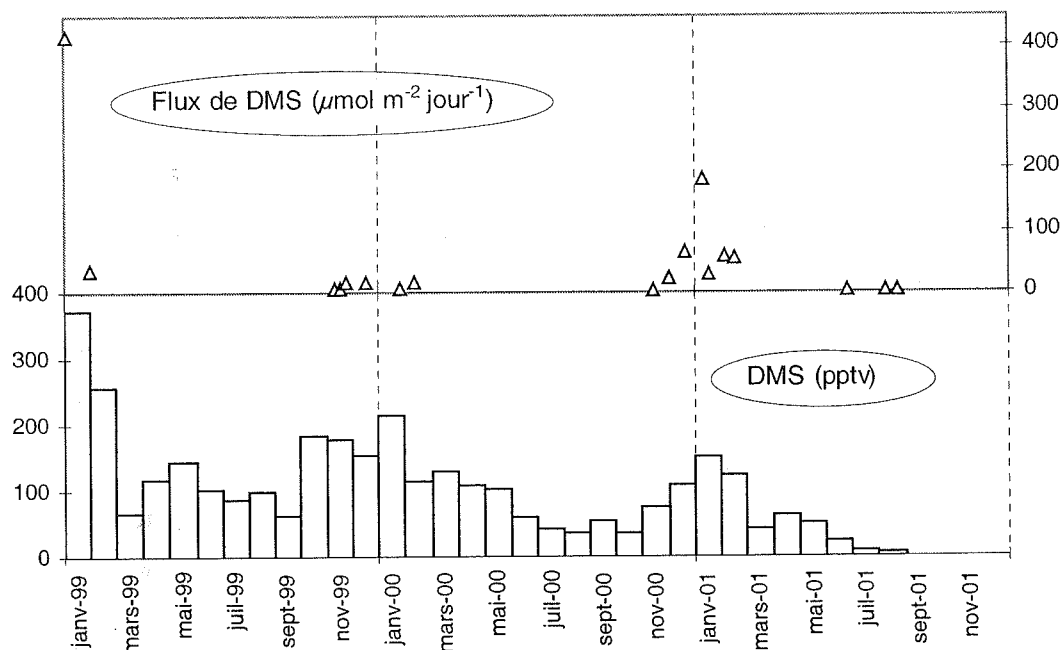


figure III-32 : flux de DMS à proximité de Dumont d'Urville et moyennes mensuelles de DMS atmosphérique (secteur de vent local)

Ces estimations de flux ont été calculées en utilisant les équations rapportées par Berresheim et al. (1998) et directement inspirées de Liss et Merlivat (1986) pour chaque mesure ponctuelle de DMS mer. Nous avons pris comme température de l'eau de mer 0°C au mois de novembre, 2°C le reste de l'été, et $-1,8^{\circ}\text{C}$ en hiver, mais dans cette gamme de température ce paramètre influe relativement peu pour notre discussion. Le calcul a été effectué sur la base du vent mensuel moyen, de l'ordre de 10 m/s , ce qui explique les flux élevés. Enfin, nous comparons ces flux aux teneurs atmosphériques mensuelles de DMS correspondant au secteur de vent marin, le plus susceptible de répondre aux émissions locales. Notons également que les flux calculés en hiver (de 2 à $4 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) correspondraient à l'émission possible de DMS au sein des polynies, par vent assez fort. Néanmoins, ces flux sont relativement élevés ce qui tend à indiquer qu'une source hivernale résiduelle au sein de la glace de mer est très probable.

Remarque au sujet de l'interprétation des anomalies de surface de température pour l'océan polaire :

Sciare et al. (2000a) notent une bonne corrélation positive à l'île d'Amsterdam entre les anomalies de DMS et les anomalies de température de surface des océans, interprétée comme une augmentation de la productivité primaire lorsque la température des eaux de surface augmente. Dans le cas des eaux polaires, une telle comparaison est rendue délicate par la

présence de la glace de mer. En effet, nous avons vu que les « blooms » de plancton étaient souvent liés au retrait de la glace de mer dans des eaux qui sont par conséquent potentiellement froides. Les anomalies de température de surface extraites de la base de données IGOSS disponible sur le réseau Internet à l'adresse <http://ingrid.ldeo.columbia.edu> montrent autour de Dumont d'Urville (valeurs moyennées sur la bande de longitude 135°5 à 145°5 E pour les valeurs correspondant à la latitude 66°50 S) une anomalie négative de décembre 1998 à mars 1999 (-0,6°C en janvier-février) et une seconde plus modeste en février-mars 2001. A l'opposé, une anomalie positive est enregistrée de décembre 1999 à février 2000 (+0,7°C en janvier) (figure III-31). Même si la chronologie n'est pas tout à fait la même, ces anomalies sont plutôt en anti-phase avec les teneurs de DMS dans les eaux locales. Sur une échelle spatiale plus régionale, la bande de latitude 50-60°S est marquée par une anomalie négative de températures de surface assez prononcée au cours de l'été 1999-2000.

3.5. Synthèse de ces discussions

A partir de ces observations, nous pouvons dresser le schéma suivant pour les composés soufrés atmosphériques à Dumont d'Urville en période estivale :

Le DMS semble fortement influencé par la production de l'océan local, celle-ci pouvant dominer grandement lors d'épisodes de production intense. Cependant, en absence de production locale marquée, les teneurs en DMS seront influencées par l'activité biologique côtière sur une plus large échelle spatiale. Ainsi, au cours de l'été 1999-2000, une production importante au niveau régional permet de maintenir des niveaux de DMS conséquents, alors que durant l'été 2000-2001, avant l'arrivée d'une masse d'eau localement riche, le niveau de fond en DMS est resté très bas, marqué simplement par quelques advections plus chargées. En ce qui concerne le MSA, s'il peut également être influencé par la production locale (Cf. cas d'études photochimiques, paragraphe 3.1), ses teneurs semblent être plutôt représentatives de la production régionale des hautes latitudes, en liaison avec une production photochimique durant le vieillissement des masses d'air dont l'origine n'est pas forcément locale. Le comportement du sulfate s'apparenterait plutôt à celui du MSA, en tant que composé de fin de chaîne d'oxydation ; néanmoins Minikin et al. (1998) ont montré que cette espèce était moins sensible que le MSA aux émissions des hautes latitudes et que la contribution des latitudes moyennes était importante dans son bilan. Enfin, le DMSO a un comportement particulier puisque ses teneurs moyennes sont plus élevées au mois de janvier au cours des deuxième et

troisième étés. Le temps écoulé entre l'émission de DMS et l'arrivée de la masse d'air sur le site est susceptible d'influencer grandement la part relative de DMSO et donc le rapport DMSO/DMS. Ainsi, il est possible que le caractère très riche de l'océan local la première année ait contribué à l'observation d'un rapport plus faible. Si au cours des étés suivants, l'essentiel des émissions de DMS se fait à une distance plus importante de la côte, l'oxydation de la masse d'air sera plus avancée lorsque celle-ci atteindra le site.

En période hivernale, la discussion est rendue difficile par le manque de documentation. Les cartes de chlorophylle ne sont pas utilisables, ceci dit il n'est pas sur qu'elles permettraient de détecter la présence de plancton au sein des polynies. Par ailleurs, si nous disposons de quelques mesures de DMS prélevé localement dans l'eau de mer sous la banquise à Dumont d'Urville en 2001, ceux-ci n'ont pas été effectués les années précédentes. Nous ne pouvons donc pas savoir si les teneurs très faibles enregistrées ($<0,5$ nM, Cf. tableau III-4) sont spécifiques de cet hiver ou non. Il est par conséquent possible que, suite aux teneurs très élevées de l'été 1998-1999, les eaux soient restées riches en précurseur de DMS tout au long de l'hiver et que le DMS mesuré en 1999 corresponde à des émissions depuis les zones d'eau libres au sein de la banquise. Notons également le rôle de la glace de mer, potentiellement riche en DMSP et susceptible, selon sa dynamique, de contribuer à un flux de DMS en hiver (Curran et Al., 1998).

A partir des mesures hivernales de la première année, Jourdain et Legrand (2001) ont estimé que des teneurs hivernales de l'ordre de 100 pptv de DMS pouvaient produire localement 0,4 pptv de DMSO par photochimie résiduelle. Le restant du DMSO (de l'ordre de 1,7 pptv) correspondrait à de l'advection depuis de plus hautes latitudes, en conjonction avec un temps de vie plus long lié en particulier à la forte diminution du puits hétérogène. Avec une moyenne de DMS deux fois plus faible en juin –juillet 2000, cette production locale ne serait plus que de 0,2 pptv, puis de 0,04 pptv en juillet 2001. Les apports de longue distance domineraient donc largement le bilan et donc l'allure du cycle hivernal du DMSO, la production locale n'étant sensible que lors d'années particulièrement riches en DMS. La poursuite des mesures pendant une plus longue période, complétée si possible par des mesures d'oxydants (et notamment BrO) permettra certainement de mieux cerner le cycle de ce composé d'oxydation intermédiaire.

3.6. Conclusions

Sur la base de ces trois premières années de mesures relativement complètes des principaux composés dominant le cycle atmosphérique du Soufre, nous pouvons établir un cycle saisonnier sous forme de moyennes mensuelles. Compte tenu de la très grande variabilité observée entre 1999 et 2001 (en particulier sur les niveaux de DMS), nous avons préféré représenter sur la figure ci-dessous les valeurs mensuelles minimales et maximales de chaque composé sur cette période, plutôt qu'une valeur moyenne :

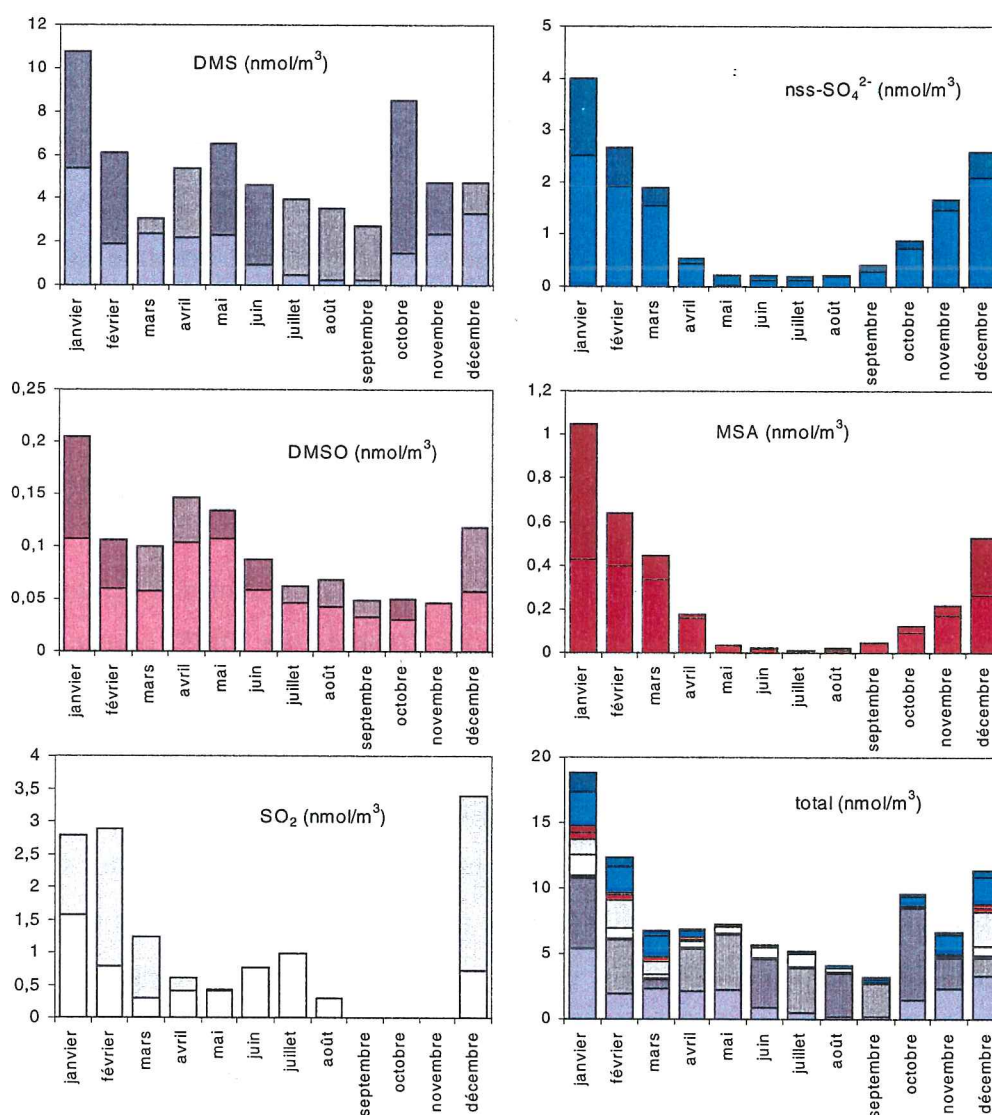


figure III-33 : cycle saisonnier des différentes espèces soufrées mesurées à Dumont d'Urville ; pour chaque composé, la partie grisée correspond à la différence entre les moyennes mensuelles minimale et maximale observées au cours des années 1999 à 2001 (1999 à 2000 seulement à partir du mois d'août pour les aérosol, octobre pour le DMS et le DMSO) dans le cas du SO₂, la valeur inférieure correspond aux premières mesures de tubes dénudeurs (années 2000-2001, Cf. figure I-19), la valeur supérieure correspond au cycle présenté par Jourdain et Legrand (2001) sur la base de prélèvements par chambres à nébuliser entre 1995 et 1998

Cette figure illustre d'une part le cycle saisonnier très marqué qui caractérise les composés soufrés dans l'aérosol. D'autre part, elle met en relief la très forte variabilité saisonnière du DMS. Si, d'une manière générale, ce composé domine le bilan du Soufre à Dumont d'Urville, l'hiver 2001 a montré que ses teneurs pouvaient cependant devenir extrêmement faibles. Le SO_2 est alors susceptible de devenir l'espèce majoritaire en hiver. La poursuite des mesures sur plusieurs années, tant pour les précurseurs que pour le SO_2 , permettra d'affiner ces observations.

Une telle variabilité du DMS semble être gouvernée en premier lieu par la variabilité de la source locale dans les eaux polaires. Les teneurs hivernales très élevées de l'année 1999 ont fait suite à un été marqué par des eaux locales très riches en DMS. Il est probable que des émissions de DMS au sein de la glace de mer ont pu avoir lieu au cours de l'hiver 1999, peut être liées au développement persistant d'organismes dans la glace. A l'inverse, un été pauvre sera moins propice à de telles émissions hivernales, le réservoir de phytoplancton accumulé en été étant très limité.

La différence observée dans la variabilité des différentes espèces permet de suggérer que le DMS est très sensible aux émissions locales. Une telle sensibilité à la source locale rendra les teneurs mesurées à Dumont d'Urville difficilement représentatives d'un niveau régional. En revanche, les composés comme le MSA et le nss-sulfate seront plus représentatifs de l'ensemble d'une région sur des bandes de latitudes relativement larges ($>50^\circ\text{S}$). La variabilité spatiale et temporelle du phytoplancton semblant être très importante, une étude précise et régulière de sa distribution est essentielle pour estimer le flux global de DMS à l'échelle de l'océan polaire. Néanmoins, les remarques précédentes suggèrent que les composés d'oxydation finaux (MSA et nss-sulfate) archivés dans les glaces polaires sont représentatifs des émissions de l'Océan Austral. Des études atmosphériques sur le plateau antarctique sont cependant impératives pour confirmer ce point et affiner les interprétations en terme de paléoclimatologie, les zones d'influence des régions centrale et côtière n'étant pas forcément les mêmes.

4. Série pluriannuelle aérosols

Les discussions menées dans le paragraphe précédent nous conduisent à revenir à la série pluriannuelle d'aérosols prélevés depuis 1991. Cette série est présentée dans la figure III-34 sur la base de moyennes mensuelles. Un aperçu des données brutes est donné par la figure III-1 en début de chapitre. Si les caractéristiques générales des cycles saisonniers du MSA, du nss-sulfate et du rapport de ces deux espèces ont déjà été discutées (Minikin et al., 1998 ; Legrand et Pasteur, 1998), l'apport de cinq années supplémentaires permet d'envisager une discussion sur la variabilité interannuelle de l'aérosol soufré dans l'atmosphère de Dumont d'Urville et de revenir sur la présence de sulfate en excès en hiver.

4.1. Présentation de la série de données

Nous avons rassemblé sur la figure ci-dessous les moyennes mensuelles du MSA, du nss-sulfate, du rapport de ces deux composés, du sel de mer et de l'extension maximale de la glace de mer sur la période allant de mars 1991 à juillet 2001. Sur cette figure, le nss-sulfate a été calculé en utilisant un rapport de fractionnement de l'aérosol marin ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$) de 0,054 de mars à octobre inclus (Cf. chapitre II). Par ailleurs, l'extension de la glace de mer représentée correspond à la limite fixée par une teneur en glace de 15%. Celle-ci est évaluée grâce aux données du National Snow and Ice Data Center. La partie foncée de la courbe est tirée de l'extension calculée par Jacka et disponible sur le site de l'Australian Antarctic Division à l'adresse <http://www.antcrc.utas.edu.au/> ; la partie en gris a été tracée à partir des cartes disponibles sur le réseau Internet à l'adresse <http://www.nsidc.org/>. La concordance de ces deux séries a été vérifiée pour l'année 1997.

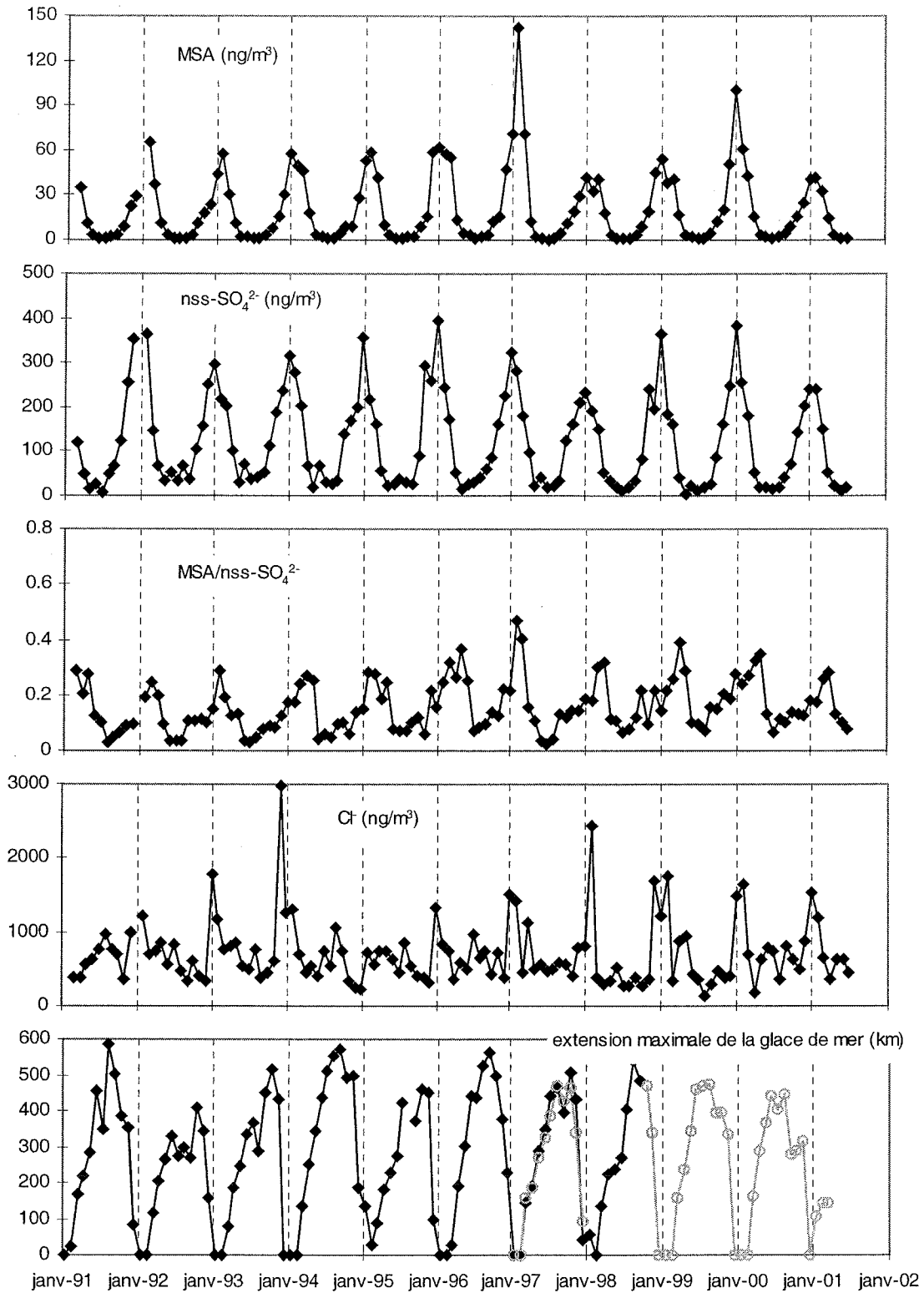


figure III-34 : évolution pluriannuelle des composés soufrés dans l'aérosol, du sel de mer et de la glace de mer (de 1991 à 2001)

Plusieurs points apparaissent sur cette série pluriannuelle. Nous ne reviendrons pas sur l'allure de l'évolution saisonnière déjà discutée ailleurs (Minikin et al., 1998), mais nous

allons développer les particularités qui se dégagent de cette série de long terme. Premièrement, il apparaît un certain nombre d'anomalies sur le profil du MSA, positives (1997, 2000) ou négatives (1998, 2001). Ces dernières anomalies négatives se retrouvent aussi sur les profils du nss-sulfate. Enfin, les teneurs hivernales de nss-sulfate ont fortement diminué au cours de ces dix années ; nous analyserons cette évolution qui s'est répercutée sur le rapport hivernal du MSA/nss-sulfate. Rappelons également l'influence du volcanisme sur les niveaux de nss-sulfate mesurés lors des années 1991 à 1993 (Legrand et Wagenbach, 1999).

4.2. Discussion

4.2.1. Variabilité des conditions météorologiques locales

Avant de discuter point par point les particularités relevées ci-dessus, nous allons rapidement regarder la variabilité des conditions météorologiques sur les dix dernières années. Les profils de température, de pression, d'humidité relative et d'insolation ne trahissent pas d'évolution particulières sur les dix années d'étude. En revanche, les enregistrements tri-horaires de la direction du vent indiquent un changement étonnant de régime à partir de l'année 1996. La vitesse de vent moyenne reste quant à elle relativement stable, entre 9 et 10 m/s. La figure ci-dessous rapporte le nombre d'observations mensuelles des différents secteurs de vent relevés dans les mesures tri-horaires de la station locale de Météo France :

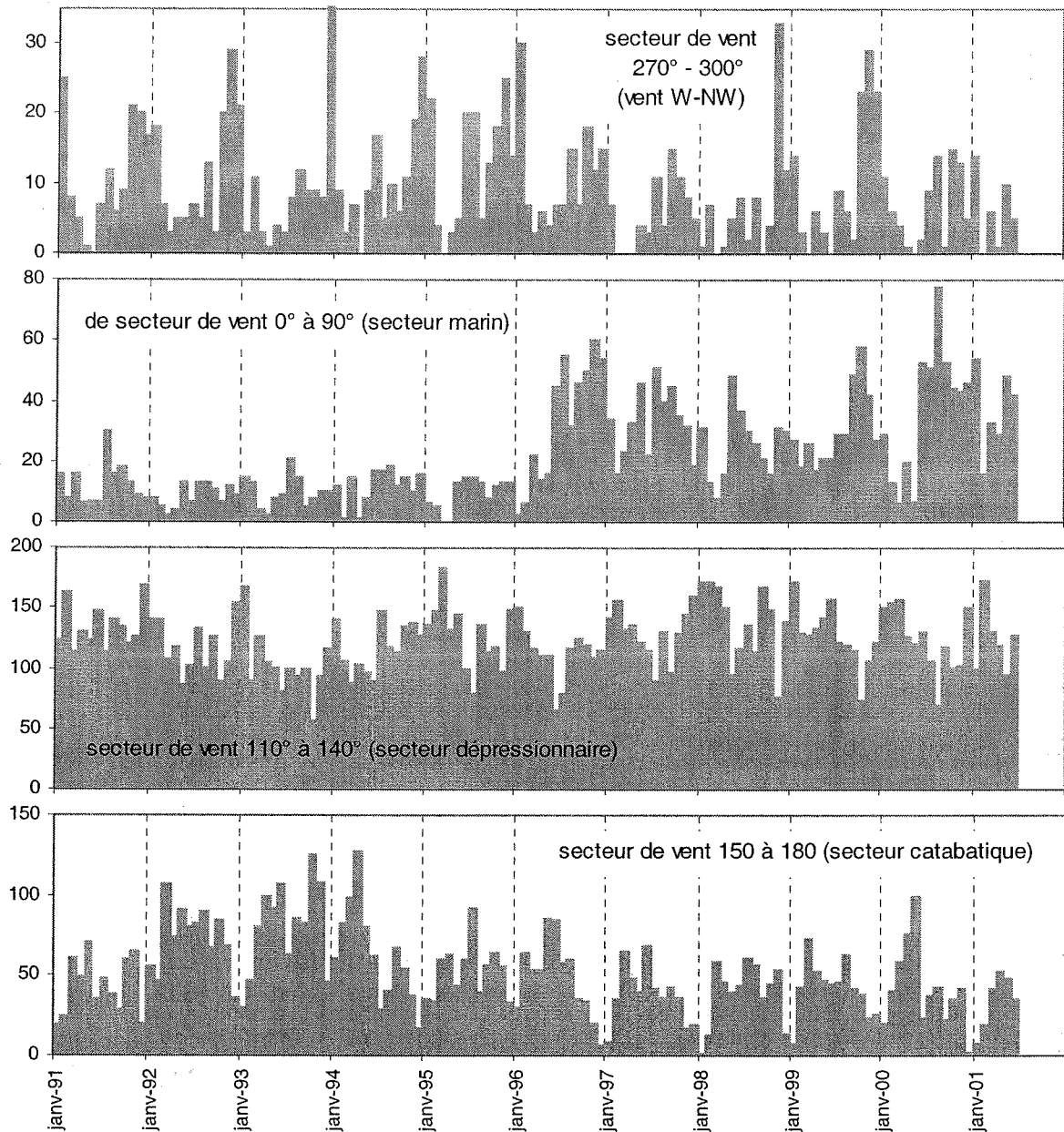


figure III-35 : nombre d'observations des différents secteurs de vent relevées sur les bulletins tri-horaires de Météo France depuis 1991

Il apparaît sur ces courbes que les années 1992, 1993 et 1994 ont été marquées par une fréquence importante de secteur de vent catabatique. A l'inverse, depuis 1996, le nombre d'observations de vent de secteur marin est considérablement plus important que lors des cinq premières années. Le système d'acquisition utilisé par Météo France sur la base a été changé en début d'année 1996, les enregistreurs graphiques étant remplacés par une centrale d'acquisition. Les directions du vent sont désormais mesurées en dizaines de degrés contre une résolution de 20° auparavant. Ceci dit, ce changement n'affecte ni la direction moyenne du vent, ni le rapport des fréquences entre le secteur catabatique et le secteur marin.

Cependant, le secteur de vent marin correspondant toujours à du vent très faible, il ne paraît pas exclu qu'un manque de sensibilité de la girouette ne permette pas, aux vents très faibles, de différencier les différents secteurs. Effectivement, si au lieu de considérer le secteur marin (critère de direction du vent) nous considérons le nombre d'observations de vent faible (par exemple inférieur à 3 m/s), nous ne voyons pas d'évolution sur la décennie 1991-2001. En revanche, si nous appliquons d'autres critères de sélection du secteur catabatique (éventail de direction plus large, 140-180°, ou vitesse minimale du vent à 10 m/s) la différence observée sur la figure III-35 entre les premières années et la fin de la décennie est confirmée. Néanmoins, la fréquence plus importante du secteur catabatique des premières années ne semble pas influencer les enregistrements atmosphériques. D'après ce que nous avons vu dans les paragraphes précédents, une augmentation du nombre d'observation du secteur catabatique pourrait entraîner en été une augmentation du rapport MSA/nss-sulfate (Jourdain et Legrand, 2001). Cependant, les années 1992 et 1993 ont été fortement influencées par les retombées de sulfate volcanique consécutives aux éruptions du Pinatubo et du Cerro Hudson (Legrand et Wagenbach, 1999). En conséquence, la seule période où une augmentation du rapport pourrait être visible est le début de l'année 1994. Or, sur les mois de janvier et février 1994, la moyenne du rapport est de 0,22 tandis qu'elle est de 0,24 sur les mêmes mois en moyenne sur les dix années (0,23 si l'année 1997 est exclue de la moyenne).

En ce qui concerne d'éventuelles observations plus fréquentes de vent de secteur marin depuis 1996, les études d'épisodes photochimiques présentées plus haut (Legrand et al., 2001) permettent de penser qu'elles pourraient se traduire par une production accrue de MSA sur le site. Cependant, si nous avons souligné la production de MSA lors d'épisodes photochimiques, nous avons vu également que d'importants apports étaient observés dans des masses d'air âgées arrivant sur le site par un secteur de vent autre que le secteur marin. L'influence de ce dernier n'est donc pas prédominante sur le bilan du MSA. D'ailleurs, les mesures de MSA dans l'aérosol ne trahissent pas de niveaux systématiquement plus élevés depuis 1996 (les teneurs élevées de 1997 et 2001 étant, nous l'avons vu plus haut, associées à l'advection de masses d'air âgées).

Plusieurs études évoquant une relation entre l'extension de la glace de mer et l'activité biologique marine (Loeb et al., 1997 ; Nicol et al., 2000) ainsi que le rôle potentiel de la glace de mer comme réservoir de DMS (Curran et Jones, 2000), nous avons porté sur la figure III-34 l'extension de la glace de mer au large de Dumont d'Urville (longitude 140°E) sur la même échelle de temps que les aérosols. Si nous observons un lien estival entre la glace de

mer et le sel de mer (Cf. chapitre II), une influence de l'extension de la banquise sur les teneurs de composés biogéniques n'est pas évidente. Remarquons cependant qu'à la suite de l'hiver 1992 qui a connu une étendue de glace particulièrement faible, les teneurs en MSA ont été faibles au printemps 1992. Ce scénario s'est reproduit au printemps 2000, même si l'extension de la glace au cours de l'hiver précédent n'a pas été significativement plus faible que d'autres années (1995). Cela étant, si un lien existe entre l'extension de la glace de mer et le phytoplancton, sa transposition en terme de signal atmosphérique dans l'aérosol biogénique est certainement loin d'être simple.

4.2.2. Variations interannuelles du MSA

4.2.2.1. Valeurs élevées des étés 1997 et 2000

Nous n'allons pas nous étendre sur les teneurs élevées de MSA au cours des étés 1996-1997 et 1999-2000 puisqu'elles ont déjà fait l'objet d'une discussion au paragraphe 3.4. Rappelons que ces étés ont connu des pics de MSA très importants ($>200 \text{ ng/m}^3$) qui semblent être associés à des masses d'air âgées ayant tourné plusieurs jours au dessus du continent après s'être chargées en DMS près des côtes. Nous avons vu également qu'au cours de l'été 1999-2000 les teneurs en chlorophylle étaient importantes à l'échelle régionale (même si localement l'océan était resté pauvre). Les données de chlorophylle ne sont malheureusement pas disponibles pour l'année 1997. Par ailleurs, l'examen des cartes de glaces issues du site <http://www.nsidc.org/> (figure III-36) permet de souligner une particularité qui a marqué ces deux étés. En effet, la Mer de Ross s'est dégagée rapidement de la glace de mer, sur une superficie particulièrement importante. Une situation proche s'était présentée en 1991, juste avant le début des mesures de MSA sur le site.

L'observation pendant plus de 20 jours consécutifs en 1997 de niveaux de MSA supérieurs à 100 ng/m^3 (Cf. paragraphe 2.4), en liaison avec un régime météorologique particulier coïncide avec le début d'un événement ENSO très marqué. A l'inverse, l'hiver 1997 connaît des teneurs de MSA particulièrement faibles (Cf. tableau III-5), précédant un été également déficitaire (Cf. paragraphe suivant). L'hypothèse d'un lien entre les phénomènes ENSO et les émissions de DMS par l'océan polaire avait été formulée par Legrand et Feniet-Saigne (1991) qui observaient dans les neiges du Pôle Sud des pics de MSA synchrones avec ces événements. Cependant, cette observation n'est pas généralisée à l'ensemble de l'Antarctique puisque ces pics ne sont pas retrouvés à Vostok, Dôme C (régions apparemment

soumises à une évolution particulière du MSA dans les premières couches (Wagnon et al., 1999)). De tels phénomènes mettent en jeu des processus très complexes (circulation océanique, glace de mer, circulation atmosphérique) et leur impact est très certainement différent selon les régions de l'Antarctique. Vouloir les appréhender sort du cadre de ce travail et ne pourrait se faire que sur la base de plusieurs sites d'observation (Dumont d'Urville, Neumayer, site intérieur ?) et après l'observation de plusieurs épisodes ENSO.

4.2.2.2. Années déficitaires

Au contraire des années précédentes, plusieurs étés ont connu des niveaux de MSA plus faibles que la moyenne des dix années. C'est notamment le cas de l'année 2000-2001, déjà discutée au paragraphe 4, mais également de l'été 1997-1998 et, dans une moindre mesure, de l'été 1992-1993. Pour ces périodes, la moyenne en MSA sur les mois de décembre à mars est de 35, 36 et 39 ng/m³ respectivement contre 50 ng/m³ en moyenne sur les dix ans (45 ng/m³ sans tenir compte des étés 1997 et 2000). Dans le cas de l'été 2000-2001, nous avons vu que la période a été caractérisée à l'échelle régionale par de très faibles teneurs de l'eau de mer en chlorophylle (même si localement l'arrivée sur le site d'une masse d'eau relativement riche en janvier a permis d'observer des niveaux conséquents de DMS dans l'eau de mer). Concernant l'été 1997-1998, l'océan dans la bande de latitude 50-60°S est plus pauvre que lors des deux étés suivants, notamment dans la région des îles Kerguelen. En bordure du continent Antarctique, les teneurs en chlorophylle semblent avoir été faibles. Si nous regardons la Mer de Ross, un bloom se produit à partir du mois de décembre jusqu'en février. Cependant, son ampleur (tant par la superficie de la zone concernée que par les niveaux de concentration) est loin d'égaliser celle des blooms observés durant les deux étés qui ont suivi. Enfin, l'examen des cartes des glaces (figure III-36) indique en 2000-2001 et 1997-1998 une forte présence de banquise en Mer de Ross tout au long de l'été. Durant l'été 1992-1993, une grande partie de la Mer de Ross était cependant en eau libre.

Enfin, notons que les années à plus faibles teneurs en MSA sont également marquées par des déficits des teneurs en nss-sulfate confirmant la faible intensité à ces périodes de la source biogénique commune.

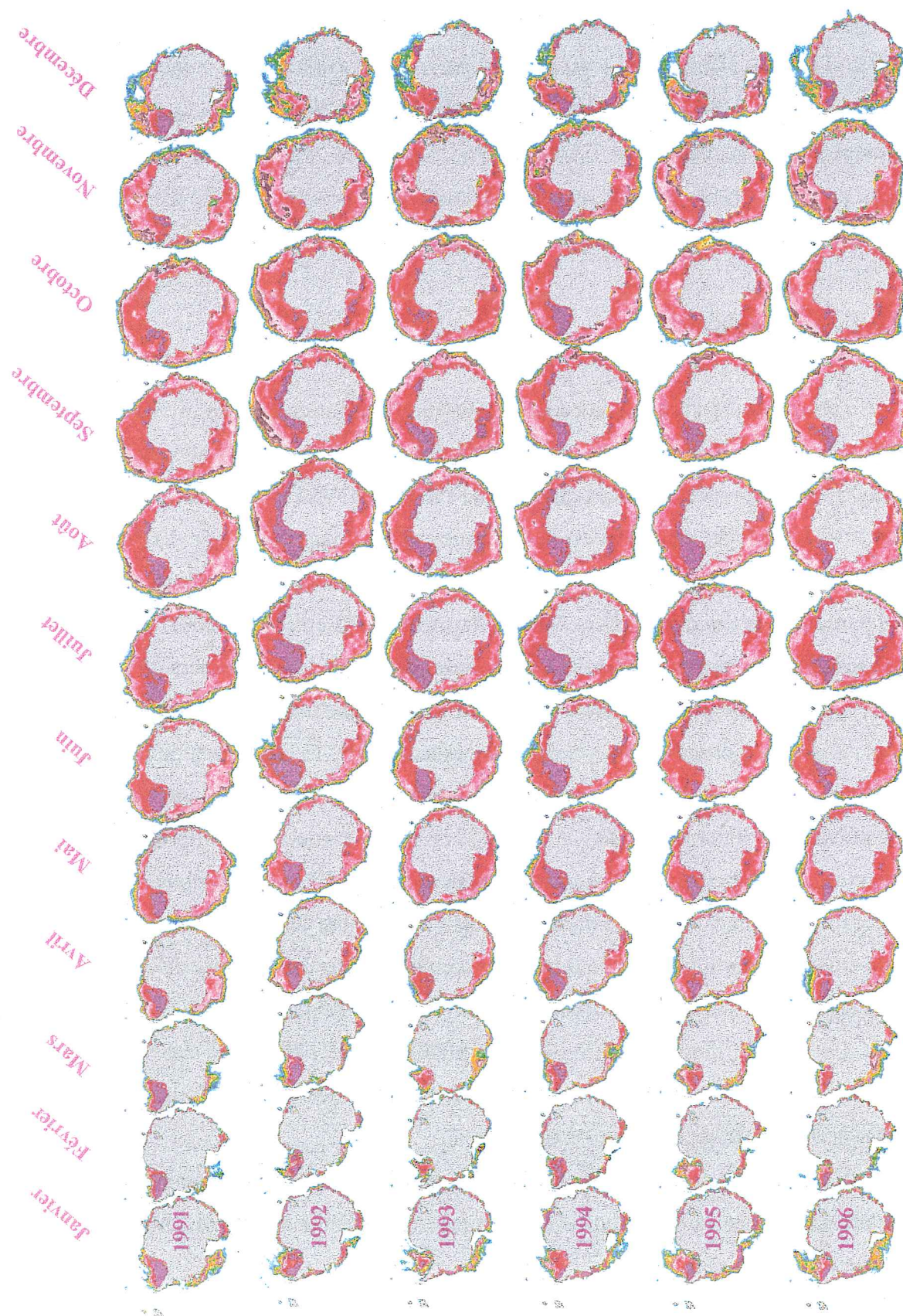


figure III-36 : évolution de la glace de mer autour de l'Antarctique depuis 1991. Cartes issues du site <http://www.nsidc.org/>

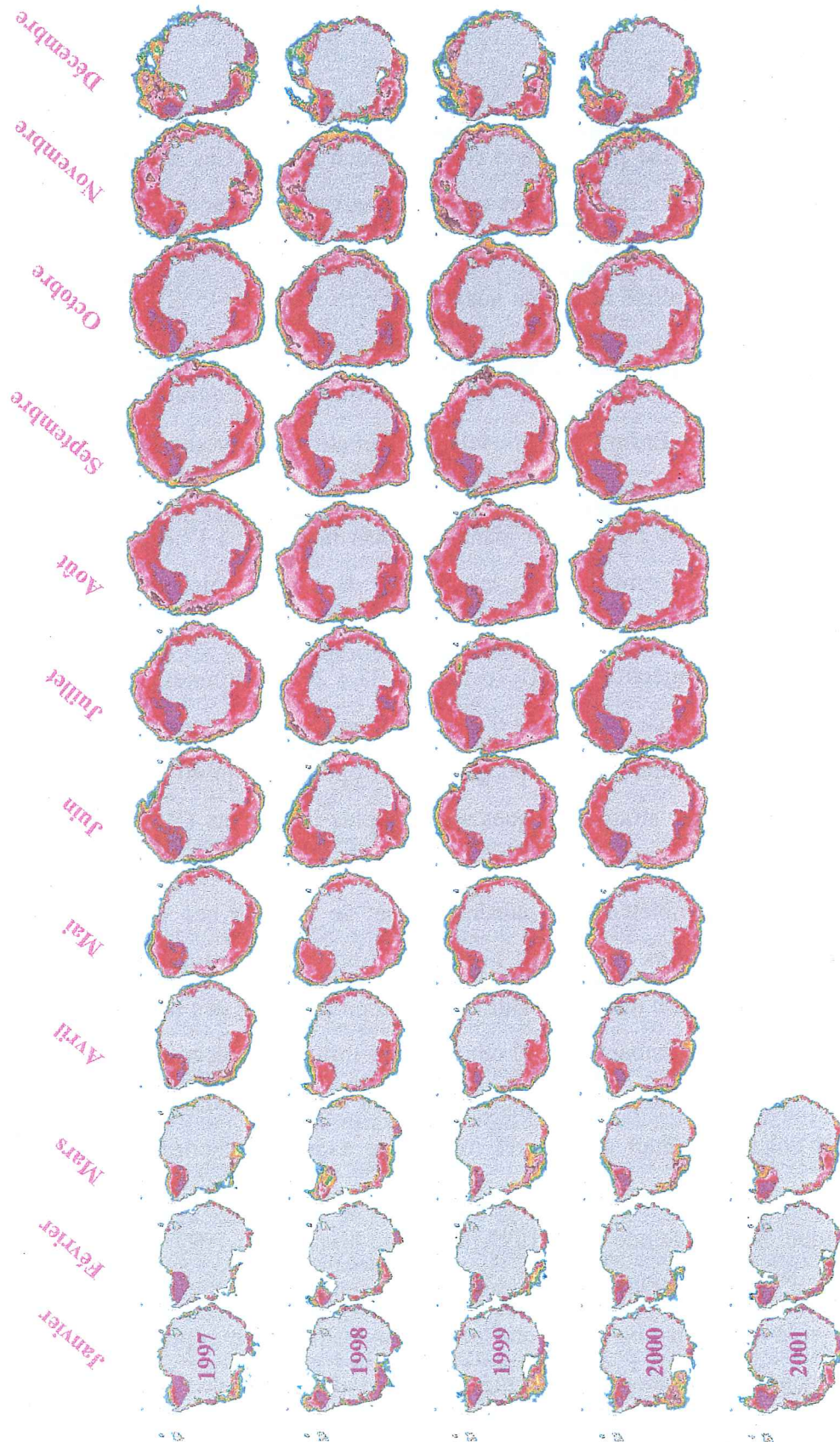


figure III-36 (suite) : évolution de la glace de mer autour de l'Antarctique depuis 1991. Cartes issues du site <http://www.nsidc.org/>

4.2.3. Evolution des teneurs hivernales de nss-sulfate et du rapport MSA/nss-sulfate

L'impact sur les niveaux de sulfate en Antarctique des éruptions volcaniques qui ont marqué l'année 1991 a été étudié par Legrand et Wagenbach (1999). Ces auteurs ont montré que la perturbation volcanique a influencé les teneurs de sulfate à Dumont d'Urville sur une période allant d'octobre 1991 à octobre 1993. Au cours des mois d'octobre à décembre 1991, l'augmentation de l'aérosol sulfaté est dû au nuage du Cerro Hudson (45°S) dont l'éruption, en août 1991, a injecté 2 mégatonnes de SO₂ à une altitude inférieure à 14 km. Durant l'hiver suivant, une augmentation moyenne de 15±7 ng/m³ est estimée par Legrand et Wagenbach (1999) à Dumont d'Urville. Enfin, une nouvelle perturbation importante est observée à l'automne 1993 (février-mars), période où les intrusions stratosphériques sont les plus importantes. Cette perturbation s'étend, de manière moins marquée, à l'hiver 1993. Sur la période de janvier 1992 à décembre 1993, les apports de sulfate volcanique sont liés à l'éruption du Pinatubo (juin 1991, 15°N). Bien qu'antérieure à celle du Cerro Hudson, son impact a été plus tardif car l'injection de SO₂ (estimé de 12 à 20 mégatonnes) s'est faite dans la stratosphère à une vingtaine de kilomètres d'altitude. Compte tenu du temps de résidence, les composés issus de cette éruption n'ont pu gagner la troposphère qu'au début de l'année 1992 (période où les échanges stratosphériques sont les plus importants (Wagenbach et al., 1998b)).

La série de mesures complétée à 10 années permet de préciser ces observations. Le tableau III-5 reporte les valeurs moyennes hivernales (mois de juin-juillet-août) pour la décennie passée. Il apparaît ainsi une variabilité de plus d'un facteur 2 des teneurs hivernales en nss-sulfate. Legrand et Wagenbach (1999) ont montré l'influence volcanique au cours des hivers 1992 et 1993. Les mesures satellitaires d'épaisseur optique montrent qu'en 1994 la quantité d'aérosol volcanique était encore très importante dans l'atmosphère (Thomason et al., 1997). Il est par conséquent possible que les teneurs en nss-sulfate aient encore été sous influence volcanique. Sur la période 1995-1997, le niveau hivernal de 1991 est retrouvé aux environs de 30 ng/m³. Depuis 1998, le niveau hivernal moyen de nss-sulfate est de l'ordre de 17 ng/m³, soit environ deux fois plus faible que lors des hivers précédents (période 1992-1994 mise à part). Le rapport MSA/nss-SO₄²⁻ mesuré est proche de 0,09, niveau de 1991, depuis 1996 (la faible valeur de 1997 étant liée à des teneurs particulièrement faibles de MSA).

hiver	MSA (ng/m ³)	nss-SO ₄ ²⁻ (ng/m ³)	MSA/nss-SO ₄ ²⁻
1991	1,58	28,27	0,089
1992	1,42	51,26	0,035
1993	1,35	50,20	0,039
1994	1,44	39,13	0,049
1995	1,61	31,66	0,073
1996	2,18	33,47	0,090
1997	0,83	27,78	0,035
1998	1,11	15,88	0,085
1999	1,35	17,60	0,090
2000	1,93	18,22	0,102
2001	1,25	17,58	0,080

tableau III-5 : valeurs hivernales moyennes de MSA, de nss-sulfate (calculées en supposant un rapport de fractionnement SO₄²⁻/CI de 0,054) et du rapport MSA/nss-sulfate depuis 1991 ; moyenne effectuée sur les mois de juin-juillet-août (en 2001, les mesures prises en compte vont du premier juin au 13 août)

Afin d'estimer la contribution biogénique au nss-sulfate en hiver, nous avons tracé sur la figure III-37 les teneurs en nss-sulfate en fonction des teneurs en MSA pour les mois de mai à septembre inclus :

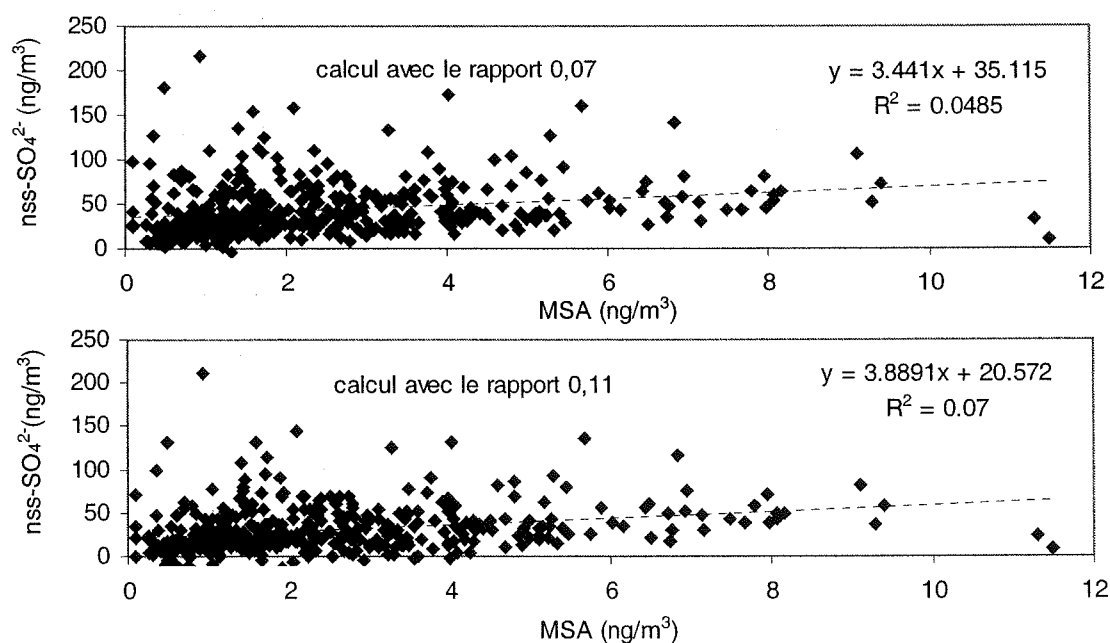


figure III-37 : nss-SO₄²⁻ (calculé avec le rapport 0,07 et avec le rapport 0,11) en fonction du MSA au cours des périodes hivernales (mai-septembre inclus)

Sur l'ensemble des valeurs brutes des hivers 1991 à 1998, nous ne remarquons aucune corrélation entre les valeurs hivernales du MSA et du nss-sulfate. Ceci confirme les observations de Minikin et al. (1998) sur une période plus réduite. Plus précisément, il semble à la vue de ces courbes qu'une source supplémentaire, potentiellement sporadique, se surimpose à une contribution de sulfate biogénique qui serait mieux corrélée au MSA. Ce point se confirme si nous isolons la période la plus récente. Ne disposant pas des analyses de cations depuis le début de 1999, nous avons réalisé ces calculs en utilisant le chlore comme référence marine :

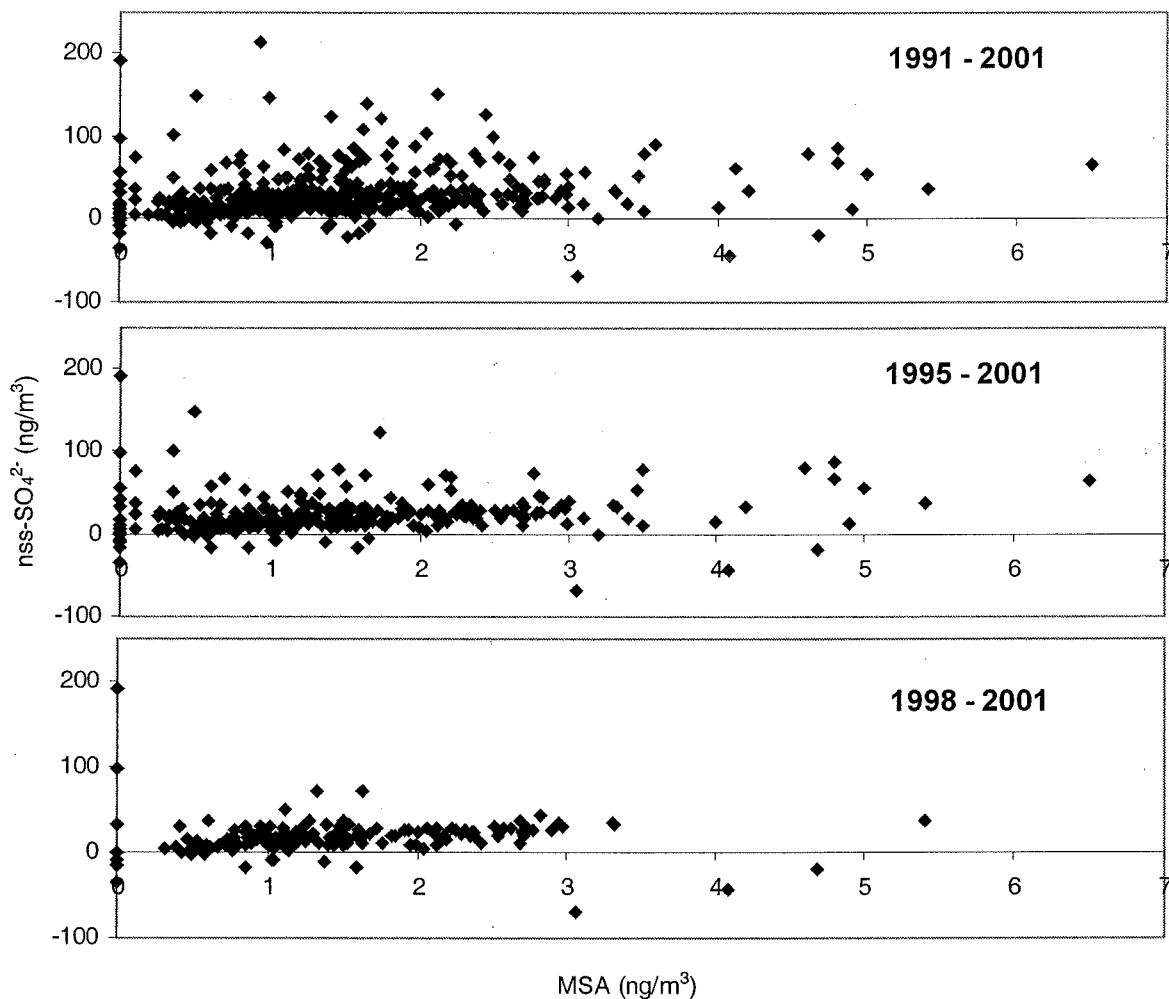
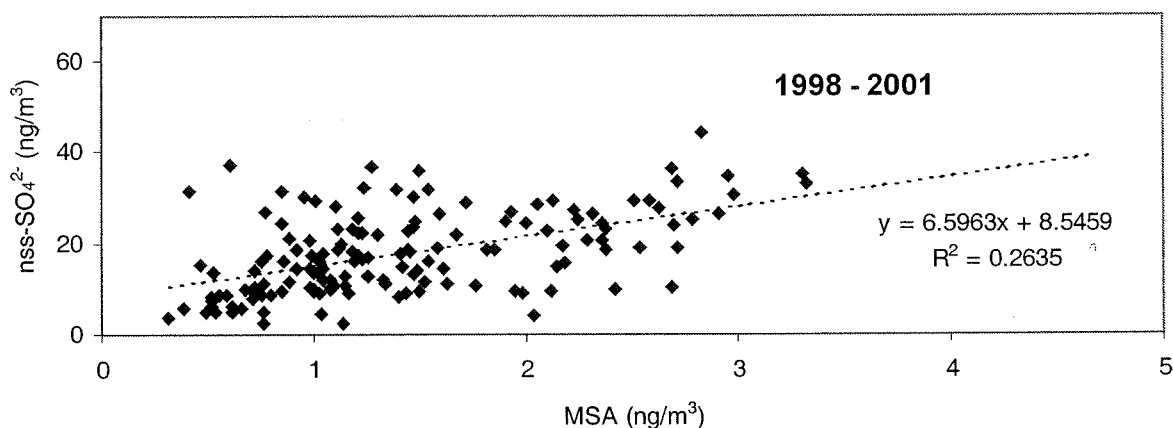


figure III-38 : nss-sulfate (calculé à partir du chlore avec le rapport 0,054) sur trois périodes de temps

Il semble par conséquent que les premières années de prélèvements ont été soumises de manière plus intense à un apport sporadique de nss-sulfate. En particulier, nous venons de souligner l'apport de sulfate d'origine volcanique jusqu'en 1994.

En ce qui concerne les quatre dernières années, si aucune corrélation n'est toujours constatée (en raison de quelques valeurs particulières, notamment négatives), une tendance semble toutefois se dessiner. Rappelons également que les valeurs de nss-sulfate calculées à partir du chlore avec un rapport sulfate/chlore de 0,054 pour l'aérosol fractionné sont susceptibles d'être sous estimées (dans le cas d'advections de masses d'air fortement fractionnées) ou sur estimées (dans le cas d'un faible fractionnement). Cette variabilité du fractionnement de l'aérosol induit en elle même une dispersion des valeurs de nss-sulfate. L'objectif restant d'évaluer la contribution des émissions biogéniques aux teneurs de sulfate hivernal, nous avons sur la figure ci-dessous retiré arbitrairement les valeurs extrêmes (nss-sulfate < 0 ng/m³, nss-sulfate > 50 ng/m³, MSA sous la limite de détection) pour examiner la corrélation entre le nss-sulfate et le MSA au cours des hivers de 1998 à 2001 :



*figure III-39 : valeurs hivernales (juin-juillet-août) de nss-sulfate en fonction du MSA pour les années 1998 à 2001
certaines valeurs ont été retirées de la série de données présentée : nss-sulfate < 0 ng/m³, nss-sulfate > 50 ng/m³, MSA sous la limite de détection (soit 26 valeurs retirées)*

De cette courbe, une corrélation plus nette apparaît entre le nss-sulfate et le MSA hivernaux ($[nss-SO_4^{2-}] = 8,5 + 6,6[MSA]$, $r^2 = 0,26$ pour 146 valeurs). Ceci correspondrait à un rapport hivernal MSA/nss-sulfate relatif à la production biogénique de l'ordre de 15%. Legrand et Pasteur (1998), après avoir retiré 15 ng/m³ aux valeurs hivernales de nss-sulfate (supposés relatifs à la source non biogénique) trouvaient un rapport de 18,2% à Neumayer et 23,3% à Mawson.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer la dispersion observée sur la figure III-39 : d'une part, comme nous l'avons souligné ci-dessus, les valeurs de nss-sulfate calculées dépendent du rapport de fractionnement et celui-ci varie certainement dans l'hiver.

En particulier, l'estimation par Minikin et al. (1998) de $15 \pm 5 \text{ ng/m}^3$ de nss-sulfate d'origine non biogénique à Dumont d'Urville est certainement, pour une part importante, liée à un choix de fractionnement trop important dans leur étude. D'autre part, une différence dans l'âge des masses d'air arrivant sur le site peut également entraîner des différences dans la répartition des produits d'oxydation. Enfin, une source de sulfate autre que biogénique est susceptible de masquer toute corrélation entre les composés biogéniques. Cette source supplémentaire, estimée par l'ordonnée à l'origine de la droite de régression à $8,5 \text{ ng/m}^3$ en moyenne sur les années 1998-2001 est certainement variable dans le temps (de 15 à 20 ng/m^3 sur la période 1995-1997).

En conclusion, il semble que le niveau hivernal de nss-sulfate à Dumont d'Urville soit de l'ordre de 15 à 20 ng/m^3 , dont une moitié serait d'origine biogénique. Ces niveaux sont en bon accord avec ceux déterminés dans la fraction submicronique de l'aérosol par les études d'impacteurs ($15,5 \text{ ng/m}^3$, Cf. chapitre II). Notre étude ne nous permet pas de conclure quant à l'origine du sulfate non biogénique. Celui-ci peut être volcanique, en particulier en relation avec les émissions continues de l'Erebus dont le panache, emmené par la circulation d'est, survole la station de Dumont d'Urville. Des simulations à l'aide du modèle de circulation générale LMDzT suggèrent que les émissions continues de SO_2 par l'Erebus (Ross Island, $77^\circ 37' \text{S}$, $167^\circ 09' \text{E}$, 3794 m d'altitude) peuvent compter à hauteur de 5 ng/m^3 de nss-sulfate en hiver et jusqu'à 12 ng/m^3 de manière sporadique. En moyenne annuelle, cette contribution serait de l'ordre de 5% (Kristof Sturm, rapport de DEA, 2001). Les autres possibilités, proposées par Minikin et al. (1998) étant du sulfate continental transporté sur de longues distances (évalué par ces auteurs à $15\text{-}20 \text{ ng/m}^3$ en hiver) et la sédimentation des PSC en fin d'hiver, pouvant contribuer pour 5 ng/m^3 . La contamination par la base, suspectée pouvoir atteindre plusieurs dizaines de ng/m^3 par ces auteurs est en fait certainement moindre. En effet, dans cette estimation, ils n'ont pas tenu compte de la fraction de sulfate contenue dans les sols ornithogéniques et qui est en mesure d'expliquer les différences de nss-sulfate qu'ils observaient en été entre le site du Labo 3 et celui du Gouverneur (Cf. chapitre II).

4.3. Conclusion

L'étude de la variabilité interannuelle des composés soufrés dans l'aérosol de Dumont d'Urville souligne les points suivants :

- Le cycle saisonnier des espèces soufrées présenté par Minikin et al. (1998) est confirmé sur la période des dix années.

- Un certain nombre d'anomalies sont observées en été sur les profils de MSA. Les valeurs élevées des concentrations en MSA en 1997 et 2000 semblent liées à des conditions météorologiques assurant le vieillissement de masses d'air océaniques avant leur arrivée sur le site, vraisemblablement en conjonction avec une productivité primaire de l'océan austral élevée au niveau régional. A l'inverse, les étés déficitaires paraissent entraînés par une source de DMS réduite aux hautes latitudes (50-65°S).

- Le secteur de la Mer de Ross est suspecté d'exercer une influence privilégiée sur les mesures à Dumont d'Urville. Une coïncidence apparaît en effet entre les étés excédentaires et une faible présence de glace de mer d'une part, entre les étés déficitaires et une forte présence de glace de mer d'autre part.

- La perturbation volcanique engendrée en 1991 par les éruptions du Cerro Hudson et du Pinatubo s'est vraisemblablement faite sentir sur les mesures de nss-sulfate en hiver jusqu'en 1994. Le niveau de nss-sulfate hivernal résiduel est estimé, sur la période 1998 à 2001 entre 15 et 20 ng/m³ dont la moitié serait biogénique. Les résultats des mesures isotopiques initiées en 2001 à Dumont d'Urville devraient permettre de mieux cerner l'origine de ce sulfate en hiver.

- L'étude de l'impact de grands phénomènes climatiques (réchauffement climatique, ENSO) sur les mesures requiert une série plus longue et la combinaison de données de plusieurs stations. Le comportement des différentes régions côtières antarctiques est en effet fortement variable dans le temps et dans l'espace, comme l'indiquent les cartes de chlorophylle *a*.

5. Conclusions

L'initiation depuis trois ans d'un programme de mesures régulières du DMS, DMSO, MSA, SO_4^{2-} et SO_2 sur la base de Dumont d'Urville éclaire différents aspects du cycle atmosphérique du Soufre aux hautes latitudes Sud.

Trois campagnes conduites en été sur la base de plusieurs prélèvements quotidiens ont été l'occasion, au cours de quelques événements particuliers, de suivre la production photochimique de DMSO. Nous avons ainsi montré l'importance d'un puits hétérogène pour ce composé, puits dont nous avons relevé une certaine dépendance photochimique. De plus, ce processus hétérogène se révèle être une voie de formation privilégiée de MSA particulière dans la couche limite marine à ces latitudes. Il apparaît par ailleurs qu'au cours de son vieillissement sur le plateau antarctique, une masse d'air océanique va s'appauvrir en précurseurs gazeux au fur et à mesure de son oxydation, accumulant une quantité importante de MSA et de sulfate, ainsi vraisemblablement que de SO_2 . L'advection d'une telle masse d'air sur le site se traduit par une hausse sensible du rapport MSA/nss-sulfate. La proportion des différents composés soufrés dans nos prélèvements sera donc fonction de l'âge de la masse d'air (par rapport à son enrichissement initial en DMS) et à la trajectoire suivie avant son échantillonnage.

En conséquence de cette dernière remarque, nous nous attendons à ce que les teneurs de DMS soient fortement sensibles aux émissions locales, du moins en été. Ceci est confirmé par l'étude de la variabilité interannuelle des composés soufrés. En effet, nous avons montré que les étés pour lesquels la source à proximité immédiate de Dumont d'Urville était très importante correspondent aux valeurs maximales de DMS dans l'atmosphère de la base, et inversement. En revanche, les composés particuliers paraissent plus sensibles à la productivité primaire à l'échelle régionale. Si le MSA est susceptible d'être influencé par une source locale très riche, sa formation par les processus hétérogènes pouvant être très rapide, nous avons également souligné son importance dans les masses d'air âgées dont l'origine n'est pas forcément locale. Son niveau de fond en été sera par conséquent plutôt contrôlé par les émissions d'une bande relativement large en latitude ($<50^\circ\text{S}$).

Si les composés particuliers, MSA et nss-sulfate, présentent un cycle annuel très marqué, lié à l'appauvrissement de la source de DMS au Sud du $50^{\text{ème}}$ parallèle et au ralentissement des processus photochimiques, le DMS et le DMSO ont en revanche connu au cours de l'année 1999 des teneurs hivernales importantes. Néanmoins, les deux années

suivantes ont témoigné d'une très grande variabilité interannuelle du DMS en hiver, ce qui suggère que des émissions résiduelles de ce composé ont lieu au sein de la glace de mer en période hivernale lorsque la productivité primaire a été très importante en été.

Il apparaît en conséquence que le principal paramètre qui gouverne les teneurs de composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville est la source elle-même, à savoir la productivité primaire de l'Océan Austral. Si l'influence de la glace de mer, et dans une moindre mesure de la météorologie locale ne sont pas à exclure, le rôle de ces paramètres restent très mineur par rapport à l'hétérogénéité et la variabilité des teneurs en phytoplancton. Notons cependant, en ce qui concerne la glace de mer, que si une influence directe n'est pas visible, elle intervient très certainement dans les processus qui contrôlent la productivité primaire.

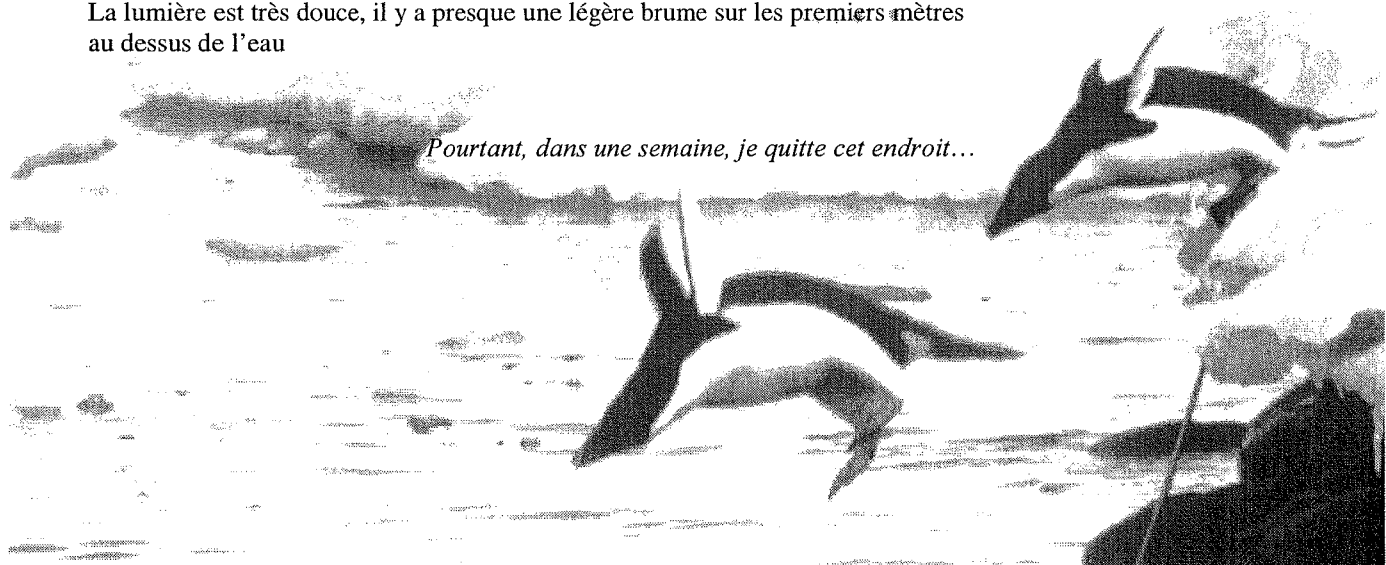
Enfin, nous avons pu revenir sur l'estimation de la quantité de nss-sulfate en hiver qui serait ainsi de l'ordre de 15 à 20 ng/m³ hors perturbation volcanique. Si la moitié de ce sulfate est encore d'origine biogénique, notre étude ne permet pas dans l'immédiat de conclure sur l'origine de la fraction résiduelle.

Conclusion générale

7 janvier 2001, 320 pptv de DMS...

Une masse d'eau fortement productrice est arrivée avec le pack dérivant
La lumière est très douce, il y a presque une légère brume sur les premiers mètres
au dessus de l'eau

Pourtant, dans une semaine, je quitte cet endroit...



Conclusion

La compréhension du cycle biogéochimique du Soufre est un enjeu important pour pouvoir estimer l'influence des activités anthropiques sur le climat. D'une part, les émissions de dioxyde de soufre par les activités industrielles, à l'origine de la formation de nouvelles particules de sulfate, sont susceptibles de perturber le bilan radiatif de certaines régions, en particulier dans l'hémisphère Nord. D'autre part, le phytoplancton étant une source très importante de DMS, une perturbation du système océanique liée à un réchauffement climatique peut entraîner une modification de cette source (modification de la productivité primaire, de la spéciation du plancton, de la stratification des couches océaniques de surface, du régime des vents...). Il est alors possible que cette modification de la source naturelle principale de gaz soufrés entraîne une rétroaction sur le climat, rétroaction dont le signe et l'ampleur restent à évaluer.

Dans ce contexte, les hautes latitudes Sud constituent un domaine d'étude privilégié car outre quelques émissions volcaniques, la source très largement prédominante est la biosphère marine. L'isolement de ces régions permet donc d'étudier cette composante naturelle, mais également d'appréhender une éventuelle réponse de cet écosystème à une perturbation climatique amorcée. Par ailleurs, de par la situation géographique particulière des régions polaires, le cycle biogéochimique du Soufre y présente un certain nombre de particularités liées aux cycles saisonniers très marqués de la glace de mer, de l'insolation et des températures. Ces particularités agiront sur la source océanique, ainsi que sur la chimie du DMS dont l'oxydation aux basses températures se révèle différente de celle observée à d'autres latitudes. La compréhension du fonctionnement aux hautes latitudes de ce système complexe permettra donc d'apprécier l'importance de l'Océan Austral dans les processus climatiques, mais aussi d'aider à l'interprétation des enregistrements paléoclimatiques archivés dans les glaces de l'Antarctique.

Située en région côtière antarctique, la station de Dumont d'Urville constitue par conséquent un maillon très important du dispositif de suivi atmosphérique des espèces soufrées. Après l'initiation des prélèvements continus d'aérosols (MSA, sulfate) en 1991, la mise en place fin 1998 des prélèvements de DMS et de DMSO a permis d'obtenir les premières mesures hivernales de ces composés gazeux dans l'atmosphère antarctique. Si l'étude de ces composé soufrés a constitué le noyau de ce travail, il nous a cependant fallu

auparavant nous intéresser à un certain nombre de spécificités locales ou régionales dont la compréhension est nécessaire pour évaluer les teneurs d'un des éléments clé du cycle du Soufre, le sulfate en excès.

Nous avons ainsi pu montrer, en particulier grâce à des études de distribution en taille de l'aérosol, le caractère très fortement alcalin des émissions ornithogéniques locales en été. De plus, ces émissions contenant l'ensemble des sels marins rendent plus difficile qu'ailleurs la détermination d'un élément de référence fiable pour le calcul du nss-sulfate estival. L'estimation des rapports élémentaires dans l'aérosol ornithogénique nous a cependant permis de déduire cette contribution. Par ailleurs, la discussion du rapport Cl^-/Na^+ dans l'aérosol a souligné un déficit de chlore en période printanière (mois de novembre). Si ce déficit de chlore perdure tout l'été en régions côtières, associé à un dégazage de HCl de l'aérosol marin, il est à Dumont d'Urville partiellement compensé par le recollage de HCl sur l'aérosol ornithogénique alcalin. La conséquence de ces processus complexes est que, dans nos enregistrements, l'utilisation du chlore comme élément de référence du sel de mer plutôt que le sodium n'est susceptible d'induire une erreur importante qu'en début d'été. Or, les teneurs en sel de mer sont généralement faibles à cette époque et l'utilisation du chlore ne perturbera donc pas de manière sensible le calcul du nss-sulfate. Enfin, nous avons également souligné que les sols ornithogéniques se trouvent être la source d'une trentaine de ng/m^3 de nss-sulfate en moyenne en été, soit environ 10% du nss-sulfate mesuré. Cette contribution ne remet pas en cause les discussions sur l'allure du cycle saisonnier de ce composé.

En période hivernale, si la contribution ornithogénique est désormais négligeable, un phénomène de fractionnement du sel de mer vient à son tour perturber l'estimation du nss-sulfate. La considération de ce phénomène à la lumière des études de distribution en taille a permis d'adapter les estimations faites à Neumayer au site de Dumont d'Urville. Ainsi, le choix d'un rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ de 0,11 (ou $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ de 0,054) pour l'aérosol fractionné paraît être un bon compromis pour les mois de mai à septembre. Le phénomène de fractionnement se met en place à partir du mois de mars et s'interrompt entre le mois d'octobre et le début du mois de novembre. Sans la confirmer avec certitude, notre étude renforce l'hypothèse proposée par Wagenbach et al. (1998a) d'un fractionnement par précipitation de mirabilite (Na_2SO_4) sur la glace de mer, puisque ce phénomène n'est observé à Dumont d'Urville qu'en présence de glace de mer et par températures inférieures à -8°C . Enfin, si la variabilité du phénomène entraîne une incertitude sur les teneurs hivernales de nss-sulfate, en particulier aux périodes de transition, la quantification du fractionnement moyen permet de discuter les

teneurs hivernales de ce composé. Suite à la période 1991-1994 qui a été perturbée par les éruptions volcaniques du Cerro Hudson et du Pinatubo, il semble que le niveau hivernal moyen de nss-sulfate soit de l'ordre de 15 à 20 ng/m³ dont une moitié a pu être identifiée comme étant d'origine biogénique. Les études isotopiques initiées cette année à Dumont d'Urville permettront certainement d'éclairer quant à l'origine du sulfate résiduel.

L'étude des variations des différents composés soufrés (DMS, DMSO, MSA, SO₂, SO₄²⁻) au cours des années 1999, 2000 et 2001 dresse un premier schéma du cycle atmosphérique du Soufre aux hautes latitudes Sud.

Pour l'ensemble de ces composés, il apparaît un cycle saisonnier avec des teneurs plus élevées en été. Si ce cycle est très prononcé pour les composés particulaires, l'amplitude est moins importante pour leurs précurseurs gazeux. En périodes estivales, nous avons pu identifier deux types d'événements correspondant respectivement à des apports importants de DMS, DMSO et MSA d'une part et de MSA et de nss-sulfate d'autre part. Les premiers épisodes correspondent à une situation météorologique particulière pour laquelle la base est directement sous l'influence d'une masse d'air marine locale, stable. Au cours de ces épisodes, une production photochimique de DMSO est observée sur le site. Une part importante du DMSO va ensuite être éliminé via des processus hétérogènes qui se révèlent être, dans les basses couches de l'atmosphère, plus rapides que l'oxydation homogène du DMSO. De plus, ce puits hétérogène du DMSO a pu être identifié comme étant une voie privilégiée de production de MSA particulaire. Concernant les pics de MSA et de nss-sulfate, nous avons vu que ces épisodes correspondent à des masses d'air qui ont vieilli plusieurs jours au dessus du continent.

L'étude des variations saisonnières et de la variabilité interannuelle souligne une très forte variabilité des teneurs en DMS. Cette variabilité semble en premier lieu être contrôlée par la variabilité de la source locale dans les eaux polaires. Le fait qu'un hiver élevé soit consécutif à un été ayant connu des niveaux très importants, et qu'au contraire un été plutôt pauvre localement soit suivi d'un hiver aux teneurs de DMS très basses permet de suggérer des émissions résiduelles en hiver au sein de la glace de mer lorsque l'eau de mer (ou la glace de mer) est riche en précurseurs. Les autres composés soufrés (en particulier MSA et nss-sulfate) étant moins marqués par cette variabilité, il semble par conséquent qu'ils sont moins sensibles aux émissions locales et seront plutôt représentatifs d'un niveau régional. Ceci permet de suggérer que l'utilisation du MSA et du nss-sulfate pour discuter des variations de la source océanique de l'Océan Austral dans les archives glaciaires est significative.

Néanmoins, compte tenu de l'origine des masses d'air différente entre les régions côtières et les régions centrales, seules les études atmosphériques sur le plateau continental (Dôme Concordia) permettront de confirmer ces hypothèses et de comprendre le cycle du Soufre dans cette zone.

En outre, ayant souligné la variabilité importante et l'hétérogénéité de la source océanique, il devient important de cerner les mécanismes qui contrôlent la productivité primaire dans ces régions si nous voulons reproduire les observations atmosphériques dans les modèles de circulation générale, avant de les utiliser pour envisager l'évolution du climat futur en zone polaire. De plus, l'obtention d'une vision d'ensemble du cycle du Soufre requiert l'installation de mesures de DMS dans des stations d'autres secteurs antarctiques, en particulier le secteur de la Mer de Weddell dont le comportement, tant pour la glace de mer que pour la productivité primaire, n'est pas en phase avec le secteur de la Mer de Ross qui semble influencer Dumont d'Urville. Dans l'optique d'appréhender la réponse de l'Océan Austral aux grands phénomènes climatiques (ENSO, réchauffement climatique), ces mesures doivent s'inscrire dans des programmes d'observation à long terme. Enfin, dans le but de mieux cerner la chimie du DMS, notamment en période hivernale, des mesures d'oxydants (radicaux OH, NO₃, halogénés ; oxydants dans l'aérosol hydraté (?)) couvrant un cycle annuel complet sont également indispensables. L'amélioration de l'échantillonnage du SO₂ en terme de fréquence temporelle et l'investigation des composés intermédiaires « manquants » tant sur l'aérosol (puits hétérogène du DMSO) que dans la phase gazeuse viendront compléter les études de processus.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Allan B.J., Carslaw N., Coe H., Burgess R.A. et Plane J.M.C., 1999

Observations of the Nitrate Radical in the Marine Boundary Layer

J. Atmos. Chem., **33**, pages 129-154

Anderson T.L., Wolfe G.V. et Warren S.G., 1995

Biological sulfur, cloud and climate

in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*

edited by R.J. Delmas,

NATO ASI Series I, Vol **30**, pages 139-165, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Andreae M., 1980

Determination of trace quantities of dimethylsulfoxide in aqueous solutions

Anal. Chem., **52**, pages 150-153

Andreae M., 1990

Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle

Mar. Chem., **30**, pages 1-29

Arsene C., Barnes I. et Becker K.H., 1999

FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl sulfide: Temperature and O₂ partial pressure dependence

Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, pages 5463-5470

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J. et Troe J., 1997

Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry

J. Phys. Chem. Ref. Data, **26**, pages 698-736

Bardouki H., Mihalopoulos N. et Zetzch C., 1999

Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Dimethylsulfoxide (DMSO) by OH Radicals in Aqueous Medium

IGAC symposium, 13-17 septembre, Bologne, Italie

Barnes I., Bastian V., Becker K.H. et Overath R.D., 1991

Kinetic Studies of the Reactions of IO, BrO, and ClO with Dimethylsulfide

Int. J. Chem. Kinetics, **23**, pages 579-591

Bates T.S., Calhoun J.A., et Quinn P.K., 1992

Variations in the methane sulfonate to sulphate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean

J. Geophys. Res., **97**, pages 9859-9865

Bates T.S. et Quinn P.K., 1997

Dimethylsulfide (DMS) in the equatorial Pacific Ocean (1982 to 1996): Evidence of a climate feedback?

J. Geophys. Res. Lett., **24** (8), pages 861-864

Berresheim H., 1987

Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and Antarctic oceans

J. Geophys. Res., **92**, pages 13245-13262

Berresheim H., Andreae M.O., Ayers G.P., Gillett R.W., Merrill J.T., Davis J. et Chameides W.L., 1990

Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosol ions over the Southern Ocean south of Australia

J. Atmos. Chem., **10**, pages 341-370

Berresheim H. et Eisele F.L., 1998

Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment: An overview of project SCATE

J. Geophys. Res., **103** (D1), pages 1619-1627

Berresheim H., Huey J.W., Thorn R.P., Eisele F.L., Tanner D.J. et Jefferson A., 1998

Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica

J. Geophys. Res., **103** (D1), pages 1629-1637

Bopp L., Monfray P., Aumont O., Dufresne J.-L., Le Treut H., Madec G., Terray L. et Orr C., 2001

Potential impact of climate change on marine export production

Global Biogeochem. Cycles, **15** (1), pages 81-99

Charlson R.J., Lovelock J.E., Andreae M.O., et Warren S.G., 1987

Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate

Nature, **326**, pages 655-661

Clegg N.A. et Toumi R., 1998

Non-sea-salt-sulphate formation in sea-salt aerosol

J. Geophys. Res., **103** (D23), pages 31,095-31,102

Cofer W.R. et Edahl R.A., 1986

A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde

Atmos. Environ., **20** (5), pages 979-984

Comiso J.C., McClain C.R., Sullivan C.W., Ryan J.P. et Leonard C.L., 1993

Coastal zone color scanner pigment concentrations in the southern ocean and relationships to geophysical surface features

J. Geophys. Res., **98** (C2), pages 2419-2451

Comiso J.C., Maynard N.G., Smith Jr W.O. et Sullivan C.W., 1990

Satellite ocean color studies of Antarctic ice edges in summer and autumn

J. Geophys. Res., **95** (C6), pages 9481-9496

Curran M.A.J. et Jones G.B., 2000

Dimethyl sulfide in the Southern Ocean: Seasonality and flux

J. Geophys. Res., **105** (D16), pages 20451-20459

Curran M.A.J., Jones G.B. et Burton H., 1998

Spatial distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Australasian sector of the Southern Ocean

J. Geophys. Res., **103** (D13), pages 16677-16689

Davis D., Chen G., Kasibhatla P., Jefferson A., Tanner D., Eisele F., Lenschow D., Neff W. et Berresheim H., 1998

DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄ (g), MSA(g), and MSA(p)

J. Geophys. Res., **103** (D1), pages 1657-1678

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E. et Molina M.J., 1997

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling

JPL Publ., **97-4**

Ducroz F., 1996

Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des régions côtières antarctiques (station française de Dumont d'Urville)

Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, 299 pages

Fogelqvist E., 1991

Dimethylsulfide (DMS) in the Weddell Sea surface and bottom water

Mar. Chem., **35**, pages 169-171

Gordon H.R., Boynton G.C., Balch W.M., Groom S.B., Harbour D.S. et Smyth T.J., 2001

Retrieval of Coccolithophore Calcite Concentration from SeaWiFS Imagery

Geophys. Res. Lett., **28** (8), pages 1587-1590

Hall J.S. et Wolff E.W., 1998

Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea-salt concentrations at a coastal Antarctic station

Atmos. Environ., **32** (21), pages 3669-3677

Hillamo R., Allegrini I., Sparapani R. et Kerminen V.-M., 1998

Mass size distributions and precursor gas concentrations of major inorganic ions in Antarctic aerosols

In. J. Environ. Anal. Chem., **71**, pages 353-372

Hynes A.J. et Wine P.H., 1996

The Atmospheric Chemistry of Dimethylsulfoxide (DMSO) Kinetics and Mechanism of the OH+DMSO Reaction

J. Atmo. Chem., **24**, pages 23-37

- Hynes A.J., Wine P.H. et Semmes D.H.**, 1986
Kinetics and Mechanism of OH Reactions with Organic Sulfides
J. Phys. Chem., **90**, pages 4148-4156
- Hynes A.J., Stickel R.E., Pounds A.J. et Zhao Z.**, 1993
Model study of the ratio between Methanesulfonic acid (MSA) and non-sea-salt sulphate in coastal air
in *Dimethylsulfide: Oceans, Atmosphere and Climate*, edited by G. Restelli and G. Angeletti, page 211, Kluwer Academic, Newell, Mass.
- Jourdain B. et Legrand M.**, 2001
Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999)
J. Geophys. Res., **106** (D13), pages 14391-14408
- Keck L.**, 1994
Experimental simulation of possible sulphate depletion in polar sea salt aerosol (in German)
M.S. thesis, Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany
- Kerminen V.-L., Teinilä K. et Hillamo R.**, 2000
Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere
Atmos. Environ., **34**, pages 2817-2825
- Klemm O. et Talbot R.W.**, 1991
A sensitive method for measuring atmospheric concentrations of Sulfur Dioxide
J. Atmos. Chem., **13**, pages 325-342
- König-Langlo G., King J.C., Pettré P.**, 1998
Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer, and Halley
J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 10935-10946
- Kreher K., Johnston P.V., Wood S.W., Nardi B. et Platt U.**, 1997
Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights, Antarctica
Geophys. Res. Lett., **24** (23), pages 3021-3024
- Legrand M., Ducroz F., Wagenbach D., Mulvaney R. et Hall J.**, 1998
Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow : Role of the polar ocean and penguin emissions
J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 11043-11056
- Legrand M. et Feniet-Saigne C.**, 1991
Methanesulfonic acid in south polar snow layers: a record of strong El Nino ?
Geophys. Res. Lett., **18** (2), pages 187-190
- Legrand M., Feniet-Saigne C., Saltzman E.S., Germain C., Barkov N.I. et Petrov V.N.**, 1991
Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulfide during the last climate cycle
Nature, **350**, pages 144-146

Legrand M., Hammer C., De Angelis M., Savarino J., Delmas R., Clausen H. et Johnsen S.J., 1997

Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO_4) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core

J. Geophys. Res., **102** (C12), pages 26663-26679

Legrand M., Leopold A. et Dominé F., 1996

Acidic gases (HCl, HF, HNO_3 , HCOOH, and CH_3COOH): a review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationships

in *Processes of Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*

edited by E.W. Wolff et al.

NATO ASI Series I, **43**, pages 19-43

Legrand M. et Pasteur E.C., 1998

Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 10991-11006

Legrand M., Sciare J., Jourdain B. et Genthon C., 2001

Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer

J. Geophys. Res., **106** (D13), pages 14409-14422

Legrand M. et Wagenbach D., 1999

Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the Antarctic air and snow chemistry

J. Geophys. Res., **104** (D1), pages 1581-1596

Leopold A., 1995

Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO_3 , HCl)

Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier- Grenoble I, 170 pages

Liss P.S. et Merlivat L., 1986

Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis

in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*,

edited by P. Buat-Menard, pages 113-127, D. Reidel, Norwell, Mass.

Loeb V., Siegel V., Holm-Hansen O., Hewitt R., Fraser W., Trivelpiece W. et Trivelpiece S., 1997

Effects of sea-ice extent and krill or salp dominance on the Antarctic food web

Nature, **387**, pages 897-900

Maenhaut W., Hillamo R., Mäkelä T., Jaffrezo J.-L., Bergin M.H., Davidson C.I., 1996

A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis

Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., **B109/110**, pages 482-487

Merle d'Aubigne T., 1994

Mise au point de la mesure du SO₂ atmosphérique par chambre à nébulisation – exemples d'applications

Rapport de DEA, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 38 pages

Minikin A., Legrand M., Hall J., Wagenbach D., Kleefeld C., Wolff E., Pasteur E.C., and Ducroz F., 1998

Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 10975-10990

Nguyen B.C., Mihalopoulos N. et Belviso S., 1990

Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam island in the southern Indian Ocean

J. Atmos. Chem., **11**, pages 123-143

Nicol S., Pauly T., Bindoff N.L., Wright S., Thiele D., Hosie G.W., Strutton P.G. et Woehler E., 2000

Ocean circulation off east Antarctica affects ecosystem structure and sea-ice extent

Nature, **406**, pages 504-507

Pettré P., Payan C. et Parish T.R., 1993

Interaction of Katabatic Flow With Local Thermal Effects in a Coastal Region of Adelie Land, East Antarctica

J. Geophys. Res., **98** (D6), pages 10429-10440

Pham M., Muller J.F., Brasseur G., Granier C. et Megie G., 1995

A three-dimensional study of tropospheric sulfur cycle

J. Geophys. Res., **100**, pages 26061-26092

Ravishankara A.R., Rudich Y., Talukdar R. et Barone S.B., 1997

Oxidation of atmospheric reduced sulphur compounds: perspective from laboratory studies

Phil. Trans. R. Soc. Lond. B., **352**, pages 171-182

Richardson C., 1996

Phase relationship in sea ice as function of temperatures

J. Glaciol., **17**, pages 507-519

Saltzman E.S., 1995

Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide
in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*

edited by R.J. Delmas,

NATO ASI Series I, Vol **30**, pages 65-89, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Savoie D.L., Prospero J.M., 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)

J. Atmos. Chem., **17**, pages 95-122

- Sciare J. et Mihalopoulos N.**, 2000
A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO)
Atmos. Environ., **34**, pages 151-156
- Sciare J., Mihalopoulos N. et Dentener F.J.**, 2000a
Interannual variability of atmospheric dimethylsulfide in the southern Indian Ocean
J. Geophys. Res., **105** (D21), pages 26369-26377
- Sciare J., Kanakidou M. et Mihalopoulos N.**, 2000b
Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean
J. Geophys. Res., **105**, pages 17257-17266
- Silvente E.**, 1993
Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige en régions polaires
Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, 157 pages
- Silvente E. et Legrand M.**, 1995
A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland
in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*
edited by R.J. Delmas
NATO ASI series I, **30**, pages 225-240
- Sørensen S., Falbe-Hansen H., Mangoni M., Hjorth J. et Jensen N.R.**, 1996
Observation of DMSO and CH₃S(O)OH from the Gas Phase Reaction Between DMS and OH
J. Atmos. Chem., **24**, pages 299-315
- Speir T.W. et Cowling J.C.**, 1984
Ornithogenic soils of the Cape Bird Adelie Penguin Rookeries, Antarctica - 1. Chemical Properties
Polar Biol., **2**, pages 199-205
- Spiro P.A., Jacob D.J. et Logan J.A.**, 1992
Global Inventory of Sulfur Emissions With 1°x1° Resolution
J. Geophys. Res., **97** (D5), pages 6023-6036
- Sturm K.**, 2001
Simulating volcanic plumes over Antarctica with an Atmospheric General Circulation Model
Rapport de DEA, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 51 pages
- Sullivan C.W., McLain C.R., Comiso J.C. et Smith Jr C.O.**, 1988
Phytoplankton standing crops within an antarctic ice edge assessed by satellite remote sensing
J. Geophys. Res., **93** (C10), pages 12487-12498
- Teinilä K., Kerminen V.-M. et Hillamo R.**, 2000
A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere
J. Geophys. Res., **105**, pages 3893-3904

Thomason L.W., Poole L.R. et Deshler T., 1997

A global climatology of stratospheric aerosol surface area density deduced from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II measurements: 1984-1994

J. Geophys. Res., **102** (D7), pages 8967-8976

Toumi R., 1994

BrO as a sink for dimethylsulphide in the marine atmosphere

Geophys. Res. Lett., **21** (2), pages 117-120

Ugolini F.C., 1972

Ornithogenic soils of Antarctica

in Ilano GA (ed), *Antarctic terrestrial biology. Ant Res Ser, Vol 20*, American Geophysical Union, pages 181-193

Voisin D., 1998

Composition chimique détaillée d'un nuage mixte. Etude in situ des mécanismes d'incorporation d'acides forts et faibles dans la précipitation solide

Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, 124 pages

Voisin D., Legrand M. et Chaumerliac N., 1999

Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France)

J. Geophys. Res., **105** (D5), pages 6817-6835,

Wagenbach D., Ducroz F., Mulvaney R., Keck L., Minikin A., Legrand M., Hall J., et Wolff E.W., 1998a

Sea-Salt aerosol in coastal Antarctic regions

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 10961-10974

Wagenbach D., Görlach U., Moser K., et Münnich K.O., 1988

Coastal Antarctic aerosol: The seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content

Tellus, **40**, pages 426-436

Wagenbach D., Legrand M., Fisher H., Pichlmayer F., and Wolff E.W., 1998b

Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 11007-11020

Wagner T. et Platt U., 1998

Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere

Nature, **395**, pages 486-490

Wagnon P., Delmas R.J. et Legrand M., 1999

Loss of volatile acid species from upper firm layers at Vostok, Antarctica

J. Geophys. Res., **104** (D3), pages 3423-3431

Whitby K.T. et Cantrell B., 1976

Fines Particules

in International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers

Wilson T.R.S., 1975

Salinity and the major elements of seawater

in *Chemical Oceanography*, vol. 1, edited by J.P. Riley and G. Skirrow, pages 365-413, Academic, San Diego, Calif.

Wolfenbarger J.K. et Seinfeld J.H., 1990

Inversion of aerosol size distribution data

J. Aerosol Sci., **21** (2), pages 227-247

Wolff E.W., Hall J.S., Mulvaney R., Pasteur E.C., Wagenbach D. et Legrand M., 1998b

Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 11057-11070

Wolff E.W., Legrand M. et Wagenbach D., 1998a

Coastal Antarctic aerosol and snowfall chemistry

J. Geophys. Res., **103** (D9), pages 10927-10934

Table des matières

Table des matières

Avant propos	3
Résumé – Abstract	5
Sommaire	9
Introduction générale	13
I. Présentation générale, site et techniques	19
1. Le Soufre dans l'Atmosphère Antarctique	21
1.1. Impact climatique des aérosols - spécificité de l'hémisphère Sud	22
1.1.1. Rôle des aérosols sur le climat	22
1.1.2. Importance du sulfate	23
1.1.3. Processus de formation des gouttelettes d'eau	23
1.1.4. Effets radiatifs des nuages – influence de la taille des gouttelettes d'eau	24
1.1.5. Spécificité de l'hémisphère sud	25
1.2. Source océanique et chimie du DMS	25
1.2.1. Mécanismes de production du DMS (d'après Saltzman, 1995)	25
1.2.2. Estimation des flux de DMS	26
1.2.3. Chimie du DMS	27
1.2.3.1. Oxydation par le radical OH	27
1.2.3.2. Autres voies d'oxydation radicalaires	28
1.2.3.3. Répartition des composés finaux – rapport MSA/SO ₄ ²⁻	29
1.3. Interactions DMS – Climat	30
1.3.1. Sensibilité du climat aux émissions de DMS	30
1.3.2. Impact d'un changement climatique sur les émissions de DMS	31
1.4. Cadre de l'étude	32
2. Présentation du site	35
2.1. Présentation générale	35
2.1.1. Le Traité de l'Antarctique	37
2.1.2. Faune et végétation locales	38
2.1.3. Activités scientifiques conduites sur la base	38
2.2. Climatologie et conditions météorologiques	39
2.2.1. Climatologie des basses couches	40
2.2.2. Structure verticale de l'atmosphère	42
2.2.3. Etude de rétrotrajectoires	43
2.2.4. Etude de la glace de mer	44
2.3. Programme d'étude de la composition chimique de la basse atmosphère à Dumont d'Urville	45
2.3.1. Sites de prélèvement	46
2.3.2. Le local chimie	49
3. Techniques de prélèvement et d'analyse	51
3.1. Techniques de prélèvement	51
3.1.1. Prélèvement d'eau de mer (DMS, DMSO)	52

3.1.2. Prélèvement de DMS dans l'atmosphère	53
3.1.3. Prélèvement de DMSO	54
3.1.4. Prélèvement de SO ₂ , HCl, HNO ₃ , NH ₃	55
3.1.4.1. Prélèvement par chambres à nébuliser	55
3.1.4.2. Prélèvement par tubes dénudeurs	58
3.1.5. Prélèvement de la phase particulaire (MSA, SO ₄ ²⁻ , et autres composés non soufrés)	60
3.1.5.1. Prélèvement sur filtre total	60
3.1.5.2. Prélèvement par impacteur	62
3.1.6. Prélèvements de neige	65
3.2. Techniques d'analyse	65
3.2.1. Chromatographie en phase gazeuse	65
3.2.1.1. Adsorption du DMS sur un piège Tenax	65
3.2.1.2. Désorption et analyse	66
3.2.1.3. Calibration	67
3.2.2. Chromatographie ionique	67
3.2.2.1. Analyse des aérosols	68
3.2.2.2. Analyse des gaz	69
3.2.2.3. Calibration	69
4. Présentation des données – échantillonnage de la phase gazeuse	71
4.1. Aérosols	72
4.2. Diméthylsulfure (DMS) et diméthylsulfoxyde (DMSO)	75
4.3. Dioxyde de soufre (SO ₂)	76
4.4. Acide chlorhydrique HCl	82
4.5. Acide nitrique HNO ₃	83
4.6. Ammoniac NH ₃	85
4.7. Conversion des unités	87
II. Fractionnement de l'aérosol marin en hiver et en été	89
(étude des distribution en taille de l'aérosol et de la phase gaz)	
1. Introduction	91
2. Sel de mer	97
2.1. Choix de l'indicateur marin – conséquences	100
2.1.1. Détermination des rapports élémentaires dans l'aérosol ornithogénique	101
2.1.2. Discussion de l'influence des sols sur les éléments marins	105
2.1.3. Choix de l'indicateur marin	107
2.2. Etude du fractionnement hivernal	109
2.2.1. Identification du phénomène sur les filtres totaux	109
2.2.2. Origine du phénomène	111
2.2.3. Apport des prélèvements par impacteurs à l'étude du phénomène de fractionnement	113
2.2.3.1. Chronologie du fractionnement	114
2.2.3.2. Quantification du phénomène de fractionnement	124
2.2.4. Conséquence sur l'évaluation du sulfate biogénique et sur le rapport MSA/nss-sulfate	125
2.2.4.1. Influence du choix du rapport marin sur le sulfate hivernal	125

2.2.4.2. Variations du rapport MSA/nss-sulfate	130
2.2.6. Conclusion sur le fractionnement hivernal	131
2.3. Etude du phénomène de fractionnement estival	133
2.3.1. Ampleur du fractionnement estival ; évaluation par les études d'impacteurs	133
2.3.2. Etude du fractionnement estival sur le filtre total	135
2.3.3. Etude du HCl gazeux dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	137
2.3.4. Alcalinité de l'aérosol	140
2.3.5. Discussion des variations estivales du rapport Cl/Na ⁺	141
2.3.6. Etude des espèces responsables de la remobilisation de HCl sur le sel de mer	147
2.3.7. Conclusion	149
2.4. Conclusion sur l'étude du sel de mer	149
3. Etude du nitrate, influence de la phase gazeuse	151
3.1. Présentation des données	151
3.2. La mesure du nitrate ; interactions avec la phase gazeuse	154
3.3. Conclusion	162
4. L'ammonium et l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville ..	163
4.1. Présentation des données	164
4.2. Mise en évidence du rôle des manchots ; modes d'émissions	165
4.2.1. Le rôle des manchots	165
4.2.2. Le mode d'émissions primaires	168
4.2.3. L'ammoniac gazeux et l'ammonium submicronique	178
4.3. Conclusion	182
5. Calcul de la surface d'aérosols	183
6. Conclusion	185
III. Le Soufre dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	189
1. Introduction	191
2. Etudes de cas	197
2.1. Cas d'étude photochimique	197
2.2. Extension de l'étude aux observations des étés suivants	206
2.2.1. Cas particuliers des épisodes de décembre 1999	206
2.2.2. Bilan des cas d'étude photochimiques	210
2.2.3. Conclusion sur les épisodes de photochimie locale	211
2.3. Etude préliminaire du MSIA dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	212
2.4. Etude des « pics » de MSA	215
2.4.1. Présentation des événements de février 1997	216
2.4.2. Schéma chimique utilisé	220
2.4.3. Discussion	224
2.4.4. Autres épisodes d'apport important de MSA	225
2.4.5. Bilan des épisodes de « pics » de MSA	230
2.5. Conclusion sur les études de cas	230

3. Evolution saisonnière et variabilité interannuelle (1999-2001)	233
3.1. Les années 1999–2001 dans le contexte pluriannuel (1991–2001)	237
3.2. Influence de la météorologie locale sur les mesures	239
3.2.1. Mise en évidence de l'influence des secteurs de vent	239
3.2.2. Influence de la météorologie locale sur la variabilité interannuelle	242
3.3. Influence de la glace de mer	247
3.4. Variabilité de la source de DMS	251
3.5. Synthèse de ces discussions	260
3.6. Conclusions	262
4. Série pluriannuelle aérosols	265
4.1. Présentation de la série de données	265
4.2. Discussion	267
4.2.1. Variabilité des conditions météorologiques locales	267
4.2.2. Variations interannuelles du MSA	270
4.2.2.1. Valeurs élevées des étés 1997 et 2000	270
4.2.2.2. Années déficitaires	271
4.2.3. Evolution des teneurs hivernales de nss-sulfate et du rapport MSA/nss-sulfate ...	274
4.3. Conclusion	279
5. Conclusions	281
Conclusion générale	283
Bibliographie	289
Table des matières	301
Liste des figures	307
Liste des tableaux	313
Annexes	317
Annexe 1	319
Jourdain B. et Legrand M., Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999). <i>J. Geophys. Res.</i> , 106 (D13), pages 14391-14408, 2001	
Annexe 2	337
Legrand M., Sciare J., Jourdain B. et Genthon C., Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer. <i>J. Geophys. Res.</i> , 106 (D13), pages 14409-14422, 2001	

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

<i>figure I-1</i> : schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du DMS	27
<i>figure I-2</i> : carte localisant les différentes stations de hautes latitudes sud où des mesures de composés soufrés existent	33
<i>figure I-3</i> : localisation de la base Dumont d'Urville	35
<i>figure I-4</i> : température de l'air à Dumont d'Urville sur la période 1991-2001	40
<i>figure I-5</i> : cycle saisonnier moyen sur dix années de l'extension maximale de la glace de mer au large de Dumont d'Urville	42
<i>figure I-6</i> : Base Dumont d'Urville, et localisation des sites de prélèvement	46
<i>figure I-7</i> : schéma général d'une ligne de pompage	51
<i>figure I-8</i> : schéma de chambre à nébuliser utilisée pour le prélèvement du DMSO	54
<i>figure I-9</i> : schéma de chambre à nébuliser utilisée pour le prélèvement de SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃	56
<i>figure I-10</i> : schéma d'un tube dénudeur	59
<i>figure I-11</i> : schéma de principe de fonctionnement de l'impacteur en cascade	63
<i>figure I-12</i> : assemblage de l'impacteur et mise en place du support de collecte	64
<i>figure I-13</i> : valeurs hivernales de NH ₄ ⁺ et de NO ₃ ⁻ ; hiver 2000	74
<i>figure I-14</i> : teneurs en NH ₄ ⁺ au Labo 3 depuis 1991 et au cours de l'hiver 2000	74
<i>figure I-15</i> : valeurs hivernales de NH ₄ ⁺ en fonction de NO ₃ ⁻ ; hiver 2000	75
<i>figure I-16</i> : détermination du DMSO en phase gazeuse à partir des mesures sur filtres papier	76
<i>figure I-17</i> : SO ₂ mesuré dans la première chambre avant et après oxydation	77
<i>figure I-18</i> : évolution du SO ₂ au cours de l'été 2000-2001	78
<i>figure I-19</i> : évolution des teneurs en nss-sulfate, chlore et MSA sur les filtres des différentes lignes de prélèvement au cours de l'été 2000-2001	79
<i>figure I-20</i> : évolution du SO ₂ depuis novembre 2000	80
<i>figure I-21</i> : mesure de HCl par chambres à nébuliser	82
<i>figure I-22</i> : comparaison des prélèvements par chambres et par dénudeurs	83
<i>figure I-23</i> : évolution des teneurs en HNO ₃ prélevé par chambres à nébuliser de 1995 à 2001	84
<i>figure I-24</i> : évolution des teneurs en HNO ₃ de novembre 2000 à juillet 2001	84
<i>figure I-25</i> : l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	86

Chapitre II

<i>figure II-1</i> : schéma de production des aérosols selon les différentes catégories de tailles	92
<i>figure II-2</i> : distribution de chlore, de sulfate et de MSA à Dumont d'Urville	93
<i>figure II-3</i> : concentration en différents composés particulaires mesurés par impacteurs et sur filtres totaux	95
<i>figure II-4</i> : évolution du sel de mer et de l'extension maximale de la glace de mer depuis 1991	97
<i>figure II-5</i> : évolution mensuelle depuis 1991 du rapport Cl/Na ⁺ et du nss-SO ₄ ²⁻	99
<i>figure II-6</i> : teneurs en potassium en fonction des teneurs en sodium sur le filtre total pour les valeurs estivales journalières	103
<i>figure II-7</i> : estimation du rapport Cl/Na ⁺ dans les sols ornithogéniques	104
<i>figure II-8</i> : nss-sulfate en fonction du potassium ornithogénique sur les particules de Dp > 8,5 µm en été	105

<i>figure II-9</i> : cycle annuel moyen du sodium total, du sodium ornithogénique, des rapports K^+/Na^+ , Ca^{2+}/Na^+ , de l'ammonium et du rapport Cl/Na^+	106
<i>figure II-10</i> : influence du choix du chlore et du sodium comme élément marin de référence dans le calcul du sulfate en excès	108
<i>figure II-11</i> : estimation du fractionnement hivernal sur le site de Dumont d'Urville	110
<i>figure II-12</i> : fractionnement hivernal en sulfate estimé sur les premiers étages des impacteurs, température et extension maximale de la glace de mer au cours de l'année 2000	112
<i>figure II-13</i> : contribution du sulfate ornithogénique et du collage acide au bilan du nss-sulfate des grosses particules	116
<i>figure II-14</i> : image satellite illustrant l'état typique de la glace de mer au large de Dumont d'Urville au cours de l'hiver	118
<i>figure II-15</i> : fractionnement hivernal en sulfate estimé à partir du chlore sur les premiers étages des impacteurs, température et extension de la glace de mer (2000-2001)	120
<i>figure II-16</i> : teneurs atmosphériques en MSA et en chlore sur les lignes du Labo 3 et du Mat Iono au cours de l'année 1997	121
<i>figure II-17</i> : fractionnement hivernal en sulfate, température et extension de la glace de mer au cours de l'année 1997	122
<i>figure II-18</i> : rapport Cl/Na^+ et teneurs en sel de mer au cours de l'année 1997	123
<i>figure II-19</i> : teneurs hivernales en sulfate en excès en fonction du choix du rapport SO_4^{2-}/Na^+ pour l'année 1997	125
<i>figure II-20</i> : teneurs atmosphériques en chlore pendant l'année 2000 (labo 3 et impacteurs) ..	126
<i>figure II-21</i> : fractionnement hivernal en sulfate en fonction de la teneur atmosphérique en sel de mer sur le filtre total	126
<i>figure II-22</i> : MSA en fonction du sulfate sur les étages submicroniques des impacteurs hivernaux	129
<i>figure II-23</i> : évolution du rapport $MSA/nss-SO_4^{2-}$ sur le filtre total et sur les étages submicroniques des impacteurs	130
<i>figure II-24</i> : pourcentage de déficit du chlore sur les différents étages des impacteurs	134
<i>figure II-25</i> : déficit massique en chlore sur les différents étages des impacteurs	135
<i>figure II-26</i> : rapport Cl/Na^+ en été sur des filtres totaux en fonction de la charge en sel de mer	136
<i>figure II-27</i> : exemple de l'été 1997-1998 ; évolution des teneurs en Na^+ et du rapport Cl/Na^+	136
<i>figure II-28</i> : déficit massique total en chlore et chlore total mesurés sur les impacteurs	138
<i>figure II-29</i> : évolution saisonnière de HCl dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	139
<i>figure II-30</i> : répartition gaz-particule d'après les tubes démudeurs	139
<i>figure II-31</i> : sodium total et ornithogénique, alcalinité et rapport Cl/Na^+ moyennés par décades sur la période 1991-1998	140
<i>figure II-32</i> : bilan ionique pour différentes classes de particules ; impacteurs du 19 novembre et du 17 décembre 2000	142
<i>figure II-33</i> : évolution du rapport Cl/Na^+ et de l'alcalinité en fonction de la taille des particules au cours du printemps et de l'été 2000	143
<i>figure II-34</i> : schéma des processus expliquant l'évolution du rapport Cl/Na^+ au cours de l'été à Dumont d'Urville	145
<i>figure II-35</i> : corrélations entre les espèces acides et les espèces alcalines sur les étages I à VII de l'impacteur, exemple du 19 novembre 2000	147
<i>figure II-36</i> : évolution du nitrate particulaire depuis 1991, par décades	152
<i>figure II-37</i> : cycle saisonnier moyen du nitrate sur le filtre du Labo 3	152
<i>figure II-38</i> : distribution classique de nitrate à Dumont d'Urville	153
<i>figure II-39</i> : mesures de nitrate par impacteurs et par filtre total au Labo 3	154
<i>figure II-40</i> : mesures de MSA par impacteurs et par filtre total au Labo 3	154

<i>figure II-41</i> : évolution du nitrate sur la phase particulaire de la ligne du filtre total et sur le filtre en back-up des tubes dénudeurs au cours de l'été 2000-2001 et de l'hiver 2001	155
<i>figure II-42</i> : comparaison pour l'été 2000-2001 de la phase aérosol sur les lignes de filtres totaux et sur les lignes des tubes dénudeurs et des chambres à nébuliser	156
<i>figure II-43</i> : teneurs en nitrate sur la ligne totale, les impacteurs et les dénudeurs (gaz + particules) pour l'été 2000-2001 ainsi que les valeurs de MSA particulaire correspondantes ..	158
<i>figure II-44</i> : teneurs en nitrate pour la ligne totale, les dénudeurs (gaz + particules) en fonction des teneurs en chlore et en nss-sulfate pour l'été 2000-2001	160
<i>figure II-45</i> : teneurs en nitrate sur la ligne totale et les dénudeurs (gaz + particules) pour l'année 2001 ainsi que les teneurs en sel de mer	161
<i>figure II-46</i> : données générales d'ammonium dans l'aérosol à Dumont d'Urville	164
<i>figure II-47</i> : cycle saisonnier moyen de l'ammonium sur le filtre du Labo 3	164
<i>figure II-48</i> : évolution du nombre de manchots Adélie sur l'Ile des Pétréls et de l'ammonium dans l'aérosol du Labo 3	166
<i>figure II-49</i> : distribution estivale classique d'ammonium à Dumont d'Urville	167
<i>figure II-50</i> : schéma représentant les modes d'émission des sols ornithogéniques	168
<i>figure II-51</i> : exemple de distributions classiques des principaux composés ayant une composante ornithogénique	169
<i>figure II-52</i> : oxalate, ammonium, potassium, calcium et sodium en excès et sel de mer sur le filtre total du Labo3 (période 1991-1999)	171
<i>figure II-53</i> : évolution des composés d'origine ornithogénique et des paramètres météorologiques au cours d'un été : exemple de l'été 1996-1997	172
<i>figure II-54</i> : corrélation entre les espèces cationiques ; exemple de l'été 1996-1997	174
<i>figure II-55</i> : corrélation des cations avec l'oxalate en fonction de la saison ; exemple de l'été 1996-1997	177
<i>figure II-56</i> : l'ammoniac dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	178
<i>figure II-57</i> : évolution des espèces acides en fonction de l'ammonium	180

Chapitre III

<i>figure III-1</i> : séries temporelles des espèces soufrées à Dumont d'Urville	192
<i>figure III-2</i> : teneurs en composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville depuis décembre 1998	194
<i>figure III-3</i> : variations des rapports de mélange du DMS et du DMSO, ainsi que du rapport DMSO/DMS au cours de l'été 1998-1999	198
<i>figure III-4</i> : teneurs de DMSO en fonction des teneurs de DMS selon l'insolation	199
<i>figure III-5</i> : épisode photochimique du 4 janvier 1999. Représentation des composés soufrés et des principaux paramètres météorologiques sur la période du 3 au 5 janvier	200
<i>figure III-6</i> : événement photochimique du 21 décembre 1998 ; évolution des composés soufrés et des différents paramètres météorologiques du 18 au 26 décembre 1998	202
<i>figure III-7</i> : schéma simplifié de la chimie du DMSO utilisée dans les calculs photochimiques du 4 janvier 1999	203
<i>figure III-8</i> : évolution observée et calculée du DMSO et du MSA le 4 janvier 1999	204
<i>figure III-9</i> : événements photochimiques de mi-décembre 1999	207
<i>figure III-10</i> : calcul des valeurs des constantes cinétiques du puits photochimique hétérogène pour chaque événement de décembre 1999	209
<i>figure III-11</i> : cinétiques d'oxydation par H_2O_2 du MSA en MSA	213
<i>figure III-12</i> : chromatogramme de chambre à nébuliser	214
<i>figure III-13</i> : pics de MSA de février 1997	217
<i>figure III-14</i> : rétrotrajectoire calculée pour une masse d'air arrivant sur le site le 15 décembre 1997 à 22h locales	218

<i>figure III-15 : variations des différents paramètres au cours du mois de février 1997 en fonction de l'évolution du MSA</i>	219
<i>figure III-16 : pics de MSA de l'été 1999-2000 ; évolution des composés soufrés et des paramètres météorologiques</i>	226
<i>figure III-17 : rétrotrajectoire calculée pour une masse d'air arrivant sur le site le 27 décembre 1999 à 22h locales</i>	227
<i>figure III-18 : teneurs en chlorophylle a de l'Océan Austral pendant le mois de janvier 2000</i> ..	229
<i>figure III-19 : évolution des teneurs en composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville depuis décembre 1998</i>	234
<i>figure III-20 : évolution saisonnière des moyennes mensuelles du DMS, du DMSO et du rapport DMSO/DMS au cours des trois dernières années</i>	236
<i>figure III-21 : recadrage des années 1999 à 2001 dans la série des dix années pour le MSA, le nss-sulfate et le rapport MSA/nss-sulfate (moyennes par décades)</i>	237
<i>figure III-22 : valeurs moyennes journalières de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻ et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ au cours de la période de mi-décembre 1998 à mi-mars 1999</i> ..	240
<i>figure III-23 : valeurs moyennes journalières de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻ et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-SO₄²⁻ au cours de la période de mi-mars à fin juillet 1998.</i>	241
<i>figure III-24 : carte de la région de Dumont d'Urville sur laquelle ont été reportés les principaux secteurs de vent</i>	242
<i>figure III-25 : évolution des concentrations de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻, Cl⁻ en fonction des secteurs de vent (1999-2001)</i>	244
<i>figure III-26 : évolution des concentrations de DMS, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻, Cl⁻ pour les prélèvements de secteur marin (ou combiné) (1999-2001)</i>	245
<i>figure III-27 : moyennes mensuelles du DMS, du DMSO, du MSA, du nss-sulfate et des rapports DMSO/DMS et MSA/nss-sulfate (secteur marin)</i>	246
<i>figure III-28 : évolution de la glace de mer au cours des années 1999-2000-2001</i>	248
<i>figure III-29 : extension maximale de la glace de mer (1999-2000)</i>	249
<i>figure III-30 : évolution des teneurs en chlorophylle a dans l'océan au large de Dumont d'Urville de septembre 1998 à août 2001</i>	253
<i>figure III-31 : teneur locale de l'eau de mer en DMS, anomalies locales de température de surface de l'océan et composés soufrés dans l'atmosphère de Dumont d'Urville</i>	257
<i>figure III-32 : flux de DMS à proximité de Dumont d'Urville et moyennes mensuelles de DMS atmosphérique (secteur de vent local)</i>	259
<i>figure III-33 : cycle saisonnier des différentes espèces soufrées mesurées à Dumont d'Urville</i>	262
<i>figure III-34 : évolution pluriannuelle des composés soufrés dans l'aérosol, du sel de mer et de la glace de mer (de 1991 à 2001)</i>	266
<i>figure III-35 : nombre d'observations des différents secteurs de vent relevées sur les bulletins tri-horaires de Météo France depuis 1991</i>	268
<i>figure III-36 : évolution de la glace de mer autour de l'Antarctique depuis 1991</i>	272-3
<i>figure III-37 : nss-SO₄²⁻ en fonction du MSA au cours des périodes hivernales</i>	275
<i>figure III-38 : nss-sulfate hivernal sur trois périodes de temps</i>	276
<i>figure III-39 : valeurs hivernales de nss-sulfate en fonction du MSA pour les années 1998 à 2001</i>	277

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

<i>tableau I-1 : émissions globales de composés soufrés gazeux en 1980 (Tg de S/an), d'après Spiro et al. (1992)</i>	22
<i>tableau I-2 : débits des différentes lignes de pompage</i>	52
<i>tableau I-3 : caractéristiques des prélèvements par chambre à nébuliser, période 1995-2000</i>	57
<i>tableau I-4 : caractéristiques des prélèvements par chambre à nébuliser, (2000-2001)</i>	58
<i>tableau I-5 : caractéristiques des prélèvements par tubes dénudeurs</i>	60
<i>tableau I-6 : caractéristiques des prélèvements par filtre total</i>	61
<i>tableau I-7 : diamètre de coupure des différents étages de l'impacteur</i>	62
<i>tableau I-8 : caractéristiques des prélèvements par impacteurs</i>	64
<i>tableau I-9 : conditions analytiques utilisées en chromatographie ionique</i>	68
<i>tableau I-10 : conditions d'étalonnage utilisées en chromato ionique</i>	70
<i>tableau I-11 : fréquence d'échantillonnage des différents composés depuis 1991</i>	71
<i>tableau I-12 : temps de contamination potentielle du SO₂ par la base pour les prélèvements par tubes dénudeurs</i>	81
<i>tableau I-13 : comparaison des lignes tubes dénudeurs – chambres à nébuliser pour la nitrate</i>	85
<i>tableau I-14 : comparaison chambres-dénudeurs pour l'ammoniac</i>	86
<i>tableau I-15 : conversion des unités pour les principales espèces</i>	87

Chapitre II

<i>tableau II-1 : concentrations et rapports élémentaires mesurés dans les sols ornithogéniques (biblio) et dans l'aérosol ornithogénique à Dumont d'Urville</i>	102
<i>tableau II-2 : influence des émissions ornithogéniques sur le calcul du rapport SO₄²⁻/Na⁺ au printemps</i>	115
<i>tableau II-3 : sulfate submicronique mesuré sur les impacteurs en fonction du nss-sulfate calculé à partir du rapport SO₄²⁻/Cl pris successivement égal à 0,04, 0,054 et 0,14</i>	128
<i>tableau II-4 : moyenne des coefficients directeurs des droites de régression entre les espèces acides et alcalines pour l'ensemble des impacteurs estivaux</i>	148
<i>tableau II-5 : déficit des teneurs mesurées sur l'impacteur par rapport au filtre total</i>	155
<i>tableau II-6 : bilan phase gazeuse – phase particulaire pour le nitrate sur les trois prélèvements dénudeurs de décembre 2000</i>	158
<i>tableau II-7 : mode de calcul du nombre de manchots Adélie sur l'île</i>	165
<i>tableau II-8 : équations des droites de régressions pour les rapports NH₄⁺/nss-Ca²⁺, NH₄⁺/nss-K⁺ et nss-Ca²⁺/nss-K⁺ en été</i>	175
<i>tableau II-9 : équations des droites de régressions pour les rapports oxalate/NH₄⁺ et oxalate/nss-K⁺ en fonction de la saison en étés</i>	176
<i>tableau II-10 : neutralisation de l'aérosol soufré par l'ammonium en hiver</i>	181

Chapitre III

<i>tableau III-1 : événements photochimiques observés au cours des trois étés</i>	210
<i>tableau III-2 : valeurs des constantes cinétiques utilisées dans les calculs</i>	223
<i>tableau III-3 : bilan des différents événements à fortes teneurs en MSA</i>	228
<i>tableau III-4 : mesures de DMS dans l'eau de mer effectuées à Dumont d'Urville</i>	256
<i>tableau III-5 : valeurs hivernales moyennes de MSA, de nss-sulfate et du rapport MSA/nss-sulfate depuis 1991</i>	275

Annexes

Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999)

Bruno Jourdain and Michel Legrand

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, St. Martin d'Hères, France

Abstract. A study of oxidation products of dimethylsulfide (DMS) was conducted at Dumont d'Urville (DDU), coastal Antarctica, from summer 1998/1999 to midwinter 1999. The study involved multiple daily measurements of DMS and dimethylsulfoxide (DMSO) using a gas chromatograph at the site. Methanesulfonate (MSA), and non-sea-salt sulfate (nssSO_4^{2-}) aerosols were studied on a daily basis. A few studies of size-segregated aerosol chemistry indicate that both MSA and nssSO_4^{2-} are present in a dominant submicronic mode at $0.3 \mu\text{m}$. MSA and nssSO_4^{2-} levels exhibit a well-marked seasonal cycle characterized by summer maxima (0.6 ± 0.3 and $3.8 \pm 1.4 \text{ nmol m}^{-3}$ of MSA and nssSO_4^{2-} in January 1999, respectively) and winter minima (0.01 ± 0.004 and $0.21 \pm 0.22 \text{ nmol m}^{-3}$ of MSA and nssSO_4^{2-} in July, respectively). In contrast, weak seasonal cycles of DMS (from $13.1 \pm 6.1 \text{ nmol m}^{-3}$ in January to $3.9 \pm 1.3 \text{ nmol m}^{-3}$ in July) and DMSO (from $0.15 \pm 0.1 \text{ nmol m}^{-3}$ in January to $0.06 \pm 0.01 \text{ nmol m}^{-3}$ in July) are observed there. A few SO_2 samplings indicate a seasonal cycle with $2.8 \pm 0.9 \text{ nmol m}^{-3}$ in January and levels close to the detection limit (0.25 nmol m^{-3}) in winter. The major finding of this study is the presence of large amounts of DMS and DMSO in winter, whereas MSA levels are strongly decreased. These winter DMS levels may be due to small DMS emissions from open water present in sea ice located offshore DDU and/or advection from further north in conjunction with a long lifetime of DMS. The hypothesis of an heterogeneous uptake of DMSO onto aerosols followed by a rapid oxidation into MSA could explain the seasonal DMSO and MSA changes. With respect to the summer situation, in winter, DMSO levels of a tenths of nmol m^{-3} would result from transport of air masses located further north associated with a lifetime of DMSO of 2 days (instead of a few hours in summer) and a local production of DMSO from DMS oxidation. Such a winter DMSO production in spite of decreased DMS/OH addition pathway (50 times slower than in summer) results from decreased heterogeneous uptake (30 times slower) partly driven by reduction of available aerosol surface by a factor of 15. Finally, when katabatic regime took place bringing air from inland Antarctica, it is shown that the free troposphere above the Antarctic plateau in summer is enriched in DMSO and MSA with respect to DMS and nssSO_4^{2-} , respectively. That supports the assumption of a different chemistry of DMS taking place in the free troposphere over Antarctica due to dry air conditions and absence of high aerosol levels.

1. Introduction

Apart from anthropogenic SO_2 emissions which on a global scale dominate the present-day atmospheric sulfur cycle, other sources including dimethylsulfide (DMS) emissions from the marine biota and volcanic emissions contribute to the natural atmospheric sulfur budget. Because of its impact on cloud microphysics, the understanding of the biogeochemical sulfur

cycle is a critical aspect for climate change studies [Charlson *et al.*, 1991]. If we assume that, at high southern latitudes, cloud condensation nuclei are mainly produced by the oxidation of DMS whose emissions from the marine biota dominate there the sulfur cycle, regions located south of 40°S would be climatically very sensitive to modifications of the sulfur cycle. At present, no significant impact of man-made activities has been yet identified in the lower troposphere at high southern latitudes, as depicted by the absence of a trend in sulfate concentrations of recent Antarctic snow layers [Legrand, 1997]. Thus studies of the sulfur cycle in these high southern regions are of importance to examine the link between DMS emissions and climate variability. In particular, both acquisition of long-term atmospheric series

Copyright 2001 by the American Geophysical Union.

Paper number 2000JD900841.
0148-0227/01/2000JD900841\$09.00

(observational activities) and studies of the atmospheric fate of DMS and of its oxidation products are here mandatory.

Year-round sulfur aerosol sampling programs have been progressively initiated at several coastal Antarctic sites: Neumayer (since 1983) [Wagenbach, 1996] and Mawson (since 1987) [Savoie *et al.*, 1993]. More recently, a year-round aerosol sampling program dedicated to sea salt as well as sulfur (methanesulfonate (MSA) and sulfate) aerosols has been initiated in 1991 at Dumont D'Urville (66° 40'S, 140° 01'E) in the framework of the Coastal Antarctic Aerosol and Snowfall Chemistry (CAASC) project [Wolff *et al.*, 1998]. These studies were stimulated by the limited documentation existing on the natural sulfur cycle in the marine boundary layer at high southern latitudes. This lack of data is also a crucial deficiency inhibiting the understanding of Antarctic ice core records of short-lived species [Legrand, 1997]. Concerning the sulfur cycle, the major finding of the CAASC project was that coastal Antarctic regions experience high summer concentrations of both MSA and non-sea-salt sulfate in relation with enhanced biogenic emissions of DMS from oceanic regions south of 50°S, partly driven by seasonal variation of the sea ice extent [Minikin *et al.*, 1998]. Comparison of the seasonal pattern of the two sulfur species with temporal variations of the chlorophyll content of the surface water ocean suggested that MSA concentrations in these regions are mainly related to DMS emissions taking place south of 60°S, whereas non-sea-salt (nss) sulfate originates in marine biogenic emissions taking place south of 50°S. Legrand and Pasteur [1998] showed that the MSA/nssSO₄²⁻ weight ratio exhibits maxima in summer (33 to 66% for the fraction of MSA and nssSO₄²⁻ related to DMS emissions from south of 60°S) in these regions, but the atmospheric meaning of this ratio remains complex. Finally, also related to the sulfur cycle, it was shown that in these high southern latitude regions a strong chemical fractionation (depletion of sulfate relative to chloride or sodium) of airborne sea-salt particles relative to seawater leads to negative values of non-sea-salt sulfate with the conventional calculation (SO₄²⁻/Cl⁻ and SO₄²⁻/Na⁺ mass ratios of 0.14 and 0.25, respectively) [Wagenbach *et al.*, 1998a]. Although, it was shown that this fractionation is likely caused by freezing of sea-salt aerosols with precipitation of mirabilite that mainly takes place in winter half year ((SO₄²⁻/Cl⁻ and SO₄²⁻/Na⁺ mass ratios of 0.04 and 0.07, respectively), major unknowns still exist with respect to the temporal occurrence of this phenomenon, in particular near the equinox.

These previous studies were essentially based on the examination of aerosol end-products of the DMS oxidation. In order to obtain a more comprehensive picture of the atmospheric fate of DMS at high latitudes, the Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment (SCATE) project was conducted in summer (January/February 1994) at Palmer (Antarctic peninsula) [Berresheim and Eisele, 1998]. For the first time in Antarctica, SCATE studies investigated gas phase DMS, dimethylsulfoxide (DMSO), DMSO₂, sulfuric and methanesulfonic acids. A major result of the SCATE campaign was that due to a large enough lifetime of DMS at these latitudes and the occurrence of strong vertical pumping induced by low-pressure storm systems, a large amount of DMS can be transported in the free troposphere. Conversely, the distribution of DMS oxidation products in the boundary layer of these regions is frequently influenced by downward mixing from the free troposphere.

The present study examines the seasonal cycle of sulfur (MSA and sulfate) aerosols as well as the one of some of their gaseous precursors (DMS, DMSO, and SO₂). Furthermore, with the aim to evaluate the importance of heterogeneous processes thought to be of importance for DMSO, for instance [Davis *et al.*, 1998; Jefferson *et al.*, 1998b; Legrand *et al.*, this issue], we also conducted a few studies of the size-segregated aerosol chemistry. These studies were carried out in 1999 at the Dumont d'Urville station, Antarctica. The objective of this study was to establish a comprehensive picture of the sulfur cycle in both winter and summer seasons in coastal Antarctica.

2. Sampling and Methods

2.1. Aerosols

Atmospheric sulfur aerosol records previously obtained at Dumont d'Urville (DDU) have been presented by Minikin *et al.* [1998] and Legrand and Wagenbach [1999] for the 1991-1995 and 1991-1996 time periods, respectively. They have been here extended to July 1999. Aerosol samples have been collected on Gelman Zeffluor (47 mm diameter, 0.5 μm pore size) filters by sucking air at a flow rate of 2 m³ h⁻¹. The sampling interval was planned to be 1 day in summer and 2

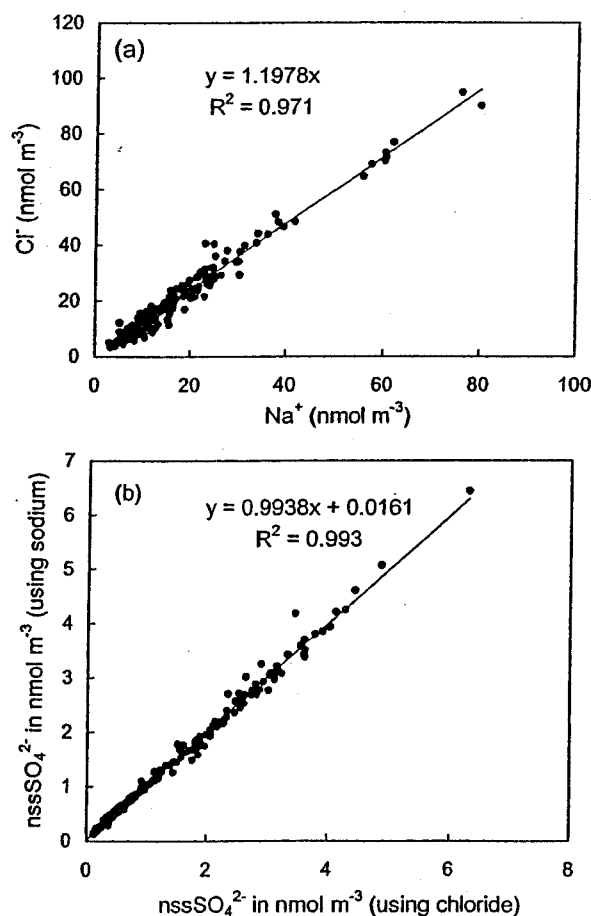


Figure 1. (a) Ten-day average molar concentrations of chloride versus sodium observed at DDU from 1991 to 1998. (b) Ten-day average molar nssSO₄²⁻ concentrations calculated using sodium and chloride as a reference of sea-salt aerosols (see section 2.1).

days in winter. This was actually applied since January 1994 with sampling of 1 day from end of October to beginning of April, and 2 days during the remaining winter months (i.e., around 250 samples per year). Since 1994 the filters were extracted and analyzed at the site for chloride, sulfate, and MSA determinations, within a month after sampling. The left part of extracted aerosol filter samples were stored frozen in polystyrene cuvettes covered with Parafilm until their analysis for cations back in France. Analytical protocols for chemical measurements of MSA, sulfate, chloride, sodium, and ammonium in aerosol filter samples have been detailed by *Minikin et al.* [1998], *Wagenbach et al.* [1998a], and *Legrand et al.* [1998]. The accuracy of Cl⁻, SO₄²⁻, MSA, Na⁺, and NH₄⁺ determinations on these bulk aerosol filter samples are mainly determined by the ion chromatography accuracy and are typically of 5%.

The non-sea-salt sulfate (nssSO₄²⁻) concentrations have been calculated by subtracting the sea-salt contribution from the total sulfate. Due to a possible sea-salt dechlorination, sodium is in general a better tracer than chloride of sea-salt aerosol in the atmosphere. At DDU the chloride to sodium molar ratio observed in aerosols collected from 1991 to 1998 at DDU is close to 1.2 (instead of 1.17 in seawater), and the nssSO₄²⁻ levels calculated using either sodium or chloride as a tracer of sea-salt aerosols show little difference (Figure 1). Thus it appears that the dechlorination of sea-salt aerosol remains a limited phenomenon at this site. The absence of sea-salt dechlorination in the boundary layer at DDU is likely related to the fact that, in contrast to observations made by *Wagenbach et al.* [1998a] at other coastal Antarctic sites, the large amount of ammonia emitted by penguin colonies present there in summer (~5400 ng m⁻³ [*Legrand et al.*, 1998]), limiting acidification of sea-salt aerosol and the subsequent loss of HCl. Since sodium as well as chloride can be used to

evaluate the sea-salt contribution at DDU, and because more data are available for chloride than for sodium, in the following we used chloride as a reference for sea-salt aerosol.

In addition, as discussed by *Wagenbach et al.* [1998a], the calculation of nssSO₄²⁻ present in the atmosphere of coastal Antarctic regions is more complex than elsewhere, due to a depletion of sulfate relative to chloride (or sodium) in sea-salt aerosols in winter. As argued by *Wagenbach et al.* [1998], it is likely that no sea-salt fractionation takes place at Dumont d'Urville from November to February, whereas the sea-salt fractionation process is expected to frequently occur from May to October. The frequency for the occurrence of sea-salt fractionation is enhanced from March to April and decreased from October to November. In this paper a sulfate to chloride mass ratio of 0.04 [*Wagenbach et al.*, 1998a] has been assumed for sea-salt aerosols present in samples collected from March to October. For samples collected during the November-February time period, a sulfate to chloride mass ratio of 0.14 (i.e., the bulk seawater ratio) was applied. However, we may consider that nssSO₄²⁻ calculated levels may be underestimated in November and overestimated in March.

In calculating the mass ratio (*R*) of MSA to nssSO₄²⁻, uncertainties are related to ion chromatography accuracy as well as uncertainties in evaluating the sulfate content of sea-salt aerosols, following (concentrations expressed in ng m⁻³)

$$\begin{aligned} (\Delta R/R)^2 &= (\Delta \text{MSA}/\text{MSA})^2 + (\Delta \text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssSO}_4^{2-})^2 \\ &= (0.05)^2 + (\Delta \text{nssSO}_4^{2-}/\text{nssSO}_4^{2-})^2. \end{aligned} \quad (1)$$

As detailed by *Legrand and Pasteur* [1998], uncertainties on non-sea-salt sulfate calculations can be expressed following (2) and (3) for November-February and March-October, respectively:

Table 1. Sodium, Chloride, Sulfate, Ammonium, MSA, and nssSO₄²⁻ Concentrations of Aerosols Collected on Each Stage of an Impactor Run Carried Out January 22, 1999 (Inverted Data are Reported in Plate 1) and Corresponding Aerodynamic Cut Diameters (*D*) of the Device Calculated by *Maenhaut et al.* [1996] (for 1013 hPa and 23°C)^a

Stage	<i>D</i> , in μm	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	MSA	nssSO ₄ ²⁻
11	8.5	265	425	77	59.9	0.4	17
10	4.5	350	558	88	12.9	0.3	10
9	2.7	151	249	41	5.1	0.3	6
8	1.7	111	185	31	4.2	1.2	5
7	1.1	76	125	27	5.7	3.3	9.5
6	0.8	22	29	14	4.0	3.4	10
5	0.6	10	9.7	18	5.1	5.7	17
4	0.35	4.1	0.8	53	11.8	17.3	53
3	0.2	2.2	1.3	91	15.3	22.7	91
2	0.15	0.6	0.1	52	9.8	10.4	52
1	0.08	0.4	0.1	9.8	3.7	1.8	10

^a Concentrations in ng m⁻³.

$$(\Delta_{\text{nssSO}_4^{2-}})^2 = (0.05)^2[(\text{SO}_4^{2-})^2 + 0.0196(\text{Cl}^-)^2] \quad (2)$$

$$(\Delta_{\text{nssSO}_4^{2-}})^2 = (0.05)^2[(\text{SO}_4^{2-})^2 + 0.0416(\text{Cl}^-)^2]. \quad (3)$$

A study of size-segregated aerosol chemistry has been carried out on a few samples collected during winter 1998 (April 11 to 17) and summer 1998/1999 (December 24 to 28, January 17 to 20, January 22 to 23, and February 20 to 23) by using a small deposit area impactor, similar to the one developed by *Maenhaut et al.* [1996]. A sampling interval of a few days was applied by flowing air at a flow rate of $0.7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. The impactor has been run with 11 stages whose cutoff sizes range from 0.086 to $8.5 \mu\text{m}$ at 23°C and normal pressure [*Maenhaut et al.*, 1996]. An example of raw data is reported in Table 1. The impactor data were inverted by using the inversion code MICRON [*Wolfenbarger and Seinfeld*, 1990] to provide continuous mass size distribution for chloride, MSA, sulfate, sodium, and ammonium.

2.2. DMS, DMSO, and SO_2

Subdaily DMS and DMSO samplings were achieved from mid-December 1998 to July 1999. Limited to one to two samplings per day in winter (March to July), the frequency of DMS and DMSO sampling was increased in summer (5 to 12 samples per day in January and February) as detailed by *Legrand et al.* [this issue]. DMS samplings were performed by filling electropolished stainless steel canisters by compressing air at 5 bars within several minutes. The sampling of DMSO was achieved by using a mist chamber technique in which air was flowed at a rate of $0.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ during 1 hour. DMSO analyses were performed by reduction of DMSO to DMS using sodium borohydride following *Sciare and Mihalopoulos* [2000]. DMS and DMSO measurements were achieved in the field by using a gas chromatograph equipped with a flame photometric detector (HP 6890, 393 nm). Working conditions for sampling and analyses are detailed by *Legrand et al.* [this issue].

The detection limit was found to be close to 0.2 ng of DMS. Under these working conditions, the atmospheric DMS detection limit is close to 0.5 nmol m^{-3} when 6 L of sampled air are used, as applied until the end of July. The accuracy of atmospheric DMS determinations is typically 5%. The DMSO detection limit (defined as twice the blank variability [see *Legrand et al.*, this issue]) is close to 0.02 nmol m^{-3} for 600 L of sampled air in mist chambers.

The molar ratio of DMSO to DMS (r) uncertainties are calculated as follows

$$\begin{aligned} (\Delta r/r)^2 &= (\Delta \text{DMSO}/\text{DMSO})^2 + (\Delta \text{DMS}/\text{DMS})^2 \\ &= (\Delta \text{DMSO}/\text{DMSO})^2 + (0.05)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Uncertainties on DMSO measurements are related to the accuracy of determination of DMSO in both the extract and the employed water. We found that the uncertainties of DMSO measurements were close to 11%, leading to $\Delta r/r$ values close to 0.13.

From February 1995 to December 1998, daytime SO_2 samplings were achieved (~ 30 samples per year) by using two mist chambers placed in series downstream a Teflon Millipore (37 mm diameter, $1 \mu\text{m}$ pore size) filter in which an air flow rate of 0.3 to $0.36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ was applied during 4 to 6 hours. In

addition, more continuous samplings (day and night times) were carried out in summer 1998/1999 from January 18 to February 5 (71 samples). The collection efficiency between the two mist chambers (defined as the mass trapped in the front chamber divided by the sum of masses trapped in the front and the second chamber) was $65 \pm 15\%$. Such a relatively low value is due to the presence of the second mist chamber in the sampling line which results in a higher resistance of air flow and causes less satisfactory nebulization in the first mist chamber compared to the second one. In calculating SO_2 levels we therefore added the masses of sulfate trapped in the two chambers. We have assumed that the sampling efficiency of the whole line is large enough and no correction for sampling efficiency was applied to raw data. The determination of atmospheric SO_2 concentrations have been achieved by measuring the sulfate amount present in water of the two mists chambers after addition of $10 \mu\text{L}$ of H_2O_2 (0.3%) and $10 \mu\text{L}$ of Na_2CO_3 (0.1 M) per milliliter of sample following *Klemm and Talbot* [1991]. Concentrations have been calculated using the total mass of sulfate present in the front and in the second mist chambers. A thorough washing of all glassware with fresh Milli-Q water was carried out in the field to evaluate blanks of the device. A mean field blank value of 0.3 nmol m^{-3} ($\sigma = 0.25 \text{ nmol m}^{-3}$) leads to a detection limit of 0.25 nmol m^{-3} (σ). The uncertainties of determination are mainly due to the blank variability leading to an accuracy of 50% in winter (mean winter levels close to 0.4 nmol m^{-3}) and of $\sim 10\%$ in summer (mean summer levels of $2.5\text{--}2.9 \text{ nmol m}^{-3}$). The station activities at Dumont d'Urville were found to have a very limited impact on sulfate [*Minikin et al.*, 1998] as well as nitrate [*Wagenbach et al.*, 1998b] atmospheric levels. For SO_2 the examination of data shows that, in a few occasions, when the wind speed dropped to less than 3 m s^{-1} or when wind blew from the north bringing generator exhaust nearby the SO_2 sampling line, the SO_2 levels were enhanced by up to 1.6 nmol m^{-3} . We have therefore discarded data from the record when the wind speed was lower than 3 m s^{-1} (i.e., 38 samples on a total of 120 samplings from 1995 to 1998 and 4 samples on a total of 71 samplings in January/February 1999).

3. Data Presentation

As seen in Table 2, monthly mean MSA and nssSO_4^{2-} levels as well as R values reported in previous studies for the 1991-1995 time period are in excellent agreement with the ones observed over the extended 1991-1999 time period. For chloride the increase of levels by a factor of 3 between winter and summer months is in agreement with previous observations of an enhancement by a factor of 3 of the sea-salt atmospheric levels from winter to summer at that site [*Wagenbach et al.*, 1998a].

In Figure 2 we compare 10 day average concentrations of aerosols and R values observed from mid-December 1998 to July 1999, the period during which DMS and DMSO measurements were carried out, with those observed during the previous years of the record. While a general good agreement can be observed from most of the period, a difference appears for the two last decades of April and the first one of May 1999 which were characterized by unusually high chloride concentrations and R values. As discussed by *Wagenbach et al.* [1998a], the summer chloride maximum of

Table 2. Monthly Means and Standard Deviations (Representing Year-to-Year Variability) for MSA, nss Sulfate, and Chloride Concentrations, and *R* Ratios Over the 1991-1995 and 1991-1999 Time Periods^a

Months (Time Period)	MSA, nmol m ⁻³	nssSO ₄ ²⁻ , nmol m ⁻³	Cl ⁻ , nmol m ⁻³	<i>R</i> , %
January (1991-1995)	0.66 ± 0.20	3.57 ± 0.41		16.0 ± 1.0
January (1991-1999)	0.64 ± 0.18	3.68 ± 0.59	41.2 ± 25.1	16.6 ± 1.8
February (1991-1995)	0.60 ± 0.04	2.49 ± 0.26		22.0 ± 4.0
February (1991-1999)	0.65 ± 0.36	2.34 ± 0.41	38.7 ± 13.7	27.4 ± 11.7
March (1991-1995)	0.43 ± 0.08	1.89 ± 0.34		24.7 ± 4.0
March (1991-1999)	0.48 ± 0.12	1.82 ± 0.27	13.4 ± 4.2	27.4 ± 4.5
April (1991-1995)	0.13 ± 0.03	0.81 ± 0.24		17.0 ± 4.0
April (1991-1999)	0.14 ± 0.03	0.76 ± 0.24	17.3 ± 6.6	19.8 ± 6.6
May (1991-1995)	0.036 ± 0.006	0.35 ± 0.09		12.0 ± 4.0
May (1991-1999)	0.036 ± 0.005	0.32 ± 0.09	17.3 ± 6.0	12.3 ± 4.7
June (1991-1995)	0.022 ± 0.008	0.67 ± 0.20		5.0 ± 3.0
June (1991-1999)	0.019 ± 0.008	0.52 ± 0.18	13.4 ± 2.8	4.8 ± 2.6
July (1991-1995)	0.011 ± 0.002	0.37 ± 0.13		3.8 ± 1.0
July (1991-1999)	0.011 ± 0.004	0.32 ± 0.10	15.9 ± 7.0	3.8 ± 2.1
August (1991-1995)	0.017 ± 0.002	0.54 ± 0.13		4.0 ± 1.0
August (1991-1999)	0.017 ± 0.006	0.44 ± 0.15	15.9 ± 4.7	4.0 ± 1.4
September (1991-1995)	0.039 ± 0.003	0.67 ± 0.13		5.8 ± 1.0
September (1991-1999)	0.039 ± 0.005	0.58 ± 0.18	14.3 ± 4.3	7.1 ± 2.0
October (1991-1995)	0.10 ± 0.01	1.42 ± 0.15		10.0 ± 3.0
October (1991-1999)	0.10 ± 0.01	1.19 ± 0.33	14.4 ± 3.6	12.0 ± 4.8
November (1991-1995)	0.17 ± 0.05	1.79 ± 0.13		8.4 ± 2.0
November (1991-1999)	0.18 ± 0.04	2.09 ± 0.51	12.8 ± 4.3	8.8 ± 2.8
December (1991-1995)	0.30 ± 0.03	2.37 ± 0.22		12.0 ± 2.0
December (1991-1999)	0.39 ± 0.10	2.27 ± 0.21	26.4 ± 25.0	18.8 ± 3.9

^a From *Minikin et al.* [1998] for MSA and nss sulfate levels and from *Legrand and Pasteur* [1998] for *R* values. The 1991-1999 time period is from this work. The period October 1991 to March 1993 was excluded for MSA, nssSO₄²⁻, and *R* calculations because of significant volcanic contamination due to Cerro Hudson and Pinatubo impacts in these regions [*Legrand and Wagenbach*, 1999]. For the two time periods, nssSO₄²⁻ concentrations have been calculated assuming a sea-salt fractionation at this site from March to October (see text).

sea salt at DDU is related to local sea spray. The recovery of high chloride levels in April/May while the sea ice cover was well developed in March (as suggested by the sudden decrease of chloride levels depicted in Figure 2) is likely due to coastal polynia opened by strong winds. As a result of these unusually high chloride levels, uncertainties in calculating nssSO₄²⁻ and *R* values (see equations (1) and (3)) become larger (close to 10% instead of 2 to 3%).

Daily values of DMS, DMSO, and *r* are reported in Figure 3. Although DMSO was not sampled by using mist chambers at the very beginning of the season (from December 16 to 25), it was possible to estimate DMSO concentrations from measurements done on paper filter samplings as discussed by

Legrand et al. [this issue]. Daily MSA and nssSO₄²⁻ concentrations and *R* values are reported in Figure 4.

4. Aerosol Size Distribution

In this section we discuss the main features of the aerosol size distribution based on examination of inverted impactor data. The small humps seen in some runs between the dominant submicron mode at 0.3 μm and the supermicron mode at 8 to 10 μm (see ammonium and sulfate in the December 24, 1998, run, for instance, Plate 1) may be artifacts of the inversion process and will not be discussed. As depicted in Plate 1, in most summer samples, MSA is present

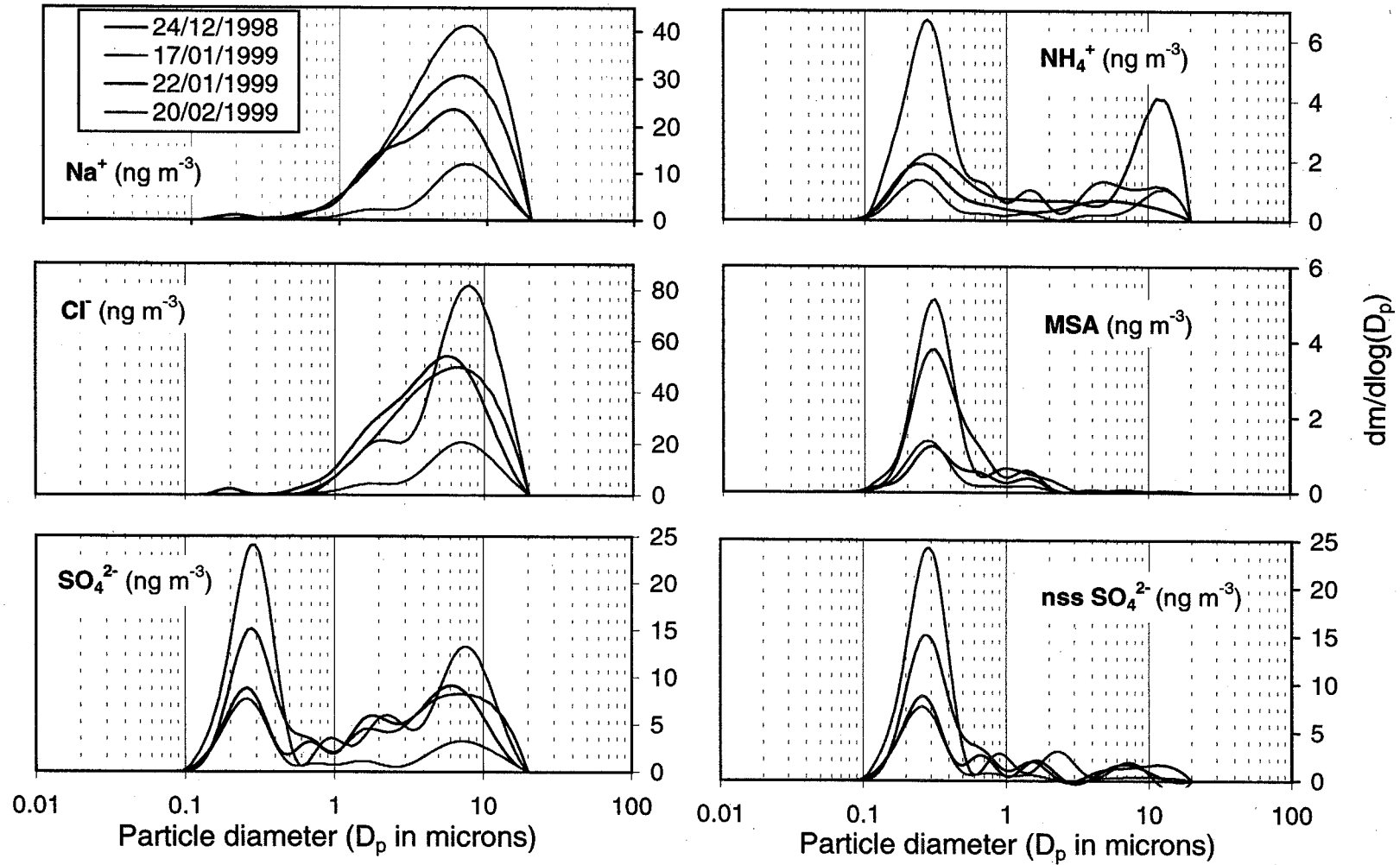


Plate 1. Mass size distribution of Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , MSA , and nssSO_4^{2-} of samples collected in December 1998 and January and February 1999. The nssSO_4^{2-} concentrations have been calculated by assuming an absence of sea-salt fractionation during these summertime samplings.

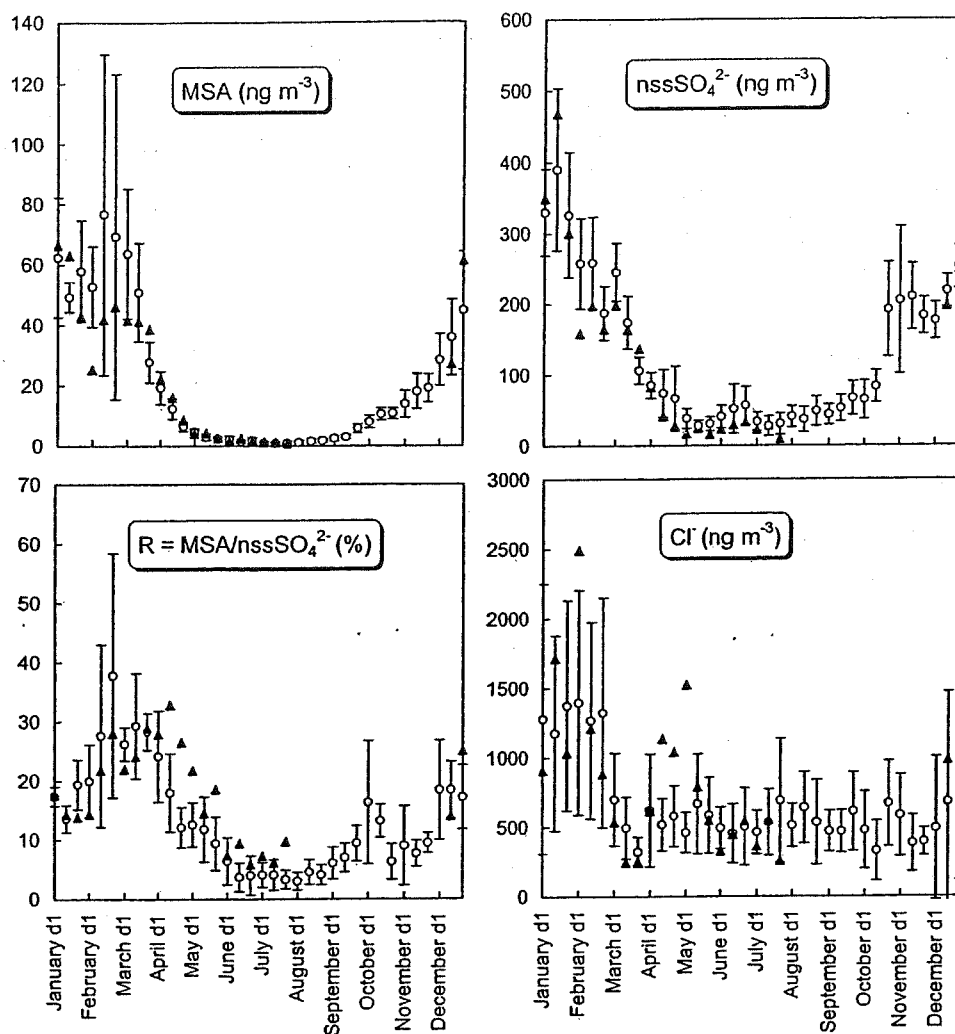


Figure 2. Ten-day average of Cl^- , MSA, and nssSO_4^{2-} concentrations, and MSA to nssSO_4^{2-} molar ratio (R) observed at Dumont d'Urville from 1991 to 1999 (open circles with vertical bars referring to yearly variability) and from mid-December 1998 to July 1999 (solid triangles). Samples collected during the volcanic period (October 1991 to March 1993) have been discarded. Abbreviations d_1 , d_2 , and d_3 refer to the first, second, and third decade of the month, respectively.

in modes in the accumulation size range with a dominant one centered at $0.3 \mu\text{m}$. A minor MSA amount is left in the lower-size supermicron modes ($< 3 \mu\text{m}$). A similar picture has been obtained by *Teinilä et al.* [2000] at a margin Antarctic site. The mass size distribution of nssSO_4^{2-} is similar to the one of MSA with a dominant mode centered at $0.3 \mu\text{m}$, although more nssSO_4^{2-} than MSA is found in the supermicron size range.

The mass size distribution of sea salt in summer samples, as depicted by sodium and chloride in Plate 1, is dominated by a supermicron mode peaking at 6 to $8 \mu\text{m}$. This is larger than the dominant supermicron mode found at $2 \mu\text{m}$ in samples collected by *Teinilä et al.* [2000] at Aboa, a site located at 150 km from coastline (Weddell Sea). This shift likely reflects a rapid decrease of largest sea-salt particles from air masses transported inland Antarctica. As seen in Table 3, an enrichment of sulfate with respect to sodium (0.30 ± 0.08 instead of 0.25 in seawater) or chloride (0.18 ± 0.04 instead of 0.14 in seawater) in the supermicron range suggests

a condensation of sulfuric acid on sea-salt particles or a reaction of SO_2 on the surface of sea-salt particles. Whereas the mass sulfate to sodium (or chloride) ratio observed in the supermicron mode of samples collected in summer remains close to the seawater ratio, a depletion of sulfate relative to sodium (or chloride) is seen in the sample collected in April (Table 3). In this sample the sulfate to sodium and sulfate to chloride ratios are 2 times lower than the corresponding seawater values but remain 2 times higher than the ones suggested by *Wagenbach et al.* [1998a] for midwinter. That illustrates the remark we made in section 2.1 on the variable degree of the sea-salt aerosol fractionation during fall at DDU. Figure 5 depicts the effect of this uncertainty on the degree of sea-salt fractionation in calculating the nssSO_4^{2-} levels.

Except for the sample collected from January 22 to 23, 1999, in summer the mass size distribution of ammonium exhibits a dominant peak at $0.3 \mu\text{m}$ and is quite similar to the ones of nssSO_4^{2-} and MSA. That suggests an internal mixture

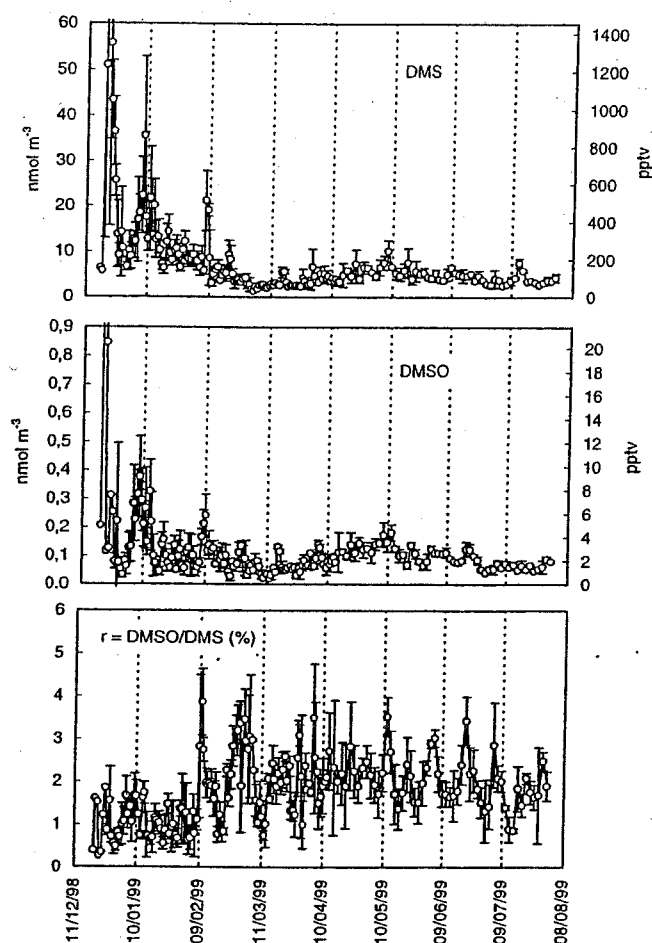


Figure 3. Daily mean levels of DMS and DMSO and DMSO/DMS molar ratio (r). Vertical bars denote daily variability. One DMS value, $114.5 \text{ nmol m}^{-3}$ (i.e., 2770 pptv) (December 20, 1998); and one DMSO value, 1.83 nmol m^{-3} (i.e., 44.3 pptv) (December 21, 1998), were off-scale.

of these three ions. In the submicronic mode the $\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-}$ weighted ratio is close to 0.30 ± 0.08 (Table 3), suggesting the presence of a mixture of ammonium sulfate and ammonium bisulfate at that site. The high amount of ammonium aerosol present in the boundary layer at Dumont D'Urville is related to the presence of large penguin colonies [Legrand *et al.*, 1998]. As discussed by Legrand *et al.* [1998], ammonium aerosol present in the Dumont D'Urville atmosphere originates both from direct emission of ammonium-containing soil particles and neutralization of sulfur acidic aerosols by ammonia emissions. The sample collected in January 22/23 (Plate 1) clearly highlights such a double origin: the submicron mode would correspond to the neutralization of sulfur aerosols by ammonia, whereas the appearance of a mode at $10.1 \mu\text{m}$ would result from direct soil emissions which occasionally take place under strong wind speed conditions (14.5 m s^{-1} over the sampling time; see Table 3).

These size distributions were also used to calculate the total aerosol surface area, a key parameter for heterogeneous loss rates discussed in section 6. In these calculations we have assumed the following typical aerosol chemical composition:

the supermicron mode dominated by sea-salt particles (using chloride as a good tracer) is composed of 90% of NaCl, the remaining 10% being present as MgCl_2 . Biogenic sulfate present in the submicronic modes can be present as sulfuric acid, ammonium bisulfate, or ammonium sulfate. These three species having a quite similar density, they do not significantly affect the calculated surface. We have here assumed that the biogenic sulfate present in the submicronic modes is present as ammonium sulfate. We have assumed that methanesulfonate is present under its acidic form (i.e., MSA). Finally, we also have considered sulfate present in excess in the supermicronic mode as Na_2SO_4 or NaHSO_4 . Following these assumptions, the calculated surface of dry aerosol runs are summarized in Table 3. Values range from 3 to $8 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ in summer at DDU, in agreement with data previously reported in marine boundary layers (5 to $20 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ [Hoppel and Frick, 1990]) and at the Palmer Antarctic station ($12 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ [Jefferson *et al.*, 1998b]). With the aim to relate an overall relationship between the dry aerosol surface and the amount and the speciation of bulk aerosol, we scaled down the calculated surface (S expressed in $\mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$) of the five impactor runs with the mass concentrations of Cl, nssSO_4^{2-} , and MSA (expressed in ng m^{-3}) determined in samples collected in the bulk aerosol line:

$$S = 0.00394 [\text{nssSO}_4^{2-}] + 0.00166 [\text{Cl}] + 0.0394 [\text{MSA}] - 0.466 \quad (R^2 = 0.9766). \quad (5)$$

As an average, submicronic sulfur aerosols (MSA plus non-sea-salt sulfate) contribute for two thirds of the total aerosol surface in summer, whereas sea-salt aerosols represent three quarters of the total aerosol surface at DDU in winter.

5. Daily Variability of DMS and Its By-Oxidation Products in Summer

The data obtained at DDU from mid-December to mid-March can be related to three different categories of situation based on both wind speeds and wind sectors. First, katabatic wind regime, sometimes reinforced by large-scale pressure gradient associated by the passage of cyclonic disturbance in the vicinity of the coast, brings continental air from the inland Antarctic plateau to the site. Second, low-pressure systems passing offshore of DDU flow marine air onto the margin ice sheet area for a few hours to a few days [see Legrand *et al.*, this issue, Figure 5]. Third, air masses can be directly advected to the site from oceanic open sectors. From mid-December to beginning of February the site was most of time impacted by air masses either having been in contact with the ice sheet or arriving directly from marine sectors (December 19-24, January 4-12, and February 6-7; see Plate 2). During the second half of summer the site experienced several periods of katabatic winds (Plate 2), in particular February 8-9, and from February 24 to March 2. Other katabatic episodes took place in winter (Plate 3).

From mid-December to early February, daily mean DMS levels indicate a baseline value close to $8.3\text{-}12.4 \text{ nmol m}^{-3}$ with large increases above 20.7 nmol m^{-3} during a few days corresponding to the arrival of air masses from open oceanic sectors (December 19-24, January 4-12, and February 6-7; Plate 2). Such DMS levels are clearly higher than those

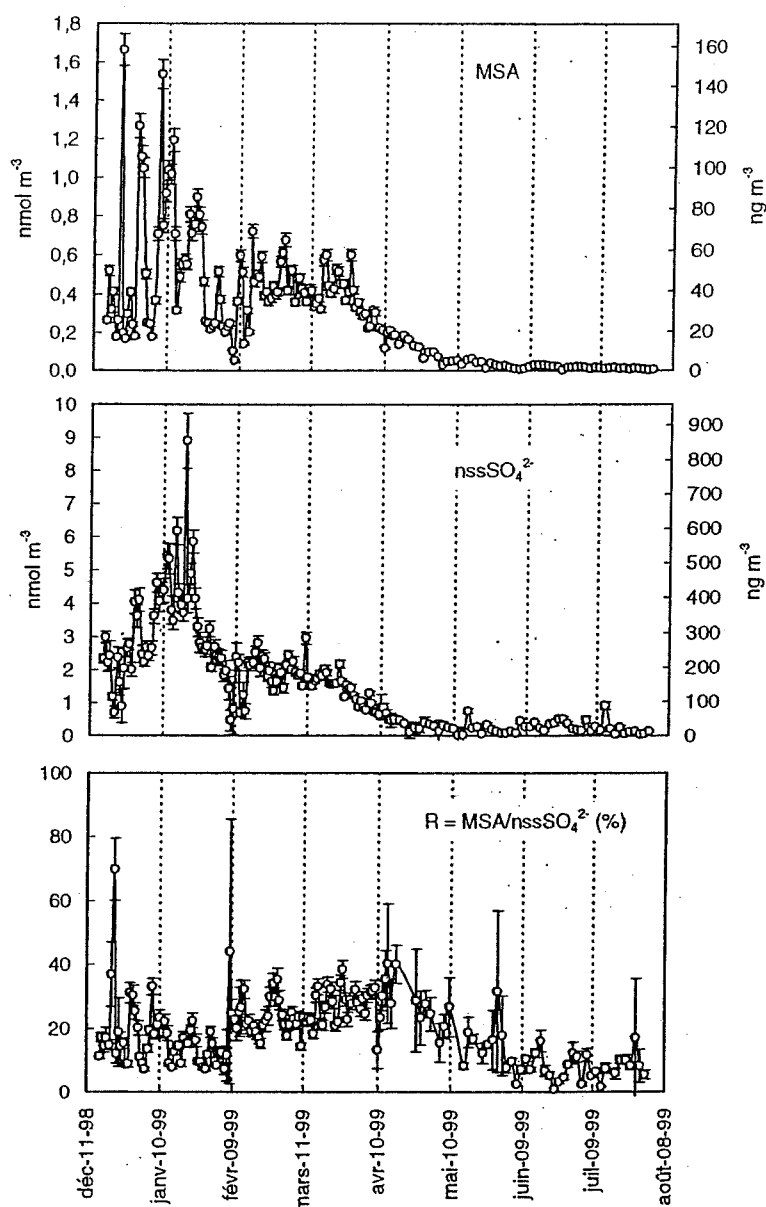


Figure 4. Daily levels of MSA and nssSO_4^{2-} and MSA to nssSO_4^{2-} molar ratio (R). Vertical bars refer to uncertainties (see text). Three R values were off-scale: 1.2 ± 2.1 (April 21), -1.5 ± 36 (May 11), and -1.4 ± 28.4 (May 13). In addition, three values exhibit errors higher than 0.4 (0.44 ± 0.41 February 8, 0.5 ± 0.4 April 23, 0.2 ± 0.46 May 3, 0.25 ± 0.30 May 21, and 0.27 ± 0.48 July 16).

reported by Berresheim *et al.* [1998] at Palmer from mid-January to February 25 (4.9 nmol m^{-3} ; Table 4) during which air mass advectations were mostly from open marine sectors. Such difference in summer DMS levels in marine air masses at Palmer and DDU is likely related to different DMS emissions from oceanic regions offshore of sites. Seawater samples were occasionally collected 1 to 3 km offshore of the DDU station. Seawater samples collected February 2 indicate DMS concentrations of $3.5 \pm 0.8 \text{ nM}$. Other seawater samples collected January 5, at the beginning of a few day period characterized by high DMS atmospheric levels (Plate 2) and quite moderate wind speed ($6.4 \pm 3.8 \text{ m s}^{-1}$), indicate that a huge amount of DMS was present in seawater there ($57 \pm 23 \text{ nM}$). These high values were likely maintained during

several days as suggested by high chlorophyll content (1 to 3 mg m^{-3}) derived from satellite observations (available from the World Wide Web site <http://seawifs.gsfc.nasa.gov>) in the DDU coastal area. Such high chlorophyll contents were also observed mid-December and associated with high wind speed conditions ($12 \pm 7 \text{ m s}^{-1}$) coincide with a huge increase of atmospheric DMS concentrations ($> 80 \text{ nmol m}^{-3}$; Plate 2) observed at DDU December 19. Although being discontinuous, these observations suggest an higher DMS content of seawater offshore DDU with respect to values of 0.7 to 3.7 nM offshore of Palmer station reported by Berresheim *et al.* [1998].

As reported in Table 4, DMSO concentrations observed at DDU ($0.10 \pm 0.05 \text{ nmol m}^{-3}$) are similar to the ones observed

Table 3. NH_4^+ /nss SO_4^{2-} Mass Ratios in Accumulation and Supermicron Aerosol Modes, Mean Wind Speed, and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ Mass Ratios in Supermicron Aerosol Modes Observed in Summer (S) and Winter (W) Periods^a

Date	Mean Wind Speed, m s^{-1}	NH_4^+ /nss SO_4^{2-}		$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ $> 1 \mu\text{m}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ $> 1 \mu\text{m}$	nss SO_4^{2-} , ng m^{-3}	Cl^- , ng m^{-3}	MSA, ng m^{-3}	S, $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
		$< 1 \mu\text{m}$	$> 1 \mu\text{m}$						
S (Dec. 24, 1998)	10.5	0.31 ± 0.06	0.6 ± 0.3	0.17 ± 0.02	0.37 ± 0.03	226	2090	26.7	5.3
S (Jan. 17, 1999)	5.7	0.49 ± 0.15	0.0 ± 3.0	0.19 ± 0.05	0.22 ± 0.05	536	2545	65	8.3
S (Jan. 22, 1999)	14.5	0.28 ± 0.10	1.4 ± 1.2	0.18 ± 0.02	0.29 ± 0.04	382	1200	76	6.4
S (Feb. 20, 1999)	11.7	0.23 ± 0.05	1.6 ± 1.2	0.19 ± 0.06	0.33 ± 0.11	194	1124	37	2.7
W (Apr. 11, 1998)	17.3	ND	ND	0.08 ± 0.01	$0.14 \pm ?$	52	401	14.3	1.2

^a Abbreviation ND, not determined.

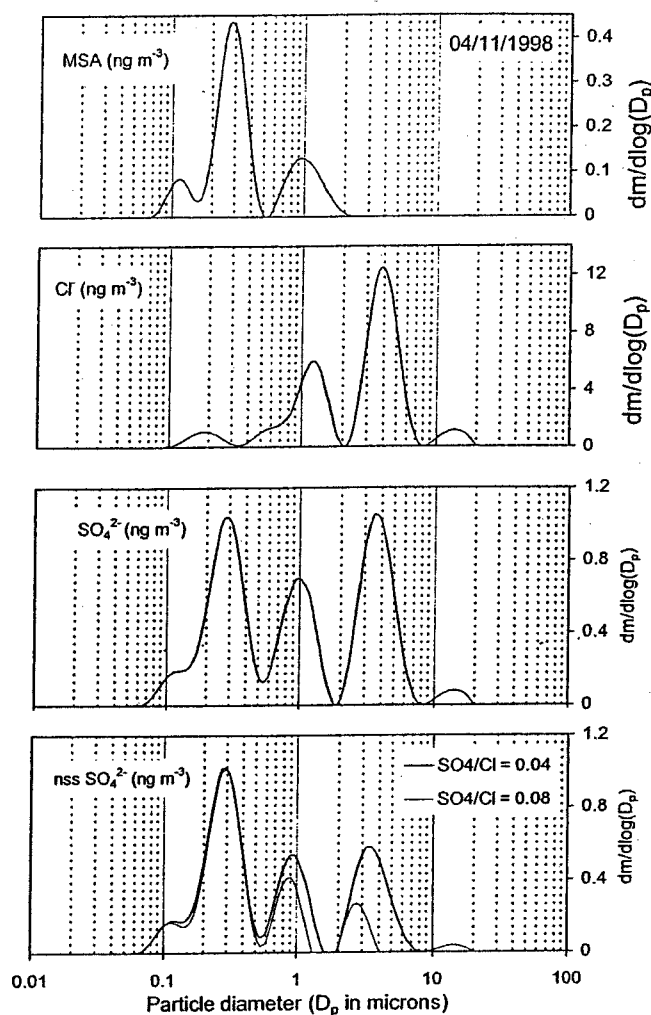


Figure 5. Mass size distribution of MSA, Cl^- , SO_4^{2-} , and nss SO_4^{2-} in a sample collected mid-April 1998. For nss SO_4^{2-} calculations we have assumed a sea-salt fractionation with sulfate to chloride mass ratios in sea-salt aerosol of 0.04 (thick line) and 0.08 (thin line) (see text).

at Palmer from Mid-January to February 25 ($0.095 \pm 0.100 \text{ nmol m}^{-3}$ [Berresheim *et al.*, 1998]). Given the higher DMS levels at DDU at that time (8.2 nmol m^{-3} instead of 4.9 nmol m^{-3} at Palmer), the similarity of DMSO concentrations at both sites is quite surprising. As discussed by Davis *et al.* [1998], the amount of DMSO present in the boundary layer at Palmer is very often influenced by vertical transport bringing air from the buffer layer into the marine boundary layer leading to sudden large increases of DMSO (up to 1 nmol m^{-3}) at any time of the day. Hence no overall good correlation between DMSO and DMS levels was seen at that site. Nevertheless, in a few occasions characterized by an absence of vertical inputs and sunny conditions, Davis *et al.* [1998] reported a DMSO level of 0.06 nmol m^{-3} at noon for a DMS level of 4.5 nmol m^{-3} , suggesting a molar DMSO/DMS ratio of 1.3% corresponding to local photochemical DMSO production. A quite different picture appears at DDU since, as depicted in Plate 2, daily mean DMS levels higher than 16.5 nmol m^{-3} coincide very often with daily mean DMSO concentrations higher than 0.2 nmol m^{-3} . This good correlation between daily

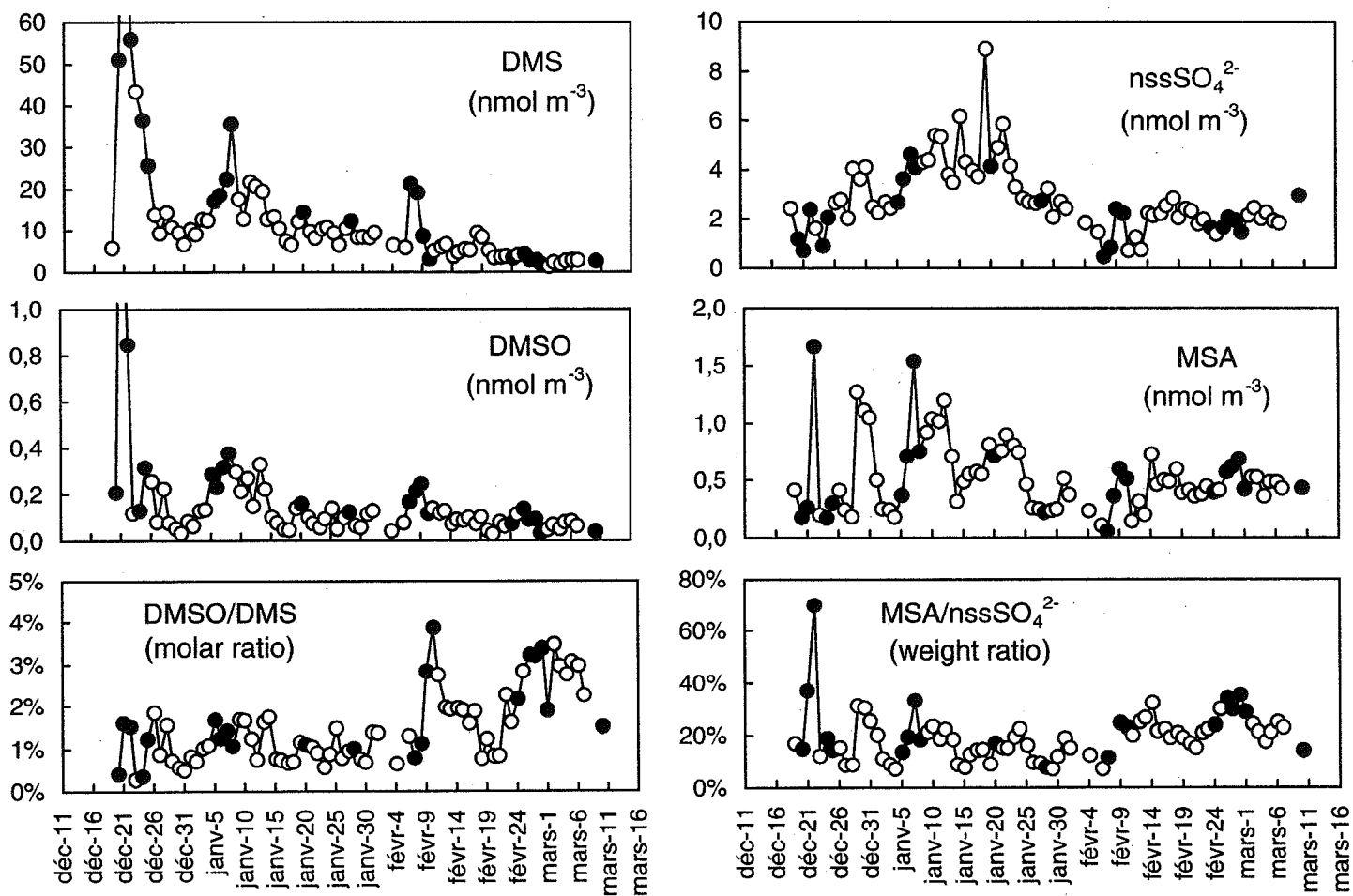


Plate 2. Daily mean DMS, DMSO, MSA, and nssSO₄²⁻ levels, and DMSO/DMS and MSA/nssSO₄²⁻ ratios from mid-December to mid-March versus the origin of air masses impacting the DDU site: blue points refer to days with wind bringing air from oceanic sectors, open black points to days with wind coming from glacier sectors (marine air having travelled for a short time over the glacier; see text), and red points to days with katabatic wind bringing continental Antarctic air (see text). DMS and DMSO levels are out of scale December 21 (114.5 and 1.83 nmol m⁻³, respectively). Open red and blue open circles refer to mixed situation: katabatic regime associated with glacier sectors and mixed glacier and marine sectors, respectively.

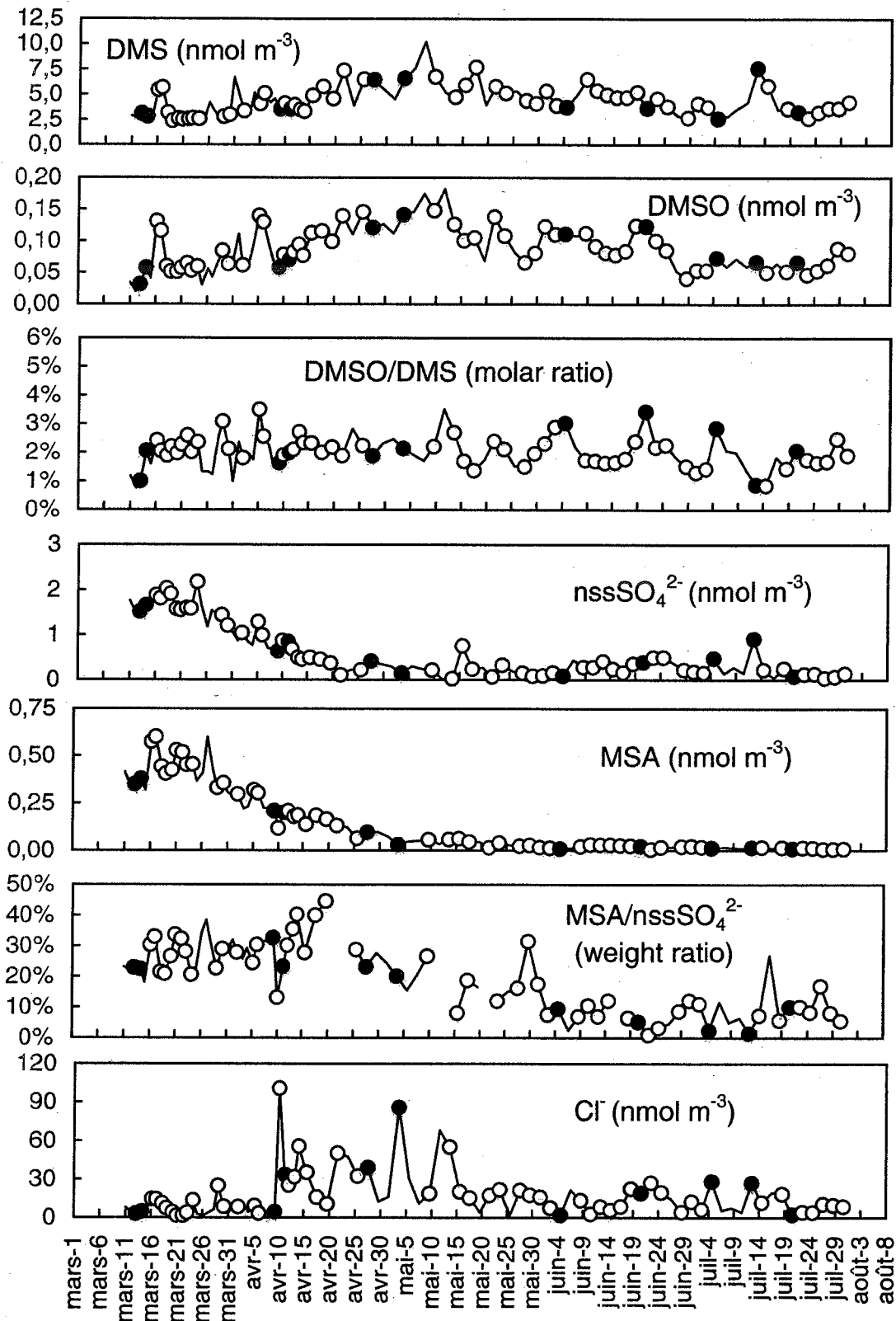


Plate 3. Daily mean DMS, DMSO, MSA, Cl⁻ and nssSO₄²⁻ concentrations, and DMSO/DMS and MSA/nssSO₄²⁻ ratios from mid-March to end of July versus the origin of air masses impacting the DDU site.

Table 4. Comparison of Atmospheric Levels of Sulfur Species Obtained at Dumont d'Urville With Those Previously Obtained at Other Coastal Antarctic Sites^a

Species	Site	Concentrations, nmol m ⁻³	Time Periods	References
DMS	Drake Passage	4.8 ± 1.9	March 22-27	<i>Berresheim</i> [1987]
	Gerlache Strait	4.4 ± 2.5	April 2-23	
SO ₂	Drake Passage	0.38 ± 0.19	March 22-27	<i>Berresheim</i> [1987]
	Gerlache Strait	0.50 ± 0.18	April 2-23	
MSA	Drake Passage	0.33 ± 0.23	March 22-27	<i>Berresheim</i> [1987]
	Gerlache Strait	0.19 ± 0.10	April 2-23	
nssSO ₄ ²⁻	Drake Passage	0.30 ± 0.23 ^b	March 22-27	<i>Berresheim</i> [1987]
	Gerlache Strait	0.34 ± 0.18 ^b	April 2-23	
DMS	DDU	3.8 ± 1.1	March 22/April 23	this work
SO ₂	DDU	0.6 ± 0.5	March 22/April 23	this work
MSA	DDU	0.31 ± 0.13	March 22/April 23	this work
nssSO ₄ ²⁻	DDU	1.06 ± 0.45 (0.70 ± 0.56)	March 22/April 23	this work
DMS	Palmer	4.92 ± 3.89	Jan. 15/Feb. 25	<i>Berresheim et al.</i> [1998]
DMSO	Palmer	0.095 ± 0.104	Jan. 20/Jan. 25	<i>Berresheim et al.</i> [1998]
MSA	Palmer	1.76 ± 1.42	Jan. 15/Feb. 25	<i>Berresheim et al.</i> [1998]
nssSO ₄ ²⁻	Palmer	2.85 ± 2.24	Jan. 15/Feb. 25	<i>Berresheim et al.</i> [1998]
DMS	DDU	8.2 ± 3.9	Jan. 15/Feb. 25	this work
DMSO	DDU	0.10 ± 0.05	Jan. 15/Feb. 25	this work
MSA	DDU	0.43 ± 0.21	Jan. 15/Feb. 25	this work
nssSO ₄ ²⁻	DDU	2.76 ± 1.59	Jan. 15/Feb. 25	this work

^a One nmol m⁻³ (20°C, 1013 hPa) corresponds to 24.2 pptv. DDU, Dumont d'Urville.

^b Calculated assuming a nonfractionated sea-salt aerosol. For comparison we report (values in parentheses) nssSO₄²⁻ levels calculated at DDU when a non-sea-salt fractionation is assumed.

mean DMS and DMSO levels appears driven at the first order by the origin of air mass reaching the site, air masses directly advected from oceanic regions containing more DMS and DMSO than those having been in contact with the ice sheet (Plate 2). Based on individual subdaily DMS and DMSO values obtained during January and February, *Legrand et al.* [this issue] reported an overall correlation between the mixing ratio (expressed in pptv) of the two species (DMSO = 0.014 DMS - 0.68, with $R^2 = 0.63$). The correlation was found better ($R^2 = 0.75$ [*Legrand et al.*, this issue]) when samplings made during times of intense sunlight at the site are considered. Furthermore, the detailed study of a few events characterized by high sunny conditions and no change of the dew point (December 21, December 25, and January 4) clearly indicates local photochemical production of DMSO [*Legrand et al.*, this issue]. Note that during sunny conditions

the mean molar DMSO/DMS ratio at DDU close to 1.5% agrees quite well with the one observed at Palmer [*Davis et al.*, 1998] during a few photochemical events. These data suggest that in addition to the origin of air masses the local photochemical production of DMSO likely plays a role on observed DMSO levels at DDU. Finally, the overall mean DMSO/DMS ratio close to 1% at DDU in summer suggests that vertical transport remained a limited phenomenon at that time.

As seen in Table 4, the mean MSA level reported by *Berresheim et al.* [1998] at Palmer is considerably larger (1.7 ± 1.4 nmol m⁻³) than the one observed at DDU (0.43 ± 0.21 nmol m⁻³) at that time. Comparing MSA levels at Palmer (1.25 nmol m⁻³) and Mawson (0.54 nmol m⁻³), *Savoie et al.* [1993] suggested that the low MSA Mawson levels may be due to a relatively higher occurrence of katabatic winds

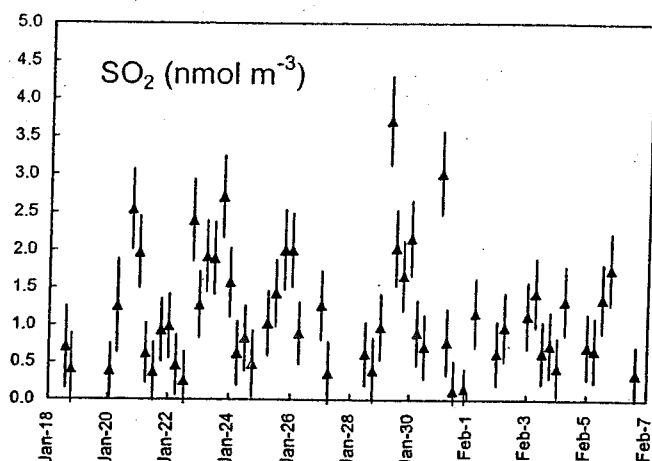


Figure 6. Subdaily SO_2 concentrations observed at DDU from January 18 to February 5 (1999) (sampling interval of 2 hours). Vertical bars refer to uncertainties.

advecting inland Antarctic air masses to the Mawson coastline. This conclusion is not valid for DDU since no katabatic events had occurred from mid-December to early February (Plate 2). The downward transport bringing air masses relatively rich in DMSO and gaseous MSA into the marine boundary layer was proposed to contribute as a mean for one third to one half of the gaseous MSA in the boundary layer at Palmer [Jefferson *et al.*, 1998b; Davis *et al.*, 1998]. Referring to our observation of a good correlation between DMS and DMSO, it is likely that vertical transport has a more limited impact on the boundary layer chemistry at DDU. That may partly explain the larger MSA levels at Palmer with respect to the ones at Dumont D'Urville. On the other hand, as discussed by Legrand *et al.* [this issue], strong photochemical events leading to DMSO production are accompanied by a quasi-simultaneous increase of MSA levels (see the case of December 21, 1999, in Plate 2), whereas no significant increase of non-sea-salt sulfate level is observed.

Daytime and nighttime samplings of SO_2 carried out from January 18 to February 5 indicate a mean mixing ratio of $1.2 \pm 0.9 \text{ nmol m}^{-3}$ (see Figure 6). The only previous SO_2 determinations in Antarctica were made by Berresheim [1987] in April 1986 near the Antarctic Peninsula, indicating levels in the range of 0.4 nmol m^{-3} . Concentrations observed at that time at DDU ($\sim 0.6 \text{ nmol m}^{-3}$; see Table 4) are in fairly good agreement with this unique study of SO_2 in Antarctic regions. SO_2 was not measured at Palmer during the SCATE campaign, but the observed levels of gaseous sulfuric acid would require a mean SO_2 level of 4.1 nmol m^{-3} in February [Jefferson *et al.*, 1998a]. Davis *et al.* [1998] calculated that the local photochemistry of DMS, present there at a level of 2.3 nmol m^{-3} , would produce 0.12 nmol m^{-3} of SO_2 . Following that, the mean DMS level (9.5 nmol m^{-3}) observed at DDU from January 18 to February 5 would produce some 0.54 nmol m^{-3} of SO_2 . If correct, these calculations suggest that the local photochemical production represents a half of the observed levels of SO_2 at DDU. That again contrasts with the situation at Palmer where 0.12 nmol m^{-3} are expected from local production compared to the expected concentration of 1.2 to 3.7 nmol m^{-3} . From that, Davis *et al.* [1998] concluded to a strong influence of vertical transport at Palmer

to maintain such high levels of SO_2 . Thus, as for DMSO and MSA, the SO_2 DDU data suggest that the site is far less influenced by vertical transport and is more representative of ongoing chemistry in the marine boundary layer.

6. Seasonal Cycles

Because of the variable occurrence of katabatic events over the year (see Plates 2 and 3) and referring to the difference in levels of some sulfur species between the marine boundary layer and inland Antarctic air (in particular for DMSO and MSA, see section 7), with the aim to examine seasonal variations of DMS and of its oxidation products in the marine boundary layer at high southern latitudes, we calculated monthly means (Figure 7) after having discarded samples collected during days having experienced katabatic regime and mixed situations (katabatic regime and glacier wind sectors). Furthermore, December means have been calculated discarding the 5 days characterized by huge DMS levels (December 20 to 24).

In 1999 the total content of sulfur species at DDU was some 3 times higher in summer (December, January, and February) than in winter (May, June, and July) (Figure 7). Very different seasonal patterns are observed for individual species, with a strong summer to winter ratios of sulfur aerosol species (22 and 12 for MSA and nssSO_4^{2-} , respectively), whereas the DMS level is only 2 times lower in winter than in summer and a quasi-constant DMSO level is observed from January to July (Figure 7). Discontinuous SO_2 measurements achieved from February 1995 to December 1998 (Figure 7) suggest a summer to winter ratio of at least 8. This picture has to be taken with some caution since measurements were sparse and essentially carried out during the day. For instance, the mean level in January derived from this data set is $2.8 \pm 0.7 \text{ nmol m}^{-3}$, whereas the more continuous (daytime and nighttime) sampling achieved in January 1999 suggests a concentration of $1.2 \pm 0.9 \text{ nmol m}^{-3}$.

This first investigation of winter DMS levels in Antarctic regions points out relatively high values (4.75 nmol m^{-3}) compared, for instance, with winter concentrations observed at Amsterdam Island (1.8 nmol m^{-3}) located at $37^\circ 50' \text{ S}$ in the southern Indian Ocean [Sciare *et al.*, 2000]. Even the absolute minimum of DMS level observed in March at DDU (3.06 nmol m^{-3}) is significantly higher than winter values observed at Amsterdam Island. As depicted in Figure 7, the absolute maximum of winter DMS levels occurred in April and May 1999, coinciding with a period of unusually high winter chloride levels, as already mentioned in section 3. Although the DMS winter level observed at DDU in 1999 may be partly due to unusual bad sea ice conditions offshore of the site, the mean mixing ratio observed in June and July (4.1 nmol m^{-3} , Figure 7) suggests that a few nanomoles per cubic meter is a representative winter DMS concentration for coastal Antarctica. Such high DMS levels in winter may be due to some residual DMS emissions from the large open water fraction (50% up to 200 km from the coast) present in this oceanic Antarctic sector or advection of DMS emitted at more temperate latitudes in conjunction with a long photochemical lifetime of DMS (from 6 days in March to 115 days in July; see calculations below).

Figure 7 shows that in spite of a decrease of DMS levels from summer to winter, the one of DMSO remains quite

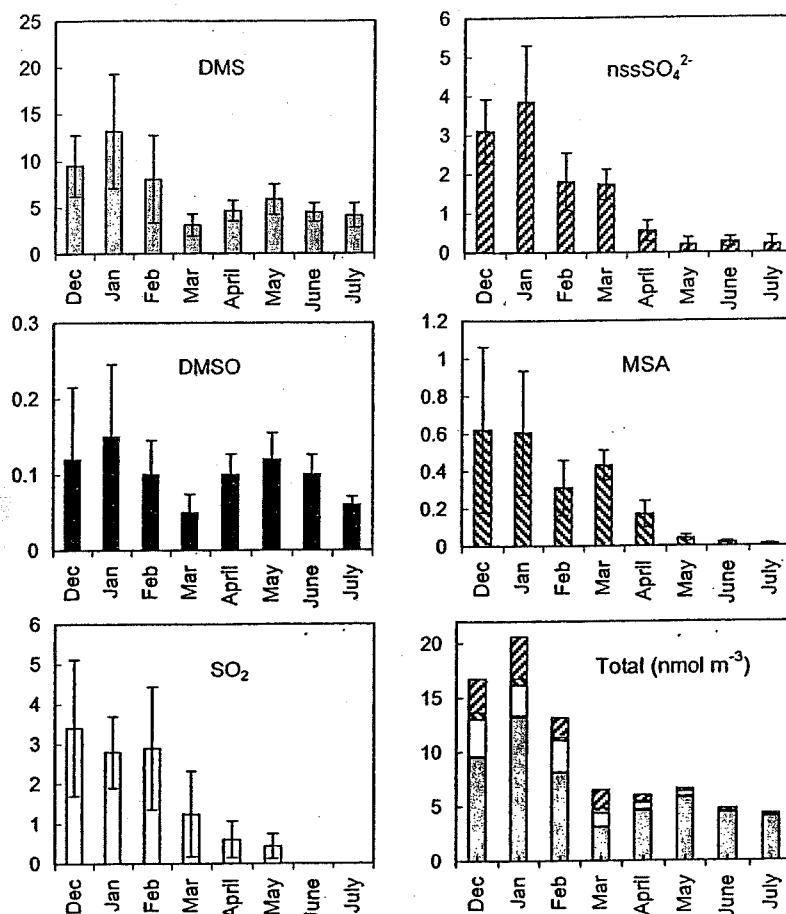


Figure 7. Monthly mean concentrations of DMS, DMSO, nssSO_4^{2-} , and MSA from mid-December 1998 to July 1999, of SO_2 from 1995 to 1998. Bottom right refers to the contribution of each sulfur species to the total sulfur concentrations (expressed in nmol m^{-3} of S).

stable throughout the January–July time period. At the opposite, the levels of MSA, which is thought as DMSO to be mainly produced from the DMS/OH addition pathway in cold regions, are strongly decreased from January to July (Figure 7). Recently, it was suggested that DMSO could be directly emitted from the ocean. However, as discussed in details by Legrand *et al.* [this issue], direct emissions of DMSO from seawater can be neglected there. Based on the examination of diurnal DMSO variations in summer, Legrand *et al.* [this issue] concluded that the DMSO level is controlled by (1) its production via the DMS/OH addition pathway, (2) its reaction with OH in the gas phase, and (3) its loss onto aerosols following

$$d[\text{DMSO}]/dt = \beta k_2 [\text{DMS}] [\text{OH}] - (k_3 [\text{OH}] + k_4) [\text{DMSO}]. \quad (6)$$

As detailed by Legrand *et al.* [this issue], the best fit was obtained with the following values: an addition pathway yield of DMSO (β) equal to 0.8, as also suggested by Davis *et al.* [1998]; a temperature-dependent rate coefficient for the DMS/OH addition reaction (k_2 expressed in $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$): $(1.7 \times 10^{-42} [\text{O}_2] e^{7810/T}) / (1 + 5.5 \times 10^{-31} [\text{O}_2] e^{7460/T})$ [Atkinson *et al.*, 1997]; a rate coefficient of the DMSO/OH reaction (k_3) of $10^{-10} \text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Hynes *et al.*, 1993];

and an heterogeneous loss rate for DMSO (k_4 in s^{-1}) equal to $k_4 = (0.5 \times 10^{-10} [\text{OH}] + 5.5 \times 10^{-5}) S/3.3$, where S is the dry aerosol surface expressed in $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ [Legrand *et al.*, this issue].

The dependence of the loss rate (k_4) to the OH radical level present in the gas phase is an empirical relationship which in fact likely depicts photochemical conditions controlling the amount of OH radicals present in hydrated aerosols. Potential sources of OH radicals in the aqueous phase include aqueous phase reaction of HO_2 with ozone and photolysis of H_2O_2 in the aqueous phase which would be related to the photolysis rates of ozone and H_2O_2 ($J\text{O}_3$ and $J\text{H}_2\text{O}_2$). At the latitude of DDU (66°S), values of $J\text{O}_3$ and $J\text{H}_2\text{O}_2$ are very similar in summer at night ($0.8 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ and $1.2 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$, respectively) and in winter during the day ($0.8 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ and $1.1 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$, respectively) due to similar zenithal angles. Thus, as a first approximation, it appears legitimate to use the relationship between k_4 and the OH radical mixing ratio observed over day and night in summer to calculate DMSO values during winter solving (6).

Based on the observation of a very low DMSO content (i.e., close to the detection limit of 0.4pmol m^{-3}) in aerosol in summer and of a simultaneous enhancement of MSA aerosol levels during these days, Legrand *et al.* [this issue] suggested that in summer about a third of DMSO trapped onto aerosol

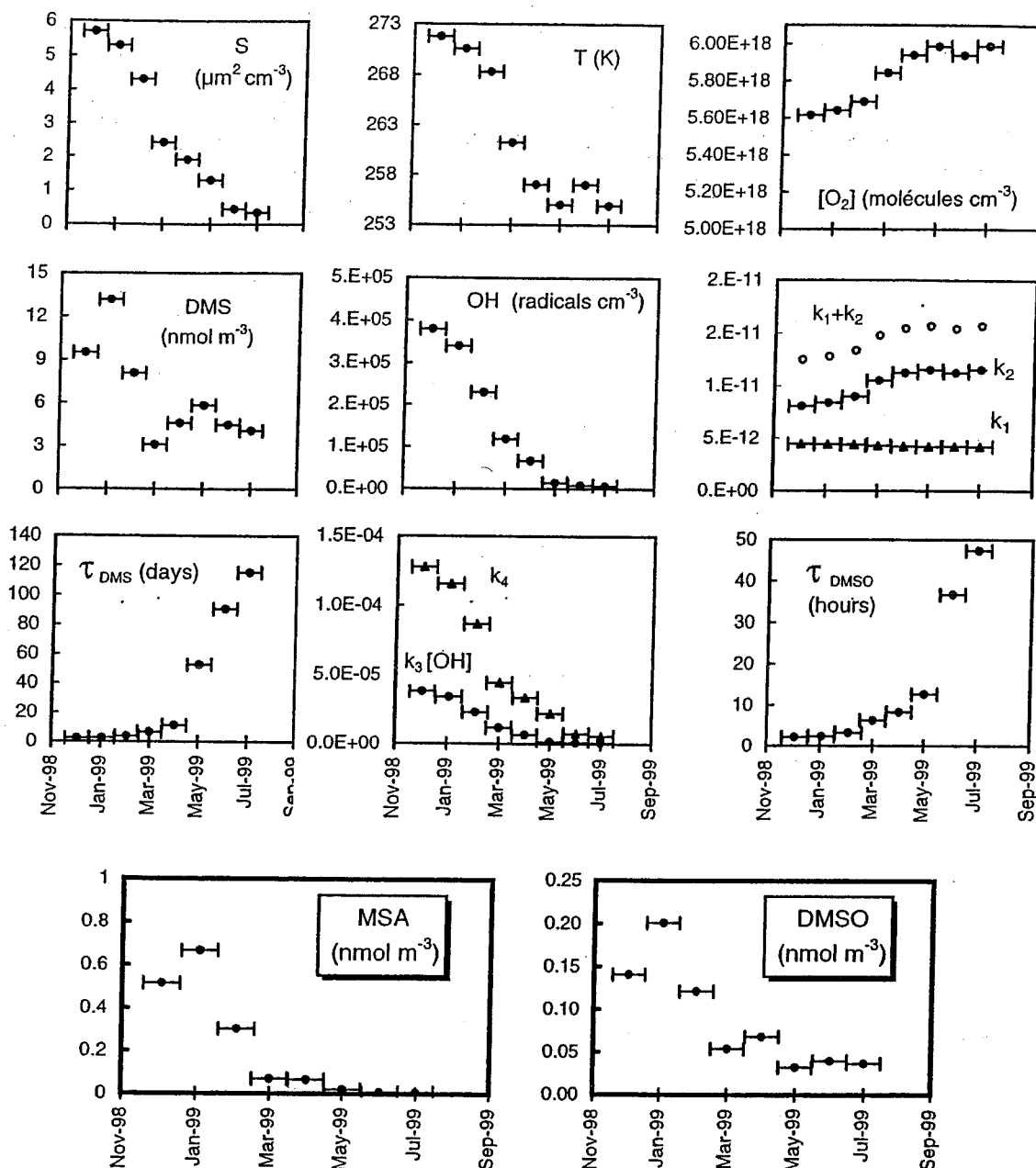


Figure 8. Mean seasonal variations of parameters used to calculate DMSO and MSA levels from December to January: estimated dry aerosol surface (see text), observed DMS concentrations, surface temperatures, oxygen concentrations (see text), estimated OH radical concentrations (see text), rate coefficient of DMS/OH abstraction (k_1) and addition pathway (k_2) (see text), photochemical lifetime of DMS, loss rate (in s^{-1}) of DMSO by DMSO/OH reaction (k_3 [OH]) and onto aerosols (k_4) (see text), lifetime of DMSO (see text), and expected levels of DMSO and MSA assuming steady-state conditions. (Read $6.0E+18$ as 6.0×10^{18} .)

is rapidly oxidized into MSA. Seven teflon filter samples were also collected in winter with an air volume sample of 40 m^3 leading to a detection limit of 0.3 pmol m^{-3} . The mean level observed on these seven winter filters was also low and close to $0.6 \pm 0.2 \text{ pmol m}^{-3}$. That suggests that in winter DMSO is also rapidly oxidized in the aerosol phase. Thus, following Legrand *et al.* [this issue], we calculated MSA levels from the total amount of DMSO (DMSO_p) lost from the gas phase over a time period of Δt as

$$[\text{MSA}] = 0.33 k_4 [\text{DMSO}_p] \Delta t. \quad (7)$$

Equations (6) and (7) were solved for conditions taking place at DDU from December to July (Figure 8). We used seasonal variations of OH radical concentrations averaged over 24 hours simulated by the three-dimensional (3-D) transport and chemistry IMAGE model [Pham *et al.*, 1995] for 1 km elevation at 66°S . The dry aerosol surface was estimated applying (5) (section 4). Results of these

calculations are summarized in Figure 8 and highlight changes of DMSO and MSA levels from summer to winter times. First, as already stated by *Legrand et al.* [this issue], the lifetime of DMSO in summer is mainly controlled by the heterogeneous loss (2 hours) against the DMSO/OH gas phase reaction (9 hours). In winter, calculations show that the lifetime of DMSO is still controlled by heterogeneous loss but is enhanced to 2 days, mainly as a result of a decrease by a factor of 16 of the available aerosol surface from December to July. Our calculations suggest that local photochemistry of DMS can lead to 0.02 nmol m^{-3} of DMSO due to a reduction of the heterogeneous loss (k_a) by a factor 20 and a production rate ($k_3[\text{OH}]$) decreased by a factor of 100. Compared with the observed DMSO level in July (0.09 nmol m^{-3}), we conclude that local photochemistry in addition to advection from more temperate latitudes in conjunction with a lifetime of 2 days maintain DMSO at the level close to 0.1 nmol m^{-3} in winter. As seen in Figure 8, the amount of MSA provided by the local heterogeneous oxidation of DMSO during 24 hours onto aerosols is of the order of magnitude of observed MSA levels in summer. Assuming that the rate of MSA produced by the heterogeneous oxidation of DMSO remains constant from summer to winter, Figure 8 indicates that local heterogeneous chemistry of DMSO would produce less than 0.01 nmol m^{-3} of MSA onto aerosols over 24 hours in winter. That is again consistent with observed winter MSA levels.

7. Impact of Katabatic Air

Plate 3 shows that enhancement of the molar DMSO/DMS ratio when air masses brought by katabatic wind reached the site is an overall picture throughout the year. The enrichment of DMSO relative to DMS in air flowed by katabatic winds in summer was discussed by *Legrand et al.* [this issue]. As seen in Plate 3, whereas the increase of DMSO/DMS ratios under katabatic conditions can be observed until July, the simultaneous increase of MSA/nssSO₄²⁻ ratios seen in February/March (Plate 2) is no longer seen during June and July events. In summer, assuming that the available surface of aerosol is 10 times lower in continental Antarctic air than in the marine boundary layer, *Legrand et al.* [this issue] calculated a lifetime of DMSO of 6 hours mainly related to the DMSO/OH reaction which dominates there the heterogeneous DMSO loss. Thus it is expected that a significant production of gas phase MSA takes place in continental Antarctic air, as already observed by *Jefferson et al.* [1998b] at Palmer during vertical mixing. The simultaneous increase of DMSO and MSA levels observed at DDU during a summertime katabatic regime is consistent with this picture of a different chemistry in favor of the DMSO/OH gas phase reaction in continental Antarctic air masses. The situation in winter continental Antarctic air may be different. First, the DMSO/OH reaction would become slower ($k_3[\text{OH}]$ close to $6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ for an OH concentration of 6×10^3 radicals cm^{-3} at 5 km elevation in July). Second, the heterogeneous loss rate would also be decreased to $5.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ if we assume that in winter the aerosol surface is also 10 times lower than in the marine boundary layer. Thus in winter the two processes would be in competition. That may be the cause of a more limited gas phase production of MSA there at that time.

8. Conclusions

This study of seasonal cycles of both sulfur aerosols and of DMS, DMSO, and SO₂ carried out in coastal Antarctica have shown that while sulfur aerosols (MSA and non-sea-salt sulfate) exhibit a strong seasonal cycle characterized by summer maxima, the one of DMS is weaker likely due to residual winter DMS emissions nearby the sea ice front in conjunction with an atmospheric lifetime of several tens of days. The quasi-absence of DMSO seasonal variations can be explained by considering that lifetime of this species is controlled by both homogeneous gas phase oxidation and heterogeneous photochemical loss. Thus in winter the decreased efficiency of the photochemical production (DMS/OH addition pathway) is counteracted by a decrease of the loss of DMSO onto aerosols. We also conclude that vertical transports appear far less efficient at DDU compared with the situation at the Palmer station. In fact, apart from the katabatic situation, data collected at DDU likely well mimics the situation in the marine boundary layer. It is now clear that the record of sulfur aerosol in polar ice is not only depicting the strength of past marine DMS emissions but was also driven by photochemical conditions. The assumption of heterogeneous DMSO chemistry leading to MSA is confirmed with observed seasonality of DMS, DMSO, and MSA levels. Finally, the R ratio driven by MSA levels is itself controlled by local meteorological conditions (occurrence of katabatic wind and local production via an heterogeneous oxidation of DMSO formed through the addition pathway).

Acknowledgments. We thank the overwinter crews at Dumont d'Urville for careful sample collection as well as performing the measurements at Dumont d'Urville, especially Nicolas Hotellier. Special thanks are dedicated to Jean Sciare from LSCE (Saclay, France) who initiated the measurements of DMS and DMSO at the site in December 1998. We thank Météo-France who provided us local meteorological data from the DDU site. Data inversion for cascade impactor measurements were done with program provided by R. Hillamo (FMI, Helsinki). We would like to thank the two anonymous reviewers of the manuscript for their helpful comments. National financial support and field logistic supplies for overwinter and summer campaigns were provided by Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaire (IFRTP) within the program 241. This work was also partly funded by the Centre National de la Recherche Scientifique (INSU) within the program PNCA.

References

- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 698-736, 1997.
- Berresheim, H., Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and Antarctic oceans, *J. Geophys. Res.*, 92, 13,245-13,262, 1987.
- Berresheim, H., and F.L. Eisele, Sulfur chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment: An overview of project SCATE, *J. Geophys. Res.*, 103, 1619-1627, 1998.
- Berresheim, H., J.W. Huey, R.P. Thorn, F.L. Eisele, D.J. Tanner, and A. Jefferson, Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at

- Palmer station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *103*, 1629-1637, 1998.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S. Warren, Perturbation of the Northern Hemisphere radiative balance by back-scattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, *43*, 152-163, 1991.
- Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, and H. Berresheim, DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄ (g), MSA (g), and MSA (p), *J. Geophys. Res.*, *103*, 1657-1678, 1998.
- Hoppel, W.A., and G.M. Frick, Submicron aerosol size distributions measured over the tropical and South Pacific, *Atmos. Environ.*, *24*, 645-659, 1990.
- Hynes, A.J., R.E. Stickel, A.J. Pounds, and Z. Zhao, Model study of the ratio between methanesulphonic acid (MSA) and non sea salt-sulphate in coastal air, in *Dimethylsulfide: Oceans, Atmosphere, and Climate*, edited by G. Testelli and G. Angeletti, p. 211, Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1993.
- Jefferson, A., D.J. Tanner, F.L. Eisele, and H. Berresheim, Sources and sinks of H₂SO₄ in the remote Antarctic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *103*, 1639-1645, 1998a.
- Jefferson, A., D.J. Tanner, F.L. Eisele, D.D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J.W. Huey, A.L. Torres, and H. Berresheim, OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *103*, 1647-1656, 1998b.
- Klemm, O., and R.W. Talbot, A sensitive method for measuring atmospheric concentrations of sulfur dioxide, *J. Atmos. Chem.*, *13*, 325-342, 1991.
- Legrand, M., Ice core records of atmospheric sulphur, *Philos. Trans. R. Soc. London*, *352*, 241-250, 1997.
- Legrand, M., and E.C. Pasteur, Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,991-11,006, 1998.
- Legrand, M., and D. Wagenbach, Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the antarctic air and snow chemistry, *J. Geophys. Res.*, *104*, 1581-1596, 1999.
- Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney, and J. Hall, Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions, *J. Geophys. Res.*, *103*, 11,043-11,056, 1998.
- Legrand, M., J. Sciare, B. Jourdain, and C. Genthon, Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer, *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Maenhaut, W., R. Hillamo, T. Makela, J.L. Jaffrezo, M.H. Bergin, and C.I. Davidson, A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, *B109/110*, 482-487, 1996.
- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E.C. Pasteur, and F. Ducroz, Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,975-10,990, 1998.
- Pham, M., J.F. Muller, G. Brasseur, C. Granier, and G. Megie, A three-dimensional study of tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, *100*, 26,061-26,092, 1995.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, R.J. Larsen, F. Huang, M.A. Izaguirre, T. Huang, T.H. Snowdon, L. Custals, and C.G. Sanderson, Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer station, and Marsh (King George Island), *J. Atmos. Chem.*, *17*, 95-122, 1993.
- Sciare, J., and N. Mihalopoulos, A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO), *Atmos. Environ.*, *34*, 151-156, 2000.
- Sciare, J., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, *105*, 17,257-17,266, 2000.
- Teinilä, K., V.-M. Kerminen, and R. Hillamo, A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 3893-3904, 2000.
- Wagenbach, D., Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport, in *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow, NATO ASI Ser.*, vol. I42, edited by E. Wolff and R. Bales, pp. 173-190, Springer-Verlag, New York, 1996.
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J. Hall, and E. Wolff, Sea salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,961-10,974, 1998a.
- Wagenbach, D., M. Legrand, H. Fischer, F. Pichlermayer, and E. Wolff, Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites, *J. Geophys. Res.*, *103*, 11,007-11,020, 1998b.
- Wolfenbarger, J.K., and J.H. Seinfeld, Inversion of aerosol size distribution data, *J. Aerosol Sci.*, *21*, 227-247, 1990.
- Wolff, E.W., M. Legrand, and D. Wagenbach, Coastal Antarctic aerosol and snowfall chemistry, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,927-10,934, 1998.

B. Jourdain and M. Legrand, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, 54 rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint-Martin d'Hères, Cedex, France. (e-mail:mimi@glaciog.ujf-grenoble.fr)

(Received August 31, 2000; revised November 23, 2000; accepted November 30, 2000.)

Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer

Michel Legrand

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, St. Martin d'Hères, France

Jean Sciare

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette, France

Bruno Jourdain and Christophe Genthon

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, St. Martin d'Hères, France

Abstract. A study of atmospheric dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoxide (DMSO) was conducted on a subdaily basis during austral summer months (450 samples from mid-December 1998 to late-February 1999) at Dumont d'Urville, a coastal Antarctic site ($66^{\circ} 40'S$, $140^{\circ} 01'E$). In addition, subdaily aerosol samplings were analyzed for particulate methanesulfonate (MSA) and non-sea-salt sulfate (nssSO_4^{2-}). During these summer months, DMS and DMSO levels fluctuated from 34 to 2923 pptv (mean of 290 ± 305 pptv) and from 0.4 to 57 pptv (mean of 3.4 ± 4.4 pptv), respectively. Mean MSA and non-sea-salt sulfate (nssSO_4^{2-}) mixing ratios were close to 12.5 ± 8.2 pptv and 68.1 ± 35.0 pptv, respectively. In two occasions characterized by stable wind conditions and intense insolation, it was possible to examine the local photochemistry of DMS. During these events, DMSO levels tracked quite closely the solar flux and particulate MSA levels were enhanced during the afternoons. Photochemical calculations reproduce quite well observed diurnal variations of DMSO when we assume an 0.8 yield of DMSO from the DMS/OH addition channel and an heterogeneous loss rate of DMSO proportional to the OH radical concentration: $0.5 \times 10^{-10} [\text{OH}] + 5.5 \times 10^{-5}$ (in s^{-1}). If correct, on a 24 hour average the heterogeneous loss of DMSO is estimated to be 2 times faster than the DMSO/OH gas phase oxidation in these regions. Very low levels of DMSO were found in the aerosol phase (less than 0.01 pptv), suggesting that an efficient oxidation of DMSO subsequently takes place onto the aerosol surface. The observed increase of MSA levels which takes place quasi-immediately after the noon DMSO maximum suggests that an heterogeneous oxidation of DMSO onto aerosols represents a more efficient pathway producing MSA compared to the gas phase DMSO/OH pathway. Since only a third of the total amount of DMSO lost can be explained by the observed enhancement of MSA levels, further studies investigating other species including methanesulfinic acid and dimethylsulfone (DMSO_2) formed during the oxidation of DMS are here needed. When katabatic winds took place, bringing continental Antarctic air at the site, enrichments of DMSO relative to DMS and MSA relative to non-sea-salt sulfate levels were observed. That is in agreement with the hypothesis of an accumulation of DMSO and probably of gaseous MSA in the free Antarctic troposphere in relation to a less efficient heterogeneous loss rate of DMSO.

1. Introduction

The sulfur cycle still represents one of the major unknown atmospheric contributor forcing the climate system. In

particular, the effect of climate changes on dimethylsulfide (DMS) emissions from the marine biota as well as the atmospheric pathways by which cloud condensation nuclei are produced from the gaseous sulfur precursors are not enough understood. Atmospheric studies of sulfur species at high southern latitudes can here help since these oceanic regions are not yet disturbed by anthropogenic SO_2 emissions and remain dominated by natural DMS emissions from the marine biota. Previous works dedicated to the sulfur cycle study in

Copyright 2001 by the American Geophysical Union.

Paper number 2000JD900840.
0148-0227/01/2000JD900840\$09.00

Antarctic regions were mainly carried out by investigating aerosol end-products of the atmospheric DMS oxidation, namely methanesulfonate (MSA) and non-sea-salt sulfate (nssSO_4^{2-}). Multiple year-round studies of these sulfur aerosols have been initiated at Mawson [Savoie *et al.*, 1993] since 1987, Neumayer [Wagenbach, 1996] since 1983, and Dumont d'Urville [Minikin *et al.*, 1998; Legrand and Wagenbach, 1999] since 1991.

Recently, a more comprehensive approach dedicated to the study of the atmospheric fate of DMS at high southern latitudes was conducted in summer 1994 at Palmer (Antarctic Peninsula) [Berresheim and Eisele, 1998] in the framework of the Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment (SCATE) project. For the first time in Antarctica, the SCATE project investigated gas phase DMS, dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylsulfone (DMSO_2), sulfuric and methanesulfonic acids. A major result of this campaign was that due to a large enough lifetime of DMS at these latitudes and the occurrence of strong vertical pumping induced by low-pressure storm systems, a large amount of DMS can be upward transported in the free troposphere. Conversely, the distribution of DMS oxidation products in the atmospheric boundary layer at the Palmer station vicinity is frequently influenced by downward mixing from the free troposphere.

The DMS/OH addition pathway is critically temperature dependent. It is faster at low temperatures and may represent as high as two thirds of the total oxidation of DMS at 273 K [Arsene *et al.*, 1999]. The fate of DMSO, a major oxidation product of the addition pathway, is thus of great concern at the high latitudes of Antarctica. In the frame of the SCATE project, it was shown that DMSO has a lifetime of a few hours, suggesting the existence of an heterogeneous uptake of this gas onto aerosols which dominates the gas phase DMSO/OH oxidation process [Davis *et al.*, 1998]. The possibility that this heterogeneous process contributes to the observed levels of particulate MSA was proposed [Jefferson *et al.*, 1998]. Such an assumption was confirmed by very recent kinetic studies which reported a MSA production from the DMSO/OH oxidation in liquid phase [Bardouki *et al.*, 1999].

Since mid-December 1998, in addition to the investigation of sulfur (MSA and sulfate) aerosols, a study of DMS and DMSO levels was conducted at Dumont d'Urville, a coastal Antarctic site. The seasonal variations of DMS, DMSO, SO_2 , and MSA and sulfate aerosol species at this site are discussed in a companion paper [Jourdain and Legrand, this issue]. It

is shown that, except when a katabatic situation took place bringing inland Antarctic air masses to the site, the atmospheric boundary layer at DDU is less influenced by downward transport with respect to the situation at Palmer. That renders easier the study of the atmospheric fate of DMS within the marine boundary layer at DDU. In this paper, based on subdaily samplings of DMS, DMSO, and sulfur aerosols, we examine in detail some events driven by the local photochemical conditions. In particular, we test the assumption of an heterogeneous loss of DMSO onto aerosols. We also discuss the origin of particulate MSA rapidly produced during these photochemical events.

2. Sampling and Methods

2.1. DMS and DMSO Gas Phase Measurements

Four hundred and fifty subdaily DMS and DMSO samplings were achieved from mid-December 1998 to end of February 1999 at Dumont d'Urville (DDU). As a mean, the frequency of DMS and DMSO samplings ranged from 5 to 12 samples per day as detailed in Table 1. DMS samplings were performed by filling 6 L electropolished stainless steel canisters by compressing air at 5 bars within several minutes. The sampling of DMSO was achieved by using a mist chamber in which air was flowed at a rate of $0.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ during 1 hour through an inlet Teflon filter (Gelman 47 mm). Following Sciare and Mihalopoulos [2000], mist chambers were filled with 20 mL of acidified water. Using two mist chambers placed in series, Sciare and Mihalopoulos [2000] concluded that the efficiency of the sampling device is almost quantitative and that no correction of raw data is needed. DMSO analysis was performed by reduction of DMSO to DMS using sodium borohydride as described by Andreae [1980].

DMS and DMSO analyses were achieved in the field by using a gas chromatograph (GC) equipped with a flame photometric detector (HP 6890, 393 nm). DMS was cryogenically trapped at -60°C on a tenax GC 80 loaded tube maintained in a bath of ethanol cooled by a Cryocool CC100 device. DMS was subsequently transferred to the GC by thermal desorption of the tenax trap (boiling water) as detailed by Nguyen *et al.* [1990]. Working chromatographic conditions here applied were an oven temperature of 95°C , a detector temperature of 200°C , and a gas flow rate at the flame of 30 mL min^{-1} of helium (carrier gas), 80 mL min^{-1} of air, and 55 mL min^{-1} of hydrogen. Calibrations were achieved on a daily

Table 1. Frequency of Aerosol, DMS, and DMSO Samplings Carried Out from Mid-December 1998 to March 1999 at Dumont d'Urville

Time Periods	Number of DMS Samples per Day	Number of DMSO Samples per Day	Aerosol Samples (Number per Days)
Dec. 17 - 25, 1998	1 to 3	0	2-3
Dec. 26, 1998, to Jan. 20, 1999	5 (from 3 to 8)	5 (from 3 to 8)	2-3
Jan. 21 to Feb. 5, 1999	12 (every 2 hours)	12 (every 2 hours)	4
Feb. 6 - 25, 1999	5 (from 4 to 6)	5 (from 4 to 6)	2

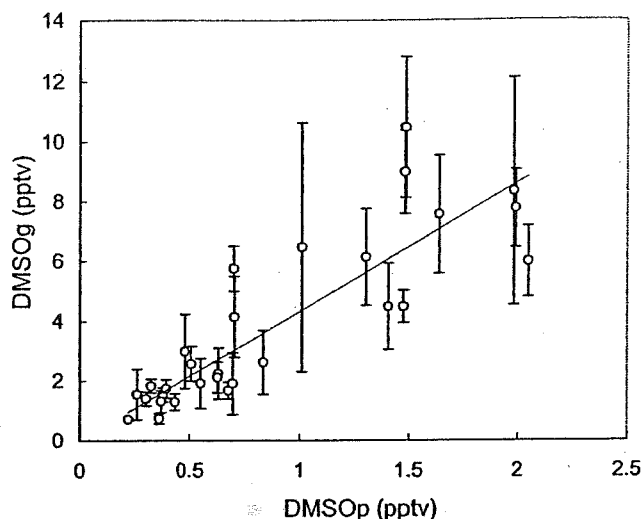


Figure 1. Comparison of mean DMSO mixing ratios observed between December 26, 1998, and January 9, 1999, using mist chamber samplings (DMSOg) with mixing ratios obtained at the same time on Whatman paper filters (DMSOp). Vertical bars refer to the variability of the multiple mist chamber sampling covering the time interval of the Whatman filter runs.

basis by the mean of a permeation tube (VICI Metronics, Santa Clara, California). This tube was calibrated against other permeation tubes used as references for the monitoring of atmospheric DMS at Amsterdam Island [Sciare *et al.*, 2000b]. This tube was checked again 1 year after (January 2000) with no detectable drift (less than 5%). Calibration range was typically from 1.18 to 3.54 ng of DMS. The detection limit was found to be close to 0.2 ng of DMS. Under these working conditions, the atmospheric DMS detection limit is close to 13 pptv when 6 L of air are sampled, as applied until the end of July. Analysis of DMS was systematically duplicated with a mean error below 5%. Note that, if necessary, the total air volume of stainless steel canisters (24 L) can be used leading to a detection limit close to 3 pptv.

For DMSO, blanks were run with a thorough washing of all glassware with Hartz mineral water commercialized in Australia. We found 0.065 ± 0.023 ng of DMSO per milliliters in this blank water. This blank value was subtracted to the DMSO content of mist chamber extracts. The DMSO detection limit (taken as twice the blank variability) is close to 0.48 pptv. Tests were performed in the field by analyzing DMSO from two mist chambers set in parallel which showed a mean error of less than 5% for 600 L of sampled air in mist chambers.

From December 20 to December 25, DMS samplings have been initiated, whereas DMSO samplings using mist chambers were not yet carried out. However, with the initial aim to investigate the DMSO level present in the aerosol phase, Whatman paper filter samples collected from mid-December to January 10 dedicated to investigation of subdaily MSA and sulfate levels (see section 2.2) were also analyzed for DMSO. As discussed in section 2.3, these paper filters collect in fact DMSO present in the aerosol phase as well as a significant fraction present in the gas phase. Since these 31 paper filter samplings were carried out from December 26 to January 9, a period over which 90 gas phase DMSO samplings were also achieved by using the mist chamber device, it is possible to estimate gas phase DMSO levels from the amount of DMSO present on the paper filters. Indeed, as depicted in Figure 1, amounts of DMSO trapped on paper filters (detection limit of 0.03 pptv) are well linearly correlated to levels of DMSO present in the gas phase ($[DMSOp] = 4.3 [DMSOg]$, with a correlation coefficient of 0.85). This relationship was therefore used to estimate gas phase levels of DMSO present at DDU from December 20 to December 25.

2.2. MSA and Non-Sea-Salt Sulfate Aerosols

In addition to daily aerosol samplings routinely carried out at the site since 1991 [Jourdain and Legrand, this issue], aerosols were also sampled with an higher frequency (2 to 4 times per day) from mid-December 1998 to February 25, 1999 (Table 1). Subdaily aerosol samplings were made on Whatman 41 filters with a flow rate of 23 L min^{-1} from mid-December to January 10 and on Teflon filters at a flow rate of 17 L min^{-1} from January 11 to the end of February. An excellent agreement is observed between subdaily samplings

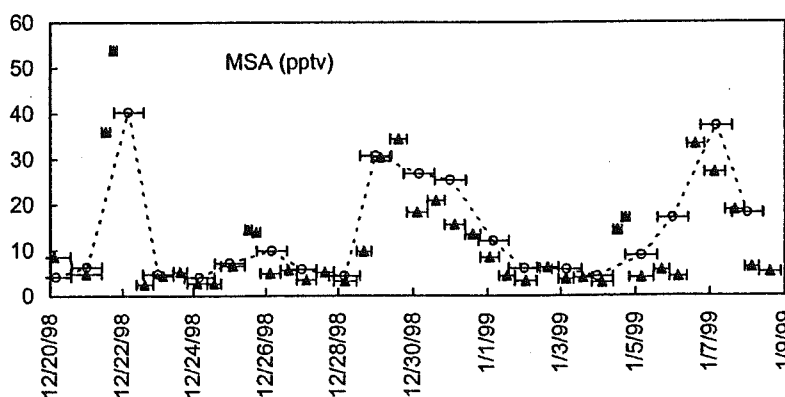


Figure 2. Comparison of MSA mixing ratios obtained using subdaily (black triangles) and daily (open circles and dashed line) aerosol samplings from December 19, 1998, to January 10, 1999, at Dumont d'Urville. Horizontal bars denote the time interval of samplings.

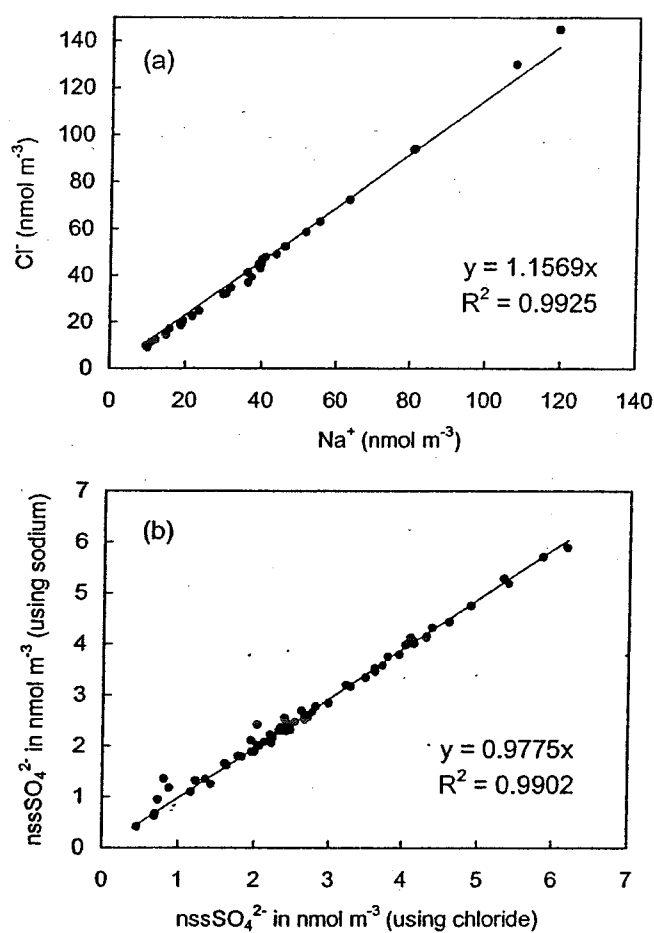


Figure 3. (a) Molar concentrations of chloride versus sodium in daily aerosols collected at DDU from December 16, 1998, to February 24, 1999. (b) Plot of nssSO_4^{2-} molar concentrations calculated using sodium and chloride as a reference for sea-salt aerosols (see section 2.2).

made on Whatman filters and corresponding daily samplings made on Teflon filters for MSA levels (Figure 2). In contrast, in a few occasions, the sulfate level measured on subdaily Whatman filters exceeded the one measured on the corresponding daily Teflon filter by more than 25 pptv. That occurred January 4 and December 21 when the wind blew from the north bringing generator exhausts towards aerosol sampling lines. As discussed by *Minikin et al.* [1998], contamination of sulfate levels at DDU by station activities, when it occurs, remains a limited phenomena (a few pptv of sulfate) on Teflon filters. In contrast, *Jourdain and Legrand* [this issue] reported that under these northern wind conditions a large contamination in SO_2 (at the level of 30 to 40 pptv) quite often takes place. Hence it is likely that SO_2 inputs from station activities led to a sulfate contamination on subdaily Whatman filters and not on Teflon filters. Thus subdaily aerosol samplings carried out from mid-December to January 10 using Whatman filters were discarded from the discussion.

Non-sea-salt sulfate levels were calculated assuming that, in contrast to the situation in winter in these coastal Antarctic regions, no fractionation of sea-salt aerosols takes place in summer (from December to February) at the site (see discussion by *Jourdain and Legrand* [this issue] and

Wagenbach et al. [1998]). Due to a possible sea-salt dechlorination, sodium is in general a better tracer than chloride of sea-salt aerosols in the atmosphere. The chloride to sodium molar ratio observed in daily aerosols collected from December 26, 1998, to February 24, 1999, at DDU is close to 1.15 (instead of 1.16 in seawater), and the nssSO_4^{2-} levels calculated using either sodium or chloride as a tracer of sea salt show little difference (Figure 3). Similar observations were made by *Jourdain and Legrand* [this issue] for preceding years (1991-1998). Thus it appears that the dechlorination of sea-salt aerosol in summer remains a limited phenomenon at this site. The absence of sea-salt dechlorination is likely related to the fact that, in contrast to observations made by *Wagenbach et al.* [1998] at other coastal Antarctic sites, the large amount of ammonia emitted by penguin colonies present there in summer ($\sim 5400 \text{ ng m}^{-3}$ [*Legrand et al.*, 1998]) limits acidification of sea-salt aerosol and the subsequent loss of HCl. Since sodium data are presently not available for winter 1999, in the following we used chloride as a reference for sea-salt aerosol. Thus the non-sea-salt sulfate concentrations (expressed in ng m^{-3}) have been calculated by subtracting the sea-salt contribution from the total sulfate level following

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.14 [\text{Cl}^-],$$

where 0.14 represents the sulfate to chloride mass ratio in seawater.

2.3. DMSO Content of Aerosols

The amount of DMSO present in the aerosol phase was investigated on a half of daily Teflon aerosol filters (Gelman 47 mm, 0.5 μm porosity) run with a flow rate of 30 L min^{-1} during 20 hours in summer. Filters were extracted in 20 mL of acidified water (Hartz mineral water) in an ultrasonic bath (twice 15 min). Under these conditions the atmospheric DMSO detection limit is close to 0.015 pptv. The few samples collected on Teflon filters in March and April 1999 indicate a mean DMSO levels of 0.01 pptv (i.e., close to the detection limit). Such low DMSO levels clearly differ from the ones observed in December and January on paper filters (0.2 to 2 pptv; see Figure 1). We made further investigations by comparing DMSO levels observed on six Whatman and Teflon filters simultaneously run in January 2000 at DDU. Mean DMSO levels on Whatman filters are close to 1.23 ± 0.67 pptv (from 0.43 to 2.20 pptv), whereas Teflon filters indicate a mean value close to the detection limit (0.01 pptv). These observations suggest that DMSO is present in the aerosol phase at very low levels in summer (< 0.01 pptv) at DDU and that paper filters (a more hydrophilic material than Teflon) collect a significant part of DMSO present in the gas phase. Such a statement leads also to the conclusion that gas phase DMSO trapped onto Whatman paper filters does not affect significantly the levels of MSA (see section 2.2).

3. Data Presentation

Figure 4 shows subdaily DMS and DMSO mixing ratios observed at DDU from December 19, 1998, to the end of February 1999. Over this summertime period the site was most of the time exposed to winds blowing either from marine

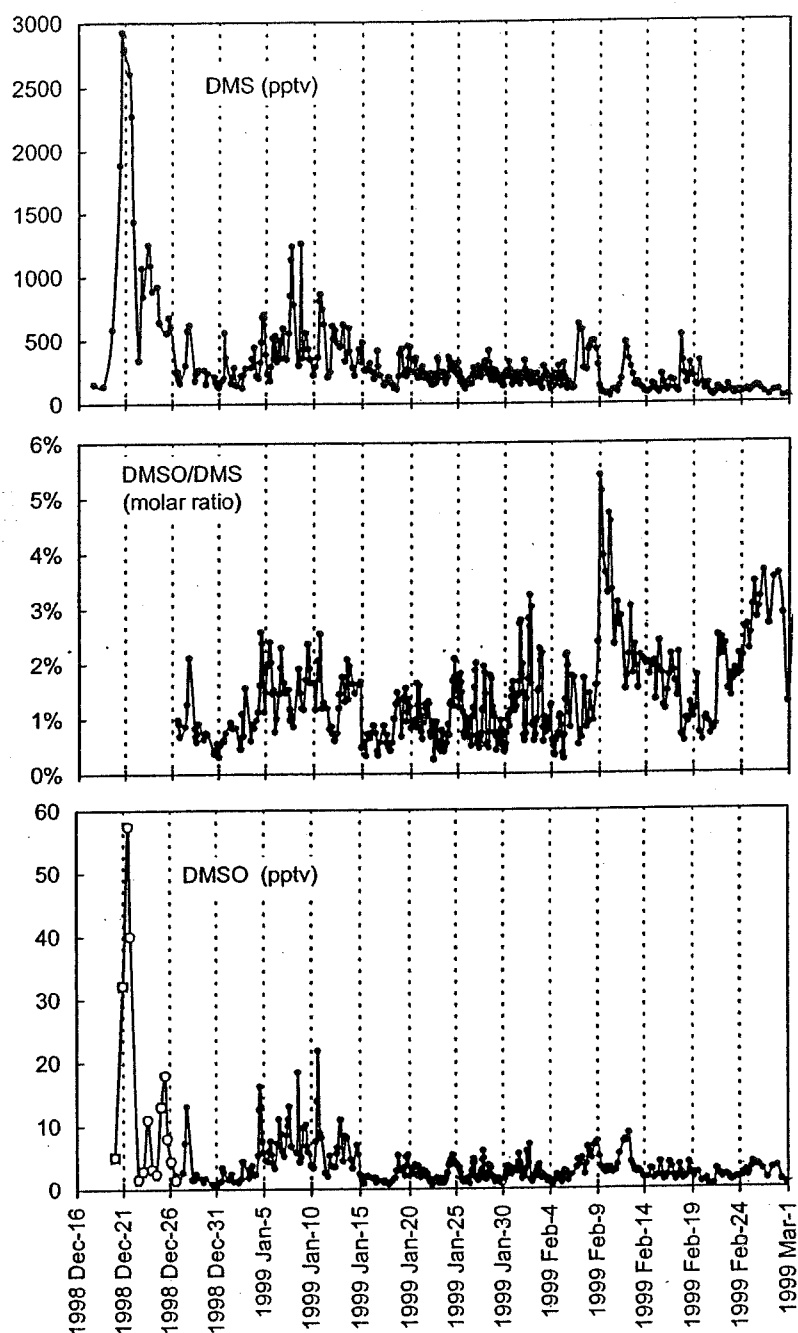


Figure 4. Subdaily DMS, DMSO mixing ratios and DMSO/DMS molar ratios observed at DDU from mid-December 1998 to late-February 1999 (see details on the sampling frequency in Table 1). For DMSO measurements, open circles refer to indirect estimations of gaseous DMSO levels made from the amount of DMSO trapped onto Whatman filters (see text), whereas solid circles refer to gas phase DMSO samplings using mist chambers.

sectors (i.e., from 270°W to 100°E; see the map in Figure 5) or glacier sectors (from 110° to 130°E). The second half of December 1998 (from December 19 to 24) was marked by the arrival of air masses coming from the open ocean. Then, during 10 days, winds brought marine air masses having been in contact with the Zélée glacier located east-southeast of the DDU site (Figure 5). Such a situation corresponds to the vicinity of a low-pressure system offshore of the station bringing marine air for a few hours to a few days over the ice

sheet. In order to estimate the time during which these marine air masses have been isolated from the open ocean, we performed air trajectory analyses. As an example, Figure 5 depicts an ensemble of air parcel trajectories arriving at or nearby DDU on January 1, 1999, at 2000 (local time (LT); i.e., UT plus 10 hours). Multiple trajectories with arrival point within 50 km of the DDU station at 940, 900, 800, and 700 hPa were computed and showed that general advection from the east along the coast is robust [Kahl, 1993].

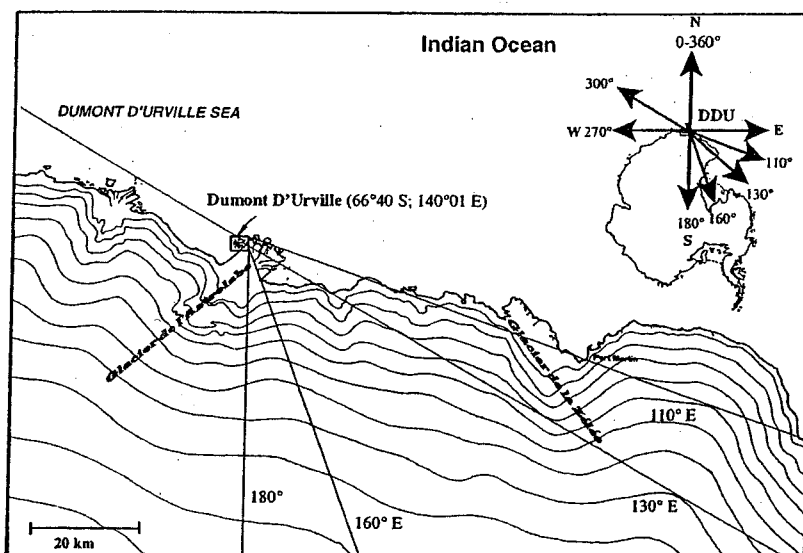


Figure 5. Map of the Terre Adélie Antarctic coast including the vicinity of the Dumont d'Urville station. Common wind directions of surface wind observed at Dumont d'Urville are from 100°E to 300°W (i.e., marine sector), from 110°E to 130°E (i.e., glacier sector); and from 140°E to 160°E (i.e., katabatic wind regime) (see text).

Isentropic trajectories were calculated from the European Centre for Medium-Range Weather Forecast, with analyses of 6-hours winds, pressures, and temperatures on a 0.5 degree grid. Figure 6 indicates that when the low-pressure system is located east of DDU, the transit time of the air mass along the coast ranges from 1 to 2 days, depending on the altitude of a trajectory. Other examples (not shown) indicate that when the low-pressure system is located offshore of DDU, a shorter transit time is observed. January 4 began a period of a week

during which marine air masses directly impacted the site. The month of February started with a marine advection between February 6 and 7 and was later on characterized by a period dominated by frequent katabatic wind regimes bringing continental Antarctic air to the site. As seen in Figure 4, over the 2 month and a half period of measurements, both DMS and DMSO levels were roughly enhanced by a factor of 2 when the wind was blowing from marine sectors (December 19 to 24, January 4 to 12, and February 6 and 7) compared with the situation of air masses having been in contact with the ice sheet arrived at the site.

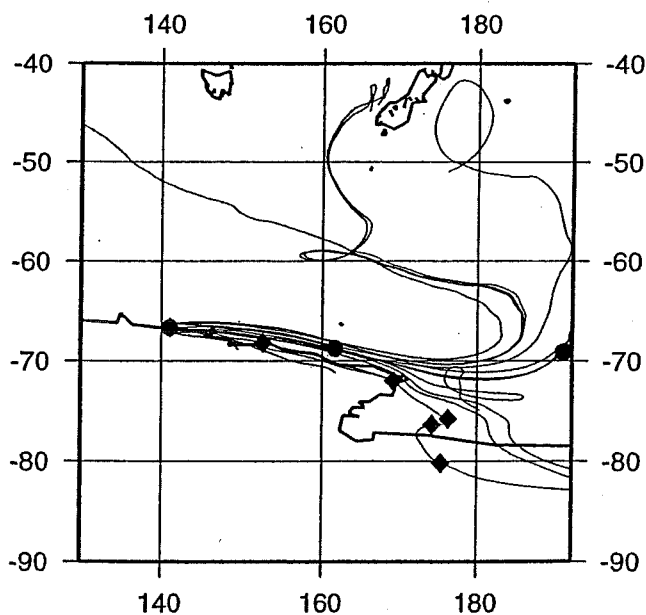


Figure 6. An isentropic trajectory ensemble for air parcels arriving at or nearby the Dumont d'Urville station on January 1, 1999, at 2000 (LT). Circles and diamonds mark the daily position of an air parcel along trajectories arriving at the 800 and 940 hPa levels above the site, respectively.

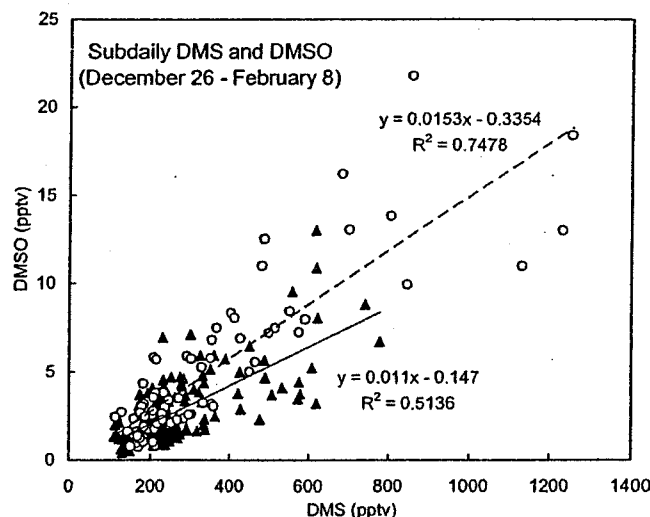


Figure 7. Subdaily mixing ratios of DMSO versus DMS at DDU from December 26 to February 8. Open circles and black triangles refer to samplings corresponding to periods of high (short-wave incident radiation, SWR > 200 J cm⁻² h⁻¹) and low (SWR < 50 J cm⁻² h⁻¹) sunlight conditions, respectively.

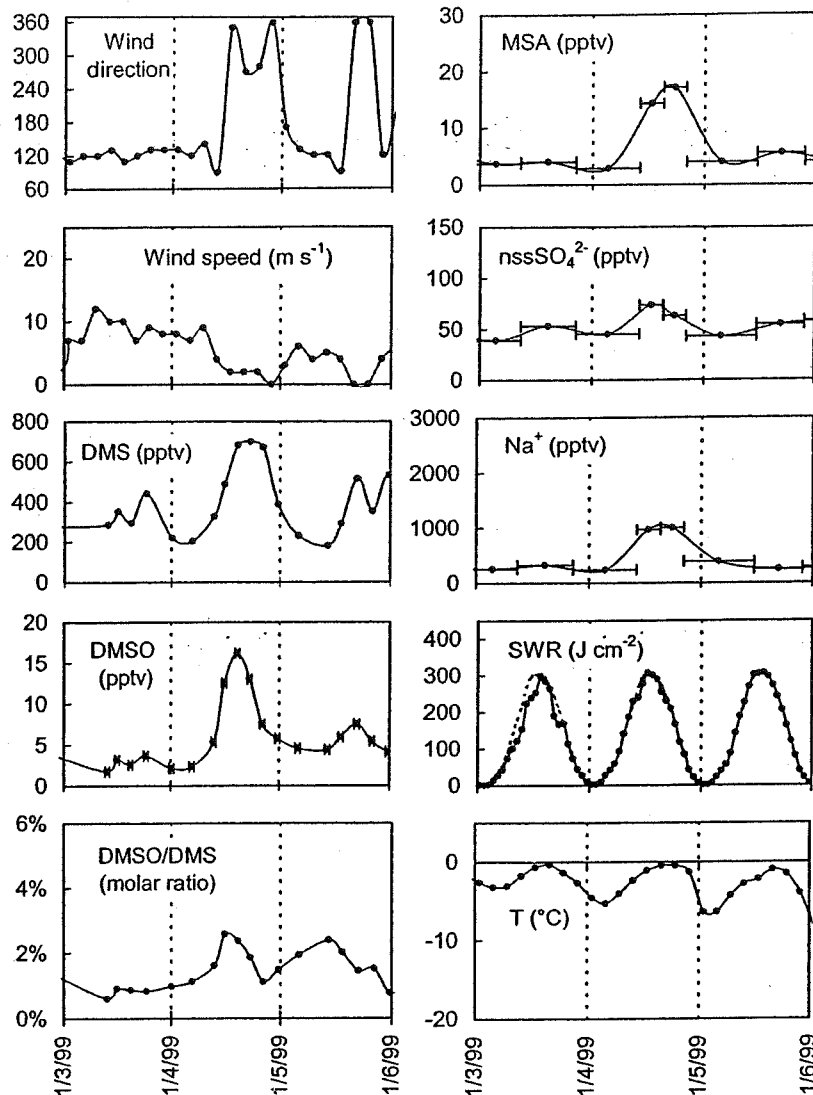


Figure 8. Time line plots for January 3 to 5, 1999: wind direction, wind speed, DMS and DMSO mixing ratios, DMSO/DMS molar ratio, MSA, nssSO_4^{2-} , and Na^+ levels on Whatman filters (see text for a possible contamination of sulfate), short wave incident radiations (SWR), and temperature.

Air trajectory analysis suggesting that winds blowing from the glacier sector correspond to a marine air mass having traveled over the ice sheet during a mean transit time of 2 days. The corresponding decrease by a factor of 2 of DMS mixing ratios with respect to those corresponding to marine air masses is consistent with a DMS lifetime of the order of a few days, which is in agreement with previous studies carried out in coastal Antarctic regions [Berresheim *et al.*, 1998]. Excluding the period from December 19 to December 26 during which DMSO was not sampled at the same time as DMS (see section 2.1) and the period of katabatic regime having started February 9, subdaily variations of DMS and DMSO levels from late-December to February 8 are well correlated ($[\text{DMSO}] = 0.014 [\text{DMS}] - 0.68$, with $R^2 = 0.63$). Such a covariance between DMS and DMSO mixing ratios first reflects the origin of air masses reaching the site, with high levels when the wind brought marine air masses to the site and lower values when the wind blew from the glacier. The

correlation is even better ($[\text{DMSO}] = 0.0153 [\text{DMS}] - 0.335$, with $R^2 = 0.75$) when samplings carried out during periods of intense sunlight conditions are considered (Figure 7), suggesting that local photochemical production of DMSO from DMS can be observed there.

DMSO has been detected at levels sometimes as high as 15 times the DMS ones in seawater [Simo *et al.*, 1997]. Examination of sea salt and DMSO atmospheric levels at DDU (not shown) reveals no significant correlation between these two components ($R^2 = 0.06$). Referring to the mean sodium mixing ratio of 940 ± 640 pptv observed from mid-December 1998 to late-February 1999 at DDU, a contribution at the level of 0.1 pptv of DMSO due to direct DMSO emissions from seawater would imply a DMSO to sodium mass ratio of the order of 3×10^{-4} and a mean DMSO seawater concentration of 52,000 nM there. That is 2 to 3 orders of magnitude higher than what is expected from summer DMS concentrations observed in seawater offshore coastal

Antarctic stations (2 nM at Palmer [Berresheim *et al.*, 1998] and up to 57 nM at DDU [Jourdain and Legrand, this issue]). Note also that DMSO measurements made on impactor runs carried out by Jourdain and Legrand [this issue] indicate a mass of DMSO close to the detection limit (i.e., ~ 0.2 ng of DMSO) on the impactor stages where 30,000 ng of sodium were present (coarse mode stages). That suggests a DMSO to sodium mass ratio lower than 6.6×10^{-6} and a DMSO seawater concentration of 1160 nM. Thus a significant contribution of primary DMSO emissions from seawater to the atmospheric DMSO levels at coastal Antarctic sites is very unlikely. A similar conclusion was drawn by Sciare *et al.* [2000c] from measurements carried out in the marine boundary layer of the Atlantic Ocean.

4. Observed Local Photochemical Production of DMS By-Products

Figure 8 presents the diurnal variations of DMS, DMSO, MSA, Na^+ , and nssSO_4^{2-} levels observed during a 3-day period of high insolation. During the second day (January 4) a marine air mass reached the site in the morning at 0900 (LT). Stable low wind speed and direction were then maintained for the rest of the day. The DMS level, close to 200 pptv early in the morning, increased between 0900 and 1400 and reached a stable value (685 ± 12 pptv) until 2000. During this time period, DMSO mixing ratios tracked the solar flux quite closely, displaying a quasi-steady state behavior. The DMSO/DMS molar ratios reached a maximum

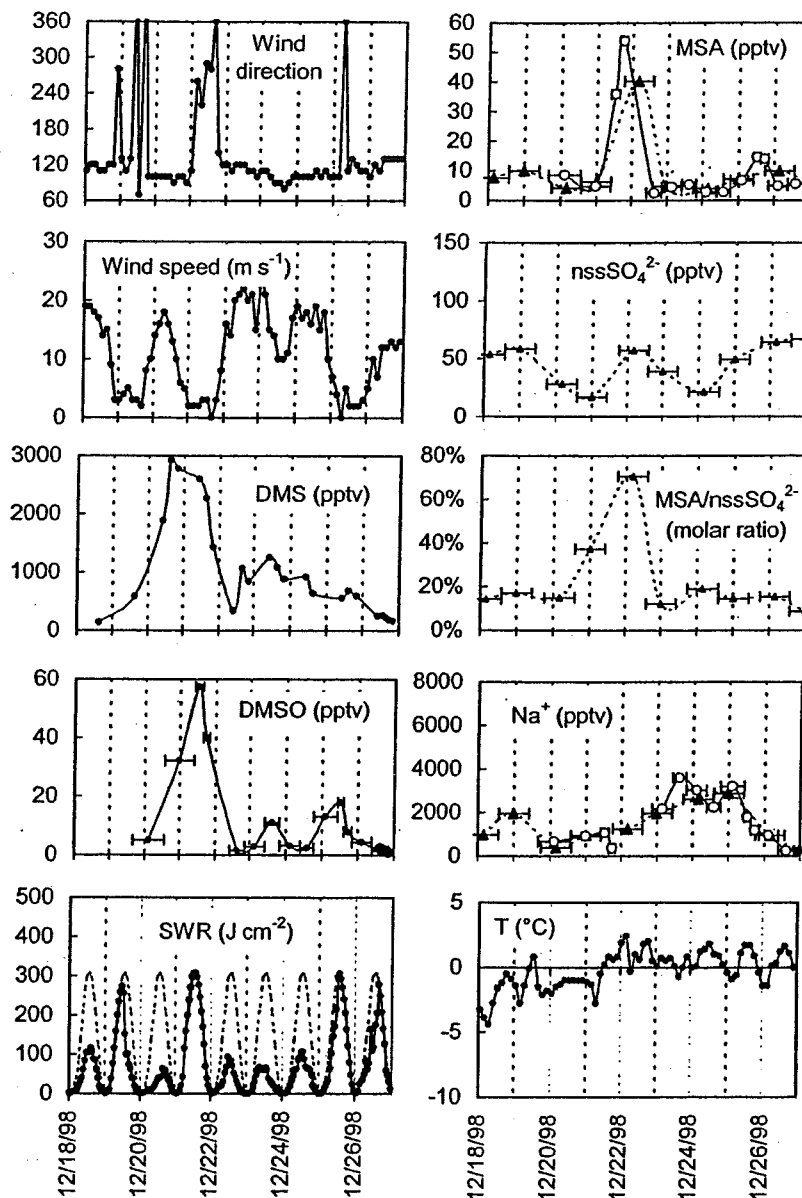


Figure 9. Time line plots for December 18 to 26, 1998: wind direction, wind speed, DMS and DMSO mixing ratios, DMSO/DMS molar ratio, short wave incident radiations (SWR), MSA and nssSO_4^{2-} levels, MSA/ nssSO_4^{2-} molar ratio, Na^+ mixing ratios, and temperature. For aerosol species the dashed lines refer to the daily sampling, the solid line (only reported for MSA and Na^+) refers to the subdaily sampling whose line was contaminated for sulfate (see text).

Table 2. DMS, DMSO, and MSA Mixing Ratios and DMSO/DMS Molar Ratios Observed During Photochemical Events Reported in This Work at DDU and by *Davis et al.* [1998] at Palmer^a

Event	Site	Reference	DMS, pptv (at Noon)	DMSO, pptv (at Noon)	MSA, pptv (Afternoon)	DMSO/DMS, %
Jan. 19, 1994	Palmer	<i>Davis et al.</i> [1998]	65	1.2	ND	1.85
Jan. 4, 1999	DDU	this work	682	16.2	15.5	2.4
Dec. 21, 1998	DDU	this work	2271	57.4	54	2.35
Dec. 25, 1998	DDU	this work	600	18.0	14	3

^a Abbreviation ND, not determined.

of 2.6% at noon, and then decreased from 2.4% at 1500 to 1.1% at 2000. During the afternoon, the MSA level reached 15.5 ± 1.3 pptv showing an increase of some 14 pptv with respect to mixing ratios observed over preceding and following nights (2.8 and 4.1 pptv, respectively). The nssSO_4^{2-} level was enhanced from 44 ± 1 pptv during these nights to 68 ± 5 pptv January 4 afternoon. However, as discussed in section 2.2, because the wind was coming from the north, the subdaily aerosol line (paper filters) has possibly been exposed to contamination by SO_2 emitted by station activities. Nevertheless, note the larger increase of MSA relative to sulfate as depicted by the change of the $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ molar ratios from 7% at night to $23 \pm 3\%$ January 4 in the afternoon. That suggests that during this event a relatively larger amount of MSA with respect to sulfate is produced.

Although being less documented due to a lower frequency of samplings, a case with similar conditions of a marine air mass advected at the site and a day with high insolation and stable wind conditions took place December 21, 1998, as depicted in Figure 9. A marine air mass reached the DDU site from midday December 19 to late December 21 and DMS levels reached huge values (2850 ± 50 pptv) in December 20 afternoon. Such high DMS levels were maintained (from 2600 to 2300 pptv) until December 21 at noon, a day characterized by high insolation and stable low wind speed and direction (Figure 9). Again midday DMSO levels were very high, ranging from 57.4 pptv at noon to 40 pptv at 1740 December 21. Also the MSA mixing ratio during December 21 afternoon was strongly enhanced (36 pptv at noon, and 54 pptv at 1800) with respect to levels observed during nights (2.3 and 4.8 pptv). Similarly to the January 4 case, the subdaily aerosol line was contaminated by northern wind bringing pollution from the main station. However, as seen in Figure 9, the daily aerosol sampling (see the dashed line in MSA plots reported in Figure 9) partly covered the event as depicted by the high MSA level (40.8 pptv) observed between December 21 late afternoon and December 22 at 1500. At the same time the daily aerosol sampling line recorded nssSO_4^{2-} level of 57.6 pptv, a level which does not clearly differ from levels observed during nights (17 and 57.8 pptv). That clearly confirms our previous conclusion drawn from the examination of the January 4 event that the main perturbation of sulfur aerosol levels during such events mainly concern MSA rather

than non-sea-salt sulfate levels. Finally, a similar event characterized by enhancements of DMSO and MSA levels under sunny conditions when a marine air mass was advected at the site took place December 25 (Figure 9).

As seen in Table 2, these three events fit very well with the photochemical event reported by *Davis et al.* [1998] at Palmer. As discussed by *Jourdain and Legrand* [this issue], higher DMS levels observed at DDU than at Palmer are due to differences in seawater DMS content of oceanic regions offshore the two sites. Given the 10 times higher DMS level observed January 4 (as well as December 25) at DDU with respect to the case depicted by *Davis et al.* [1998] at Palmer (DMS mixing ratio of 65 pptv), the DMSO level observed at DDU during this event (16.2 pptv at noon) is in excellent agreement with the noon value of 1.2 pptv observed at Palmer (Table 2). Note also the coherence between the December 21 event characterized by a 2271 pptv DMS level (i.e., 3 to 4 times higher than the one observed January 4) and the observed DMSO mixing ratio of 57 pptv.

Although December 21 and January 4 DMS levels exhibited fluctuations possibly related to marine air mass variability or to change in source strength, the high DMSO/DMS ratios reported in Table 2 for the two events suggest that changes encountered during these events are also induced by local photochemistry. In their work, *Davis et al.* [1998] concluded that the sudden enhancement of DMSO levels at Palmer are often due to downward transport from the buffer layer. During the three events above discussed, no sudden change of the dew point was observed at the time DMSO levels were enhanced. We therefore can discard vertical transport as a main cause for observed changes there.

5. Implications for By-Products of the DMS/OH Pathways

5.1. By-Products of the DMS/OH Addition Pathway

Considering the homogeneous reaction of DMSO with OH radicals in gas phase and the levels of OH radicals calculated for coastal Antarctica, DMSO lifetime is expected to be of the order of 10 hours. The preceding pictures suggest a shorter lifetime (~3 hours) of DMSO as already pointed out by *Davis et al.* [1998]. In order to analyze factors controlling the

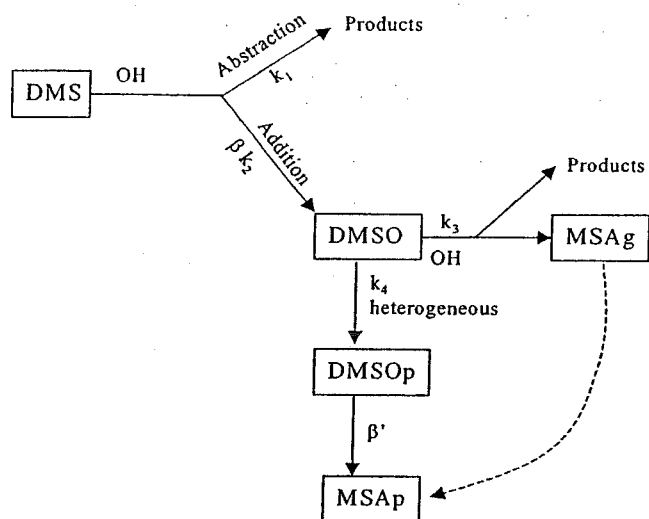


Figure 10. Abbreviated scheme of atmospheric DMSO fate in Antarctic regions. The k_1 to k_4 rate coefficients are defined in the text.

diurnal variations of DMSO depicted in Figures 8 and 9, we have first assumed that the DMSO level is controlled by its production from the DMS/OH addition pathway, and its destruction via the gas phase DMSO/OH reaction (Figure 10). Thus the time-dependent DMSO level can be calculated by solving the following equation

$$d[\text{DMSO}]/dt = \beta k_2 [\text{DMS}] [\text{OH}] - k_3 [\text{OH}] [\text{DMSO}], \quad (1)$$

with β being the yield of DMSO for the DMS/OH addition pathway, k_2 (expressed in $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$) is the rate coefficient for the DMS/OH addition reaction, $k_2 = (1.7 \times 10^{-42} [\text{O}_2] e^{7810/T}) / (1 + 5.5 \times 10^{-31} [\text{O}_2] e^{7460/T})$ [Atkinson et al., 1997], and k_3 is the rate coefficient of the DMSO/OH reaction: $10^{-10} \text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Hynes et al., 1993].

First kinetic studies suggested that the yield of DMSO (β) is close to 0.5 [Hynes et al., 1993]. Based on observations made at Palmer, a value close to 0.8 was proposed by Davis et al. [1998]. Since recent kinetic studies suggest that the DMSO yield from DMS/OH addition pathway may be higher than 0.5 [Arsene et al., 1999], we have adopted the value of 0.8 proposed by Davis et al. [1998]. In order to account for the variability in the marine air mass, at each step, calculations were made by adjusting DMS levels to the observed ones. In addition, calculations were initiated applying an initial level of DMSO of 8 pptv, as observed at the site at 1000 when the marine input started. Figure 11 (Case a) compares observed DMSO diurnal variations and those calculated when only gas phase processes are considered following (1). It appears (Figure 11, Case a) that calculated DMSO levels at noon are overestimated by a factor of 2 with respect to observed ones, the discrepancy becoming larger in the afternoon. That clearly confirms conclusions drawn by previous studies of the existence of an heterogeneous loss of DMSO [Davis et al., 1998; Sciare et al., 2000a].

Introducing an heterogeneous loss rate (k_4), (1) becomes

$$d[\text{DMSO}]/dt = \beta k_2 [\text{DMS}] [\text{OH}] - (k_3 [\text{OH}] + k_4) [\text{DMSO}]. \quad (2)$$

Based on the examination of DMSO variations at the onset of sunrise, Davis et al. [1998] concluded that the best fit is

obtained when a yield of DMSO close to 0.8 and a heterogeneous loss rate of $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ is assumed. As discussed by Davis et al. [1998], this value of k_4 corresponds to a median value of a dry aerosol surface of $10.5 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ estimated for February at that site. Based on the size-segregated aerosol chemistry carried out by Jourdain and Legrand [this issue], we calculated a dry aerosol surface of $3.3 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ for January 4. Thus in the second simulation of DMSO, diurnal variations reported in Figure 11 (Case b), we applied (2) using a k_4 value of $8 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ and β values of 0.8 and 0.5. These calculations reproduce fairly well the observed diurnal DMSO variations until late afternoon when a β value of 0.8 is considered. Thus our observations are essentially in good agreement with previous findings from Davis et al. [1998] of an heterogeneous loss rate of DMSO in the range of 10^{-4}s^{-1} during the daytime when an addition pathway DMS/OH yield of DMSO close to 0.8 is taken. However, we note (Figure 11, Case b) that around midnight the calculated DMSO value is almost twice lower than the observed one, suggesting a lower heterogeneous loss of DMSO at night with respect to the one during the course of the day. This possibility of a changing efficiency of the heterogeneous DMSO loss rate from day to night was not investigated in the previous Antarctic study from Davis et al. [1998] since, as previously emphasized, the boundary layer at the Palmer site is very often disturbed by input from the buffer layer rendering difficult the examination of a photochemical event over 12 hours. Such an assumption of a day/night change of the heterogeneous loss rate of DMSO onto aerosols was also suggested by Sciare et al. [2000a] who examined DMSO diurnal variations at Amsterdam Island (southern Indian Ocean). At DDU site, using daily and seasonal variations of OH radical concentrations simulated by the three-dimensional transport and chemistry IMAGE model [Pham et al., 1995] for 1 km elevation at 66°S , the best fit between calculated and observed DMSO levels (Figure 11, Case c) is obtained when a yield of DMSO equal to 0.8 is assumed and an OH-dependent loss rate of DMSO, k_{4a} , is taken equal to $0.5 \times 10^{-10} [\text{OH}] + 5.5 \times 10^{-5}$ (in s^{-1}). This expression of the loss rate (k_{4a}) indicates a DMSO loss rate close to 10^{-4}s^{-1} at noon (assuming a noon OH radical concentrations of $9 \times 10^5 \text{radicals cm}^{-3}$) and of $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ at midnight ($10^4 \text{radicals cm}^{-3}$) in January at 66°S . Note that the corresponding 24-hour averaged value of k_{4a} ($0.75 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) remains close to the value previously suggested by Davis et al. [1998] (1.7 to $2.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$). The dependence of the loss rate (k_4) to the OH radical level present in the gas phase is an empirical relationship which in fact likely depicts photochemical conditions controlling the amount of OH radicals present in hydrated aerosols.

As depicted in Table 2, the increase of MSA levels which takes place in the afternoon at DDU during the three photochemical events are roughly proportional to the maximum of the DMSO level. DMSO levels observed in the aerosol phase (see section 2.3) are far below the levels expected if we assume that the total amount of DMSO (DMSOp) lost from the gas phase is over a time interval Δt accumulated onto aerosols following

$$[\text{DMSOp}] = k_{4a} [\text{DMSO}] \Delta t. \quad (3)$$

For instance, in the case of January 4, with a noon DMSO mixing ratio of 16 pptv, we can expect a DMSO level in the aerosol phase built up over 4 hours of 7 pptv (i.e., almost 3

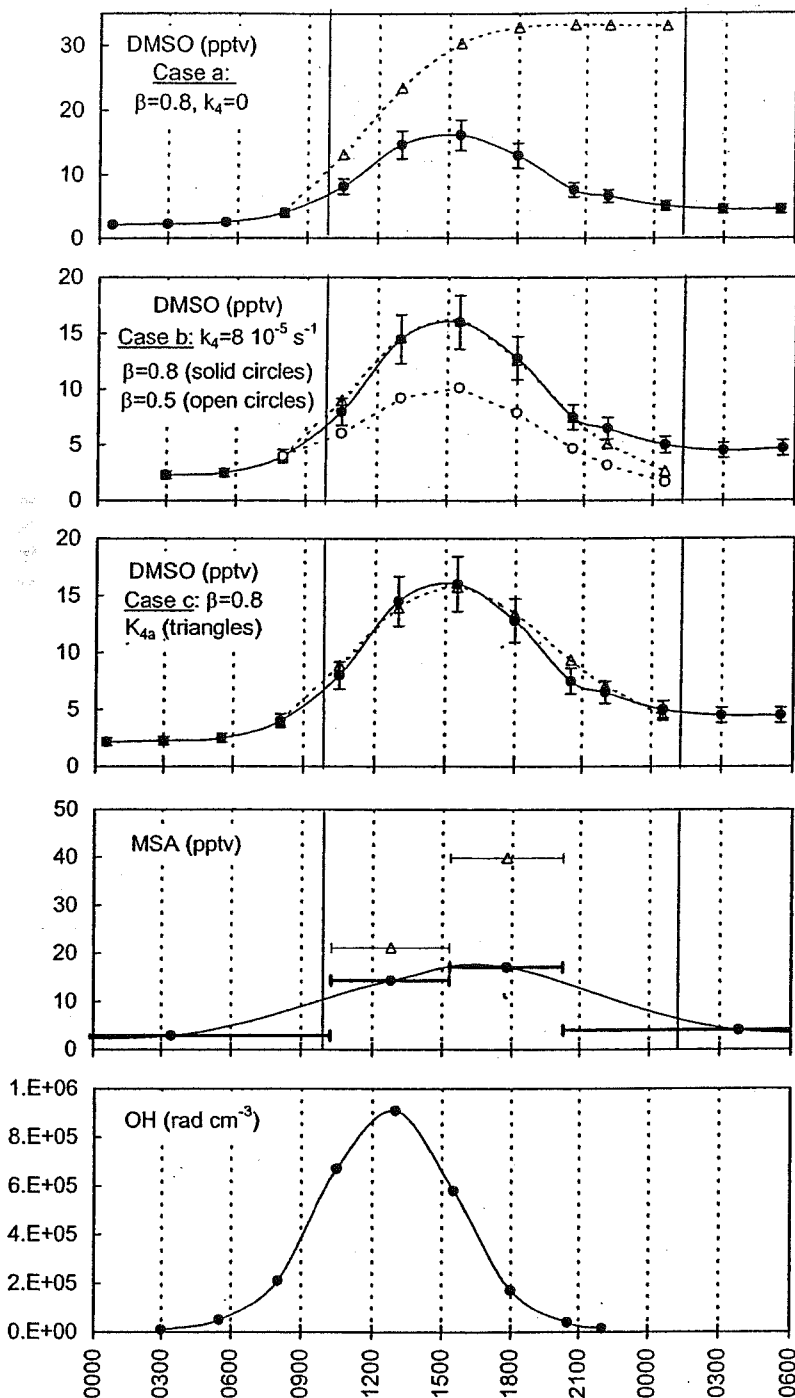


Figure 11. Calculated (open symbols) and observed (solid symbols) DMSO and MSA levels on January 4. Calculations of DMSO levels were made using (2) for three cases considering different values of the DMS/OH yield for DMSO and of the DMSO heterogeneous loss (see text). Vertical bars reported on measured DMSO plots refer to uncertainties of determinations. Expected MSA mixing ratios were calculated using (3) (see text), and horizontal bars refer to sampling intervals. Vertical solid lines depict the beginning and the end of the time period over which the wind direction remained stable. The bottom panel refers to the OH diurnal cycle used in (2). Read $1.E+06$ as 1.0×10^6 .

orders of magnitude higher than the observed DMSO levels in the aerosol phase reported in section 2.3). That suggests that, after its uptake onto aerosols, DMSO is subsequently rapidly destroyed. Although the fate of DMSO in liquid phase is essentially unknown, very recent studies suggested that it reacts fast with OH radicals in the aqueous phase [Bardouki

et al., 1999]. Certainly, such reactions can also take place on hydrated aerosols. These recent kinetic studies suggest that the aqueous reaction of DMSO with OH radicals produces methanesulfinic acid (MSIA) which reacts further to produce MSA. If we assume that the total amount of DMSO lost onto aerosols has been oxidized into MSA, we calculated for the

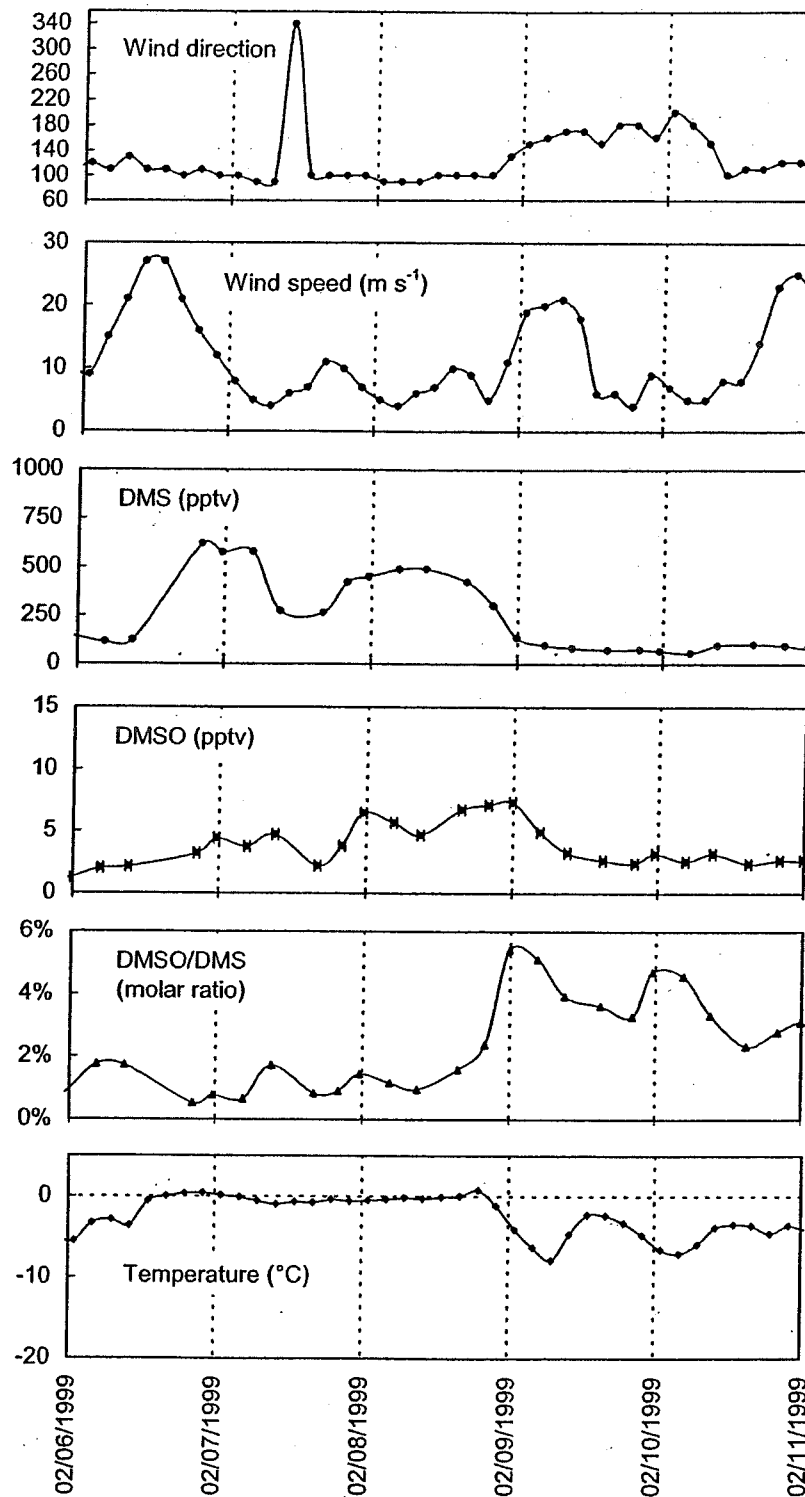


Figure 12. Time line plots for February 6 to 10, 1999: wind direction, wind speed, DMS and DMSO mixing ratios, DMSO/DMS molar ratio, and temperature.

January 4 event an increase of MSA level of some 38 pptv (Figure 11). During this event the observed MSA increase is some 3 times lower than what we can expect from a total oxidation of DMSO into MSA on aerosol ($[MSA] = [DMSO] = k_{4a} [DMSO] \Delta t$). This difference is also seen for the December 21 and 25 events as depicted in Table 2. Hence certainly a part of the total amount of DMSO trapped onto

aerosol was not fully oxidized into MSA within the few hours duration of these photochemical events. Further studies are here needed to identify and quantify some possible intermediate by-products of the heterogeneous oxidation of DMSO into MSA (methanesulfinic acid, for instance). Furthermore, investigations of $DMSO_2$ in the aerosol phase may also be useful.

5.2. By-Products of the DMS/OH Abstraction Pathway

We here discuss briefly the consistency between the observed limited production of sulfate at DDU during photochemical events and our present knowledge of the DMS chemistry. Based on a rate coefficient k_2 of $7.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the DMS/OH addition pathway and a yield for SO_2 of 0.2, Davis *et al.* [1998] suggested that the production of SO_2 via the addition DMS/OH pathway would be neglected with respect to the abstraction DMS/OH pathway. Assuming a rate coefficient for the DMS/OH abstraction pathway of $4.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson *et al.*, 1997] and a yield for SO_2 of 0.8 [Davis *et al.*, 1998], a total loss rate of SO_2 onto aerosol and ocean surface of $1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [Davis *et al.*, 1998], we calculate for January 4 (DMS mixing ratios ranging from 300 to 680 pptv) a steady state SO_2 mixing ratio of 30 pptv in the afternoon. As emphasized by Jourdain and Legrand [this issue], such an enhancement of SO_2 mixing ratio cannot be easily detected at DDU since the low wind speed conditions encountered during photochemical events lead to pollution from the station which can disturb (up to 38 pptv) SO_2 measurements. Assuming that the total amount of SO_2 scavenged from the gas phase by aerosols is converted into particulate sulfate, we calculate that 17 pptv of sulfate can be accumulated in late afternoon during the January 4 event. That clearly represents an overestimation since a significant fraction of SO_2 is also lost at the surface ocean [Davis *et al.*, 1998]. That is qualitatively in agreement with our observation of a well-identified change of MSA levels of the order of 15 pptv (see section 5.1), whereas, if it exists, the enhancement of sulfate mixing ratio remained well below 24 pptv (section 4) during the January 4 photochemical event.

6. Katabatic Regime

The first occurrence of katabatic regime took place in 1999 during the first half of February. The time line plot from February 6 to 10 is reported in Figure 12. The three first days were characterized by air masses coming from 100°E (i.e., marine sectors). As a consequence, over these 3 days, DMS and DMSO levels peaked at more than 500 and 5 pptv, respectively, with DMSO/DMS molar ratios ranging between 1 and 2%. This situation was maintained until February 8 late afternoon with at 1900 (LT) DMS, DMSO, and DMSO/DMS molar ratio of 300 pptv, 7.1 pptv, and 2.4%, respectively. From 1900 to 2350 the wind speed was strongly enhanced from 5 to 20 m s^{-1} , and the temperature dropped from 0°C to -4°C in relation with the beginning of a katabatic situation. At that time the DMS level dropped to 136 pptv, whereas the DMSO level was still enhanced to 7.4 pptv, leading to a large increase of the DMSO/DMS molar ratio (5.4% : i.e., the largest value observed since mid-December as seen in Figure 3). DMS levels observed February 9 were the lowest encountered since mid-December 1998, reaching a minima of 56 pptv (Figure 12). Note that compared with cases of wind blowing from 110° to 130°E corresponding to the arrival of an air mass having traveling some 2 days over the ice sheet as encountered during the first half of February (DMS mixing ratio of 160 ± 35 pptv), the DMS mixing ratio observed February 9 is some 3 times lower.

This observation of an enrichment of inland Antarctic air in DMSO suggests that a different chemistry takes place in the

free troposphere over the Antarctic continent with respect to the situation in the marine boundary layer. Similarly to what was proposed in the SCATE studies for vertical transport of DMSO from the buffer layer into the boundary layer, we suggest that the free troposphere over the Antarctic continent contains higher DMSO levels due to a weakened heterogeneous loss onto aerosols. Indeed, assuming that the available surface of aerosol is 10 times lower in continental Antarctic air than in the marine boundary layer, the loss rate (k_{a}) would be close to $0.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (taking into account an increase by a factor of 2 of the OH radical mixing ratio) instead of $0.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in the boundary layer. Assuming a 24-hour averaged OH mixing ratio of $5 \times 10^5 \text{ radicals cm}^{-3}$ at 5 km in February (instead of 2.3×10^5 at 1 km) which leads to a value of $k_3 [\text{OH}]$ of $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, the gas phase DMSO/OH reaction becomes there 5 times more rapid than the heterogeneous loss onto aerosols. Also, the lifetime of DMSO is of the order of 6 hours (i.e., 2 to 3 times longer than in the marine boundary layer). The corresponding lifetime of DMS is close to 2 days (instead of 4 days in the boundary layer). Given a typical DMS level present 2 days before the event in the marine boundary layer (~ 500 pptv, as observed in the marine air mass advected at DDU February 7, see Figure 12), the DMS level of 56 pptv observed February 9 would suggest a 4 days travel under sunny conditions since the air mass was over the ocean. Isentropic trajectories (not shown) indicate that the air parcel reaching DDU February 9 has been traveling over the ice sheet for more than 5 days. Having a limited confidence in trajectory information beyond 5 days, it remains difficult to derive more of a quantitative picture on lifetime of DMS and DMSO in the Antarctic free troposphere. In conclusion, the DMSO enrichment of inland Antarctic air mass may reflect differences on the atmospheric fate of DMS and DMSO leading to an accumulation of DMSO there.

7. Conclusions

This high-resolution record of DMS, DMSO, and sulfur aerosol levels gained in summer with subdaily samplings at DDU, a site which most of the time corresponds to conditions encountered in the marine boundary layer at high-southern latitudes, suggests the following conclusions:

1. A short lifetime of DMSO related to an efficient heterogeneous loss onto aerosols is here confirmed.
2. The yield of DMSO for the DMS/OH addition pathway is very likely close to 0.8.
3. The heterogeneous loss of DMSO onto aerosols is found to be photochemistry dependent.
4. The sticking of DMSO onto hydrated aerosol is followed by a rapid oxidation of DMSO at least a third of which is observed as MSA. Thus the heterogeneous uptake of DMSO onto aerosol appears to be the dominant pathway in producing particulate MSA compared to the DMSO/OH oxidation in the gas phase in the marine boundary layer of Antarctic regions.
5. A different situation likely takes place in the Antarctic free troposphere where the lower aerosol content permits an higher accumulation of DMSO in the gas phase and a subsequent larger production of gaseous MSA.
6. More progress may emerge from MSIA and DMSO_2 atmospheric measurements in both gas and aerosol phases as well as measurements of SO_2 with time resolution of a few hours.

Acknowledgments. We thank the overwinter crews at Dumont d'Urville for careful sample collection as well as performing the measurements at Dumont d'Urville, especially Nicolas Hotellier. We would like to thank the two anonymous reviewers of the manuscript for their helpful comments. National financial support and field logistic supplies for overwinter and summer campaigns were provided by Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaire (IFRTP) within the program 241. This work was also partly funded by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) within the program PNCA.

References

- Andreae, M., Determination of trace quantities of dimethylsulfoxide in aqueous solutions, *Anal. Chem.*, **52**, 150-153, 1980.
- Arsene, C., I. Barnes, and K.H. Becker, FT-IR product study of the photooxidation of dimethylsulphide: Temperature and O₂ partial pressure dependence, *J. Phys. Chem.*, **1**, 5463-5470, 1999.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 698-736, 1997.
- Bardouki, H., N. Mihalopoulos, and C. Zetzsch, Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) by OH radicals in aqueous medium, paper presented at the Sixth Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project, Bologna, Italy, Sept. 13-17, 1999.
- Berresheim, H., and F.L. Eisele, Sulfur chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment: An overview of project SCATE, *J. Geophys. Res.*, **103**, 1619-1627, 1998.
- Berresheim, H., J.W. Huey, R.P. Thorn, F.L. Eisele, D.J. Tanner, and A. Jefferson, Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, **103**, 1629-1637, 1998.
- Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, and H. Berresheim, DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄ (g), MSA (g) and MSA (p), *J. Geophys. Res.*, **103**, 1657-1678, 1998.
- Hynes, A.J., R.E. Stickel, A.J. Pounds, and Z. Zhao, Model study of the ratio between methanesulphonic acid (MSA) and non sea salt-sulphate in coastal air, in *Dimethylsulfoxide: Oceans, Atmosphere, and Climate*, edited by G. Testelli and G. Angeletti, p. 211, Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1993.
- Jefferson, A., D.J. Tanner, F.L. Eisele, D.D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J.W. Huey, A.L. Torres, and H. Berresheim, OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **103**, 1647-1656, 1998.
- Jourdain, B., and M. Legrand, Seasonal variations of atmospheric Dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999), *J. Geophys. Res.*, this issue.
- Kahl, J., A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements, *Atmos. Environ.*, **27**, 3037-3038, 1993.
- Legrand, M., and D. Wagenbach, Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the antarctic air and snow chemistry, *J. Geophys. Res.*, **104**, 1581-1596, 1999.
- Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney, and J. Hall, Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions, *J. Geophys. Res.*, **103**, 11,043-11,056, 1998.
- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E.C. Pasteur, and F. Ducroz, Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation, *J. Geophys. Res.*, **103**, 10,975-10,990, 1998.
- Nguyen, B.C., N. Mihalopoulos, and S. Belviso, Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 123-143, 1990.
- Pham, M., J.F. Muller, G. Brasseur, C. Granier, and G. Megie, A three-dimensional study of tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, **100**, 26,061-26,092, 1995.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, R.J. Larsen, F. Huang, M.A. Izaguirre, T. Huang, T.H. Snowdon, L. Custals, and C.G. Sanderson, Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer station, and Marsh (King George Island), *J. Atmos. Chem.*, **17**, 95-122, 1993.
- Sciare, J., and N. Mihalopoulos, A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO), *Atmos. Environ.*, **34**, 151-156, 2000.
- Sciare, J., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, **105**, 17,257-17,266, 2000a.
- Sciare, J., N. Mihalopoulos, and F.J. Dentener, Interannual variability of atmospheric dimethylsulfide in the southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, **105**, 26,369-26,377, 2000b.
- Sciare, J., E. Baboukas, M. Kanakidou, U. Krischke, S. Belviso, H. Bardouki, and N. Mihalopoulos, Spatial and temporal variability of atmospheric sulfur-containing gases and particles during the Albatros campaign, *J. Geophys. Res.*, **105**, 14,433-14,448, 2000c.
- Simo, R., J.O. Grimalt, and J. Albaiges, Dissolved dimethylsulphide, dimethyl-sulfoniopropionate and dimethylsulfoxide in western Mediterranean waters, *Deep Sea Res.*, **44**, 929-950, 1997.
- Wagenbach, D., Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport, in *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow, NATO ASI Ser.*, vol. I42, edited by E. Wolff and R. Bales, pp. 173-190, Springer-Verlag, New York, 1996.
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J. Hall, and E. Wolff, Sea salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, **103**, 10,961-10,974, 1998.
- C. Genthon, B. Jourdain, and M. Legrand, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, 54 rue Molière, B.P. 96, Saint-Martin d'Hères, 38402, Cedex, France. (e-mail: mimi@glaciog.ujf-grenoble.fr)
- J. Sciare, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

(Received August 31, 2000; revised November 23, 2000; accepted November 30, 2000.)

