



Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire.

Olivier Aballain

► To cite this version:

Olivier Aballain. Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire.. Sciences de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00701320

HAL Id: tel-00701320

<https://theses.hal.science/tel-00701320>

Submitted on 25 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.



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



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**RECONSTRUCTION DE L'EVOLUTION PASSEE DU RAPPORT
ISOTOPIQUE $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ DU METHANE ATMOSPHERIQUE, A PARTIR DE
L'ANALYSE DE L'AIR EXTRAIT DU NEVE POLAIRE**

Olivier ABALLAIN

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 : 5 Juillet 2002

Composition du jury :

M.	Claude BOUTRON	Président
Mme	Hélène CACHER	Rapporteur
M.	Bernard STAUFFER	Rapporteur
Mme	Anna L. BUTTERWORTH	Examinateur
M.	Alain PRINZHOFER	Examinateur
M.	Jérôme CHAPPELLAZ	Directeur de thèse

« Ouvrir les yeux, c'est déjà tenir le monde en équilibre sur sa tête »

Louis F. Destouches
« Semmelweis »
Thèse de Doctorat

AVANT-PROPOS

Les remerciements, c'est comme pour la photo de groupe : il faut mettre les petits devant sinon on n'en distingue que la moitié.

Pour commencer par le commencement, il m'est impossible d'oublier que c'est en DEA que j'ai appris les bases de l'esprit critique et de l'analyse scientifique auprès de professeurs de talent. J'ai une pensée au passage pour mes compagnons d'apprentissage qui, pour une bonne part (et même la meilleure), ont préféré rester à Jussieu s'amianter *Allègre-ment* les poumons plutôt que de rejoindre l'air pur des montagnes qui m'ont accueilli.

Je tiens également à remercier Claude Boutron d'avoir accepté de présider mon jury, ainsi que M. Stauffer et Mme Cachier de m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse avant de voyager jusque Grenoble pour assister à ma soutenance, tout comme M. Prinzhöfer.

Je remercie Dominique Raynaud qui ne s'est pas contenté de m'ouvrir les portes du LGGE mais a eu la gentillesse de me conserver sa confiance, même dans les moments critiques (et prolongés) de la rédaction. Ma gratitude s'adresse également aux membres du personnel administratif, technique et informatique du LGGE qui ont eu la gentillesse de ne jamais profiter du caractère indispensable de leurs coups de pouce.

Toujours au LGGE, merci également à Jean-Marc, qu'une bonne dose de pessimisme bonhomme n'a pas empêché de fournir à ce travail une aide précieuse illustrée de jolies courbes. En continuant dans la science, je veux ici remercier également Todd Sowers qui a apporté à ce travail, et avec le sourire, une partie de sa substance gazeuse pompée aux Antipodes. Je ne saurais aller plus loin sans également remercier Laurent Arnaud, concepteur acharné d'un certain modèle de transport auquel Adeline Fabre m'a initié. Côté modélisation, je remercie également Thomas Marik, qui a eu la gentillesse de nous livrer sans copyright le code source de son modèle atmosphérique. Et dans ce concert européen, comment ne pas remercier Taff Morgan et Anna Butterworth pour leur accueil bienveillant et attentionné à Milton Keynes, aussi bien au travail qu'en privé.

Vient à présent, dans le désordre, le tour de mes collègues thésards qui ont rendu la vie au LGGE si agréable que j'ai tout fait pour la prolonger de 6 mois. Sophie, qui reprend le flambeau d'un spectromètre d'occase avec déjà quelques analyses (les miennes) au compteur ; Blandine, la collègue de bureau dont Susi et moi avions rêvé ; Seb, tour de contrôle du 1^{er} étage ; Aurélien, top-modèle auvergnat qui marie avec tant de bonheur mercure et gansta-rap ; Estelle, souffre-douleur consentante et puits abyssal de science (ah, l'archipel Fidjien !); Fred, *un homme pressé* dont *la main verte* m'aura fait partager les vertus déstressantes du jardinage ; Gilles, fan de Miossec et de Maurice Thorez qui persiste à ne pas vouloir nous faire partager son expérience de l'Antarctic' ; Nicolas, le Steven Seagal du Forez qui devra néanmoins encore muscler son jeu s'il veut marier son Doctorat en Physique Fondamentale avec la chimie de l'éthanol ; Susi, mère poule du bureau 120, véritable Jane Birkin allemande amoureuse *de les Français* et de la musique underground ; Vince, le tonton flingueur de tant de midis et de soirées défouloirs (cf. Fred, plus haut) dont il fut d'ailleurs souvent l'hôte et l'initiateur.

Je continue dans les places d'honneur avec un gigantesque merci à Jérôme : un enthousiasme à toute épreuve, une grosse dose de patience et de persévérance, des coups de main providentiels et une forte propension à vouloir faire voyager son thésard sur les 5 continents (et en moto si possible) sont quelques-unes des qualités dont j'ai très (trop ?) largement profité.

Une large part de mes remerciements va bien évidemment à mes parents, qui m'avoit offert la chance de poursuivre ces études interminables et de plus en plus éloignées de mon Finistère natal. Enfin, comment remercier Laurence autrement qu'en lui dédiant ce manuscrit tout entier, tant sa patience et sa gentillesse ont constitué des piliers inébranlables et indispensables à la concrétisation de ces 44 mois de travail.

RESUME

L'air interstitiel extrait du névé de 4 sites polaires nous a donné accès à des échantillons atmosphériques âgés jusqu'à une centaine d'années en quantité suffisante pour l'analyse de la composition isotopique du CH₄, considéré comme le second gaz responsable de l'effet de serre induit par l'Homme. L'optimisation d'un dispositif expérimental particulièrement sensible (*CF-IRMS*) nous a ainsi permis de mesurer le rapport ¹³CH₄/¹²CH₄ d'échantillons d'air pompé à diverses profondeurs du névé dont les résultats, sur 2 des 4 sites étudiés, sont en remarquable concordance avec les rapports mesurés par une autre méthode (*TDLAS*) au sein du MPI de Mayence (Allemagne). A partir des profils obtenus dans le névé, et grâce à l'utilisation récursive d'un modèle physique de transport diffusif des gaz à travers le névé, nous avons alors pu reconstruire un historique probable du rapport ¹³CH₄/¹²CH₄ dans l'atmosphère au cours du dernier siècle.

La contrainte ainsi apportée sur l'évolution du bilan atmosphérique du CH₄ nous a permis de confirmer l'hypothèse existante d'une responsabilité primordiale des sources d'origine anthropique dans l'augmentation de 150 % de la teneur en CH₄ de l'atmosphère depuis la révolution industrielle. Nous avons également utilisé cette contrainte afin de valider, à travers l'utilisation d'un modèle atmosphérique global, la pertinence de l'hypothèse d'une réduction de 20 % de la capacité oxydante de l'atmosphère depuis 1885.

Par ailleurs, une collaboration avec le PSSRI de l'Université d'Open (Royaume-Uni) nous a permis de reprendre la mise au point d'une technique de mesure du rapport CH₃D/CH₄ dans l'air, que nous avons tenté d'appliquer aux échantillons provenant de 2 des 4 sites déjà considérés en ¹³C/¹²C.

Enfin, nous avons mis au point et testé avec succès une méthode sensible d'extraction et d'analyse du CH₄ de l'air contenu dans les glaces polaires, qui pourra par conséquent être mise en œuvre pour l'analyse de l'air pré-industriel.

ABSTRACT

Interstitial air extracted from the firn at 4 polar sites has given access to air samples aging back to a hundred years in sufficient amount for isotopic analysis of CH₄, a gas considered to be the second most important responsible for man-induced greenhouse effect. Thus, after optimization of a particularly sensible experimental device (*CF-IRMS*), ¹³CH₄/¹²CH₄ ratio of air samples pumped in the firn at different depths were measured, whose results lie in remarkable agreement with ratios measured using another experimental method (*TDLAS*) at the MPI in Mayence (Germany).

The recursive use of a physical model of diffusive gas transport in the firn then allowed us to infer, from firn profiles, the likely evolution of atmospheric ¹³CH₄/¹²CH₄ ratio over the last century. This new constraint on CH₄ atmospheric budget thus enabled us to confirm the existing assumption of a dominating anthropogenic activities responsibility in the 150 % growth of atmospheric methane concentration since pre-industrial times. This constraint has also been applied into a global atmospheric model to test the relevance of a scenario assuming a 20 % decrease of the oxidizing capacity of the atmosphere since 1885.

Besides, a collaboration with the PSSRI from Open University (United-Kingdom) allowed us to resume development of a method for measurement of CH₃D/CH₄ ratio in air, and to try to apply it to samples extracted at 2 polar sites and already analyzed in ¹³C/¹²C.

A sensible method for extraction and analysis of CH₄ in air trapped in polar ice has also been developed and successfully tested, which has now to be applied for analysis of pre-industrial air.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	9
I-INTRODUCTION	13
<hr/>	
CHAPITRE II	
ETAT DES CONNAISSANCES	17
<hr/>	
II-1. L'effet de serre	17
II-1.1. Historique	18
II-1.2. Les acteurs de l'effet de serre	19
II-2. Le CH₄ dans l'effet de serre	20
II-2.1. Aspect radiatif	21
II-2.2. CH ₄ et chimie atmosphérique	22
II-3. Le bilan du méthane – Acquis et inconnues	23
II-4. Un outil d'affinage puissant : l'isotopie	28
II-4.1. Rappel – Notations	28

II-4.2. Isotopie du CH ₄	30
a) Signatures isotopiques	30
b) Composition isotopique du CH ₄ dans l'atmosphère	33
II-4.3. Utilisation des isotopes de CH ₄ dans les bilans	33
a) Bilan actuel du CH ₄	33
b) Evolution temporelle du bilan du CH ₄	34
II-4.4. Objectif de l'étude	37

CHAPITRE III

GLACIOLOGIE	39
--------------------	-----------

III-1. Processus de diffusion et de piégeage des gaz	39
III-2. Influence des conditions climatiques du site de prélèvement	42
III-3. Reconstruction d'un signal atmosphérique à partir de l'air du névé	45
III-3.1. Problématique	45
III-3.2. Réponses apportées	45
a) Modèle de diffusion des gaz dans l'air du névé	45
I- Principe du modèle de transport	46
II- Paramétrisation	48
b) Reconstruction temporelle par la méthode Monte-Carlo	52

CHAPITRE IV

SYSTEME EXPERIMENTAL **59**

IV-1. Extraction de l'air du névé 59

IV-2. Mesure du rapport $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4^{12}$ 62

IV-2.1 Historique et état de l'art 62

IV-2.2 Dispositif expérimental 64

 a) Pré-concentration des gaz traces 65

 b) Chromatographie en Phase Gazeuse 68

 c) Interface de combustion 69

 d) Spectrométrie de masse 71

IV-3. Rapport $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ 72

IV-3.1. Etat de l'art 72

IV-3.2. Le système MIRANDA 74

 a) Principe général 74

 b) Chromatographie 77

 c) Piégeage cryogénique du CH_4 78

 d) Elimination du N_2 résiduel : les « getters » 78

 e) Spectrométrie de masse 79

CHAPITRE V

RESULTATS ET INTERPRETATION 81

V-1. Résultats	81
V-1.1. $^{13}\text{CH}_4$ dans l'air du névé	81
a) Calibrations	81
b) Linéarité et contrôles de validité des mesures	83
c) Résultats	85
I- Devon Island, (Arctique canadien)	86
II- Queen Maud Land (Antarctique)	90
III- Dome C (Antarctique)	93
IV- Pôle Sud (Antarctique)	96
V- Synthèse	100
V-1.2. $^{13}\text{CH}_4$ piégé dans la glace	102
a) Choix de la méthode	102
b) Mode opératoire	104
c) Tests de la méthode	106
d) Application	107
V-1.3. $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ dans l'air du névé	108
a) Contrôle des blanches	110
b) Analyse de l'air du névé	110
c) Calibration des mesures	114
d) Conclusion	114
e) Perspectives	115

V-2. Exploitation des résultats	116
V-2.1. Généralités	116
V-2.2. Application	117
a) Fonctionnement du modèle BOSCAGE-8	117
I- Conditions initiales	117
II- Paramètres libres	120
III-Contraintes	121
b) Exploitation	121
I- Paramètres fixés	121
II- Evolution du taux de consommation de CH ₄ par les radicaux OH	125
c) Conclusion	130
V-2.3. Conclusion de l'interprétation des mesures	130

CHAPITRE VI

CONCLUSION	133
-------------------	------------

ANNEXE I : PROFILS DE DIFFUSIVITE EFFECTIVE D_{EFF} UTILISES DANS LE MODELE DE TRANSPORT DES GAZ	135
--	------------

ANNEXE II : POINTS DE MESURE DU $\delta^{13}\text{CH}_4$ DANS LE NEVE	139
---	------------

ANNEXE III : ARTICLE : <i>Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firn air</i>	143
--	------------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	163
------------------------------------	------------

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

CHAPITRE II

× Tableau II.1 : Estimations du bilan global du méthane (en Tg(CH ₄)/an) d'après différentes sources	26
× Tableau II.2 : Récapitulatif des coefficients de fractionnement des différents puits de CH ₄	32
× Figure II.1 : Anomalies annuelles de la température (°C) moyenne en surface des terres émergées de 1861 à 2000 par rapport à la période 1961-1990	18
× Figure II.2 : Forçages radiatifs globaux moyens dus à divers agents actifs de 1750 à nos jours, et niveaux de connaissance associés	20
× Figure II.3 : Spectres de radiation et d'émission terrestres	21
× Figure II.4 : Teneur de l'atmosphère en CH ₄ dans l'hémisphère sud de 1800 à 2000, reconstruite d'après une combinaison de mesures directes dans l'atmosphère et d'analyses de glace polaire	24
× Figure II.5 : Compositions isotopiques de diverses sources de CH ₄ déterminées expérimentalement, d'après une compilation de données par T. Marik [1998]	31

CHAPITRE III

× Tableau III.1 : Récapitulatif des coefficients de diffusion calculés dans un mélange gaz-air à 253K et 1 atm	50
× Tableau III.2 : Gammes de scénarios d'évolution du δ ¹³ CH ₄ dans l'atmosphère testées lors des essais de reconstruction temporelle	54
× Figure III.1 : Processus de densification du névé et régimes de transport des gaz correspondants	40
× Figure III.2 : Distribution en âge de l'air piégé à diverses profondeurs à Queen Maud Land (Antarctique)	41
× Figure III.3 : Profils du paramètre de structure $\gamma = D_{eff}/D_{ij}$ en fonction de la porosité ouverte dans le névé modélisés selon l'inversion de profils de gaz connus dans l'atm. et le névé, et droite de proportionnalité calculée selon la méthode de mesure «chromatographique» sur échantillons du névé	51

× Figure III.4 : Représentation schématique de la reconstruction temporelle par la méthode Monte-Carlo	55
× Figure III.5 : Distribution en âge du méthane présent à diverses profondeurs du névé de Queen Maud Land (Antarctique, 70°S ; 11°W, transition névé-glace 75 m)	56
× Figure III.6 : Distribution en profondeur de diverses classes d'âge de méthane dans le névé de Devon Island (Arctique canadien, 75°N, 82°W, transition névé glace 60 m)	57

CHAPITRE IV

× Figure IV.1 : Introduction du manchon gonflable dans le trou de forage à Dome C (Antarctique)	59
× Figure IV.2 : Niveaux de CO_2 (et H_2O) mesurés par le Li-Cor à 39 m de profondeur	60
× Figure IV.3 : Extrémité profonde du manchon, où l'on distingue les 2 tubes de prélèvement de l'air	61
× Figure IV.4 : Schéma de principe du système expérimental d'extraction et d'analyse du $\delta^{13}CH_4$	64
× Figure IV.5 : Schéma de principe du système expérimental de pré-concentration du CH_4	65
× Figure IV.6 : Influence du débit de balayage du volume d'échantillonnage sur l'intensité du blanc	66
× Figure IV.7 : Influence de la température du bain sur la mesure du standard LP46	67
× Figure IV.8 : Schéma de l'interface de combustion Finnigan et zoom sur le système d'injection par open-split	69
× Figure IV.9 : Exemple de « getters »	79

CHAPITRE V

× Tableau V.1 : Récapitulatif des intercalibrations sur la mesure du $\delta^{13}C$ réalisées avec divers laboratoires	82
× Tableau V.2 : Ecart-type sur la valeur du δCH_3D calculé d'après celui sur la mesure du $\delta^{17}M$, pour un écart-type sur le $\delta^{13}CH_4$ de 0.05 %, typique des conditions rencontrées pour nos analyses	110
× Tableau V.3 : Répartition boîte par boîte des sources et du principal puits de CH_4 utilisés par BOSCAGE-8, d'après un modèle d'inversion 3D de R. Hein [Hein et al., 1997]	119
× Tableau V.4 : Récapitulatif des paramètres de sources affinés par T. Marik	124

×Figure V.1 : Stabilité des mesures des standards de contrôle CA1636 (CSIRO) et LP46 (NIWA)	82
×Figure V.2 : Evolution du $\delta^{13}\text{CO}_2$ du gaz de référence N48 en fonction de l'amplitude du signal observé et droites de régression pour les points d'amplitude > 1 Volt	83
×Figure V.3 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ du standard de contrôle CA1636 en fonction de l'amplitude du signal	84
×Figure V.4 : Chromatogramme typique d'un cycle d'analyse	85
×Figure V.5 : Densité et épaisseur des couches de fusion à Devon Island	86
×Figure V.6 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Devon Island	88
×Figure V.7 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Devon Island	88
×Figure V.8 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Queen Maud Land	91
×Figure V.9 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Queen Maud land	91
×Figure V.10 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Dome C	94
×Figure V.11 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Dome C	94
×Figure V.12 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Pôle Sud	97
×Figure V.13 : Schéma de propagation d'une anomalie de concentration dans le névé pour les 2 variétés isotopiques du méthane	98
×Figure V.14 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Pôle Sud	99
×Figure V.15 : Enveloppes des scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ acceptés dans les 3 sites antarctiques	101
×Figure V.16 : Schéma des cellules utilisées pour extraction et analyse de l'air contenu dans la glace	104
×Figure V.17 : Influence de la méthode d'extraction sur la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ du standard CSIRO	107
×Figure V.18 : $\delta^{17}\text{M}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Devon Island	111
×Figure V.19 : $\delta^{13}\text{CH}_4$ des échantillons d'air du névé prélevés à Devon Island	111
×Figure V.20 : $\delta^{17}\text{M}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Dome C	113
×Figure V.21 : $\delta\text{CH}_3\text{D}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Dome C	113
×Figure V.22 : Mesures du gaz standard fourni par le MPI de Mayence	114
×Figure V.23 : Organisation spatiale du modèle BOSCAGE-8	118
×Figure V.24 : Représentation géographique de la répartition des sources de CH_4 dans chacune des 6 boîtes troposphériques du modèle BOSCAGE-8	120
×Figure V.25 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 et les données de Etheridge et al. [1998]	122
×Figure V.26 : Evolution de la teneur en CH_4 de l'atmosphère dans 3 stations de mesure et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8	122
×Figure V.27 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère dans 3 stations de mesure et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8	123
×Figure V.28 : Evolution du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de l'atmosphère dans 3 stations de mesure (et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8	123
×Figure V.29 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 (sans diminution du taux de consommation par OH) et les données de Etheridge et al. [1998]	125

× Figure V.30 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère en Antarctique selon BOSCAGE-8 et enveloppe des scénarios sélectionnés d'après l'analyse de l'air piégé dans le névé de Pôle Sud	127
× Figure V.31 : Evolution des émissions de CH_4 dues aux feux de biomasse selon les 2 cas envisagés par BOSCAGE-8	128
× Figure V.32 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 (selon le cas n°2) et les données de Etheridge et al. [1998]	128
× Figure V.33 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère en Antarctique selon le cas n°2 traité par BOSCAGE-8, et enveloppe des scénarios sélectionnés d'après l'analyse de l'air piégé dans le névé de Pôle Sud	129

I- Introduction

Naturellement indispensable à la Vie sur Terre, l'effet de serre est devenu une problématique environnementale majeure ces dernières années avec la publication de travaux scientifiques faisant état d'un possible renforcement de cet effet naturel par les activités humaines.

Loin de faire l'unanimité, cette hypothèse, liée à l'émission massive dans l'atmosphère (par l'activité industrielle notamment) de certains gaz actifs dans l'effet de serre, a d'abord soulevé deux controverses légitimes.

Premièrement, il s'agissait d'établir l'existence réelle d'un réchauffement climatique à l'échelle planétaire, indice indispensable d'un renforcement éventuel de l'effet de serre.

Deuxièmement, il fallait également être en mesure d'imputer au moins une partie de ce réchauffement aux émissions liées à l'activité humaine et non à un cycle naturel lié par exemple à un renforcement de l'activité solaire en sortie du «petit âge glaciaire» observé au Moyen-âge.

A l'issue d'une décennie de travaux scientifiques et de compilation de données existantes, le dernier rapport du Panel Intergouvernemental sur le Changement Climatique [IPCC, 2001] a répondu en grande partie aux deux interrogations soulevées plus haut. Ainsi un faisceau de données établit effectivement l'existence d'un réchauffement de l'ordre d'un demi degré en moyenne depuis un siècle. Ensuite, les études portant sur les propriétés optiques de certains gaz émis par l'activité humaine et l'intensité de ces émissions dans l'atmosphère ont effectivement confirmé la responsabilité majeure de l'Homme dans le réchauffement amorcé.

La réalité d'un effet de serre induit par l'Homme étant démontrée, le pouvoir politique et la communauté scientifique ont logiquement orienté leurs études vers les solutions susceptibles d'enrayer le processus d'un réchauffement dont nous ne subissons encore que les prémisses.

Dans cette optique, la réduction des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) constitue l'une des priorités adoptée par les gouvernements, de façon compréhensible puisque celles-ci semblent effectivement apporter la plus importante contribution au réchauffement climatique [Brasseur *et al.*, 1999 ; IPCC, 2001]. Néanmoins les modèles atmosphériques globaux font apparaître un temps de réaction extrêmement long (autour de 70 ans selon les études) entre une réduction

éventuelle des émissions de CO₂ et sa traduction complète en termes de concentration en CO₂ dans l'atmosphère.

A ce titre, le temps de résidence relativement court du méthane (CH₄) dans l'atmosphère (entre 8 et 10 ans, [IPCC, 2001]) s'avère donc un atout non négligeable.

Ainsi, l'adéquation beaucoup plus nette entre le temps de résidence du CH₄ dans l'atmosphère et la durée des mandats politiques a probablement renforcé l'intérêt porté à un gaz auquel on impute déjà la seconde contribution (en importance) à l'effet de serre induit par l'Homme.

Cependant, contrairement au CO₂ le bilan du CH₄ conserve encore quelques zones d'ombre qu'il convient d'éclaircir dans le cadre d'une volonté de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Dans cette optique, l'importance relative de chacune des nombreuses sources de méthane et leur responsabilité dans la progression de 150 % de la concentration de CH₄ dans l'atmosphère en 150 ans sont des paramètres qu'il est indispensable de mettre au jour. Parmi les moyens disponibles, la composition isotopique du CH₄ dans l'atmosphère et son évolution depuis la révolution industrielle forment une contrainte tout à fait intéressante puisque chaque type de sources et de puits de CH₄ possède sa composition isotopique propre.

Notre étude s'inscrit donc, à travers l'analyse de l'air extrait du névé (partie supérieure des calottes glaciaires), dans le cadre de la reconstruction de l'évolution de la composition isotopique du méthane depuis un siècle afin de mieux contraindre le bilan du CH₄. Elle a bénéficié notamment du support financier et logistique du programme FIRETRACC de pompage de l'air dans le névé visant à reconstruire l'historique à 100 ans de nombreux gaz présents dans l'atmosphère à l'état de traces.

Outre l'analyse de l'air extrait du névé, il s'est également agi de lier le signal isotopique mesuré dans le névé au signal atmosphérique qui en est responsable.

En premier lieu, le processus de piégeage des gaz dans le névé induit lui-même des modifications dans la composition isotopique du CH₄ qu'il est indispensable d'évaluer. Dues à un effet gravitationnel (déjà admis par Craig *et al.* [1988b]), mais également à un effet diffusionnel, ces modifications sont prises en compte dans notre étude à travers l'utilisation d'un modèle de transport diffusif des gaz au sein du névé.

En second lieu, la chronologie des changements observés dans l'air du névé s'avère plus complexe à reconstruire que ne l'ont pensé certains pionniers de l'analyse isotopique [Etheridge *et al.*, 1998 ; Craig *et al.*, 1988a]. Là encore, l'utilisation du modèle de transport

des gaz doit permettre d'évaluer la contrainte temporelle apportée par l'analyse de l'air du névé.

L'exploitation du signal temporel déduit de nos mesures va ensuite pouvoir se faire dans le cadre d'un modèle global du CH₄ dans l'atmosphère intégrant la répartition géographique des flux de méthane (émission/destruction) et leur composition isotopique sur quelque 150 ans.

Il s'agira non seulement d'aider à distinguer la part des émissions d'origine anthropique dans l'accroissement du réservoir atmosphérique de CH₄, mais également de tenter de comprendre dans quelle mesure cet accroissement peut être imputé à un affaiblissement des modes de consommation du CH₄ à travers une diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère.

II- Etat des connaissances

II-1 L'effet de serre

La principale source d'énergie pour le système « Terre » est le Soleil, qui fournit à notre planète une quantité d'énergie estimée à 342 W.m^{-2} [IPCC, 2001]. Cependant, la Terre n'assimile pas la totalité de cette énergie solaire et en ré-émet une partie en direction de l'espace. L'on appelle alors « effet de serre » le phénomène physique empêchant le retour vers l'espace d'une fraction de cette chaleur solaire ré-émise par la surface de notre planète. Ainsi, certains constituants de l'atmosphère (certains gaz mais également des aérosols troposphériques) renvoient en direction de la Terre cette énergie qui lui échappe et sans laquelle la température à la surface de notre planète serait non pas de 15°C en moyenne comme c'est le cas actuellement mais de -18°C . Cette différence considérable montre combien indispensable à la Vie est l'effet de serre, puisque la Terre lui doit tout simplement la présence d'eau liquide à sa surface.

Néanmoins, puisque certains constituants de notre atmosphère sont responsables de la présence et de la régulation de ce phénomène de réchauffement originellement « salvateur », il est compréhensible que les scientifiques se préoccupent des conséquences possibles des changements dans la composition de l'atmosphère que l'activité industrielle et agricole a entraînés depuis deux siècles.

Afin d'améliorer la lisibilité des investigations concernant la nature et la magnitude des modifications subies par le climat terrestre, les scientifiques ont donc introduit la notion de « forçage radiatif ». Ils entendent ainsi quantifier, en W.m^{-2} , l'influence sur l'énergie calorifique reçue par le système Terre de changements induits pour la plupart par l'activité humaine.

Ainsi, les modifications de la composition de l'atmosphère, le changement d'albédo induit par l'exploitation des terres émergées et les variations de l'activité solaire trouvent-ils une expression chiffrée (positive dans le cas d'une augmentation de la quantité d'énergie assimilée, négative dans le cas d'une diminution) aisément exploitable dans le cadre de la caractérisation d'un réchauffement climatique éventuel.

II-1.1 Historique

Dès 1827, c'est Joseph Fourier qui devina le rôle clef joué par l'atmosphère dans le maintien de la chaleur sur Terre, suggérant même d'éventuelles perturbations du climat dues à l'activité humaine [Fourier, 1827]. Cependant, c'est en 1869 que le physicien irlandais John Tyndall prouva expérimentalement pour la première fois la capacité du CO₂, du CH₄ et de H₂O à piéger les radiations infrarouges terrestres, contrairement aux gaz les plus abondants dans l'atmosphère que sont N₂ et O₂. En émettant l'hypothèse d'une implication centrale de ces gaz « actifs » dans les variations de température sur Terre (notamment lors des glaciations), il ouvrait la voie au chimiste suédois Svante Arrhénius qui en 1896 s'inquiétait de voir l'humanité « évaporer ses mines de charbon dans l'air » et alla même jusqu'à évaluer par le calcul le prolongement thermique d'un doublement (« probable ») de la concentration en CO₂ de l'atmosphère sur la température moyenne de la Terre [Arrhénius, 1896].

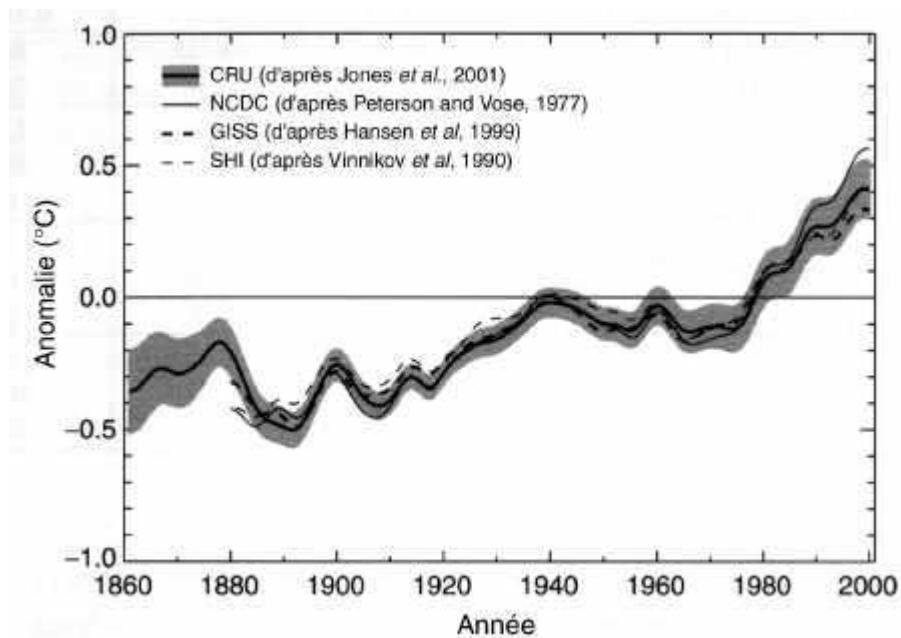


Figure II.1: Anomalies annuelles de la température (°C) moyenne en surface des terres émergées de 1861 à 2000 par rapport à la période 1961-1990, selon :

- CRU (Climate Research Unit) : courbe lissée sur 10 ans d'après les moyennes annuelles simples des deux hémisphères. L'incertitude centrée sur la courbe est estimée d'après la méthode décrite dans Folland *et al.* [2001].
- NCDC (National Climate Data Center) : courbe lissée d'après les moyennes des deux hémisphères pondérées selon l'aire d'échantillonnage (aire des surfaces émergées), ce qui donne moins d'importance à l'hémisphère sud.
- GISS (Godard Institute for Space Studies) : courbe lissée accordant plus de poids aux îles océaniques ainsi qu'à l'Antarctique.
- SHI (State Hydrological Institute) : idem précédemment, mais les surfaces au sud de 60°S sont exclues

Bientôt apparaissent les premières évidences d'une augmentation réelle de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, notamment lorsqu'en 1960 le géochimiste américain C.D. Keeling commença à fournir les preuves d'une augmentation régulière de la concentration en CO₂ sur le site «propre» de Mauna Laua, sur l'archipel d'Hawai [Keeling *et al.*, 1989].

Par ailleurs, la surveillance météorologique initiée depuis la fin du 19^e siècle permit peu à peu de mettre en évidence l'existence d'un réchauffement global de 0.6°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) en moyenne sur la période étudiée [IPCC, 2001], comme le montre la Figure II.1.

La question du réchauffement global de la planète était alors posée clairement à la communauté scientifique, qui découvrit au fil de ses études la complexité des phénomènes mis en jeu et la multiplicité des acteurs de l'effet de serre, parmi lesquels apparut bien sûr le CH₄.

II-1.2 Les acteurs de l'effet de serre

Le CH₄ ne constitue qu'un gaz parmi tous les gaz actifs dans l'effet de serre, mais ces gaz eux-mêmes ne représentent qu'une partie des éléments intervenant dans la problématique du réchauffement global.

En effet, outre la teneur de l'atmosphère en gaz à effet de serre, la question du réchauffement englobe également la teneur en aérosols de la troposphère (basses couches de l'atmosphère) ainsi que la modification des propriétés réflectives (albédo) des terres utilisées par l'Homme. Enfin, les variations de l'activité solaire ajoutent au réchauffement global un facteur de variabilité naturelle.

La Figure II.2 permet d'appréhender l'amplitude du réchauffement ou du refroidissement induit par chacun de ces facteurs, selon le dernier rapport de l'IPCC.

Ainsi, parmi les modifications ayant pour origine l'activité humaine, les aérosols (principalement de sulfates) se distinguent en affichant un bilan radiatif globalement négatif, c'est-à-dire qu'ils tendent à diminuer la quantité d'énergie reçue par la Terre en rétrodiffusant les rayons solaires.

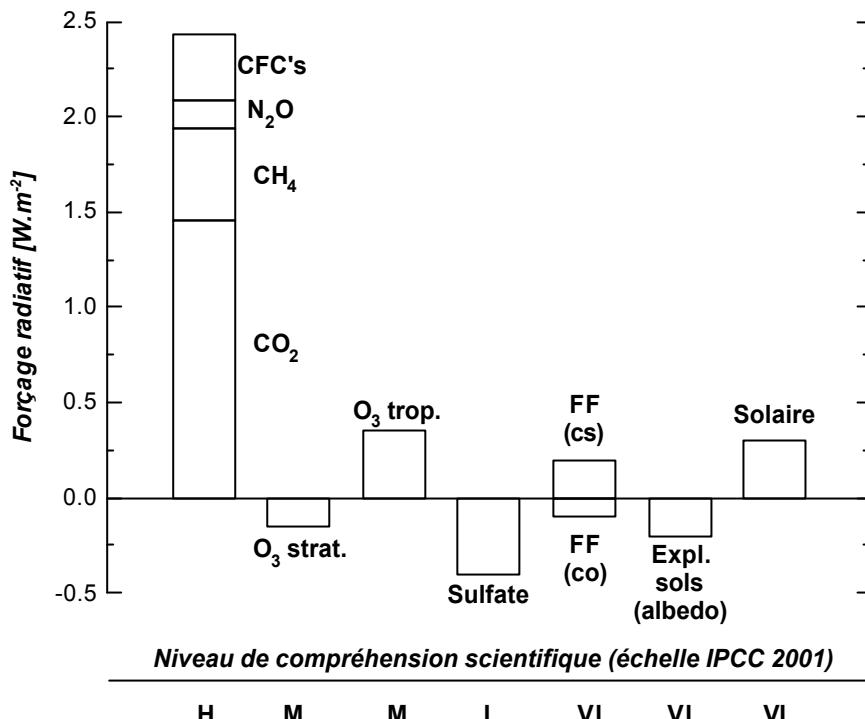


Figure II.2 : Forçages radiatifs globaux moyens dus à divers agents actifs de 1750 à nos jours, et niveaux de connaissance associés (H : Haut ; M : Moyen ; L : Faible ; VL : Très Faible). Source : [IPCC, 2001]

- FF(cs) et FF(co) : respectivement aérosols carbone-suie et carbone-organique issus de l'utilisation d'énergies fossiles
- Expl. Sols : exploitation des sols

Les gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, CFC et O₃ troposphérique) paraissent quant à eux les principaux responsables d'un réchauffement, que ce soit de façon directe (à cause de leurs propriétés d'absorption) ou indirecte (en intervenant sur la formation d'autres gaz actifs).

Ainsi, le forçage radiatif total imputé aux gaz dont le temps de résidence dans l'atmosphère efface la plus grande partie des disparités régionales et temporelles, à savoir CO₂, CH₄, N₂O et CFC est estimé à 2.43 W.m⁻², soit près des ¾ du forçage positif total. L'ozone troposphérique est quant à lui responsable (sans rentrer dans le détail de variations considérables d'une région à l'autre) d'un forçage de l'ordre de 0.35 W.m⁻².

II-2 Le CH₄ dans l'effet de serre

Bien que le CH₄ soit 200 fois moins concentré dans l'atmosphère que le CO₂ (principal gaz à effet de serre induit par l'Homme), on lui attribue généralement une proportion comprise

entre 15 et 20 % du forçage radiatif total actuellement observé [Lelieveld *et al.*, 1998 ; Minschwaner *et al.*, 1998].

II-2.1 Aspect radiatif

L'étonnant (relativement à son abondance dans l'atmosphère) potentiel radiatif du CH₄ s'explique par ses propriétés physiques (spectroscopie), comme l'illustre la Figure II.3.

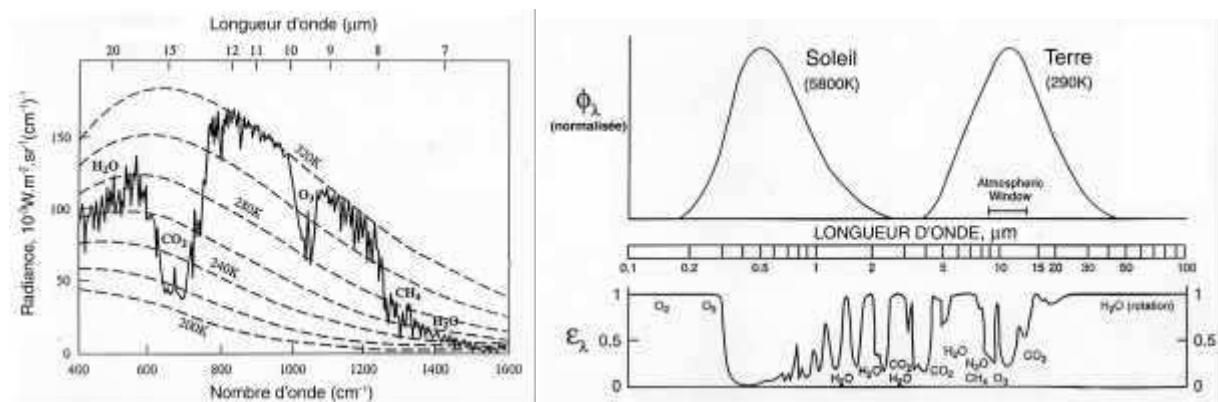


Figure II.3 : Spectres de radiation et d'émission terrestres (d'après Hanel *et al.* [1972])

La bande d'absorption IR due au CO₂ est déjà largement saturée aux longueurs d'onde correspondant à l'émission provenant de la Terre [Brasseur *et al.*, 1999].

Dès lors, une augmentation de la concentration en CO₂ n'engendre un surcroît d'absorption qu'aux marges de cette bande, contrairement au CH₄ et au N₂O dont les bandes d'absorption IR sont proches de la fenêtre d'émission de la Terre (10-12 μm). Cette différence d'efficacité rend nécessaire la définition d'un « pouvoir radiatif » associé à chaque gaz (GWP ou « Global Warming Potential »), qui rende compte de l'effet radiatif, intégré sur une période donnée, de l'émission dans l'atmosphère de 1 kg de gaz actif [IPCC, 1990]. Ainsi, sur un intervalle de 100 ans, le pouvoir radiatif du CH₄ apparaît 25 fois supérieur à celui du CO₂ mais environ 12 fois inférieur à celui du N₂O [IPCC, 2001].

Cependant, le recouplement des bandes d'absorption du CH₄ et du N₂O limite en amplitude le forçage qui pourrait leur être associé. L'effet d'une augmentation conjointe de la teneur en CH₄ et en N₂O est donc susceptible d'être atténué par une saturation plus rapide de l'effet radiatif du fait de l'association des bandes d'absorption des 2 gaz dans certaines zones du spectre.

Cette atténuation se traduit par un facteur correctif commun dans le calcul de l'effet thermique dû aux 2 gaz CH₄ et N₂O, exprimé comme suit par Lacis [1981] :

$$\Delta T_{\text{eq}}(\text{°C}) = 0.57 \times [\text{CH}_4]^{0.5} + 2.8 \times [\text{N}_2\text{O}]^{0.6} - \mathbf{0.057} \times [\text{CH}_4] \times [\text{N}_2\text{O}]$$

où

ΔT_{eq} représente l'effet thermique calculé pour une période de temps infinie
[CH₄] et [N₂O] sont les concentrations en CH₄ et N₂O exprimées en ppm

Le forçage radiatif lié au CH₄ n'est donc pas uniquement lié à la concentration en CH₄ dans l'atmosphère, mais également à la teneur en N₂O.

II-2.2 CH₄ et chimie atmosphérique

Outre l'aspect radiatif, le CH₄ intervient également dans l'effet de serre *via* son activité chimique dans la troposphère. L'on parle alors d'un effet *indirect*, car il met en jeu l'acteur clef de la chimie de l'atmosphère que constitue le radical OH. Ceux-ci représentent en effet à la fois le premier mode de consommation («puits») du CH₄ (à plus de 90%, [IPCC, 2001]), et le principal oxydant de la troposphère.

La réaction d'oxydation du méthane ci-dessous (1) est alors le point de départ de plusieurs séquences réactionnelles menant *in fine* à la formation de CO₂ *via* le monoxyde de carbone (CO) et le formaldéhyde (HCOH) et, dans les environnements contenant suffisamment de NO_x, d'ozone (O₃) [Crutzen & Zimmermann, 1991].



L'oxydation du CH₄ contribuerait ainsi indirectement [IPCC, 2001] à 25 % de l'effet radiatif *direct* dû à l'ozone.

Du fait de cette étroite corrélation entre le méthane et les radicaux hydroxyles dans la troposphère, toute modification du bilan atmosphérique du méthane a donc des conséquences sur le bilan des gaz issus de l'oxydation par les radicaux OH et plus généralement sur la capacité oxydante de l'atmosphère.

Il convient également de prendre en compte l'effet *rétroactif* que le méthane induit sur lui-même à travers la consommation de radicaux OH. En effet, une augmentation de la teneur de l'atmosphère en CH₄ entraîne, s'il y a suffisamment peu de NO_x, une progression du nombre de radicaux OH consommés dans la réaction d'oxydation (1) et conduit dans un second temps à une diminution de la teneur en radicaux hydroxyles disponibles, ce qui a finalement tendance à renforcer encore l'augmentation de la teneur atmosphérique en méthane.

Cette rétroaction positive ajoute 25 à 35 % d'intensité au forçage radiatif direct induit par une augmentation des émissions de méthane dans l'atmosphère [Lelieveld and Crutzen, 1992 ; Lelieveld *et al.*, 1998].

II-3 Le bilan du méthane – Acquis et inconnues

Le réservoir atmosphérique total de méthane est estimé à 4850 Tg, avec une précision de ±5% due au grand nombre de campagnes de mesures mises en œuvre depuis près de 25 ans et aux faibles disparités subsistant au sein de la troposphère.

La première étude portant sur la mesure du CH₄ atmosphérique a été réalisée par Migeotte [1948], mais il a fallu attendre le début des années 1970 pour voir l'avènement de programmes scientifiques finançant la surveillance systématique (monitoring) du méthane atmosphérique sur plusieurs années.

L'émergence de la problématique de l'effet de serre a en effet permis la remise en cause, 30 ans après sa formulation par Glueckauf [1951], de l'idée admise jusque là de l'invariabilité de la teneur en CH₄ de l'atmosphère.

Plusieurs études isolées publiées vers le début des années 1980 ont ainsi progressivement mis au jour une progression de la concentration en CH₄ dans l'atmosphère, à travers des séries temporelles s'étendant parfois à une dizaine d'années [Heidt & Ehhalt, 1980 ; Graedel & McRae, 1980 ; Rasmussen & Khalil, 1981 ; Fraser *et al.*, 1981 ; Blake *et al.*, 1982].

De façon plus systématique, des stations de surveillance ont ensuite été mises en place à divers endroits du globe notamment par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) américaine, dont les séries temporelles furent publiées à partir de la fin des années 1980 [Steele *et al.*, 1987 ; Dlugokencky *et al.*, 1994b].

Ces mesures systématiques permettent de disposer à présent de séries temporelles concernant la concentration de CH₄ à diverses latitudes depuis une vingtaine d'années.

Aujourd'hui, la teneur troposphérique moyenne en méthane est ainsi évaluée à 1750 ppbv (1750 molécules de CH₄ pour 10⁹ molécules d'air). Bien que le temps de résidence du CH₄ dans l'atmosphère (8.4 années [IPCC, 2001]) soit suffisamment long pour lui assurer une répartition relativement homogène autour du globe, une différence de 5 % subsiste néanmoins au profit de l'hémisphère nord.

La fréquence des mesures (jusqu'à une par semaine) a en outre permis de mettre en évidence l'existence d'une variabilité saisonnière pour la première fois rapportée par Rasmussen et Khalil [1981] et confirmée plus tard par de nombreuses études [Steele *et al.*, 1987 ; Fung *et al.*, 1991]. Ce cycle saisonnier présente un maximum de concentration en hiver avec une amplitude allant de 40 ppbv dans l'hémisphère sud à 60 ppbv dans l'hémisphère nord.

D'un point de vue inter-annuel, l'analyse de l'air extrait des carottes de glace a montré que la teneur en CH₄ de l'atmosphère a plus que doublé depuis la période pré-industrielle (cf. Figure II.4) [Chappellaz *et al.*, 1990 ; Etheridge *et al.*, 1998].

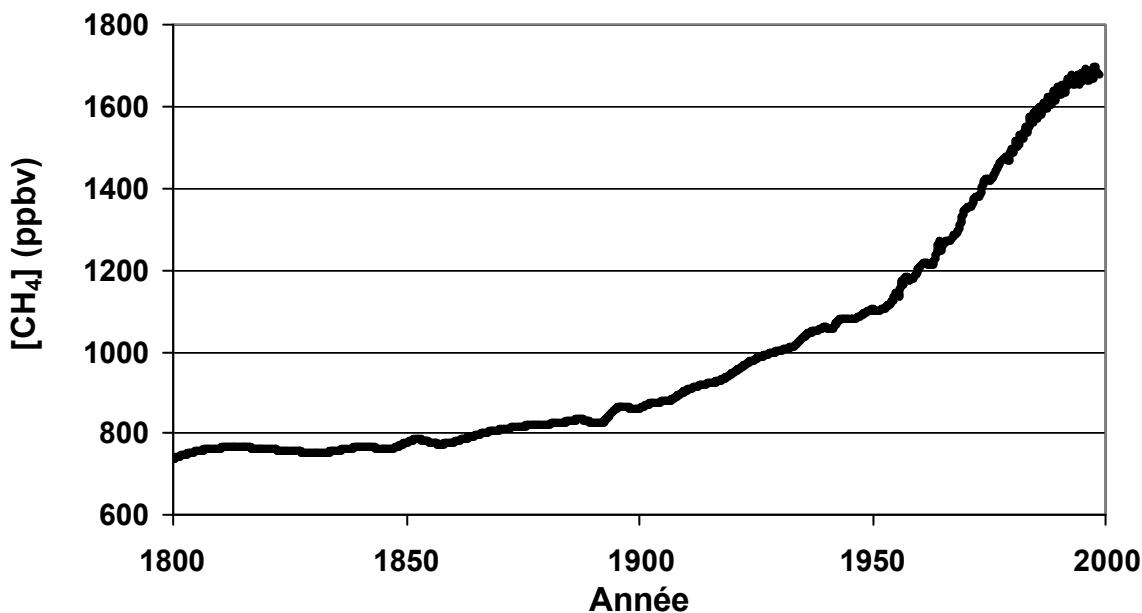


Figure II.4 : Teneur de l'atmosphère en CH₄ dans l'hémisphère sud de 1800 à 2000, reconstruite d'après une combinaison de mesures directes dans l'atmosphère et d'analyses de glace polaire [Etheridge *et al.*, 1998]

Un certain ralentissement de cette tendance a néanmoins été observé et abondamment discuté au début des années 1990 [Dlugokencky *et al.*, 1994a ; Dlugokencky *et al.*, 1994b ; Rudolph, 1994] sans que l'on puisse toutefois encore parler de stabilisation.

C'est notamment pour comprendre les raisons de cette augmentation en concentration de 150 % en 150 ans que la communauté scientifique se penche à présent sur le bilan des sources et des puits de méthane.

Cependant, la diversité des sources pose encore un frein sévère à la détermination précise de leurs magnitudes respectives. Trois grands types de sources de méthane dans l'atmosphère peuvent néanmoins être distingués :

- les sources anaérobies, c'est à dire celles qui produisent du CH₄ en l'absence d'oxygène. Elles font intervenir des processus bactériens liés à la dégradation de matière organique et faisant intervenir la réduction du CO₂ ou la fermentation d'acétate que ce soit dans les marais (« feux follets »), les rizières, au sein de décharges ou dans l'estomac des ruminants (une vache pouvant produire l'équivalent de 6L de CH₄ par jour [Crutzen *et al.*, 1986])
- les sources liées à la production d'énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Les émissions proviennent des nombreuses pertes pouvant intervenir durant l'exploitation (poches de gaz naturel dans les bassins houillers ou les champs de pétrole), le transport (fuites de gazoducs), et la transformation (raffinage) de ces matières.
- les sources liées à la combustion incomplète de biomasse (feux de forêts par exemple) et de matières organiques fossiles

Bien souvent l'estimation de l'importance individuelle de ces sources dérive de l'extrapolation à l'échelle globale de flux mesurés à l'échelle locale. Malheureusement, la difficulté de quantifier la répartition géographique de certaines sources et de leurs flux (telles que les zones humides ou les feux de biomasse) induit une incertitude pouvant atteindre 75 % de l'estimation [Crutzen, 1995]. Cette incertitude se traduit logiquement par des disparités importantes entre les études, comme le montre le Tableau II.1.

Malgré ces zones d'ombre, les auteurs s'accordent à attribuer aux sources d'origine anthropique entre 60 % et 70 % des émissions totales de méthane, les 30 % à 40 % restant étant majoritairement issus de la production bactérienne en zone humide. Là encore, quelques incertitudes subsistent en ce qui concerne la distinction entre les parts anthropique et naturelle de certaines sources comme les émissions liées aux matériaux fossiles (intensité des émissions volcaniques,...) ou aux animaux sauvages.

Référence	Fung <i>et al.</i> (1991)	Hein <i>et al.</i> (1997)	Lelieveld <i>et al.</i> (1998)	Houweling <i>et al.</i> (1999)	Mosier <i>et al.</i> (1998)	Olivier <i>et al.</i> (1999)	Cao <i>et al.</i> (1998)	IPCC (2001)
Année de base	1980s	1989	1992	1995	1994	1990	—	1998
Sources naturelles								
Zones humides	115	232	225 ^b	145			92	
Termites	20	—	20	20				
Océan	10	—	15	15				
Hydrates	5	—	10	—				
Sources anthropogéniques								
Énergie fossile	75	103	110	89		109		
Décharges	40	40	40	48		36		
Ruminants	80	90 ^a	115	93	80	93 ^a		
Traitement des déchets	—	a	25		14	a		
Culture du riz	100	69	b		25-54	60	53	
Feux de biomasse	55	41	40	40	34	23		
Autres	—	—	—	28	15			
Total sources	500	575	600	535^c			598	
Déséquilibre (tendance)	+40	+34	+20	+17 ^c			+22	
Puits								
Sols	10	28	30	30	44		30	
OH troposphériques	450	469	510	451 ^c			506	
Pertes stratosphériques	—	44	40	37 ^c			40	
Total puits	460	541	580	518^c			576	

^a Traitement des déchets inclus dans « ruminants »

^c Estimation globale après utilisation d'un modèle inverse

^b Culture du riz incluse dans « zones humides »

Tableau II.1 : Estimations du bilan global du méthane (en Tg(CH₄)/an) d'après différentes sources

Les puits de méthane sont quant à eux moins diversifiés et mieux circonscrits car les radicaux OH dominent à plus de 90 % le processus de destruction de méthane dans la troposphère.

Il existe néanmoins deux autres modes de consommation du méthane troposphérique : tout d'abord par le transfert de 30 à 40 Tg de CH₄ vers la stratosphère où le méthane est détruit par des radicaux OH, O¹D et Cl, et également *via* l'oxydation par des bactéries méthanotrophes présentes dans le sol qui consomment encore environ 30 Tg de CH₄ par an [Ridgwell *et al.*, 1999].

Le bilan du CH₄ comportant donc plusieurs incertitudes majeures, il n'est pas étonnant qu'il en soit de même pour son *évolution* au cours du temps et notamment depuis la période préindustrielle. Or cette évolution constitue une information capitale pour la compréhension de l'augmentation de la concentration en CH₄ dans l'atmosphère.

Si les sources anthropiques de CH₄ peuvent logiquement être corrélées au premier ordre à l'augmentation de la population mondiale [Khalil et Rasmussen, 1985], très peu d'indices

sont en revanche disponibles quant à l'évolution temporelle des puits de méthane, et notamment de la capacité oxydante de l'atmosphère.

A ce sujet, la progression de la teneur de l'atmosphère en CH₄ et en CO semble néanmoins suggérer une diminution de la concentration en radicaux OH, dont ils constituent le premier mode de consommation [Brasseur *et al.*, 1993]. Cependant la teneur de la troposphère en radicaux hydroxyles est également soumise à d'autres facteurs (parmi lesquels l'activité solaire) qui rendent son évolution au cours des 200 dernières années difficile à reconstituer.

La seule étude expérimentale publiée sur ce sujet est celle de Prinn *et al.* [1992 ; 1995], qui fait état d'un taux de progression de la teneur de l'atmosphère en radicaux OH de 0.0±0.2 % par an à partir du taux de destruction du CH₃CCl₃ de 1978 à 1994.

En l'absence de données expérimentales, plusieurs auteurs ont tenté de déduire l'évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère à partir de l'utilisation de modèles chimiques globaux. Ainsi Pinto & Khalil [1991] concluent à une légère diminution (de 5 à 10 %) de la teneur globale de l'atmosphère en radicaux OH depuis le début de la révolution industrielle, tout comme Crutzen & Zimmermann [1991]. Ces derniers distinguent néanmoins les hémisphères sud et nord, où les émissions plus fortes de NO_x (liées notamment à une urbanisation plus importante qu'au sud) sont susceptibles d'avoir induit une progression des taux de O₃ et donc de OH dans la troposphère. Les mêmes conclusions sont reprises par Thompson [1992] dans une étude récapitulative sur l'évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère.

Plus récemment, Thomas Marik en 1998 a introduit avec succès dans un modèle atmosphérique global du CH₄ l'éventualité d'une réduction de près de 20 % depuis 1885 de l'oxydation du CH₄ par les radicaux hydroxyles.

Quant aux sources de CH₄ d'origine naturelle, notamment en zones humides, elles sont le plus souvent considérées constantes depuis 150 ans. Ce postulat s'appuie notamment sur la faible progression (15%) de la teneur en CH₄ durant les 3000 années précédant la révolution industrielle, d'après l'analyse de l'air piégé dans les glaces du Groenland [Blunier *et al.*, 1995]. En prenant en compte les flux de CH₄ perdus par drainage de certaines zones humides, Chappellaz *et al.* [1993] calculent quant à eux une diminution d'environ 15 % des émissions de CH₄ dans ces zones depuis la période préindustrielle.

II-4 Un outil d'affinage puissant : l'isotopie

Confrontée à la complexité du bilan du méthane et à l'impossibilité d'évaluer simplement et de façon fiable la contribution de certaines sources, la communauté scientifique s'est naturellement orientée vers des outils de contrainte complémentaires aux mesures de flux et de concentration.

L'un de ces outils, les études portant sur les isotopes stables, est basé sur la différenciation que peut exercer un processus physico-chimique sur les variétés isotopiques d'une même espèce. Il est ainsi très fréquent qu'une réaction chimique favorise la consommation de la variété isotopique légère d'une espèce donnée au détriment de ses variantes lourdes, c'est-à-dire dont l'un des atomes comporte un ou plusieurs neutrons supplémentaires. Cette différence de réactivité entre variétés isotopiques génère ce que l'on appelle un *fractionnement isotopique*.

Or, comme tout processus physico-chimique, les mécanismes de production et de consommation du CH₄ dans l'atmosphère génèrent entre les isotopomères principaux de ce gaz (¹²CH₄, ¹³CH₄, ¹⁴CH₄ et ¹²CH₃D) un *fractionnement* qui leur est propre. Les contributions individuelles des puits et de chacune des sources de méthane forment ainsi un réservoir atmosphérique dont la composition isotopique est une résultante de l'importance de chacun de ces processus.

A condition de connaître le fractionnement associé à chaque type de sources et de puits, la composition isotopique moyenne du CH₄ dans l'atmosphère constitue donc une contrainte supplémentaire au bilan de ce gaz.

II-4.1 Rappel - Notations

Les études isotopiques se divisent en 2 grands groupes : le marquage, et l'étude des isotopes stables.

Le marquage isotopique utilise l'enrichissement artificiel d'une substance en un isotope déterminé (souvent naturellement minoritaire) afin de tracer son parcours ou son comportement dans le cadre d'une série de réactions chimiques ou de processus biologiques méconnus. Les efforts technologiques suscités par l'application de cette technique de

marquage en biologie et en chimie ont d'ailleurs contribué majoritairement au développement de la spectrométrie de masse.

L'autre domaine d'application de la mesure des rapports isotopiques ne s'est fait jour qu'avec l'amélioration de la sensibilité de la spectrométrie de masse. Jusque là cantonnée à la mesure de l'abondance *artificiellement* augmentée des isotopes minoritaires de certains éléments, la spectrométrie de masse a peu à peu permis la détection des variations *naturelles* d'abondance isotopique.

Ces variations isotopiques naturelles peuvent être provoquées soit par une décroissance radiogénique (isotopes radioactifs), soit, pour ce que l'on appelle les «isotopes stables», par un processus de différenciation naturel entre les isotopes lié à un changement d'état ou à une réaction chimique.

Les variations naturelles des rapports isotopiques s'étant avérées très petites, la notation « δ » fut adoptée pour plus de commodité, exprimant la différence d'abondance entre deux espèces en ‰ (pour mille) de déviation vis-à-vis d'un standard :

$$\delta^b X (\text{‰}) = [(R_{\text{Echantillon}}/R_{\text{Standard}})-1] \times 10^3$$

où $R = {}^bX / {}^aX$

et aX et bX variétés isotopiques respectivement majoritaire et minoritaire de X

Dès lors, les rapports isotopiques seront tous exprimés en relatif par rapport à des standards communs définis pour chaque isotope.

Pour le carbone, le standard international est V-PDB (pour «Vienna-Pee Dee Belemnite», CaCO₃) avec un rapport ¹³C/¹²C de 0.0112372 représentant les carbonates des fonds océaniques [Gonfiantini, 1978].

Parmi les autres standards, on trouve le SMOW («Standard Mean Ocean Water») pour l'hydrogène (rapport D/H_{standard}=155.76×10⁻⁶, [Gonfiantini, 1978]) et l'oxygène, l'air pour l'azote et le soufre météoristique pour le soufre. Tous ces standards se sont donc vu attribuer arbitrairement une valeur de 0 ‰ sur leur échelle respective.

Par ailleurs, afin d'exprimer l'influence d'un processus physico-chimique sur le rapport isotopique d'une espèce donnée, la notion d'effet cinétique a été introduite (KIE, Kinetic

Isotope Effect). Pour une réaction chimique donnée, le KIE est le rapport des vitesses de réaction de 2 variétés isotopiques d'une même espèce chimique [Urey, 1947].

Ainsi, pour une réaction $A+B \Rightarrow C$ donnée, l'on pose :

$$KIE_{L/H} = \frac{k_{^L A}}{k_{^H A}}$$

où k est la vitesse de réaction de $A+B \Rightarrow C$

$^L A$ et $^H A$ sont respectivement les variétés isotopiques légère et lourde de l'espèce A

Le KIE exprime donc le fractionnement isotopique induit par une réaction chimique sur une espèce donnée. Chaque processus physico-chimique possède un KIE propre, que l'on peut donc assimiler à une véritable *signature isotopique*.

En l'absence de fractionnement, le KIE est évidemment égal à 1. Plus il est supérieur à 1, plus la réaction favorise la destruction de l'isotopomère léger de l'espèce réactive, et par conséquent plus le réservoir de cette espèce s'enrichit de façon relative en isotopomère lourd.

II-4.2 Isotopie du CH₄

Les isotopomères principaux du CH₄ sont, dans l'ordre décroissant de leur abondance : le ¹²CH₄ (~ 98.8 %), le ¹³CH₄ (~ 1.1 %), le ¹²CH₃D (~0.06 %), le CD₄ (~10⁻⁸ %) et le ¹⁴CH₄ (radioélément, de ~10⁻¹⁰ % à 0 pour le CH₄ fossile). Cette répartition n'est cependant pas absolument immuable et peut subir des modifications mineures qu'il est intéressant d'étudier.

a) Signatures isotopiques

Afin de permettre l'utilisation de la composition isotopique du CH₄ comme contrainte au bilan de ce gaz, il est bien sûr nécessaire de déterminer les signatures isotopiques des sources et puits de CH₄. De nombreuses études expérimentales s'y sont donc attachées, notamment par le biais de mesures directes sur les sites d'émission du CH₄ (cf. Figure II.5).

De nouveau, les signatures isotopiques des 3 grands types de processus d'émission du CH₄ décris plus haut forment 3 groupes distincts.

- Les sources d'origine bactérienne produisent un CH₄ plutôt appauvri en isotopes lourds (¹³C et D) par rapport à la moyenne atmosphérique. Néanmoins le fractionnement associé à la méthanogénèse bactérienne fluctue fortement en fonction du matériau organique dégradé, de son degré de transformation et de la température ambiante [Whiticar, 1993]. La variété géographique et fonctionnelle de ces sources nécessite donc leur prise en compte détaillée (rizières, marais boréaux ou tropicaux, décharges etc.).

- Les sources liées à la production d'énergies fossiles, qui émettent dans l'atmosphère un méthane plutôt enrichi en isotopes lourds (¹³C et D) par rapport à la moyenne atmosphérique. Des disparités existent cependant selon les sources considérées (charbon, pétrole ou gaz) et le taux d'avancement de la réaction (« maturité » de la roche mère).

- Les sources liées à la combustion incomplète de biomasse ou de matériaux fossiles produisent quant à elles un méthane plutôt enrichi en isotopes lourds par rapport à la moyenne, et reflétant la signature du combustible originel.

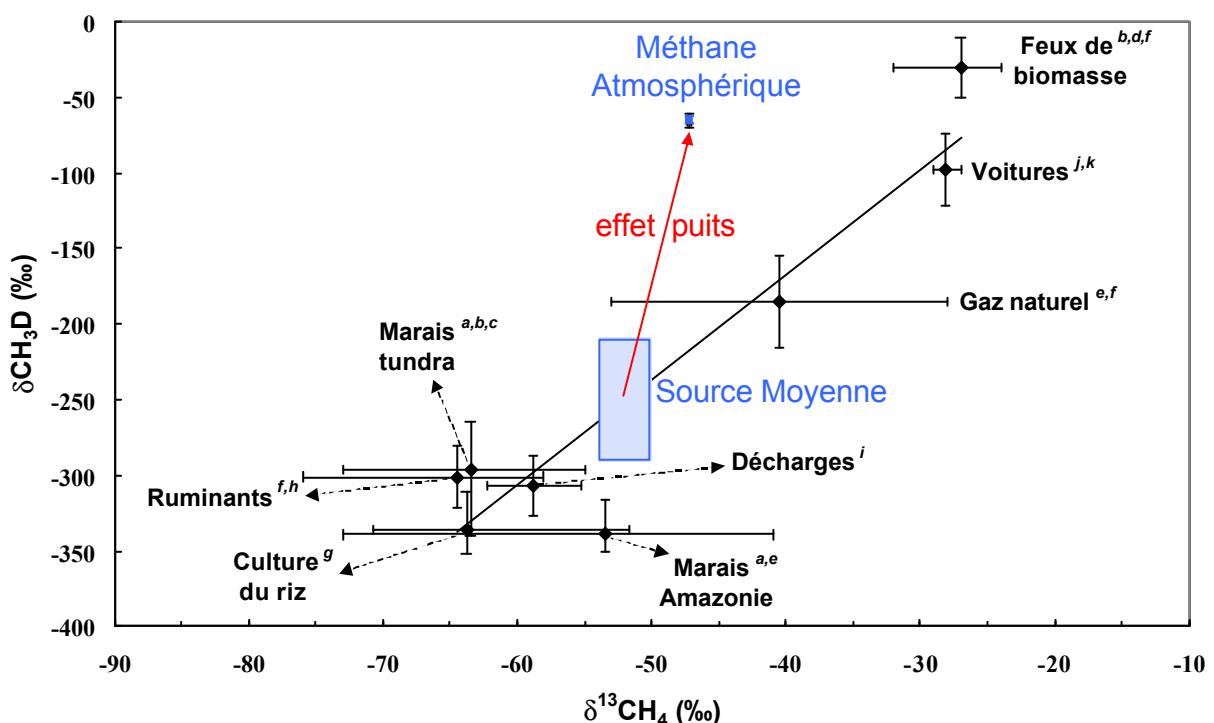


Figure II.5 : Compositions isotopiques de diverses sources de CH₄ déterminées expérimentalement, d'après une compilation de données par T. Marik [1998]. La droite correspond à une régression linéaire.

^a [Quay *et al.*, 1988]

^b [Wahlen *et al.*, 1989]

^c [Kuhlman *et al.*, 1998]

^d [Stevens et Engelkemeir., 1988]

^e [Wassmann *et al.*, 1992]

^f [Levin *et al.*, 1993]

^g [Bergamaschi, 1997]

^h [Rust, 1981]

ⁱ [Bergamaschi et Harris, 1995]

^j [Wahlen, 1993]

^k [Bönisch, 1997]

La signature isotopique des puits de méthane est représentée par le KIE (cf. §II.4.1) des processus mis en jeu.

- Les KIE liés à l'oxydation du CH₄ par les radicaux OH présents dans la troposphère ont été déterminés expérimentalement pour le ¹³CH₄ par Cantrell [1990] dans la gamme de température 273-353 K, et pour le CH₃D à 298K par DeMore [1993] puis Gierczak *et al.* [1997] (cf. Tableau II.2).

- Le KIE lié au transport de CH₄ vers la stratosphère peut sembler quant à lui négligeable en première approche [Marik, 1998], mais le fort fractionnement lié à la destruction par les radicaux Cl dans la stratosphère (1.066 ± 0.002 à 297 K [Saueressig *et al.*, 1995]) induit un KIE moyen de 1.010-1.012, dérivé par Brenninkmeijer *et al.* [1995 ; 1996] de mesures dans la basse stratosphère. Par la même méthode, Wahlen [1993] et Irion *et al.* [1996] ont pu calculer une valeur de fractionnement pour le rapport CH₃D/CH₄ dans la stratosphère.

- Enfin, les fractionnements isotopiques sur le ¹³CH₄ et le CH₃D résultant de la destruction du méthane par les bactéries du sol ont été déterminés expérimentalement par Bergamaschi [1993] et King *et al.* [1989]. Il est intéressant de noter que les valeurs mesurées s'accordent au calcul théorique effectué par Marik [1998] et basé sur l'hypothèse d'une stricte dépendance du fractionnement à la diffusion de CH₄ dans le sol, qui semble être le facteur limitant de ce puits (cf. Tableau II.2).

Processus de destruction	KIE ($\delta^{13}\text{CH}_4$)	KIE ($\delta\text{CH}_3\text{D}$)
Oxydation par OH troposphériques	1.0054 ± 0.0009^a (273-353 K)	1.16 ± 0.07 (298 K) ^b 1.25 ± 0.14 (298 K) ^c
Transport vers stratosphère (et oxydation par OH, O ¹⁸ D et Cl)	1.010-1.012 ^d	1.16 ± 0.04^e 1.19 ± 0.02^f
Oxydation par bactéries du sol	1.017 ± 0.003^g 1.021 ± 0.005^h 1.0195 ⁱ	1.020 ± 0.001^g 1.0195 ⁱ

Tableau II.2 : Récapitulatif des coefficients de fractionnement des différents puits de CH₄

^a [Cantrell *et al.*, 1990]

^d [Brenninkmeijer *et al.*, 1995 ; 1996]

^g [Bergamaschi, 1993]

^b [DeMore, 1993]

^e [Wahlen *et al.*, 1993]

^h [King *et al.*, 1989]

^c [Gierczak *et al.*, 1997]

^f [Irion *et al.*, 1995]

ⁱ [Marik, 1998]

Concernant le rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$, certains auteurs se sont appuyés sur les valeurs assez précises de fractionnement lié aux puits de méthane pour calculer, à partir de la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère, une source moyenne de méthane ; [Bräunlich, 2000]. Cette source moyenne peut à son tour servir de contrainte pour l'affinage des signatures isotopiques des sources individuelles de CH_4 [Lassey *et al.*, 2000 ; Quay *et al.*, 1999].

b) Composition isotopique du CH_4 dans l'atmosphère

Outre les mesures de concentration de CH_4 dans l'atmosphère, les programmes de surveillance progressivement mis en place dans les années 1980 (cf. §II.3) ont également permis la détermination de la composition isotopique (en $\delta^{13}\text{C}$ et δD) du méthane à quelques endroits du globe [Stevens & Rust, 1982 ; Stevens & Engelkemeir, 1988 ; Stevens, 1989 ; Fung *et al.*, 1991 ; Quay *et al.*, 1991 ; Lowe *et al.*, 1997 ; Quay *et al.*, 1999].

En 1999, le $\delta^{13}\text{CH}_4$ moyen dans l'atmosphère était ainsi évalué à -47.2 ‰ [Bräunlich, 2000]. Néanmoins cette valeur moyenne cache, à l'instar de la concentration en CH_4 , un gradient latitudinal nord-sud de 0.5 ‰ , de -47 ‰ en Antarctique à -47.5 ‰ dans l'Arctique. Ce gradient est très probablement lié à la fraction plus importante de feux de biomasse dans le bilan des sources de l'hémisphère sud [Marik, 1998 ; Hein *et al.*, 1997].

Le $\delta^{13}\text{CH}_4$ est également soumis à un cycle saisonnier assez marqué d'amplitude 0.3 ‰ au nord (maximum en Juillet) et 0.2 ‰ au Sud (maximum en Mars), qui semble essentiellement lié à la saisonnalité de la concentration de l'atmosphère en radicaux hydroxyles [Marik, 1998].

Le $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de l'atmosphère présente quant à lui un gradient latitudinal encore plus marqué que le $\delta^{13}\text{CH}_4$, avec en 1996 des valeurs moyennes annuelles s'échelonnant de -68 ‰ en Antarctique à -85 ‰ dans l'Arctique [Marik, 1998].

Des variations saisonnières du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ sont également observées, d'une amplitude de 5 à 6 ‰ et en phase avec le cycle annuel du $\delta^{13}\text{CH}_4$ mais dont les causes semblent partagées entre la saisonnalité des sources et celle de l'oxydation par les radicaux OH.

II-4.3 Utilisation des isotopes de CH₄ dans les bilans

a) Bilan actuel du CH₄

Les données existantes sur l’isotopie du CH₄ ont déjà été utilisées par plusieurs auteurs pour aider à la compréhension du bilan actuel de ce gaz.

Ainsi la mesure de l’évolution du rapport $^{14}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ dans l’atmosphère a-t-elle permis, du fait de la singularité de la teneur en ^{14}C du méthane d’origine fossile, d’estimer à environ 120 ± 40 Tg/an l’importance des sources fossiles dans le bilan du CH₄ [Lowe *et al.*, 1988 ; Wahlen *et al.*, 1989 ; Manning *et al.*, 1990 ; Quay *et al.*, 1991 ; Quay *et al.*, 1999].

Plusieurs études ont également tenté d’affiner l’importance des sources et puits de CH₄ en s’appuyant sur leur signature isotopique pour satisfaire le rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ mesuré dans l’atmosphère [Lowe *et al.*, 1997 ; Quay *et al.*, 1999]. A ce titre, des données d’observation locale du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane ont parfois permis de mieux contraindre les émissions provenant de sources inégalement réparties à la surface du globe [Fung *et al.*, 1991 ; Marik, 1998 ; Bergamaschi *et al.*, 2001]. Le gradient isotopique observé entre deux zones de la planète peut en effet contribuer à différencier la part d’une source absente de l’une des 2 zones [Bergamaschi *et al.*, 2001].

Disponibles en nombre plus limité, les données concernant le rapport CH₃D/CH₄ ont apporté à certaines de ces études une contrainte supplémentaire, notamment en ce qui concerne l’amplitude des puits de CH₄.

b) Evolution temporelle du bilan du CH₄

Si beaucoup d’études se sont donc déjà appuyées sur les observations *contemporaines* de la composition isotopique du CH₄, très peu se sont en revanche intéressées (faute de données) à ses variations à long terme. Or la compréhension de l’augmentation de la concentration du CH₄ dans l’atmosphère passe par la connaissance non seulement du bilan actuel du méthane, mais également et surtout de son évolution depuis la révolution industrielle (et agricole).

Malheureusement les données d’observation des émissions de CH₄ avant 1980 sont quasi-inexistantes pour la plupart des sources, hormis éventuellement certaines sources industrielles [Barns *et al.*, 1990] et les feux de biomasse (à partir de données climatiques) [Hao *et al.*, 1990 ; Hao & Liu, 1994]. Depuis cette date, le faible volume de données disponibles rend encore difficile voire impossible leur interprétation dans le cadre d’une évolution temporelle.

Grâce à la signature isotopique des sources, la variation de la composition isotopique du CH₄ dans l'atmosphère s'affirme donc comme l'un des seuls moyens de compréhension du bilan du CH₄ dans un cadre *dynamique*.

En effet, en cas d'évolution des sources au cours du temps, l'axe de glissement de la composition isotopique moyenne du CH₄ dans l'atmosphère devrait être parallèle à la droite de régression tracée sur la Figure II.5 à travers les signatures isotopiques de ses sources.

De façon similaire, l'axe de glissement de composition isotopique moyenne en cas d'évolution des puits de CH₄ est matérialisé par la flèche rouge indiquant l'effet de fractionnement des puits depuis la source moyenne vers la composition isotopique moyenne du CH₄ dans l'atmosphère.

Cependant, comme montré par Tans [1997], en cas de changement de nature ou d'importance des sources de CH₄ la réponse de la composition isotopique moyenne du CH₄ dans l'atmosphère est plus lente que la concentration en CH₄ elle-même en raison de la dilution des isotopomères dans le réservoir atmosphérique. Ce déséquilibre (évalué par Lassey *et al.* [2000] à 0.8 ‰ en 1980 dans l'hémisphère sud) empêche une interprétation directe des changements de composition isotopique dans l'atmosphère et nécessite l'emploi de modèles dynamiques afin d'évaluer leur contrainte sur le bilan du CH₄.

Les programmes de monitoring atmosphérique permettent à présent de disposer de séries temporelles de mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ et du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ remontant pour certaines au milieu des années 1980. Ces séries ont été exploitées notamment par Marik [1998] afin de valider la reconstruction de l'évolution du bilan atmosphérique du CH₄ à partir d'un modèle atmosphérique global, que nous reprendrons dans cette étude.

Craig *et al.* ont, pour leur part, « inauguré » en 1988 une nouvelle méthode indirecte d'accès à l'évolution des rapports isotopiques du méthane dans l'atmosphère : en parvenant à analyser l'air piégé dans des carottes de glace prélevées sur le site de Dye3 (Groenland), ils ont eu accès au $\delta^{13}\text{CH}_4$ d'une atmosphère capturée par la neige probablement avant la révolution industrielle [Craig *et al.*, 1988a]. Après une correction des valeurs due au fractionnement gravitationnel lors du processus de piégeage des gaz, les résultats montrent en première approche une différence de -1.7 ‰ entre l'air extrait et l'air de surface. Cependant, la non prise en compte par Craig *et al.* des problèmes de datation et de fractionnement liés à la

diffusion des gaz à travers la partie supérieure de la calotte empêche l'exploitation brute de ce résultat. Quoi qu'il en soit, en présumant que les échantillons les plus profonds correspondent bien à une atmosphère préindustrielle, et à une correction diffusionnelle près (dont la valeur reste à déterminer), il s'agit pourtant bien là de la première, et de la seule publiée à ce jour, mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère préindustrielle.

La quantité de glace nécessaire à l'obtention d'un volume de gaz suffisant à l'analyse isotopique (25 kg par échantillon pour l'étude de Craig *et al.*) constitue la cause majeure du caractère unique de cette «première». En effet, les programmes de forage font très souvent l'objet de collaborations multiples permettant de soutenir leurs coûts financiers et humains, mais limitant du même coup la quantité de glace disponible pour chaque entité scientifique contributrice.

Or la quantité de gaz ainsi extraite est elle-même limitée par deux facteurs :

- tout d'abord la teneur de la glace en air est relativement faible (autour de 0.06 cm³ et 0.1 cm³ par gramme de glace), ce qui limite considérablement la taille de l'échantillon de gaz disponible pour analyse ;
- ensuite le méthane n'est présent dans l'atmosphère qu'à l'état de *traces* (l'on parle d'ailleurs effectivement de *gaz trace*), avec une concentration de 1.75 ppmv (0.000175 % en volume) seulement.

De surcroît, les analyses de composition isotopique des gaz traces nécessitent une taille d'échantillon plus importante que les mesures de concentration du fait de la faible abondance des isotopes minoritaires et des faibles variations mesurées. Ainsi pour le $^{13}\text{CH}_4$, l'on mesure des variations de l'ordre de 2 ‰ en amplitude d'une espèce concentrée à environ 1.1 % de 1.75 ppmv, soit *au total* une variation de concentration de seulement 40 pptv (40×10^{-12} mol de CH₄ pour 1 mol d'air).

Dès lors, l'air contenu dans le névé (neige compactée constituant la partie supérieure des calottes glaciaires), bien qu'étant moins ancien que celui piégé dans la glace, revêt un intérêt non négligeable. En effet, tout en s'avérant beaucoup plus facile d'accès en plus large quantité, celui-ci accuse néanmoins un certain âge lié au temps nécessaire au renouvellement par l'air de surface des gaz contenus dans le névé. Selon une technique décrite pour la première fois par Schwander *et al.* [1993a], il est ainsi possible de pomper à différentes profondeurs du névé jusqu'à plusieurs dizaines de litres d'un air dont l'âge peut tout de même atteindre une centaine d'années, selon le site de prélèvement considéré.

Une première étude portant sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air extrait du névé sur le site de DE08 (Law Dome, Antarctique) a ainsi été menée en 1998 par Etheridge *et al.* [1998]. En combinaison avec les données provenant d'un programme d'archivage d'échantillons d'air prélevé directement à Cape Grim (Tasmanie) à partir de 1978 [Langenfelds *et al.*, 1996], Etheridge a ainsi pu observer une progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère de 0.7 ‰ environ de 1978 à 1995. Les valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ ont cette fois bien été corrigées des effets du processus de piégeage grâce à un modèle de transport des gaz [Trudinger *et al.*, 1997].

II-4.4 Objectif de l'étude

Ces travaux pionniers sur l'air du névé n'exploront qu'une portion mineure de la période d'augmentation de la teneur en CH_4 de l'atmosphère. Le projet européen FIRETRACC (Firn Record of Trace Gases Relevant to Atmospheric Chemical Change) a justement été lancé en 1997 pour tirer parti, sur une échelle temporelle étendue à 100 ans, de l'intérêt que revêt l'extraction de l'air du névé dans l'analyse des gaz traces. Notre travail a ainsi bénéficié dans une large mesure du soutien logistique et financier de ce programme, qui a permis, au total, d'accéder à l'évolution de la concentration de plus de 80 gaz traces et de la composition isotopique de 13 d'entre eux, dont le CH_4 .

Ce travail a été partiellement mené à bien en collaboration avec Maya Bräunlich du MPI de Mayence (Allemagne), dans le cadre du programme FIRETRACC, pour l'évolution de la composition isotopique du méthane ($\delta^{13}\text{CH}_4$ et $\delta\text{CH}_3\text{D}$) au cours des 50 dernières années, à partir de l'analyse de l'air prélevé dans le névé de 2 sites en Antarctique. Spécifiquement au LGGE nous avons étendu à 100 ans la période d'investigation de l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère à travers l'analyse de l'air piégé sur toute la profondeur du névé dans 4 sites (3 en Antarctique dont 2 déjà étudiés par M. Bräunlich, 1 dans l'Arctique canadien). Malgré un volume d'échantillons plus réduit qu'à Mayence, nous avons également tenté de mettre en œuvre une méthode d'analyse du rapport $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ de l'air extrait du névé.

Enfin, il nous a paru intéressant de considérer le développement d'une méthode d'analyse de l'air extrait de la *glace* moins gourmande en échantillon que celle mise en œuvre par Craig en 1988.

III- Glaciologie

La glaciologie constitue l'une des fenêtres sur le passé dont disposent les scientifiques s'intéressant à la composition de l'atmosphère, notamment à travers le piégeage de l'air au sein des calottes polaires. Néanmoins, avant d'accéder à la composition d'atmosphères enfouies depuis quelques dizaines d'années à quelques centaines de milliers d'années, se pose le problème de l'extraction de l'information à partir du matériau brut (gaz ou carotte) issu du forage.

En effet, de la naissance du phénomène (phase de piégeage des molécules) jusqu'à la récupération de l'information scientifique grâce au forage et à l'extraction de l'air piégé, plusieurs étapes séparent l'atmosphère piégée de son analyse au laboratoire.

Il est indispensable de maîtriser le mieux possible chacune de ces étapes si l'on veut relier (par ce que l'on appelle une «fonction de transfert ») les résultats des analyses effectuées au laboratoire à ce qui s'est réellement produit parfois plusieurs dizaines de milliers d'années plus tôt au dessus de l'Antarctique et de l'Arctique.

III-1 Processus de diffusion et de piégeage des gaz

La neige étant un matériau peu compact, son accumulation sur le sol laisse ouverts des interstices remplis par l'air présent en surface.

Les premiers mètres de la calotte ne sont alors constitués que de neige non-tassée de forte porosité (rapport vide/volume total voisin de 0.6 à 0.7) et, logiquement, de faible densité (environ 350 kg/m^3) [Schwander, 1993b] où les échanges gazeux se font essentiellement par convection. Les échanges entre l'air présent dans les interstices et l'atmosphère de surface y sont rapides et régis principalement par les gradients de température et de pression (générée par le relief de surface et le vent) entre la surface et l'intérieur de la couche de neige.

Pour peu que le site ne connaisse jamais de période de fusion estivale, chaque nouvelle couche de neige recouvre la précédente, et la neige et l'air interstitiel sont ainsi peu à peu

entraînés vers le bas de la calotte. À mesure du glissement des grains les uns par rapport aux autres [Alley, 1987], le névé atteint un degré de compaction maximal à une densité voisine de 550 kg/m³. L'on passe alors à un processus de densification plus lent dans lequel l'augmentation de la pression opérée par les couches supérieures conduit à un grossissement par frittage (migration des molécules d'eau) selon les joints de grains [Arzt *et al.*, 1983 ; Arnaud, 1997].

En conséquence de cette augmentation de la densité avec la profondeur, les échanges gazeux deviennent plus difficiles au sein de la colonne d'air tortueuse qui conduit à la surface et l'on passe rapidement à un régime de transport où la diffusion moléculaire prend l'avantage sur la convection (cf. Figure III.1) [Schwander, 1993b].

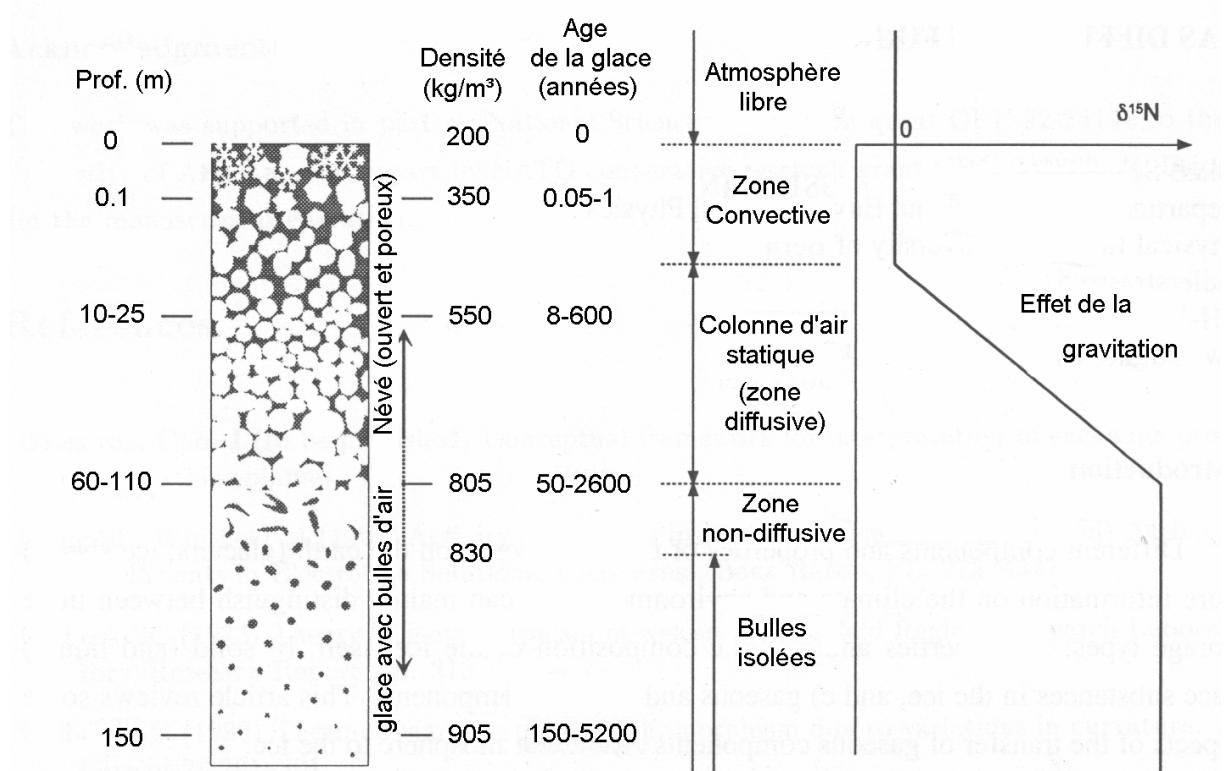


Figure III.1 : Processus de densification du névé et régimes de transport des gaz correspondants

Les échanges gazeux avec l'atmosphère étant dès lors beaucoup plus lents, l'air commence à accuser un certain âge simplement dû au temps nécessaire aux molécules pour effectuer le trajet «surface - profondeur» [Schwander *et al.*, 1988]. Cependant toutes les molécules d'un même gaz n'effectuent pas le même parcours dans le névé et ne migrent donc pas à la même vitesse, ce qui conduit à une distribution probabiliste de l'âge à une profondeur donnée. Dès

lors, à une profondeur ne correspond plus un âge donné mais plutôt une «distribution en âge», telle que représentée sur la Figure III.2.

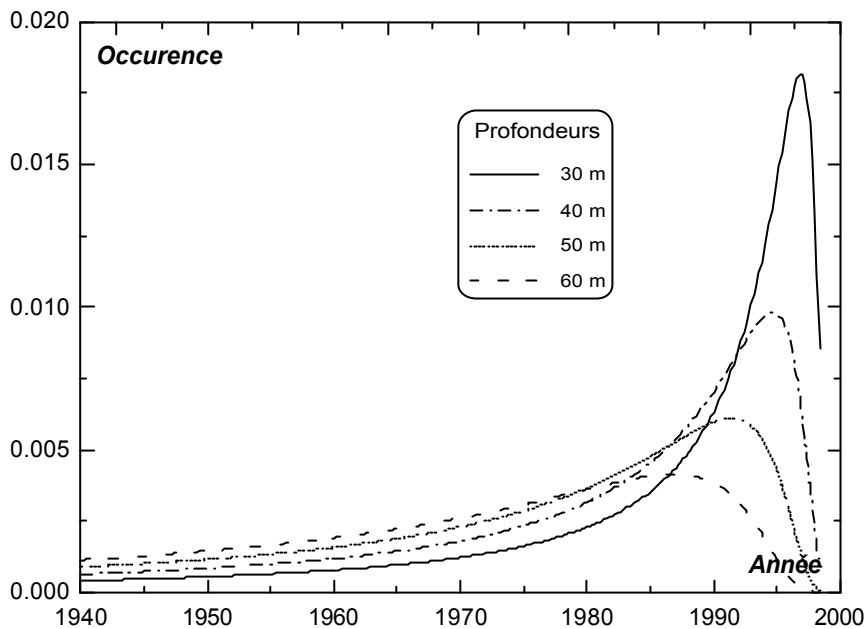


Figure III.2 : Distribution en âge de l'air piégé à diverses profondeurs à Queen Maud Land (Antarctique)

Outre cette dispersion probabiliste, la prédominance du régime diffusif est responsable d'une différenciation entre espèces gazeuses qui fait intervenir deux phénomènes :

- l'un gravitationnel : la différence de poids moléculaire entraîne à l'équilibre un enrichissement en molécules les plus lourdes au fond du névé [Craig *et al.*, 1988b ; Schwander *et al.*, 1993a] ; ce distinguo s'appliquant également aux isotopomères d'un même gaz, l'effet gravitationnel favorise donc l'enrichissement des couches profondes du névé en variété isotopique lourde

- l'autre diffusionnel, lié à un gradient de concentration éventuel : la modification de la teneur de l'atmosphère en certains gaz peut créer dans le névé un gradient de concentration des couches superficielles (plus jeunes) vers les couches profondes (plus âgées). C'est le cas notamment pour le CH₄, dont la concentration dans l'atmosphère a continuellement progressé depuis 150 ans, ce qui a pour effet un enrichissement en méthane des couches superficielles par rapport aux couches profondes. Mues par ce gradient, les molécules migrent donc du haut vers le bas de la colonne d'air dans le névé, induisant entre les isotopomères un fractionnement diffusionnel *désfavorable* aux variétés isotopiques lourdes. Au contraire de l'effet gravitationnel, cet effet diffusionnel a donc tendance à appauvrir les couches profondes en isotopomère lourd.

Ce dernier effet étant dominant lors de fortes variations des teneurs atmosphériques, il en résulte pour le CH₄ un fractionnement isotopique global dans le névé en faveur de l'isotope léger.

La densification amène progressivement l'air à s'isoler dans des inclusions de plus en plus petites, qui deviennent finalement des bulles. C'est ce qu'on appelle la zone de « close-off » (zone « non-diffusive » sur le schéma), qui se situe habituellement à des valeurs de densité situées entre 0.80 et 0.84 kg.m⁻³ [Arnaud, 1997].

Les caractéristiques (notamment cinétiques) de ces phénomènes sont naturellement différentes d'un site à l'autre, en fonction principalement des conditions météorologiques qui les accompagnent (température, taux annuel d'accumulation de neige).

III-2 Influence des conditions climatiques du site de prélèvement

Les opérations de prélèvement d'air dans le névé ne constituent pas en général le moteur principal des programmes de forages polaires élaborés par la communauté scientifique. Ainsi, en ce qui concerne le choix du site de forage, priorité est souvent accordée aux opérations de forage profond, sur lesquelles se greffent bien souvent les projets de prélèvement d'air du névé. Or les critères de choix des sites de forages profonds (par exemple pour l'optimisation de la datation des carottes) peuvent différer sensiblement de ceux correspondant à des prélèvements d'air dans le névé. Outre la localisation géographique requise, ces derniers s'articulent en effet de façon générale autour de deux caractéristiques principales:

- la « fenêtre » temporelle potentiellement offerte par l'analyse de l'air du névé
- les conditions d'interprétation des informations recueillies grâce au forage, notamment la présence éventuelle de paramètres compliquant l'interprétation des données (couches de fusion, vent)

Ces deux critères sont essentiellement liés aux paramètres climatiques régnant sur le site. A condition de comprendre cette influence climatique, il est donc possible d'évaluer *a priori* l'intérêt d'une opération de prélèvement sur un site donné.

La fenêtre temporelle (i.e. l'âge maximum de l'air interstitiel du névé) est essentiellement fonction de la profondeur de la transition névé-glace : plus cette transition est profonde, plus le chemin parcouru par les molécules gazeuses est long et par conséquent plus l'âge des molécules présentes au fond du névé est élevé. La profondeur de la transition névé-glace est elle-même fonction de 2 paramètres : la valeur de la densité au close-off (densité limite au-delà de laquelle les pores sont considérés fermés) et le profil de densité du névé, qui détermine la profondeur à laquelle cette densité limite est atteinte.

La densité à laquelle intervient la fermeture des pores (densité à la transition névé-glace) est essentiellement influencée par la température moyenne régnant sur le site en surface. En effet, cette valeur de fermeture (entre 0.815 et 0.845 g/cm³ selon les sites) a tendance à être plus élevée dans les sites plus froids [Higashi *et al.*, 1983 ; Pimienta, 1987], pour des raisons structurelles encore mal comprises. La plupart des sites vérifient ainsi la formule empirique suivante déterminée par Raynaud et Lebel [1979] :

$$V_f = 7.4 \times 10^{-4} T - 0.057$$

où V_f représente le volume des pores (directement relié à la densité) au close-off, en cm³/g de glace

et T représente la température régnant en surface sur le site, en K

Le profil de densité dans le névé est quant à lui influencé à la fois par la température et par le taux d'accumulation annuel du site, selon une relation exprimée par Barnola *et al.* [1991] :

$$\frac{d\rho}{dt} = A_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) f(\Delta P^n)$$

où ρ est la densité

t le temps

A_0 une constante

Q l'énergie d'activation des réarrangements mécaniques dans le névé

T la température

et $f(\Delta P^n)$ une fonction de la pression effective exercée par le névé, inversement proportionnelle à l'accumulation

L'effet de la température s'explique essentiellement par le blocage plus précoce, dans les sites froids, de la première phase « rapide » de densification du névé (par glissement) ; la seconde phase (par frittage) étant plus lente, la densité de fermeture des pores est donc atteinte plus profondément en site froid [Arnaud, 1997].

Une forte accumulation, quant à elle, diminue la vitesse relative de densification du névé en accélérant l'advection des couches vers le bas. La densification s'étire donc plus profondément dans le névé, ce qui induit une zone de close-off plus éloignée de la surface [Barnola, *communication personnelle*].

En résumé, afin d'obtenir une fenêtre temporelle étendue il est nécessaire de se tourner vers un site très froid présentant une forte accumulation. Malheureusement température et accumulation sont généralement corrélées à l'inverse de ces conditions idéales : en effet, de manière générale, plus la température régnant sur un site est basse, plus l'accumulation annuelle de neige est faible.

Il est donc nécessaire de parvenir à un compromis entre ces deux exigences, dont le site de Pôle Sud utilisé dans cette étude constitue pour l'heure la meilleure expression (-51°C, 80 kg/m²/an) avec un close-off vers 123 m. Par contre, la température relativement chaude régnant sur le site arctique de Devon Island (-23°C, 300 kg/m²/an) place la zone de close-off aux alentours de 60 m de profondeur. A une telle température déjà, la formation de couches de fusion à la surface de la neige dans des zones exposées au soleil peut être favorisée en saison. Ces couches plus denses issues de la fusion en surface de la neige exposée au soleil peuvent provoquer l'isolement des couches inférieures du névé vis-à-vis de la surface. Cet isolement ralentit le processus de diffusion des gaz en rallongeant leur parcours (cf. Figure III.3), mais rend également sa compréhension plus complexe.

Par ailleurs, les variations saisonnières de température se propagent par diffusion thermique dans les premiers mètres du névé, ce qui crée des gradients verticaux variables de température dans cette zone, conduisant à un fractionnement entre les isotopomères d'un même gaz [Severinghaus *et al.*, 1998]. Ce signal tend *a priori* à s'annuler en moyenne annuelle [Schwander *et al.*, 1988 ; Severinghaus *et al.*, 2001] mais est observable dans les profils gazeux au moment du prélèvement.

III-3 Reconstruction d'un signal atmosphérique à partir de l'air du névé

III-3.1 Problématique

Comme nous l'avons vu précédemment, le processus de migration des gaz dans le névé introduit plusieurs inconnues dans la déconvolution du signal isotopique des gaz qui en sont extraits.

Une fois le profil de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé expérimentalement déterminé, nous sommes donc confrontés à 2 défis :

- 1- reconstruire une échelle de temps pour un signal temporellement dispersé par les phénomènes physiques dans le névé
- 2- quantifier ces mêmes phénomènes physiques afin de pouvoir corriger les valeurs de rapport isotopique $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ mesurées dans le névé et reconstruire la composition isotopique du CH_4 dans l'atmosphère au cours du temps

III-3.2 Réponses apportées

a) Modèle de diffusion des gaz dans l'air du névé

Un moyen direct de déconvoluer le signal enregistré puis mesuré dans le névé consiste à reproduire selon un modèle physique le parcours des gaz étudiés depuis l'atmosphère jusqu'au fond du névé.

Ainsi, Etheridge *et al.* [1998] et Bräunlich *et al.* [2001] ont déjà appliqué un modèle de transport des gaz dans le névé afin de déduire les fractionnements gravitationnel et diffusionnel du signal $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesuré dans le névé.

Au sein du LGGE, Laurent Arnaud [1997] a également développé un modèle de transport des gaz à travers le névé, prenant en compte à la fois la structure de ce dernier et les propriétés physiques des gaz considérés.

I- Principe du modèle de transport

Il a été nécessaire d'établir au préalable quelques hypothèses de travail :

- ↳ le névé est supposé stationnaire et isotherme au cours de la période étudiée, c'est-à-dire que les variations climatiques (température, précipitations) interannuelles ne doivent avoir affecté ni la structure du névé ni la diffusion des gaz en son sein. Ainsi les conditions météorologiques *actuelles* font-elles partie des données d'entrée au modèle
- ↳ les chocs des molécules avec les parois du névé sont supposés négligeables comparativement aux chocs inter moléculaires, ce qui est justifié par le fait que le libre parcours moyen des molécules dans le névé (10^{-8} m) est bien inférieur à la taille des porosités (10^{-4} m) [Arnaud, 1997]
- ↳ l'air diffusif dans le névé (non contenu dans les pores fermés) n'est pas directement entraîné lors de l'enfoncement des couches du névé au fil du dépôt de nouvelles couches de neige en surface

Selon ce modèle (utilisant un système de coordonnées eulériennes, i.e. fixes), le flux d'un gaz trace (comme le CH₄) à travers le névé est constitué de 3 composantes :

- *un flux de transport* lié à l'enfoncement progressif (ou advection), du fait de l'accumulation de neige, des couches profondes du névé entraînant avec elles l'air piégé dans les pores fermés ; la dépression ainsi formée crée une aspiration des molécules d'air de la surface vers le fond du névé, engendrant un courant d'air de vitesse w
- *un flux gravitationnel* lié à la différence de poids moléculaire entre le gaz trace et l'air, provoquant un enrichissement (appauprissement) du fond du névé en molécules plus lourdes (légères) que l'air
- *un flux diffusionnel* du gaz dans l'air lié au gradient de concentration éventuel (c'est le cas pour le CH₄, cf. § précédent) existant au sein du névé

L'on considère que la variation $\delta q/\delta t$ de la quantité de gaz trace dans les pores ouverts peut s'écrire comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = - \frac{dJ}{dz} - P$$

où

J est le flux vertical dirigé vers le bas des molécules du gaz étudié (en mole/m²/s)

P est un terme de piégeage (de fermeture des pores) représentant le nombre de molécules du gaz étudié piégées dans les bulles par unité de temps et de volume du névé (en mole/m³/s)

z est la profondeur dans le névé (en m)

t est le temps (en s)

q est le nombre de moles de gaz trace présent dans les pores ouverts par unité de volume du névé (en mole/m³)

Si l'on décompose J, on peut alors écrire [Arnaud, 1997]:

$$\frac{\delta q}{\delta t} = - \frac{\delta}{\delta z} \left(wq - fD \left(- \frac{Mgc}{RT} + \frac{\delta c}{\delta z} \right) \right) - P \quad (1)$$

où

f est la porosité ouverte (sans dimension), c'est à dire la proportion volumique de pores ouverts (encore connectés à la surface) dans le névé

D est le coefficient de diffusion moléculaire effectif du gaz dans l'air (en m²/s), c'est-à-dire le coefficient théorique pondéré par la structure du névé (tortuosité)

M est le poids moléculaire du gaz considéré (en g/mol)

w est la vitesse du courant d'air lié à l'advection des couches profondes du névé (en m/s)

R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mole/K)

T est la température du névé à 10 m de profondeur (en K), supposée représentative de l'ensemble du névé

c est la concentration en gaz trace dans les pores ouverts du névé (en mol/m³) et s'obtient en divisant **q** par la porosité ouverte **f**

- Le premier terme correspond au courant d'advection et dépend notamment du taux d'accumulation de neige sur le site étudié

- Le deuxième terme correspond à la diffusion du gaz dans l'air du névé, tenant compte de la différence de potentiel gravitationnel (Δg), ce que nous avons appelé par commodité « flux gravitationnel »
- Le troisième terme correspond à la diffusion du gaz dans l'air du névé, tenant compte du gradient de concentration (δc) existant au sein du névé
- et le dernier terme (P) représente le terme de piégeage défini plus haut

L'équation (1) constitue ainsi le cœur du modèle de transport.

II- Paramétrisation

Les paramètres nécessaires à la génération d'un profil de concentration dans le névé sont donc :

- un profil de densité du névé, souvent déterminé directement sur le site de prélèvement à l'aide des échantillons de névé issus du carottage
- un profil de porosité du névé, également déterminé expérimentalement sur les échantillons issus du carottage
- l'étendue de la zone de convection dans la partie haute du névé, activée par des gradients de température (variations saisonnières) et de pression (variations de pression atmosphérique, turbulence du vent en surface, relief irrégulier [Colbeck, 1989]). La convection crée une zone de mélange au sein de laquelle la composition de l'air est homogénéisée [Bender *et al.*, 1994]. La modélisation physique du transport diffusif de l'air dans le névé ne doit donc commencer qu'à partir de la fin de cette zone, que l'on parvient à situer grâce à la mesure des profils de rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}$ [Arnaud, 1997 ; Trudinger *et al.*, 1997]. En effet, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ restent constantes tant que le transport des gaz n'est pas lié à la diffusion moléculaire car celui-ci n'induit alors aucun fractionnement gravitationnel entre les isotopes (cf. Figure III.1).

- les paramètres climatiques que sont la température moyenne annuelle à 10 m de profondeur et le taux d'accumulation en surface
- un scénario d'évolution de la concentration du gaz étudié dans l'atmosphère pendant la période de temps considérée
- le coefficient de diffusion *effectif* $D_{eff} = \gamma(z) \cdot D_{ij}$ du gaz étudié dans l'air, qui se décompose en 2 parties :
 - une partie dépendant du gaz lui-même, à savoir son coefficient de diffusion moléculaire dans l'air D_{ij} théorique
 - une partie dépendant de la structure du névé, à savoir sa *tortuosité* $1/\gamma$ (rapport entre le chemin parcouru par le gaz et sa projection verticale)

La détermination de ce dernier terme constitue la partie la plus délicate de la paramétrisation du modèle. En effet, en raison du rôle primordial joué par la diffusion différentielle dans le névé en matière de rapport isotopique, Arnaud [1997] insiste sur la nécessité de connaître avec une précision de 1% maximum le rapport des coefficients de diffusion respectifs des isotopomères considérés.

Les coefficients de diffusion moléculaire théorique dans l'air D_{ij} pour le CO₂ et le ¹²CH₄ ont été déterminés par Arnaud [1997] d'après le modèle et la compilation de données de [Bzowski *et al.*, 1990]. Celui du ¹³CH₄ est déduit du ¹²CH₄ d'après la relation suivante, qui suppose que la seule différence entre deux isotopes est leur différence de masse :

$$\frac{D_2}{D_1} = \sqrt{\frac{M_1(M_2 + M_{air})}{M_2(M_1 + M_{air})}} \quad (2)$$

avec $M_{air} = 28.966 \text{ g/mol}$

Sur le plan expérimental, une seule étude à ce jour permet d'évaluer la validité de cette relation théorique qui lie les coefficients de diffusion des 2 variétés isotopiques du CH₄ dans un mélange d'air et de méthane. Prinzhofer *et al.* [1996] ont ainsi mis au point un dispositif expérimental leur permettant de mesurer la différence de vitesse de diffusion du ¹²CH₄ et du ¹³CH₄ dans l'azote pur à travers un milieu poreux. Les auteurs ont alors pu vérifier que le

fractionnement mesuré (29.9 %) suivait effectivement la loi de diffusion de Knudsen selon laquelle :

$$\frac{D_2}{D_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

et qui prévoit un fractionnement théorique de 30 % entre les deux variétés isotopiques.

La relation 2) doit donc effectivement permettre d'évaluer le coefficient de diffusion du $^{13}\text{CH}_4$ à partir de celui du $^{12}\text{CH}_4$ (cf. Tableau III.1).

Gaz	Coefficients de diffusion (cm ² /s)	Rapport D _{gaz} / D _{CO2}
CO ₂	0.1203	1
$^{12}\text{CH}_4$	0.1702	1.415
$^{13}\text{CH}_4$	0.1671	1.3889

Tableau III.1 : Récapitulatif des coefficients de diffusion calculés dans un mélange gaz-air à 253K et 1 atm [Arnaud, 1997]

Ces coefficients sont ensuite corrigés d'un site à l'autre en fonction de la température et de la pression atmosphérique en surface selon l'expression suivante [Schwander *et al.*, 1988] :

$$D_{(T, P)} = D_o \times P_o / P \times (T_o / T)^{1.85}$$

La composante moléculaire D_j du coefficient de diffusion effectif D_{eff} étant déterminée, il reste donc à corriger cette dernière de l'influence de la structure du névé, à savoir la tortuosité.

Il existe pour un gaz donné 2 manières d'y parvenir :

- soit en appliquant les lois de la diffusion en milieu poreux (1^{ère} loi de Fick, équation de Van Deemter *et al.* [1956]) à l'élution du gaz poussé par le gaz vecteur N₂ à travers un échantillon de névé de porosité connue [Fabre *et al.*, 2000]. L'on obtient dès lors directement le coefficient de diffusion effectif D_{eff} du gaz étudié pour chaque échantillon de porosité différente, ce qui permet d'interpoler un profil de diffusivité pour l'ensemble du névé [Schwander *et al.*, 1988 ; Fabre *et al.*, 2000]
- soit par une approche modélisatrice en s'appuyant sur une espèce dont on possède à la fois un profil de concentration dans le névé et un historique connu dans

l'atmosphère. Peu de gaz satisfont ces 2 critères : ce sont ainsi le CO₂, le CH₄ et le SF₆ que l'on utilise couramment. En introduisant leur historique de concentration dans le modèle direct de diffusion des gaz dans le névé, il est alors possible de tester des profils de diffusivité hypothétiques en comparant le résultat du modèle avec le profil de concentration déjà mesuré. L'approche peut se faire directement par méthode essai-erreur [Trudinger *et al.*, 1997] ou par méthode inverse [Rommelaere *et al.*, 1997]. Une fois le profil de diffusivité déterminé pour l'espèce de référence (CO₂, CH₄ ou SF₆), on en retire la composante de diffusion D_{ij} liée à l'espèce pour n'en garder que la tortuosité γ liée au site lui-même. Il suffit ensuite de multiplier γ par la diffusivité moléculaire D_{ij} de l'espèce voulue pour obtenir le profil de diffusivité *effective* lui correspondant.

La première méthode conduit à une même relation linéaire entre $\gamma = D_{\text{eff}} / D_{ij}$ et la porosité ouverte quel que soit le site étudié (et par conséquent quelles que soient les conditions météorologiques y régnant) [Fabre *et al.*, 2000].

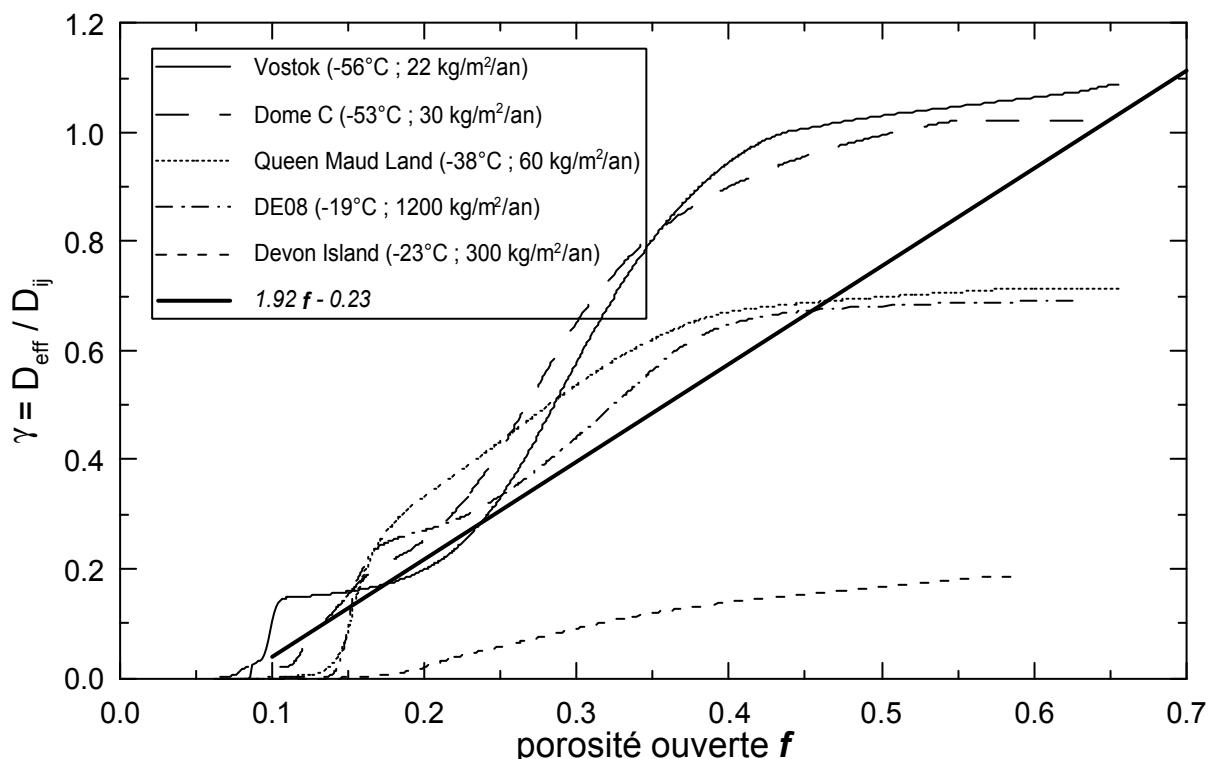


Figure III.3 : Profils du paramètre de structure $\gamma = D_{\text{eff}} / D_{ij}$ en fonction de la porosité ouverte dans le névé modélisés selon l'inversion de profils de gaz connus dans l'atm. et le névé, et droite de proportionnalité calculée selon la méthode de mesure « chromatographique » sur échantillons du névé.

Néanmoins la seconde méthode indique que cette linéarité ne correspond pas à la réalité (cf. Figure III.3) sur les sites étudiés et que par conséquent le rapport γ entre la diffusivité effective D_{eff} et la diffusivité moléculaire D_j n'est pas gouverné uniquement par la porosité ouverte dans un système unidimensionnel vertical mais également par les variations de cette porosité, et donc de densité du névé en 3 dimensions. Le faible rapport γ observé pour Devon Island paraît ainsi dû à la multiplicité des couches de fusion présentes sur ce site, qui augmentent considérablement le parcours moyen des molécules en horizontal pour « contourner » les zones à faible diffusivité associées à ces couches de fusion..

En résumé, la 1^{ère} méthode presuppose une invariance d'échelle de la porosité et une diffusion unidimensionnelle alors que la 2^{ème} méthode prend en compte la structure tridimensionnelle du névé et les inhomogénéités d'échelle. C'est donc cette seconde méthode qui a été adoptée, en se basant sur le CO₂ et/ou le CH₄ comme gaz de référence.

Une fois obtenu le profil de diffusivité, il reste à entrer dans le modèle un scénario d'évolution de la concentration dans l'atmosphère du gaz considéré afin de faire progresser virtuellement ce gaz année par année au sein du névé.

Dans le cas d'une étude des rapports isotopiques d'une espèce comme le CH₄, la méthode adoptée consiste à entrer dans le modèle un scénario pour chaque isotope, que l'on fait évoluer indépendamment l'un de l'autre à travers le névé. Il suffit ensuite de calculer le rapport des deux espèces à chaque pas de profondeur (0.2 m) pour reconstruire le profil de la composition isotopique étudiée.

Néanmoins ce scénario, c'est-à-dire l'évolution de la composition isotopique du méthane dans l'atmosphère, constitue justement le paramètre inconnu de notre étude.

Il nous faut donc générer des scenarii atmosphériques hypothétiques afin de pouvoir lancer le modèle et de tenter de reproduire le profil d'évolution isotopique obtenu expérimentalement.

b) Reconstruction temporelle par la méthode Monte-Carlo

Dans l'étude publiée par Etheridge [1998], la datation des échantillons est basée sur leur concentration en CH₄ : considérant que l'on connaît l'évolution de cette concentration dans l'atmosphère, il inverse ce signal pour lier chaque niveau de concentration à un âge donné. Or

ce système de datation ne prend pas en compte la diffusion du CH₄ au sein du névé, susceptible d'altérer significativement le profil de concentration en CH₄ (et donc la datation des échantillons). De surcroît il ne fournit aucune incertitude sur la datation des échantillons.

A l'instar de Bräunlich *et al.* [2001], nous avons donc décidé d'utiliser notre modèle de transport des gaz au sein du névé afin de reconstruire l'évolution probable du δ¹³CH₄ dans l'atmosphère.

Le modèle développé au sein du LGGE est un modèle *direct*, c'est-à-dire qu'il fonctionne chronologiquement : année après année, il fait pénétrer dans le névé une concentration donnée de gaz et le fait évoluer pour en tirer un profil de concentration éventuellement comparable au profil mesuré expérimentalement.

Or l'opération qui nous intéresse est précisément l'inverse : il s'agit de déduire du profil mesuré dans le névé une évolution de la composition de l'atmosphère piégée année après année. Au sein du LGGE, une tentative de modélisation *inverse* a été menée sur la reconstruction de l'évolution de la concentration en gaz traces (notamment CH₄) à partir de profils mesurés dans le névé [Rommelaere *et al.*, 1997]. Si les résultats se sont révélés satisfaisants en ce qui concerne la teneur de l'atmosphère en CH₄, l'application de la modélisation inverse aux rapports isotopiques s'est avérée quant à elle impossible (en l'état) en raison d'un problème rédhibitoire de propagation d'erreurs lors du calcul du rapport des 2 isotopes.

C'est pourquoi, au lieu de tenter avec un modèle *inverse* une reconstruction peu fiable du signal atmosphérique, nous avons choisi d'utiliser une méthode dérivée du modèle direct en y appliquant de façon récursive une gamme étendue de scénarii hypothétiques.

La genèse des scénarii est effectuée en remontant le temps depuis une année t_0 selon un polynôme du 3^e degré du type :

$$\delta^{13}\text{CH}_4(t) = \delta^{13}\text{CH}_4(t_0) + a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t$$

où t correspond au temps compté à rebours depuis l'année t_0 (ainsi $t = 40$ correspond à 1958 si t_0 est 1998) et a , b et c sont les paramètres libres du polynôme.

Les seuls paramètres fixés *a priori* sont donc t_0 , la valeur du $\delta^{13}\text{CH}_4$ à t_0 (composition isotopique du CH_4 en surface) et la gamme de variation des scénarii reconstruits. Il est cependant possible d'imposer une évolution connue pour les années récentes d'après les études existantes.

Des fonctions plus complexes (sinusoïde, puissance, etc.) auraient aussi bien pu être utilisées mais nous avons jugé qu'un polynôme du 3^{ème} degré offrait déjà un large champ de scénarii possibles tout en restant plausible en terme d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère.

Pour chaque scénario testé dans le modèle, le degré de correspondance entre le profil reconstruit et le profil expérimentalement mesuré dans le névé est simplement évalué par le calcul du paramètre χ^2 pour chaque point de mesure tel que:

$$\chi^2 = [(\delta^{13}\text{CH}_4)_{\text{mesuré}} - (\delta^{13}\text{CH}_4)_{\text{modélisé}}]^2$$

Ainsi il est possible de définir pour chaque point de mesure un intervalle d'acceptabilité à l'intérieur duquel le profil reconstruit sera considéré suffisamment en accord avec les mesures pour que le scénario « test » soit retenu parmi les scénarii possibles.

L'on peut même déterminer parmi ces scénarii possibles un *meilleur* scénario correspondant au profil modélisé présentant la plus basse somme des χ^2 mesurés point par point.

Enveloppe des scénarii testés			
	Hémisphère Sud	Hémisphère Nord	
1998	$\delta^{13}\text{CH}_4 [\%]$	-47.1 $\blacktriangleleft \triangleright$ -46.9	-47.4 $\blacktriangleleft \triangleright$ -47.6
	$\Delta\delta^{13}\text{CH}_4 [\%.\text{an}^{-1}]$	± 0.03	± 0.03
1900	$\delta^{13}\text{CH}_4 [\%]$	-56 $\blacktriangleleft \triangleright$ -38	-57 $\blacktriangleleft \triangleright$ -39
	$\Delta\delta^{13}\text{CH}_4 [\%.\text{an}^{-1}]$	± 0.2	± 0.2

Tableau III.2 : Gammes de scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testées lors des essais de reconstruction temporelle

Le meilleur compromis entre le temps de calcul nécessaire au test de tous les scénarii et le pas de construction des scénarii d'un extrémum à l'autre de l'enveloppe spécifiée nous a permis de conduire des tests sur environ 1500 scénarii pour chaque site.

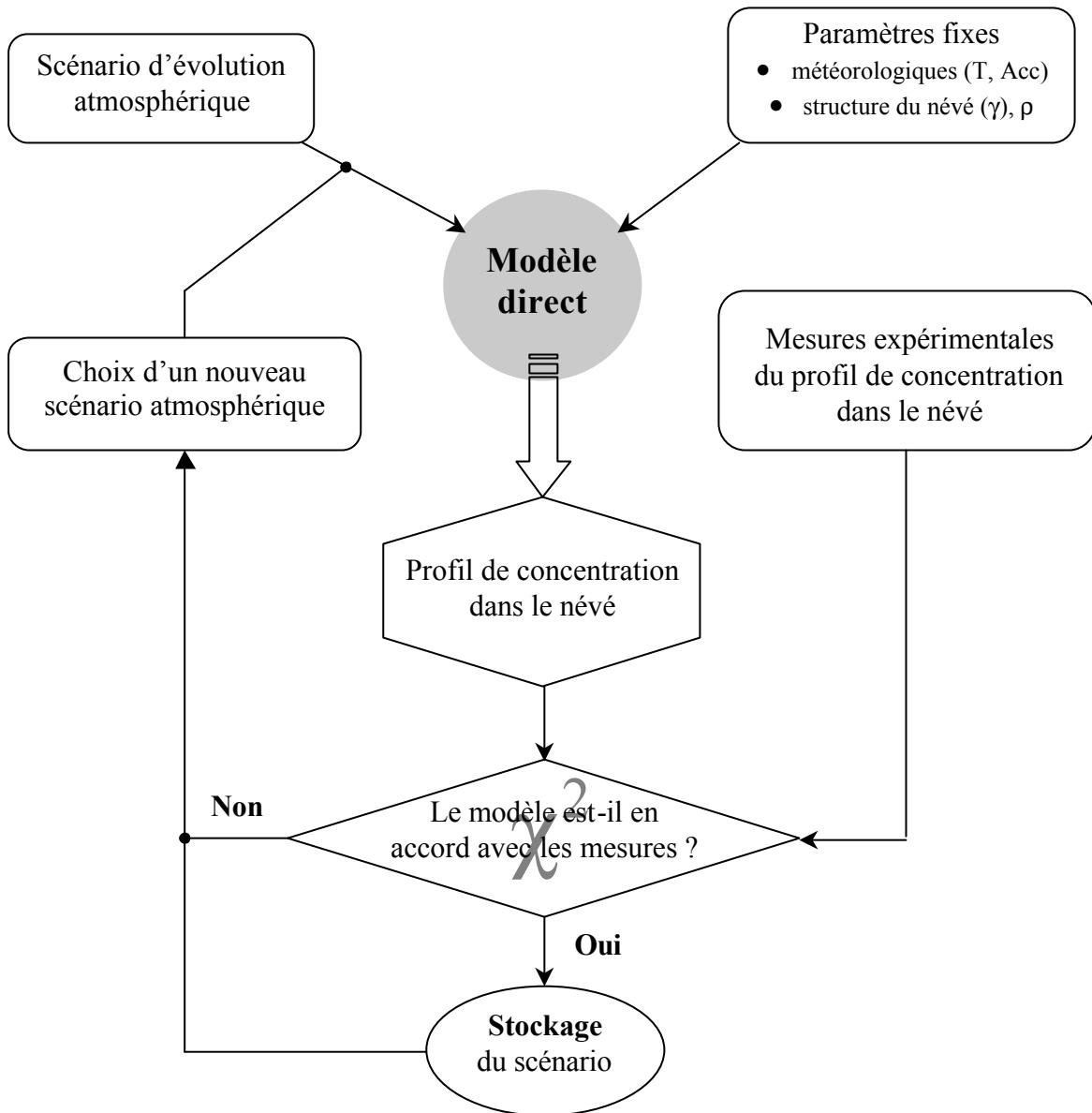


Figure III.4 : Représentation schématique de la reconstruction temporelle par la méthode Monte-Carlo

Une fois les scénarios reconstruits, il reste encore un dernier écueil, tout aussi crucial que les précédents : dans quel intervalle de temps ces scénarios doivent-ils être pris en compte, c'est-à-dire à partir de quelle année peut-on réellement faire confiance aux informations données par les scénarios ?

En effet, s'il est impossible de faire correspondre au sein du névé un moment t donné à une profondeur z (contrairement à l'approche de Etheridge *et al.* [1998]), il n'est pas moins difficile d'évaluer l'intervalle de temps δt correspondant à la gamme de profondeurs δz balayée par les analyses de l'air contenu dans le névé.

L'une des solutions consisterait à se baser sur la distribution en âge du gaz considéré à la profondeur correspondant à la transition névé-glace. Cette distribution constitue en effet l'une des sorties du modèle utilisé au LGGE.

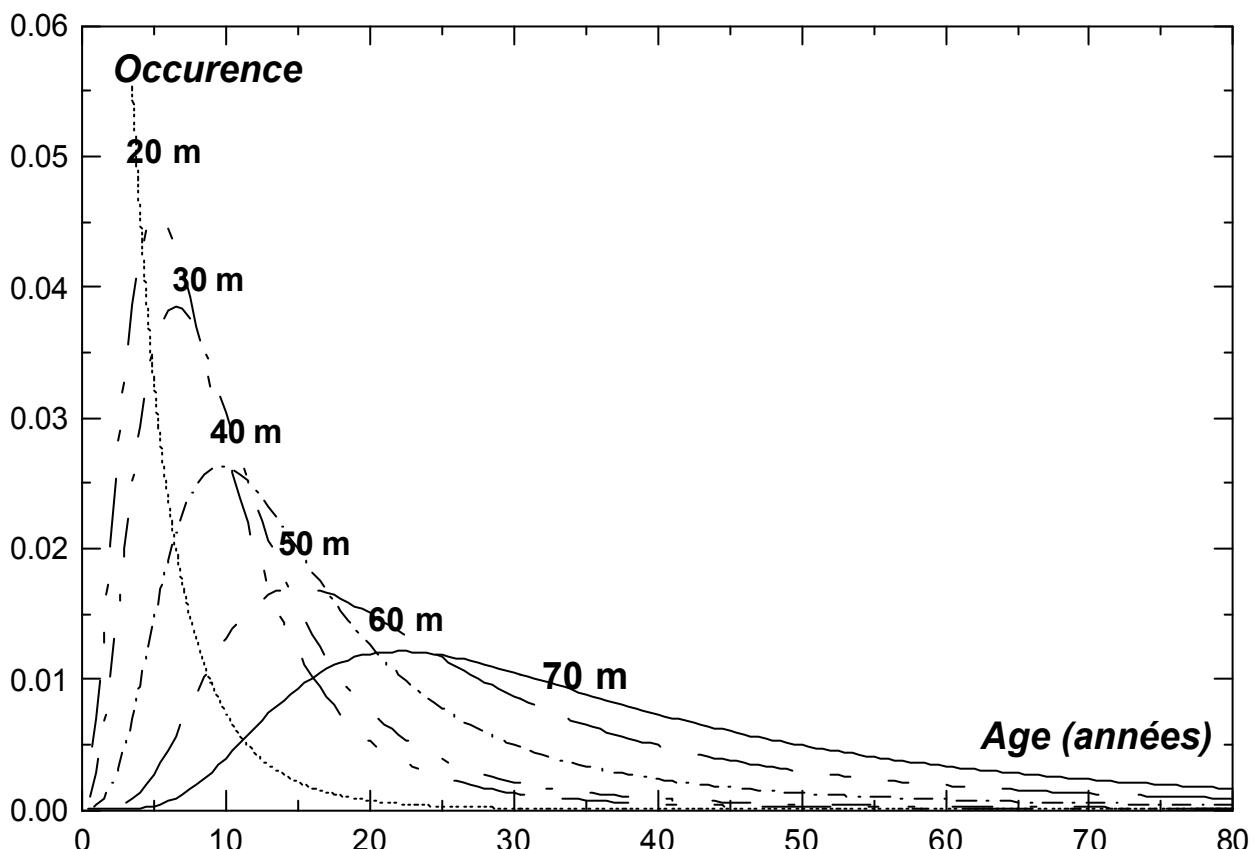


Figure III.5 : Distribution en âge du méthane présent à diverses profondeurs du névé de Queen Maud Land
(Antarctique, 70°S ; 11°W, transition névé-glace 75 m) [Bräunlich et al., 2001]

Dans le cas idéal, puisque la transition névé-glace correspond à la profondeur maximale d'échantillonnage de l'air, l'âge du gaz prédominant à cette profondeur donne une idée approximative de l'âge maximal de l'air contenu dans le névé [Bräunlich, 2000].

Cependant l'étalement des courbes de distribution en âge dans la zone de transition névé-glace (cf. Figure III.5) empêche bien souvent l'expérimentateur de prendre en compte cet âge maximum au fond du névé puisqu'à la même profondeur l'on trouve une quantité comparable de gaz 20 ans plus jeune ainsi que de gaz 20 ans plus vieux.

Prudentes à juste titre, les études portant sur l'air du névé ont donc jusqu'ici limité leurs conclusions aux 50 dernières années [Bräunlich, 2001a ; 2001b], s'assurant ainsi une marge de sécurité confortable puisque dans la plupart des sites le gaz âgé de 50 ans est majoritairement présent à des profondeurs significativement inférieures à la zone de transition névé-glace.

Cependant, cette prudence légitime conduit à perdre une partie de l'information disponible en excluant la portion de scénario non totalement contrainte par le névé.

C'est pourquoi, au lieu d'amputer arbitrairement les scénarios reconstruits des années jugées non-sûres à 100 %, nous avons choisi de présenter une fenêtre temporelle plus étendue tout en évaluant année par année le degré de confiance à accorder au scénario.

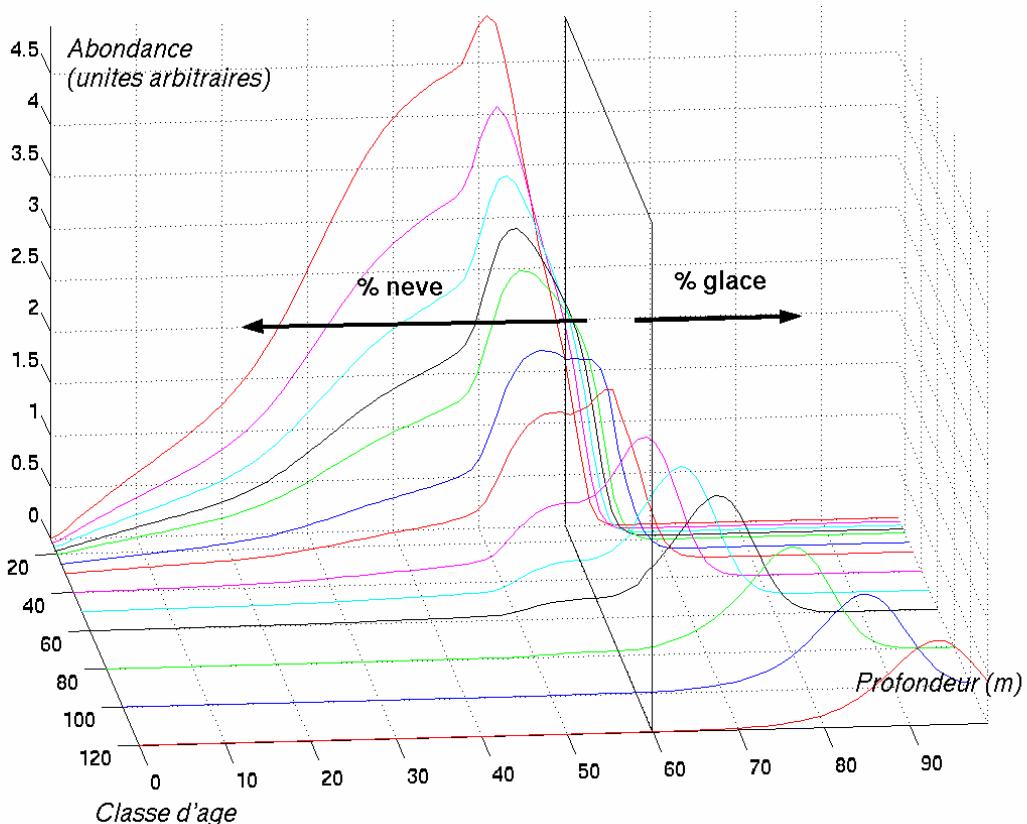


Figure III.6 : Distribution en profondeur de diverses classes d'âge de méthane dans le névé de Devon Island
(Arctique canadien, 75°N, 82°W, transition névé glace 60 m)

L'évaluation de ce degré de confiance du scénario année par année nécessite de déterminer dans quelle mesure les profils expérimentaux obtenus dans le névé contraignent effectivement la composition atmosphérique à une année donnée.

En pratique, cela revient à évaluer quelle proportion du gaz d'une année X est effectivement présente dans le névé au moment de l'analyse, par rapport à la quantité totale de ce gaz présente dans toute la colonne névé+glace.

Ceci peut être réalisé à partir des courbes de distribution âge-par-âge d'un gaz à chaque profondeur déjà citées plus haut : en inversant ces courbes, l'on peut en extraire pour une classe d'âge donnée la répartition profondeur par profondeur (cf. Figure III.6).

Il suffit ensuite d'intégrer sur toute la profondeur du névé la quantité de gaz de l'âge considéré, et de la diviser par la quantité totale obtenue par intégration à la fois sur le névé et la glace. Le rapport ainsi calculé représente alors le pourcentage de contrainte de cette année (ou de ce pas de temps) par les mesures effectuées dans le névé.

Il devient alors possible de présenter les scénarios en leur accordant un degré de confiance *quantifié*. L'on passe donc du mode binaire (0 ou 1, non présentable ou sûr à 100 %), habituellement utilisé, à un mode discret (toute la gamme de 0 % à 100 % de confiance).

IV- Système expérimental

IV-1 Extraction de l'air du névé

L'air présent dans le névé est pompé à l'aide d'un dispositif dont la première description a été publiée par Schwander *et al.* [1993a].

Un trou est tout d'abord foré dans le névé jusqu'à la profondeur d'échantillonnage voulue, en utilisant la technique de forage habituellement employée dans les études portant sur l'analyse de carottes de glace.

Un manchon gonflable en caoutchouc de 3 à 5 m. de long (et 3 à 5 mm d'épaisseur de parois) est alors descendu au fond du trou de forage, et dilaté jusqu'à ce qu'il assure une parfaite étanchéité vis-à-vis de la surface (cf. Figure IV.1). Ce manchon est surmonté d'une tête en aluminium supportant son tube de gonflage, 2 tubes permettant le pompage de l'air du névé, et le câble de traction de l'ensemble. Un système de connecteurs directement installés sur la tête en aluminium permet de faire traverser le manchon par les 2 tubes de prélèvement (en plastique flexible Dupont PFA, diamètre externe $\frac{1}{2}$ pouce ou en plastique renforcé par une feuille d'aluminium Dekabon, diamètre externe $\frac{1}{4}$ de pouce) sans rupture de la tubulure.



Figure IV.1 : Introduction du manchon gonflable dans le trou de forage à Dome C (Antarctique)

Alimenté par l'air sous-jacent, le manchon est gonflé à une pression de ~ 0.5 bar, et l'air (alors isolé de la surface) est pompé à débit élevé (20 L/min) *via* le premier tube de prélèvement traversant le manchon à partir de son extrémité au fond du trou.

A l'occasion des prélèvements d'air dans le cadre du programme FIRETRACC, et pour la première fois dans de telles opérations, la concentration en CO₂ de l'air extrait du fond du trou est analysée en temps réel sur le 1^{er} tube de prélèvements *via* un analyseur infrarouge (Li-Cor). Le pompage est stoppé dès que le niveau de CO₂ devient stable, ce qui indique que le manchon est étanche et que l'air provenant de la surface a été purgé du fond du trou. En effet, du fait de son évolution temporelle dans l'atmosphère, la concentration de l'air en CO₂ est plus élevée à la surface qu'en profondeur, et le volume pompé au fond du trou est initialement majoritairement composé d'air de surface amené là par le forage.

Au cours du pompage, cet air de surface (dont la composition en CO₂ est égale au niveau actuel voire supérieure en raison de l'activité du camp) est purgé et progressivement remplacé par l'air (moins concentré en CO₂) provenant du volume poreux du névé environnant. Au terme de cette phase de purge, le taux de CO₂ se stabilise au niveau de l'air interstitiel provenant des couches de neige qui avoisinent le fond du trou de forage (cf. Figure IV.2). Une éventuelle perte d'étanchéité du manchon (par exemple après une longue phase de pompage) est immédiatement repérée par une variation du taux de CO₂.

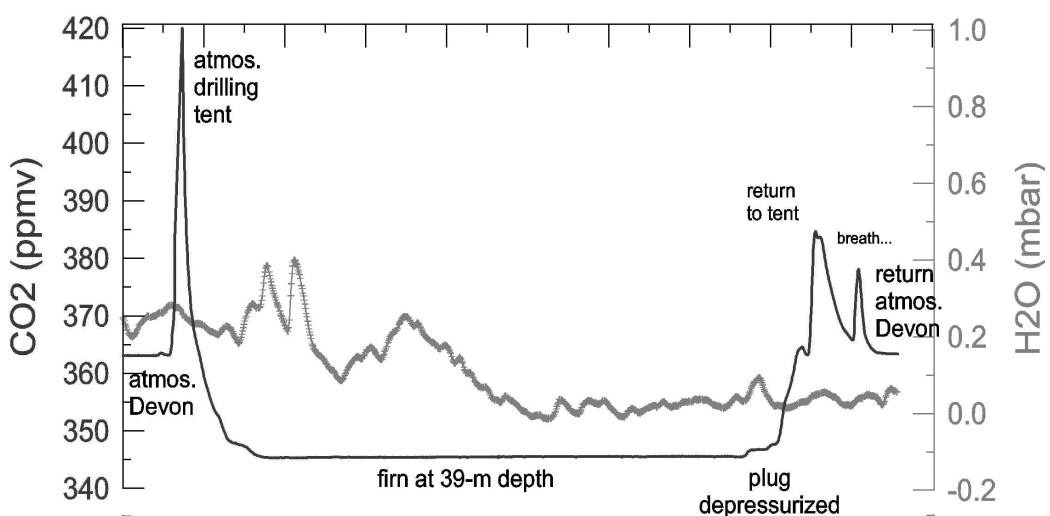


Figure IV.2 : Niveaux de CO₂ (et H₂O) mesurés par le Li-Cor à 39 m de profondeur. Le plateau central correspond à la plage de pompage des échantillons.

C'est alors que commence la collecte de l'échantillon proprement dit à un débit plus faible, via un second tube PFA (également de diamètre externe $\frac{1}{2}$ " ou Dekabon $\frac{1}{4}$ ") dont l'embout au fond du trou se situe 10 cm plus bas que celui du tube de purge afin d'éviter toute contamination provenant du manchon lui-même (cf. Figure IV.3).

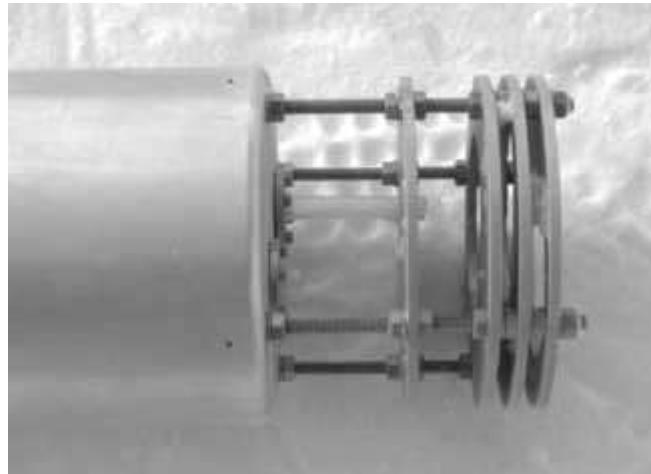


Figure IV.3 : Extrémité profonde du manchon, où l'on distingue les 2 tubes de prélèvement de l'air : le plus court, au ras de l'extrémité, permettant de purger le fond du trou de forage, et le plus long pour le prélèvement des échantillons.

Si le manchon demeure étanche, le taux de CO₂ ne varie pas de plus de 0.2 µmol au cours du pompage de l'échantillon, ce qui indique que l'air prélevé a diffusé préférentiellement sur un plan horizontal autour du volume de pompage. Jusqu'à 200 litres de gaz peuvent alors être prélevés au rythme de 5 L/min et ensuite mis sous pression dans des containers étanches.

Une fois les échantillons prélevés le manchon est dégonflé, le forage est poursuivi plus profondément puis le manchon réintroduit et regonflé pour un nouveau cycle de prélèvement.

L'opération s'arrête lorsqu'on ne parvient plus à extraire de l'air du névé. A noter que par cette méthode, on peut parfois accéder à des zones à porosité ouverte isolées de la surface par d'autres zones de porosité fermée. C'est dans cette configuration que l'on parvient à collecter l'air le plus ancien, son âge dépendant alors de la vitesse d'enfoncement des couches de neige, et donc du taux d'accumulation.

IV-2 Mesure du rapport $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4^{12}$

IV-2.1 Historique et état de l'art

Les deux difficultés majeures que pose l'étude des variations du rapport $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4^{12}$ dans l'air piégé dans le névé et la glace sont

- d'une part la petite taille de l'échantillon : dans le cas de la glace, on trouve au maximum 100 cm^3 d'air STP par kg de glace, ce qui représente $\sim 3 \times 10^{-12} \text{ g}$ de CH_4 par g de glace (et $30 \times 10^{-15} \text{ g}$ de $^{13}\text{CH}_4$) en condition pré-industrielle (700 ppbv)
- et d'autre part la précision nécessaire à l'interprétation des résultats, l'amplitude maximale des variations attendues du rapport isotopique $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4^{12}$ pour les 200 dernières années étant de l'ordre de 2 à 3 %, que l'on souhaite résoudre à $\pm 0.1\%$.

La réunion des conditions expérimentales permettant de simultanément passer outre ces deux difficultés (sensibilité, précision) a de fait demandé plusieurs décennies d'évolution qui ont vu la spectrométrie de masse s'éloigner quelque peu de l'étude des composants fondamentaux de la matière à laquelle elle était cantonnée dans la première moitié du XXe siècle.

Dans les années 1960, l'amélioration de la sensibilité de la technique et le développement de la chromatographie en phase gazeuse allait rendre possible l'étude des rapports isotopiques de certains éléments ou composés simples tels que le CO_2 et le CH_4 , en ouvrant la voie à l'analyse des « isotopes stables » du carbone (^{12}C et ^{13}C mais pas ^{14}C) [Rosenfeld et Silverman, 1959; Bottinga, 1969].

Ce gain de sensibilité fut réalisé grâce à la « spécialisation » du spectromètre de masse sur les masses 44 et 45 uniquement, correspondant respectivement majoritairement au $^{12}\text{CO}_2$ et au $^{13}\text{CO}_2$. Il s'agissait alors de mettre en forme les constituants à analyser *avant* leur introduction dans le spectromètre de masse. Ainsi le CH_4 sera-t-il usuellement transformé en CO_2 pour la mesure de son rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ à travers le rapport 45/44.

Bientôt, le perfectionnement des techniques de séparation par chromatographie (notamment grâce à l'utilisation de tubes capillaires) en amont du spectromètre de masse permit de distinguer les variations *naturelles* de certains rapports isotopiques, comme par exemple le rapport $^{13}\text{CH}_4/\text{CH}_4^{12}$.

Le système, peu différent dans son principe général de la configuration originelle décrite par Kinney *et al.* [1950] est alors « statique » : une fois la substance à analyser mise en forme, elle est introduite dans un volume interne au spectromètre de masse, jumeau d'un second volume rempli quant à lui d'un gaz de référence permettant une mesure relative de l'échantillon, les deux étant couplés à la source ionique par deux tubes capillaires.

Des mesures alternatives de l'un puis de l'autre permettent alors d'obtenir par exemple le rapport isotopique $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ de l'échantillon avec une précision de l'ordre de 10 ppm (10^{-5} % vol. de déviation standard) par rapport au standard, soit seulement 10^{-5} % de l'abondance naturelle de ^{12}C .

Le système décrit plus haut, dit en « dual-inlet », ne répond que partiellement à l'exigence de précision d'une étude portant sur l'air piégé dans les glaces polaires. En effet, la quantité d'air nécessaire à une analyse est encore rédhibitoire. La première (et la seule à ce jour) étude publiée du rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ de l'air piégé dans la glace fut réalisée en 1988 par H. Craig en utilisant cette technique du Dual-Inlet ; pas moins de 25 kg de glace étaient alors fondus sous vide pour obtenir, après séparation des gaz traces et combustion du CH_4 en CO_2 , une taille d'échantillon suffisante à l'analyse isotopique [Craig *et al.*, 1988a]. La forte pression sur les échantillons provenant des programmes de forage en Arctique et Antarctique est désormais telle que disposer de 4 m de carotte *par échantillon* est à présent inenvisageable.

Un nouveau pas décisif pour améliorer encore la sensibilité de la technique a été franchi au début des années 80 lorsque la préparation de l'échantillon est reliée directement à son analyse dans le spectromètre de masse [Matthews & Hayes, 1978]. Au lieu d'entraîner l'échantillon dans la source ionique par fuite capillaire (ce qui demande plusieurs millibars et donc plusieurs micromoles du composé purifié en entrée du capillaire), celui-ci était simplement entraîné directement dans cette source par le gaz vecteur issu d'un chromatographe.

Ceci fut rendu possible grâce au développement de spectromètres capables de supporter un courant de gaz vecteur (hélium) sans sacrifier la sensibilité de l'analyse [Brand, 1996]. On parle alors de technique fonctionnant en flux continu (« Continuous Flow Mass Spectrometry »).

Le développement initial de cette technique avait pour but d'accéder au rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des alcénones dans les sédiments marins [Matthews & Hayes, 1978]. Dès 1995 cette technique fut

appliquée au rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ dans des échantillons d'air d'environ 10 ml [Meritt *et al.*, 1995], soit d'un ordre de grandeur comparable à la taille des échantillons accessibles dans la glace naturelle (10 ml correspondent environ à 100g de glace), et deux ordres de grandeur inférieurs aux tailles d'échantillon requises en dual-inlet.

Le programme FIRETRACC de pompage d'air du névé pour analyse de la composition en gaz traces d'échantillons remontant jusqu'à la transition préindustriel/industriel nous a permis l'exploitation de cette nouvelle technique.

IV-2.2 Dispositif expérimental

Notre système expérimental dédié à l'analyse de la composition isotopique du méthane a été acquis et installé au LGGE en 1997, après une phase de mise au point au CEA/LSCE de 1995 à 1997 en collaboration avec Jean Jouzel et Michel Stievenard.

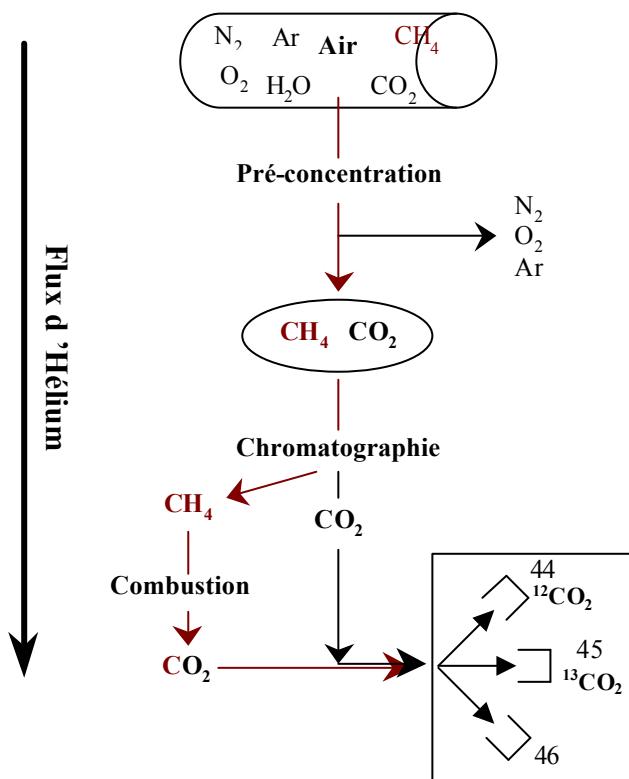


Figure IV.4 : Schéma de principe du système expérimental d'extraction et d'analyse du $\delta^{13}\text{CH}_4$

Ce système, intégralement sous flux d'hélium qualité 6.0 afin d'assurer le transfert de l'échantillon d'une étape à l'autre de l'analyse, se compose d'un spectromètre de masse

Finnigan MAT252, couplé à un Chromatographe en Phase Gazeuse et à une interface de combustion développée par Finnigan permettant de réaliser *en ligne* la transformation du CH₄ en CO₂.

Le couplage entre MS et GC nécessite de travailler avec des tubes capillaires. Les débits sont donc de quelques ml par minute. Introduire directement quelques ml d'air générerait par conséquent des pics chromatographiques de très mauvaise qualité. C'est pourquoi il est nécessaire dans un premier temps de pré-concentrer les gaz présentant un intérêt, ce qui est réalisé grâce à un système de pré-concentration sous flux d'Hélium qualité 7.0

a) Pré-concentration des gaz traces

Avant son introduction dans le chromatographe, l'échantillon est donc débarrassé de ses gaz « majeurs », c'est-à-dire ceux majoritairement présents dans l'atmosphère (N₂, O₂, Ar).

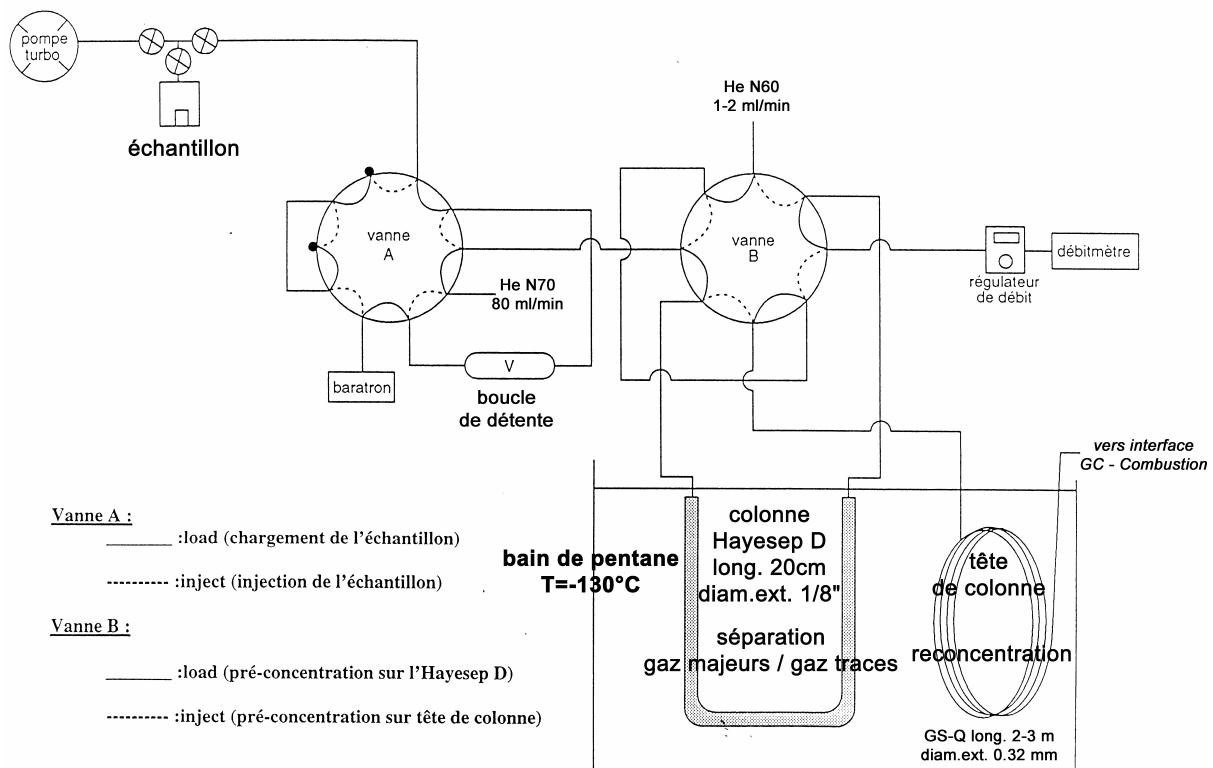


Figure IV.5 : Schéma de principe du système expérimental de pré-concentration du CH₄

Le principe général de cette opération consiste à introduire l'échantillon dans une boucle d'échantillonnage sous vide (150 ou 500 ml), puis à pousser cet échantillon par un flux d'hélium qualité 7.0 à travers une colonne chromatographique donnée à basse température, de sorte que le CH₄, et le CO₂, sont retenus tandis que les gaz majeurs sont entraînés vers une

sortie du système. Ensuite il ne reste plus qu'à libérer les gaz piégés en réchauffant la colonne, afin de les diriger vers le chromatographe en phase gazeuse via un deuxième circuit d'hélium qualité 6.0.

L'échantillon, préalablement injecté dans un volume d'échantillonnage de 150 ml, est balayé en direction du piège froid durant 20 minutes par un débit d'hélium 7.0 de 80 ml/min., ce qui permet le renouvellement par 10 fois du volume d'échantillonnage tout en évitant une désorption significative du CH₄ piégé par la colonne Hayesep.

Le débit d'hélium a fait l'objet de tests visant à trouver le meilleur compromis entre un balayage optimal (court et efficace) du volume d'échantillonnage et une accumulation minimale dans le piège froid du CH₄ non-issu de l'échantillon (c'est-à-dire provenant de l'hélium ou d'une fuite mineure dans le système).

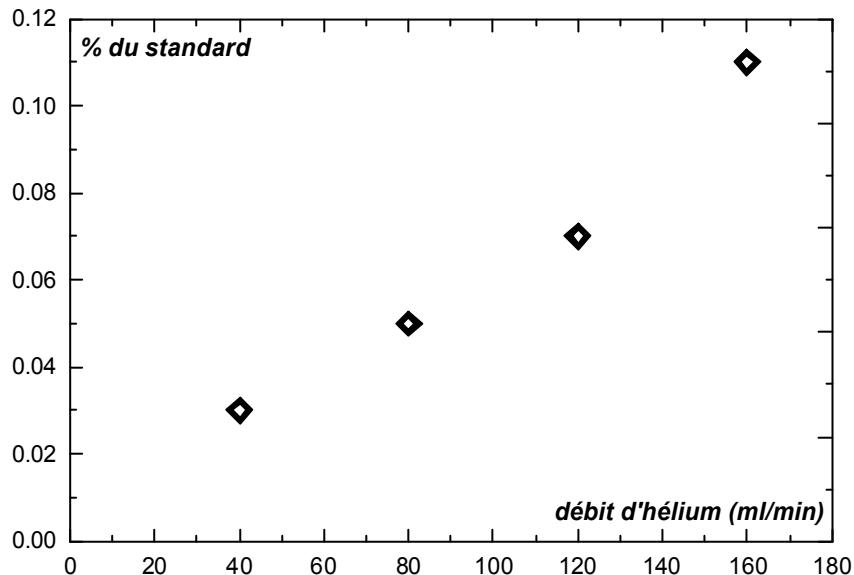


Figure IV.6 : Influence du débit de balayage du volume d'échantillonnage sur l'intensité du blanc

Les tests consistaient à suivre la procédure normale de pré-concentration sans avoir injecté de gaz (test à vide, ou «blanc»), ce qui permet d'évaluer la quantité de CH₄ apportée uniquement par le système. La Figure IV.6 récapitule les résultats obtenus, présentés en pourcentage d'intensité par rapport à un signal standard. Un débit de 80 ml/min a été choisi afin de permettre de balayer efficacement en un temps relativement réduit le volume d'échantillonnage tout en maintenant le «blanc» en dessous de 0.1 % d'un signal standard typique et en conservant une consommation raisonnable d'hélium de haute qualité (donc très onéreux).

La sélection de la colonne de pré-concentration s'est faite selon les critères appliqués par D. Merritt en 1995. Tout d'abord, sa capacité de rétention des gaz piégés doit être suffisante, c'est-à-dire de l'ordre de 10 μmol de gaz (CO_2 et CH_4 compris).

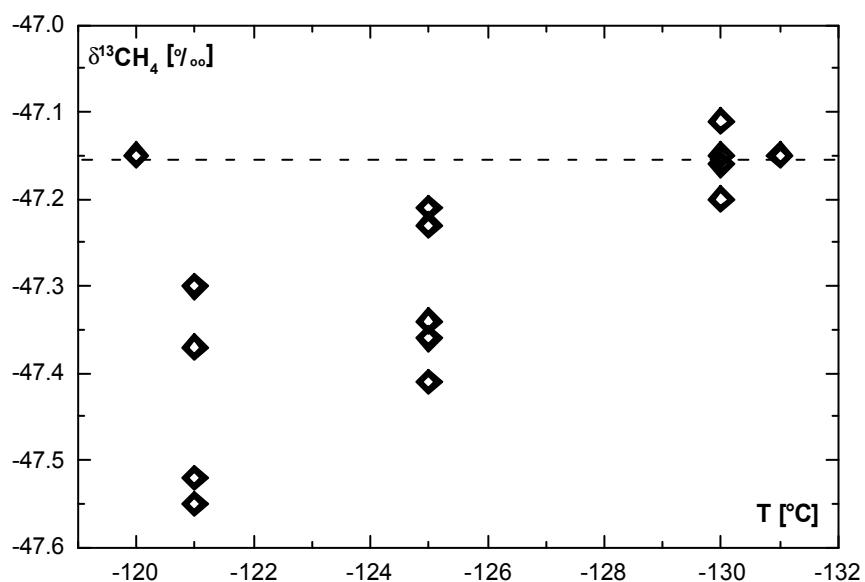
Ensuite sa sélectivité, c'est-à-dire sa capacité à retenir quantitativement les gaz traces tandis que les majeurs sont purgés, doit bien sûr être optimale.

Enfin, concernant l'étape de désorption des gaz, celle du méthane doit être rapide et quantitative afin d'éviter tout problème de fractionnement.

La colonne doit également présenter une excellente résistance à la fois chimique (notamment à cause de l'accumulation d'eau injection après injection) et mécanique (mise à rude épreuve par les larges et rapides fluctuations de température lors de son utilisation).

La colonne choisie selon ces critères [Merritt *et al.*, 1995] est une colonne Hayesep D (80/100 mesh) d'une longueur de 20 cm et d'un diamètre intérieur de 1.5 cm. Plongée dans un bain à une température de -130°C , elle permet une rétention maximale du CH_4 et du CO_2 tandis que N_2 , O_2 et Ar éluent à plus de 99.99% en quelques minutes.

Des tests effectués par nos soins ont montré la nécessité de maintenir la colonne à une température effective de -130°C afin d'éviter tout fractionnement isotopique. Le maintien du bain froid à cette température, en y ajoutant régulièrement de l'azote liquide à -196°C , est facilité par le fait que -130°C corresponde exactement à la température de fusion du pentane.



Cette heureuse circonstance permet de « tamponner » commodément les variations de température grâce à la formation de quelques glaçons de pentane fixant littéralement la température du bain à -130°C . Le corollaire à ce « tampon thermique » a été une amélioration très nette des conditions de reproductibilité des mesures, celles-ci apparaissant réellement très sensibles aux variations de température du bain (Figure IV.7).

b) Chromatographie en Phase Gazeuse

Une fois CH_4 et CO_2 isolés du reste de l'échantillon, il convient de procéder à leur séparation entre eux ainsi qu'avec les résidus de N_2 , O_2 et Ar au moyen d'une colonne chromatographique capillaire.

Plusieurs critères de sélection sont intervenus ; tout d'abord, la colonne doit bien évidemment retenir le méthane de façon réversible ; ensuite, elle ne doit pas présenter d'effet « mémoire » d'un échantillon à l'autre ; enfin, elle doit être résistante à la présence d'eau. La colonne choisie selon ces pré-requis est une colonne PLOT (Porous Layer Open Tubular) GS-Q en silice fondu de 30 m de longueur et 0.32 mm de diamètre interne, dont les parois sont tapissées de particules de Porapak Q d'une taille de 10 μm [Meritt *et al.*, 1995] et maintenue à 30°C . Outre une séparation rapide des faibles quantités de O_2 , N_2 , CO , CH_4 et CO_2 présents dans l'échantillon, cette phase stationnaire est peu sensible à l'eau et supporte un conditionnement à 150°C si nécessaire. Nous avons testé par ailleurs un diamètre plus petit (0.25 mm) sans succès, en raison d'un débit difficile à réguler.

La sortie de la colonne du CH_4 et du CO_2 se faisant dans un intervalle relativement court (20 secondes d'écart à 30°C et avec un débit d'hélium de 3 ml/min), il est nécessaire que leurs deux pics soient bien « résolus », c'est-à-dire les plus fins et intenses possibles, avec un retour à la ligne de base entre les deux.

Cette notion de résolution est particulièrement cruciale en ce qui concerne l'analyse isotopique : en raison de la séparation même extrêmement limitée opérée par la colonne chromatographique entre les différents isotopomères d'un gaz donné, il faut être en mesure de prendre en compte à leur sortie la *totalité* des molécules de CH_4 avant le commencement du signal lié aux molécules de CO_2 , sous peine de sous-estimer la présence des variétés isotopiques lentes du CH_4 (le $^{13}\text{CH}_4$ a ainsi tendance à éluer légèrement plus rapidement que le $^{12}\text{CH}_4$).

L'une des solutions pour parvenir à ce résultat est donc de regrouper au maximum les molécules de CH₄, et dans cette optique la première des précautions est bien sûr de faire en sorte qu'elles le soient *à leur injection* dans la colonne chromatographique, c'est-à-dire juste après l'étape de pré-concentration décrite plus haut.

C'est pourquoi nous utilisons les 2 premiers mètres de la colonne chromatographique en guise de pré-colonne que nous plongeons à son tour dans un bain froid à -130°C afin d'y reconcentrer les gaz issus de l'étape de pré-concentration, quelque peu dispersés par la colonne Haysep dont le volume demeure conséquent.

Une fois les gaz piégés à -130°C, un simple réchauffement par plongeon dans un bain d'eau à température ambiante suffit à libérer quasi-instantanément (injection «flash») la totalité de l'échantillon en direction du chromatographe, le faible diamètre interne (0.32 mm) de la colonne lui assurant une inertie thermique quasi-nulle.

c) Interface de combustion

Comme il est expliqué plus haut ainsi qu'au paragraphe suivant, le rapport ¹³C/¹²C du CH₄ est analysé au sein du spectromètre de masse sous la forme du rapport ¹³CO₂/¹²CO₂ (rapport de masse 45/44).

Il s'agit donc d'oxyder le CH₄ en CO₂ avant de l'introduire dans le spectromètre de masse. Ceci est réalisé au moyen de l'interface de combustion développée au sein des laboratoires Finnigan.

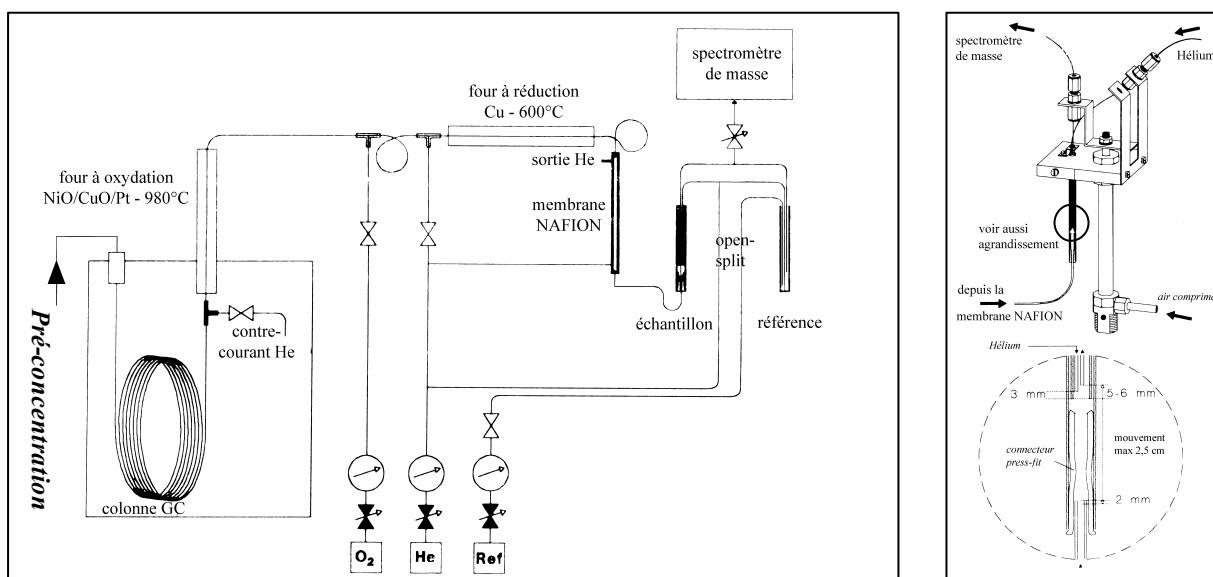
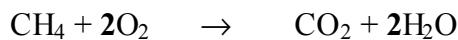
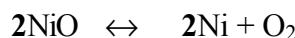


Figure IV.8 : Schéma de l'interface de combustion Finnigan et zoom sur le système d'injection par open-split

Elle comprend tout d'abord le four à oxydation, placé juste après la colonne chromatographique. Il est composé d'un tube d'alumine non poreux (320 mm de longueur, 0.5 mm i.d.) à l'intérieur duquel sont tressés trois fils : l'un d'oxyde de cuivre, l'autre d'oxyde de nickel et le dernier de platine.

D'une longueur de 240 mm et d'un diamètre de 0.125 mm, ils permettent l'oxydation quantitative du CH₄ à 980 °C en libérant de l'oxygène selon les mécanismes suivants :



Le cuivre joue le rôle de «réservoir » d'oxygène, l'oxydation se faisant à la surface du nickel et le platine jouant le rôle de catalyseur. On ré-oxyde les réactifs tous les jours en période d'analyse en faisant circuler un contre-courant d'O₂ pur à 480°C à travers le four. A cette température les oxydes sont stables et le four est régénéré en 1 heure environ.

A la sortie du four à oxydation, l'échantillon est entraîné dans un four à réduction (deux fils tressés de cuivre à 600 °C, conception par ailleurs analogue au four à oxydation) permettant de réduire le N₂O en N₂ (N₂O est gênant car il correspond à un rapport ^{m/z} de 44, c'est-à-dire identique au CO₂) et d'éliminer le surplus d'O₂ en provenance du four à oxydation.

Les gaz sont alors dirigés vers une membrane perméatrice NAFION pour les débarrasser de l'eau issue de la combustion. Ceci est particulièrement important car H₂O peut se combiner avec CO₂ pour former dans la chambre à ionisation du spectromètre de masse l'ion HCO₂⁺, qui contribue au rapport m/z=45, tout comme ¹³CO₂. L'échantillon est donc dirigé à l'intérieur de cette membrane tubulaire (0.6 mm i.d.) elle-même montée à l'intérieur d'un tube de pyrex (4 mm i.d.) tandis qu'un contre-courant d'hélium sec balaie le volume annulaire entre la paroi extérieure de la membrane et l'intérieur du tube. Guidées par le gradient de [H₂O], seules les molécules d'eau traversent la membrane, et l'échantillon sec poursuit sa course en direction du spectromètre de masse.

Il y est admis via un système d'«open-split» (cf. Figure IV.8) permettant de s'affranchir des fluctuations de pression dues au processus de combustion.

L'open-split est constitué d'une cavité ouverte formant relais entre le capillaire porteur du gaz à analyser d'une part et le capillaire d'injection au spectromètre de masse d'autre part. La connexion entre les deux est assurée *via* un connecteur «press-fit» fixé dans la cavité. Le capillaire d'injection au spectromètre de masse est rendu mobile via un système à air comprimé pouvant lui imprimer un mouvement vertical (d'amplitude max. 2.5 cm) lui permettant soit de s'insérer dans le connecteur press-fit (position basse, open-split «in») soit de se placer en dehors de ce connecteur (position haute, open-split «out»). Le volume de la cavité hors press-fit étant balayé en permanence par un flux d'hélium 6.0 provenant d'un troisième capillaire, la position «out» empêche le gaz provenant de l'interface d'accéder au spectromètre de masse en le déviant vers l'extérieur de l'open-split. En position «in» en revanche, ce flux d'hélium externe au press-fit assure l'isolement (vis-à-vis de l'extérieur) des deux capillaires (interface-spectromètre de masse) connectés via le press-fit.

Le gaz de référence du spectromètre de masse est également admis au spectromètre de masse *via* un second système d'open-split.

d) Spectrométrie de masse

Outre le gain en sensibilité et en précision induit par la «spécialisation» des détecteurs aux valeurs m/z de 44, 45 et 46, la combustion du CH₄ en CO₂ permet de s'affranchir des complications que comporterait une mesure directe du rapport ¹³CH₄/¹²CH₄: en effet, dans ce cas le rapport concerné serait 17/16. Or la masse 17 correspond à la fois au ¹³CH₄ et au ¹²CH₃D. Le rapport 17/16 du CH₄ est donc un signal composite que l'on ne peut traiter qu'à condition de disposer *au préalable* de l'un des 2 rapports isotopiques qui le composent. Par ailleurs, la mesure précise du signal lié au ¹²CH₄ se heurte au problème de l'interférence avec le fragment ¹⁶O⁺ issu des traces d'H₂O encore présentes dans la source.

Par contre, la mesure du rapport 45/44 combinée au rapport 46/44 permet de déduire le rapport ¹³C/¹²C. En effet, les deux seuls contributeurs à la masse 45 sont d'une part bien sûr le ¹³C¹⁶O₂ et d'autre part le ¹²C¹⁶O¹⁷O.

Or les lois de fractionnement dérivées d'expériences d'équilibration entre H₂O à des valeurs de δ¹⁸O différentes et CO₂ à δ¹³C constant ont permis de lier la contribution de l'oxygène 17 à

celle de l'oxygène 18 [Santrock *et al.*, 1985] indépendamment du carbone 13 de la manière suivante :

$$^{17}\mathbf{R} = ^{18}\mathbf{R}^a \times \mathbf{K}$$

où $^{17}\mathbf{R} = (^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}) / (^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$

$$^{18}\mathbf{R} = (^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) / (^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$$

$$a = 0.516$$

$$K = 0.0099235$$

Dès lors, la mesure du rapport 46/44 permet de déduire la contribution du $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ au signal m/z = 45.

Les fragments ionisés de masse spécifique (m_z) 44, 45 et 46 séparés par le spectromètre de masse sont donc comptabilisés sur des collecteurs. En raison de la différence d'abondance (de 1 à 100) entre les isotopes ^{13}C et ^{12}C , le collecteur m_z 45 est 100 fois plus sensible que le collecteur placé au rapport m_z 44.

L'intensité électrique générée par la décharge ionique dans les collecteurs est transformée en tension (Volt) par la loi d'Ohm ($R_{44}=3\times 10^8 \Omega$; $R_{45}=3\times 10^{10} \Omega$; $R_{46}=10^{11} \Omega$), qui est enregistrée en permanence. L'aire des pics est exprimée en Volt.seconde.

La sensibilité de l'ensemble du système expérimental (pré-concentration, interface de combustion et analyse finale au spectromètre de masse) est ainsi d'environ 2 Volts pour 5 nmol de méthane initialement introduites.

Le seuil minimum de travail se situe aux alentours de 0.8 V de signal, soit environ 1.5 nmol de CH_4 .

IV-3 Rapport $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$

IV-3.1 Etat de l'art

Le rapport D/H du méthane dans l'atmosphère pose un défi encore plus compliqué à l'expérimentateur : l'on ne parle plus dès lors de mesurer une abondance isotopique de l'ordre

de 1.1 % du CH₄ naturel comme c'était le cas pour le ¹³CH₄, mais une abondance de 0.06 % seulement. En conséquence, le niveau de détection de la variété «lourde» de CH₄ doit être extrêmement bas. En revanche, l'amplitude attendue des variations du δCH₃D atmosphérique dans les 150 dernières années (environ 10 ‰ [Marik, 1998 ; Bräunlich, 2001]) doit pouvoir être contrainte à partir d'une précision sur les mesures de l'ordre de 3 ‰.

L'une des techniques utilisées pour l'analyse du rapport CH₃D/CH₄ est dérivée de la méthode employée pour le ¹³CH₄: simplement, au lieu de se débarrasser de l'eau issue de la combustion en CO₂ (et qui contient les atomes d'hydrogène issus de CH₄), celle-ci est récoltée puis réduite en H₂ sur du zinc avant d'être introduite dans le spectromètre de masse.

Cependant, afin d'assurer un rendement maximum à la réduction de H₂O en H₂ (et ainsi d'éviter tout problème de fractionnement), cette préparation chimique ne peut être opérée *en ligne* avec le spectromètre de masse. C'est donc la technique «classique» de Dual-Inlet qui est couramment utilisée dans ce cas, permettant à H₂O de rester suffisamment longtemps en contact avec le zinc pour assurer une réduction quantitative en H₂ [Levin *et al.*, 1993].

Le développement tout récent d'une technique en ligne n'implique pas une réduction de H₂O mais une pyrolyse directe de CH₄ en C + 2H₂ à 1400°C [Rice *et al.*, 2001].

De ce fait, la sensibilité de la technique ne peut descendre en dessous de 50 μmol de CH₄, ce qui est supérieur de plusieurs ordres de grandeur aux 2 à 3 nmol dont nous disposons par échantillon. De surcroît, il reste difficile d'éviter les effets «mémoire» dus à la présence même résiduelle dans le système de l'eau issue de l'échantillon précédent, et dès lors la précision des mesures ne peut descendre en dessous de 10 ‰.

Par ailleurs, une méthode spectroscopique, appelée Tunable Diode Laser et mise en œuvre notamment au MPI de Mayence, permet de distinguer entre les molécules ¹²CH₃D et ¹²CH₄ sans transformation préalable grâce à la différenciation de leurs bandes d'absorption (3044.289 cm⁻¹ et 3044.170 cm⁻¹ respectivement) par une spectroscopie laser haute résolution. Si la sensibilité de cette technique est comparable à celle du Dual-Inlet décrite plus haut (80 μmol de CH₄), sa précision (environ 2.5‰) et le temps réduit nécessaire à l'analyse sont des paramètres sensiblement meilleurs à ceux du Dual Inlet.

Néanmoins la taille de l'échantillon requise réserve encore cette technique au «monitoring» atmosphérique et ne permet pas une exploitation dans le cas qui nous intéresse. Les analyses du rapport D/H de CH₄ menées par nos collègues du MPI dans le cadre de Firetracc ont d'ailleurs nécessité l'utilisation de containers spécifiques afin de leur fournir suffisamment de CH₄.

La technique que nous avons tenté d'utiliser combine en quelque sorte les avantages des deux méthodes citées précédemment : tout en utilisant toujours la spectrométrie de masse, elle s'avère en principe précise et extrêmement sensible grâce à une technique particulière de traitement de l'échantillon : le mode statique.

Ce mode diffère des modes «dynamiques» traités précédemment (Continuous Flow et Dual Inlet) par le fait que la chambre d'ionisation du spectromètre de masse est isolée du système de pompage juste avant l'admission de l'échantillon. Ainsi ce dernier peut séjourner au sein de la chambre le temps suffisant à son ionisation totale, pourvu que les interactions avec les parois de la chambre soient limitées et que le temps de vie de l'espèce ionisée soit suffisamment élevé, ce qui est le cas du CH₄ (avec une $\frac{1}{2}$ vie de 20 minutes environ). Dès lors la sensibilité de la méthode s'abaisse potentiellement de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre 1 nmol et permettre l'analyse du CH₄ contenu dans le névé sur de petits containers.

IV-3.2 Le système *MIRANDA*

MIRANDA (pour *Methane Isotope Ratio Analyser*) a été mis au point en Angleterre au sein du Planetary and Space Sciences Research Institute de l'Open University, initialement pour l'analyse du rapport D/H de la glace d'eau contenue dans les météorites et transformée en CH₄ par commodité expérimentale. Dès le début de son développement le système MIRANDA a donc été dédié à l'analyse de quantités infimes de CH₄, et c'est en 1993 qu'il fut appliqué pour la première fois au CH₄ atmosphérique.

a) Principe général

Il consiste à mesurer au sein d'un spectromètre de masse en mode statique (**SMS**) le rapport 17/16 du CH₄. Si la masse 16 ne concerne que le ¹²CH₄, la masse 17 est quant à elle composée

de deux espèces : $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ et $^{13}\text{CH}_4$. La contribution de $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ étant évidemment quadruple (le deutérium occupant indistinctement l'un des 4 sites H), cela donne donc en théorie :

$$^{17}\text{R} = \left(^{13}\text{CH}_4 \right) / \left(^{12}\text{CH}_4 \right) + 4 \times \left(^{12}\text{CH}_3\text{D} \right) / \left(^{12}\text{CH}_4 \right) \quad (1)$$

où ^{17}R est le rapport (17/16) des signaux enregistrés respectivement aux m/z 17 et 16.

L'on définit alors pour plus de commodité (cf. §II-4) un $\delta^{17}\text{M}$ tel que :

$$\delta^{17}\text{M} = \left(^{17}\text{R}_{\text{ech}} / ^{17}\text{R}_{\text{NGS}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (2)$$

où $^{17}\text{R}_{\text{ech}}$ et $^{17}\text{R}_{\text{NGS}}$ sont les rapports 17/16 respectivement de l'échantillon et d'un gaz de référence (Natural Gas Standard, *NGS-3*) arbitrairement choisi. Ce dernier, fourni par le NIST américain, possède une composition chimique et isotopique déjà étudiée par plusieurs auteurs [Dumke *et al.*, 1989].

On peut alors poser : $^{17}\text{R}_{\text{NGS}} = 0.0109319$
et, par définition : $\delta^{17}\text{M} = 0 \text{‰}$

En combinant (1) et (2) on obtient

$$\delta^{17}\text{M} = \left[\frac{4 \times \left(^{12}\text{CH}_3\text{D} \right) / \left(^{12}\text{CH}_4 \right) + \left(^{13}\text{CH}_4 \right) / \left(^{12}\text{CH}_4 \right)}{^{17}\text{R}_{\text{NGS}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (3)$$

sachant par ailleurs (cf § IV.1.1) que

$$\left(\frac{^{13}\text{CH}_4}{^{12}\text{CH}_4} \right) = \left(\frac{\delta^{13}\text{C}}{10^3} + 1 \right) \times 0.0112372 \quad (4\text{a})$$

et

$$\left(\frac{^{12}\text{CH}_3\text{D}}{^{12}\text{CH}_4} \right) = \left(\frac{\delta\text{D}}{10^3} + 1 \right) \times 155.76 \cdot 10^{-6} \quad (4\text{b})$$

en combinant (3), (4a) et (4b) on obtient

$$d^{17}M = \left[\frac{4 \times 155.76 \cdot 10^{-6} \times \left(\frac{dD}{10^3} + 1 \right) + 0.0112372 \times \left(\frac{d^{13}C}{10^3} + 1 \right)}{^{17}R_{NGS}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (5a)$$

ou, de façon équivalente :

$$dD = \left[\frac{^{17}R_{NGS} \times \left(\frac{d^{17}M}{10^3} + 1 \right) - 0.0112372 \times \left(\frac{d^{13}C}{10^3} + 1 \right)}{4 \times 155.76 \cdot 10^{-6}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (5b)$$

et, en simplifiant :

$$\delta^{17}M = 0.0569928 \times \delta D + 1.02793 \times \delta^{13}C + 84.9228 \quad (6a)$$

ou

$$\delta D = 17.5461 \times \delta^{17}M - 18.0361 \times \delta^{13}C - 1490.02 \quad (6b)$$

le standard de référence étant le SMOW (cf. § II-4.1), dont le rapport D/H est égal à 155.76×10^{-6} .

Il faut donc disposer d'une mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'échantillon afin de pouvoir déduire la contribution du ^{13}C à la masse 17.

Néanmoins, un troisième acteur vient se joindre aux deux autres pour perturber le signal $m/z=17$, à savoir l'ion OH^+ issu de la présence de H_2O dans l'échantillon. La contribution de cet ion étant approximativement 20% de celle du signal « majeur » de H_2O ($m/z=18$), il suffit dès lors de 0.5 picomoles d'eau (soient 0.1 pmol de OH^+ dans la source) pour perturber de 10 % le rapport 17/16 d'un échantillon de méthane de 1 nanomole (soit environ 10 pmol de $^{13}\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{D}$) [Butterworth, 1997].

L'on comprendra alors aisément que l'un des principaux objectifs de la préparation de l'échantillon consiste à en éliminer toute trace d'eau. De la même manière, le temps de vie des molécules de CH_4 à l'intérieur de la chambre à ionisation du spectromètre étant essentiellement limité par les chocs destructeurs avec d'autres molécules [Butterworth, 1997],

le nombre de molécules ionisées parvenant aux collecteurs sera d'autant plus élevé que les molécules autres que CH₄ seront moins nombreuses.

Outre un vide extrêmement poussé dans la source du spectromètre de masse, il est donc indispensable de veiller à purifier au maximum l'échantillon avant son introduction dans le spectromètre de masse.

Idéalement le signal $m/z=16$ du CH₄ devra présenter une intensité supérieure d'au moins un ordre de grandeur vis-à-vis des autres molécules, ce qui signifie un blanc *total* inférieur à 0.03 nmol pour un échantillon de 0.3 nmol de CH₄.

A ce titre, la principale molécule interférente du CH₄ est N₂ : outre le fait qu'il s'agisse du gaz le plus abondant dans l'échantillon avant son traitement, il est relativement difficile à séparer du CH₄ par les méthodes cryogéniques couramment utilisées en SMS. Un soin tout particulier doit donc être apporté à son élimination.

Un système de pré-concentration a ainsi été développé au sein du PSSRI par A.D. Morse et A.L. Butterworth, qui comprend :

- un chromatographe en phase gazeuse afin de séparer le CH₄ des autres gaz de l'échantillon
- un tamis moléculaire refroidi à 77 K (-196°C, liq. N₂) afin de piéger le CH₄
- un volume rempli de « getters », c'est-à-dire d'anneaux formés d'un alliage Zr-V-Fe captant sélectivement le reliquat de N₂ encore présent dans l'échantillon avant le transfert au spectromètre de masse.

Les différentes vannes commandant le déroulement de chacune des étapes (chromatographie, piégeage du CH₄, captage du N₂ résiduel, admission au spectromètre de masse et analyse de l'échantillon) peuvent toutes être activées automatiquement ou manuellement.

L'automatisation de l'analyse permet bien sûr d'obtenir des conditions expérimentales stables et améliore la reproductibilité de l'ensemble.

b) *Chromatographie*

La colonne chromatographique a été choisie selon deux critères : elle doit évidemment assurer un transfert quantitatif du CH₄ vers le spectromètre, mais également séparer le plus efficacement possible CH₄ et N₂.

La colonne sélectionnée est une colonne Carbosphere (80/100 mesh, long. 3m., diam. 1/8") laissant passer l'eau et opérant une séparation de CH₄ et N₂ proche de 100 % à 80°C sous un flux d'hélium de 20 ml/min (conditions déterminées empiriquement en connectant un FID en sortie du chromatographe) ; le CH₄ élue de la colonne entre 10 et 14 minutes après son injection.

Le gaz vecteur est constitué par de l'hélium grade 5.5 dont on retire les traces d'hydrocarbures, de N₂ et de H₂O grâce à un passage en amont de la colonne sur un tamis moléculaire à 77 K.

Le rapport CH₄/N₂ passe alors de 1 pour 450000 à l'entrée de la colonne à 1 pour 40 à sa sortie [Butterworth, 1997], où il est piégé à 77 K (-196°C) sur un second tamis moléculaire.

c) Piégeage cryogénique du CH₄

Le tamis moléculaire permet de collecter l'échantillon en sortie de colonne avant de lui faire subir la dernière étape de purification qui permettra de lui retirer les dernières traces de N₂. Sa mission consiste donc simplement à piéger quantitativement le CH₄ puis à le libérer totalement. Un tamis de zéolite Alltech™ a donc été choisi, qui présente des pores de 10 Å libérant entre 99.5 et 99.9 % du CH₄ à 150°C (des tests ont notamment montré que des pores de 4 Å ne libèrent pas plus du tiers du CH₄ adsorbé).

Le CH₄ est piégé sur le tamis tandis que l'hélium vecteur est évacué à l'air. Le N₂ est (malheureusement) lui aussi retenu à -196°C et l'on se trouve toujours à ce stade avec un rapport CH₄/N₂ de 1 pour 40.

d) Elimination du N₂ résiduel : les « getters »

La cryogénie ne permettant pas de séparer N₂ et CH₄ de manière satisfaisante, il a fallu recourir à une autre technique pour se départir de l'azote résiduel.

La quantité de N₂ à retirer est relativement réduite, même si elle est encore largement (40 fois) supérieure à la quantité de CH₄. Vint alors l'idée d'utiliser des «getters» (capteurs solides permettant d'absorber rapidement les constituants de l'air même à très basse pression)

[Gardiner et Pillinger, 1979], une technologie habituellement mise en œuvre pour l'obtention de vides poussés dans la fabrication de tubes cathodiques et le fonctionnement d'accélérateurs de particules.

Si cette application à la spectrométrie de masse en mode statique n'était pas nouvelle (cette technologie était déjà utilisée pour purifier les gaz rares analysés par spectrométrie de masse en mode statique, [Reynolds, 1956]), il a néanmoins fallu déterminer quel type de getters utiliser (et à quelle température) pour y adsorber uniquement N₂ et non CH₄. Sur conseils de la compagnie *SAES® getters Ltd*, des anneaux métalliques constitués d'un alliage Zr-V-Fe (St172) ont été choisis (cf. Figure IV.9).



Figure IV.9 : Exemple de « getters », échelle 1:1

Opérant à 50°C, ils permettent effectivement l'élimination de la quasi-totalité des molécules de N₂ par adsorption, puisque sur 40 nanomoles de N₂ seules environ 0.1 nanomoles subsistent après l'opération de piégeage, ce qui abaisse le taux d'impuretés dans l'échantillon à un niveau convenable à l'analyse au spectromètre de masse.

D'une capacité limitée (de l'ordre de 200 nmol de N₂ par gramme) ils nécessitent une réactivation par chauffage pendant une heure à 480°C qui leur permet de libérer les gaz adsorbés.

e) Spectrométrie de masse

Le spectromètre utilisé est basé sur l'architecture d'un analyseur Micromass 602E (Vacuum Generators Isotopes Ltd) piloté par ordinateur.

L'ensemble de l'analyseur (source, flight tube et détecteurs) est conservé à une pression de 10⁻¹¹ mbar entre chaque analyse grâce à une pompe ionique assistée d'un système constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire.

Les collecteurs ont été modifiés pour permettre la mesure simultanée des signaux m/z 16 et 17 en empêchant la fuite d'ions du premier vers le second, et pour améliorer la forme des pics. L'échantillon présent dans la source est analysé durant 50 secondes, pendant lesquelles quelque 500 points de mesures sont enregistrés.

La réponse du spectromètre de masse est optimale pour une taille d'échantillon comprise entre 0.2 et 0.5 nmol environ, soit seulement environ 5 ml d'air comprenant 1700 ppbv de CH₄. Cette taille d'échantillon est donc tout à fait en adéquation avec la sensibilité que nous recherchions afin de nous permettre d'envisager l'analyse d'échantillons d'air extrait du névé ou de la glace.

V- Résultats et interprétation

V-1 Résultats

V-1.1 $^{13}\text{CH}_4$ dans l'air du névé

a) Calibrations

Comme cela est précisé plus haut, la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ fournie par notre système expérimental n'est pas absolue : l'analyse nécessite donc une calibration régulière vis-à-vis d'un standard interne préalablement étalonné. Ce standard, du gaz CO_2 N48 conditionné par la société Air Liquide dans une bouteille de 200 l à une pression de 50 bars environ, a été choisi en raison de son $\delta^{13}\text{CO}_2$ exceptionnellement voisin du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air qui est d'environ $-47.5\text{\textperthousand}$ (ce qui permet de s'affranchir de corrections liées à la non-linéarité en fonction du $\delta^{13}\text{CH}_4$).

L'étalonnage de ce standard a été effectué avec une reproductibilité de 0.02 ‰ par C. Bourg au sein du CEA/LSCE à Saclay d'une part, et par P. Agrinier au sein de l'IPG de Paris d'autre part. La valeur du $\delta^{13}\text{CO}_2$ initialement retenue (en 1997) pour ce standard interne de $-45.75 \pm 0.02\text{\textperthousand}$ vs. PDB (C.Bourg, *communication personnelle*) a été réexaminée par ces deux laboratoires en 1999 et s'est avérée erronée de 0.23 ‰ probablement en raison d'une forte non-linéarité du spectromètre de masse de Saclay au moment de cette première calibration. Cet écart, qui place le $\delta^{13}\text{C}$ du standard à $-45.98 \pm 0.02\text{\textperthousand}$, a permis d'expliquer la majeure partie de l'offset observé initialement entre nos mesures et celles effectuées au MPI de Mayence, pour le $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air du névé prélevé sur le site de Dome C (cf. Tableau V.1).

Trois autres standards de référence *externes* sont plus simplement constitués d'air prélevé directement dans l'atmosphère et analysé par le MPI à Mayence (Allemagne), le CSIRO en Australie et la NIWA en Nouvelle-Zélande (cf. Tableau V.1). L'extraction du CH_4 de ces bouteilles d'air « standard » et la mesure de sa composition isotopique *via* notre système expérimental nous a permis d'évaluer très régulièrement le fonctionnement éventuel lié à

l'ensemble de notre chaîne de mesure (pré-concentration/séparation/combustion/spectrométrie de masse).

	STD CO ₂ (δ ¹³ C ‰ vs.PDB) 1997	STD Mainz ^a (δ ¹³ C ‰ vs.PDB) 1999	STD CA1636 ^b (δ ¹³ C ‰ vs.PDB)	LP46 ^c (δ ¹³ C ‰ vs.PDB)
CEA-LMCE	-45.747	-45.977		
IPGP		-46.080		
LGGE			-47.27 ± 0.07	-47.10 ± 0.05
MPI			-47.37± 0.05	
CSIRO				-47.12 ± 0.03
NIWA				-47.16 ± 0.05

^a Air ambiant prélevé à Heidelberg (Allemagne). Collaboration avec le Max Planck Institut de Mayence.

^b Air ambiant prélevé à Cape Grim (Australie) en collaboration avec le Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation

^c Air ambiant prélevé à Baring Head (Nouvelle-Zélande) par le National Institute for Water and Atmospheric research

Tableau V.1 : Récapitulatif des intercalibrations sur la mesure du δ¹³C réalisées avec divers laboratoires.

La figure V.1 ci-dessous présente l'évolution de la mesure des standards LP46 et CSIRO1636 au cours des périodes d'analyse.

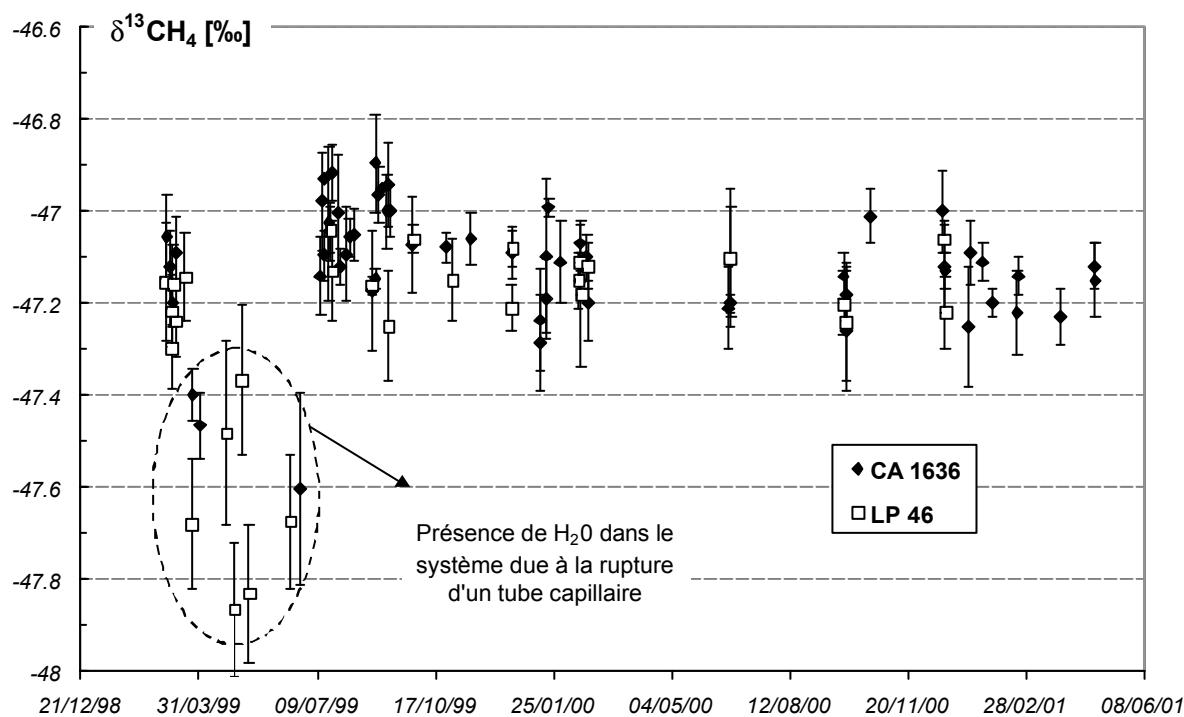


Figure V.1 : Stabilité des mesures des standards de contrôle CA1636 (CSIRO) et LP46 (NIWA)

Par ailleurs, les échantillons d'air du névé provenant de 2 des 4 sites (Queen Maud Land et Dome C, Antarctique) étudiés ont été analysés à la fois au LGGE et par M. Bräunlich au sein du MPI de Mayence.

b) Linéarité et contrôles de validité des mesures

En raison du caractère parfois non reproductible de la quantité de gaz disponible pour analyse (selon les aléas de prélèvement), afin de déterminer le seuil minimal en dessous duquel le signal n'est plus fiable, et pour quantifier une éventuelle correction à appliquer aux mesures, il était important de contrôler la linéarité de la réponse du spectromètre de masse en fonction de la quantité de gaz introduite.

Ces tests ont été effectués sur le standard interne (CO_2) de référence ainsi que sur un standard externe, le CA1636.

Comme indiqué plus haut, le signal de travail à la masse 44 ($^{12}\text{CO}_2$) est de l'ordre de 2 V.

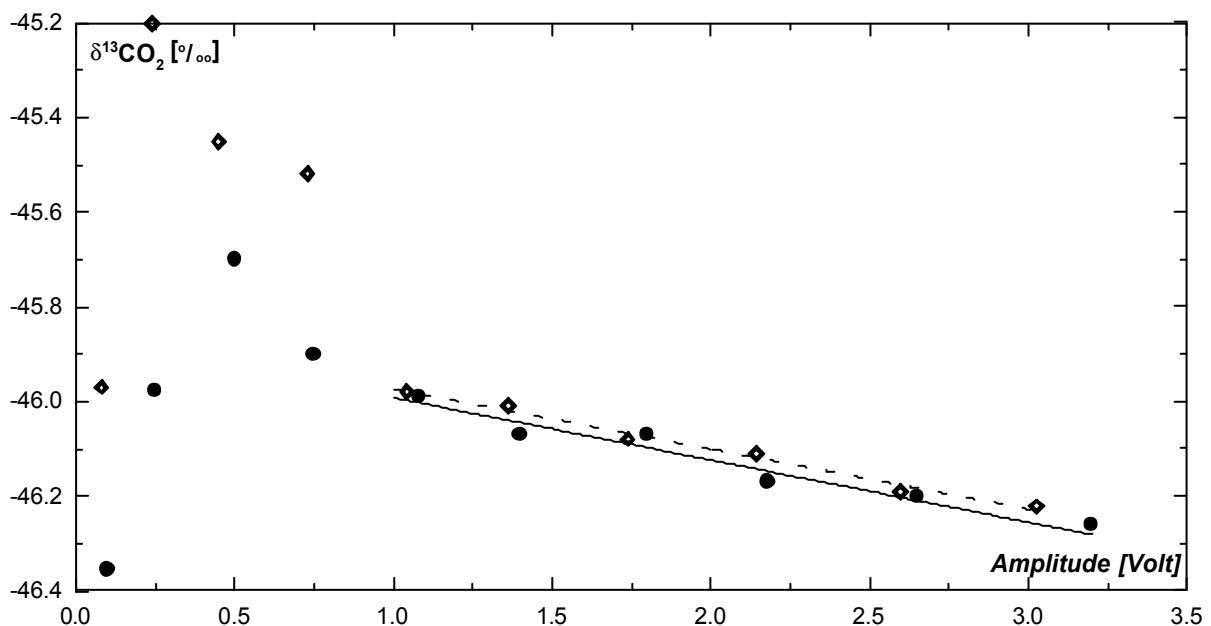


Figure V.2 : Evolution du $\delta^{13}\text{CO}_2$ du gaz de référence N48 en fonction de l'amplitude du signal observé et droites de régression pour les points d'amplitude $> 1 \text{ Volt}$

- Les losanges creux correspondent à un test effectué le 01/03/1999, la droite de régression correspondante (en tirets) affiche une pente de $-0.127 \text{ \textperthousand} \cdot \text{Volt}^{-1}$.
- Les ronds pleins correspondent à un test effectué le 17/09/2000, la droite de régression correspondante (en trait plein) affiche une pente de $-0.131 \text{ \textperthousand} \cdot \text{Volt}^{-1}$.

L'évolution du $\delta^{13}\text{CO}_2$ du standard de référence en fonction de l'intensité du signal (contrôlée par le régulateur de pression d'entrée du standard) a été examinée à plusieurs reprises et a permis de mettre en évidence une dérive de l'ordre de $-0.125\text{ \textperthousand}$ par Volt entre 0.8 et 4 Volts de signal (i.e. entre 1.5 et 10 nmoles de carbone). Cette dérive est restée reproductible tout au long des trois années de travail.

Nous avons également régulièrement évalué la linéarité du signal $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'échantillon en fonction de la quantité d'échantillon introduite (i.e. en fonction de la pression injectée) dans la boucle d'échantillonnage de 150 ml, en amont de la phase de pré-concentration.

Ces tests, effectués avec le standard de contrôle CA1636, montrent globalement une dérive d'environ $-0.25\text{ \textperthousand}$ par Volt d'amplitude lorsque celle du standard CO_2 n'est pas ajustée au signal échantillon, et d'environ $-0.05\text{ \textperthousand}$ à $-0.1\text{ \textperthousand}$ par Volt lorsque les deux signaux sont ajustés. Lors de nos analyses, nous nous sommes donc efforcés d'accorder à 10 % près l'amplitude des signaux échantillon et référence afin de rendre négligeables ces problèmes de linéarité.

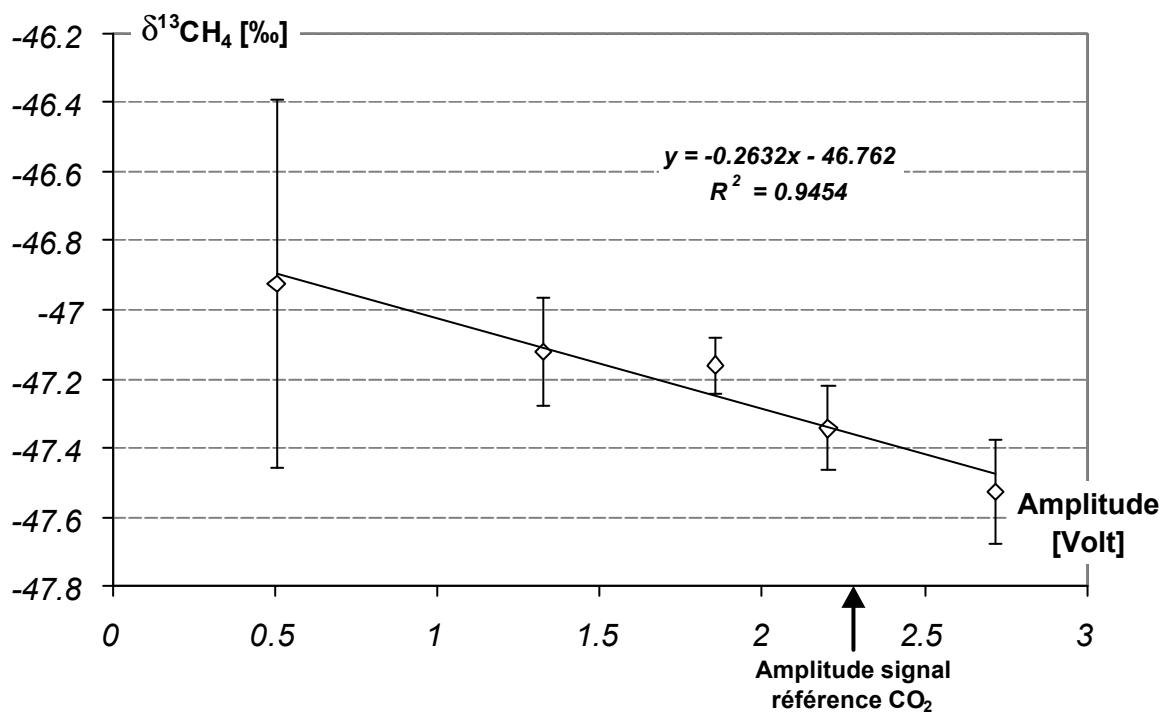


Figure V-3 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ du standard de contrôle CA1636 en fonction de l'amplitude du signal. Les barres d'erreur sont données pour un intervalle de $\pm 1\sigma$.

Quelle que soit l'amplitude du signal échantillon (qui peut varier de 1 Volt d'une profondeur de prélèvement à une autre sur un même site, en raison de la différence de teneur en CH₄), nous nous sommes donc efforcés de toujours accorder à 10 % près les signaux échantillon et référence afin de confiner la perte de linéarité dans les limites de la reproductibilité constatée de $\pm 0.05 \text{ \%}$ sur la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$.

c) Résultats

Deux types de contrôle systématique permettent de valider chaque analyse :

- 4 mesures consécutives d'un standard de contrôle (LP46 ou CSIRO1636) en préalable à chaque série d'analyses afin de vérifier la précision et la reproductibilité externe de la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'échantillon par le spectromètre de masse
- 3 injections de standard interne (CO₂ N48 à -45.98 \%) avant chaque échantillon afin d'étalonner la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ et d'évaluer la stabilité du spectromètre de masse au cours de chaque séquence d'analyse.

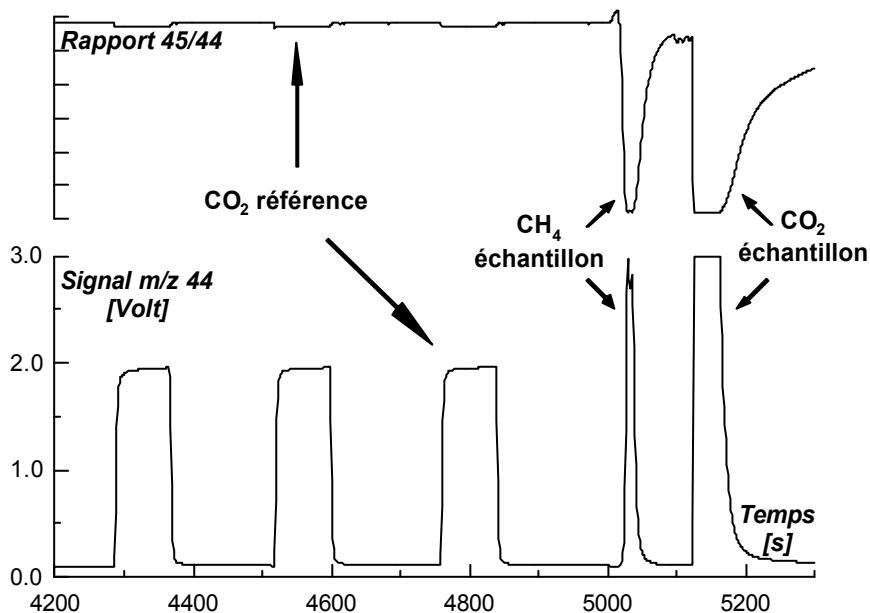


Figure V.4 : Chromatogramme typique d'un cycle d'analyse.

Comme indiqué plus haut, nous nous sommes efforcés d'optimiser l'accord en amplitude entre les 3 injections de standard CO₂ de référence et le signal de l'échantillon, en nous aidant pour cela des mesures de la teneur en CH₄ de l'air analysé.

Le chromatogramme-type (Figure V.4) montre notamment la modification du rapport 45/44 induite par le passage du gaz de l'échantillon, qui se fait en 2 étapes : d'abord une légère remontée liée à l'arrivée du $^{13}\text{CO}_2$ légèrement en avance sur le $^{12}\text{CO}_2$ (séparation minime des isotopomères de CH_4 sur la colonne chromatographique, cf. §IV-2.2.b) puis plongée du rapport 45/44, liée à l'arrivée du corps de l'échantillon.

I- Devon Island, Arctique canadien

L'opération de forage à Devon Island en Avril 1998 a fait l'objet d'une collaboration dans le cadre du programme FIRETRACC entre le LGGE (Jérôme Chappellaz), le Geological Survey of Canada (Roy Koerner et David Fischer) et l'Université d'Ottawa (Ian Clark). L'institut polaire français (IFRTP) a également fourni un support financier à l'opération.

Le site de Devon Island (75°N , 82°W) est situé à 1800 m d'altitude au sommet de la calotte de l'Ile de Devon. Le taux d'accumulation annuel est d'environ 30 cm, et malgré une température moyenne annuelle de -23°C le site connaît chaque année le phénomène de fonte estivale donnant naissance au sein du névé à des couches de glace de 0.5 à 6 cm en épaisseur et pouvant s'étendre sur plusieurs mètres carrés en surface (cf. Figure V.5).

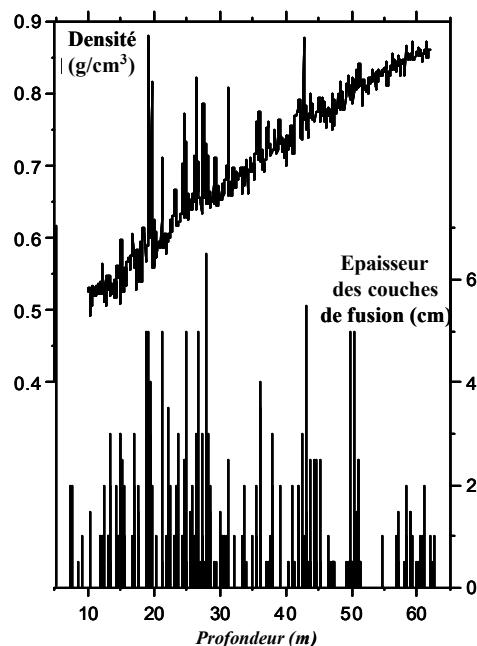


Figure V.5 : Densité et épaisseur des couches de fusion à Devon Island (J.Chappellaz, comm. personnelle)

L'échantillonnage de l'air du névé a été effectué à 18 niveaux jusqu'à 59 m, la transition névé-glace se situant aux alentours de 60 m. Un essai de prélèvement à 61 m s'est avéré infructueux, trop peu de gaz parvenant à être extrait.

La stabilité de la concentration en CO₂ durant l'échantillonnage à chacune de ces profondeurs a été contrôlée grâce à un analyseur infrarouge Li-Cor, ce qui permet de s'assurer du pompage d'échantillons non contaminés par la surface. De fait, passée la purge du volume mort créé par le forage, la concentration en CO₂ n'a pas varié de plus de 0.1 ppmv durant toute la durée d'échantillonnage à chaque profondeur.

Par ailleurs, un profil de densité détaillé a été réalisé grâce à la mesure et au pesage de plus de 400 échantillons du forage (résolution de 10 cm). Ce profil a ensuite pu être exploité au sein du modèle de diffusion des gaz dans le névé utilisé dans l'interprétation des mesures de δ¹³CH₄ au sein du LGGE.

L'échantillonnage pour le LGGE a été effectué à une pression pouvant atteindre 30 psi (environ 2.1 bar) dans des récipients en verre (fabriqués par le CSIRO, Australie) de 500 ml fermés aux 2 extrémités par des vannes manipulables, en verre également et pourvues d'un joint téflon. Avant leur remplissage, ces récipients étaient balayés durant 6 minutes au minimum par l'air à prélever dans le névé afin d'équilibrer le gaz adsorbé sur les parois internes avec l'échantillon prélevé, et se débarrasser de toute influence de l'échantillon d'air précédemment stocké.

Au sein du LGGE, les récipients ont ensuite été connectés au système expérimental *via* un raccord à joint torique en viton. Néanmoins la pression importante de l'air contenu dans le récipient peut pousser ce dernier à se déconnecter intempestivement, ce qui a malheureusement provoqué la perte de 3 échantillons aux profondeurs 5 m, 45 m et 59 m. Enfin, l'échantillon prélevé à 13 m n'a pas pu être ramené au LGGE en raison d'un incident intervenu sur le terrain.

Néanmoins, la quantité d'air ainsi mise en bouteille a permis de réaliser couramment jusqu'à 5 analyses de chacun des 14 échantillons au sein du spectromètre de masse. Un écart-type a été calculé sur les valeurs obtenues, les barres d'incertitude apposées sur le graphe ci-après correspondant à un intervalle de 1σ.

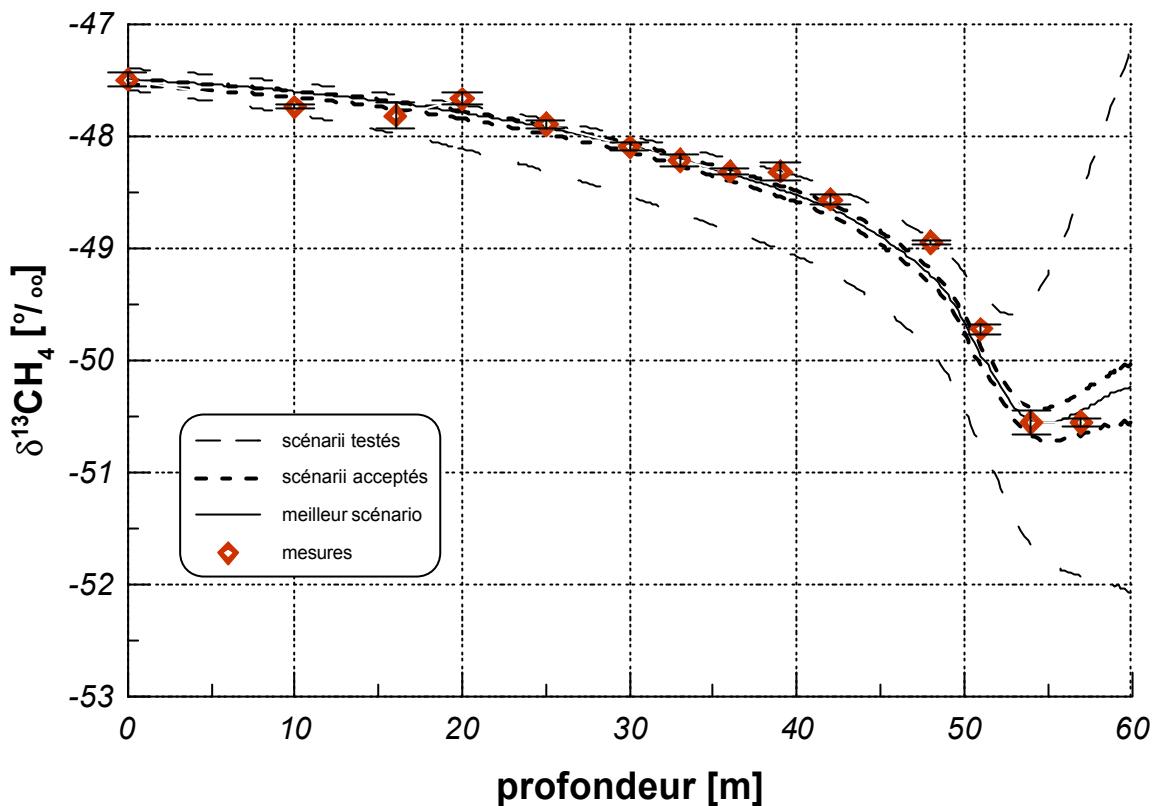


Figure V.6 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Devon Island.

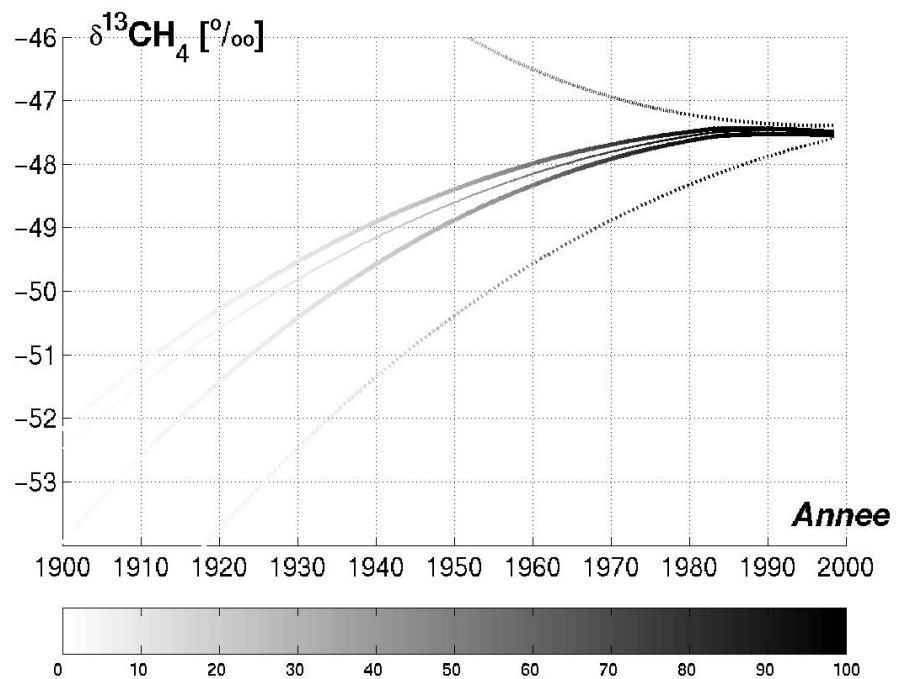


Figure V.7 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Devon Island.

- Les 2 courbes extérieures en trait pointillé définissent l'enveloppe générale des scénarii testés

- Les 2 courbes intermédiaires en trait épais définissent l'enveloppe des scénarii acceptés

- La courbe en trait fin au centre correspond au meilleur scénario satisfaisant le profil expérimental

- L'échelle de gris correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé

La valeur de $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesurée pour l'échantillon de surface (-47.5 ‰) est à comparer aux mesures effectuées par T. Marik [1999] sur de l'air prélevé à Alert (82°N, 62°W) et montrant un $\delta^{13}\text{CH}_4$ de -47.5 ‰ en Avril 1997 (soit un an avant le prélèvement à Devon Island). En se basant sur l'évolution observée de 1992 à 1996, Marik a mis en évidence une tendance à l'augmentation du $\delta^{13}\text{CH}_4$ à Alert de l'ordre de 0.04 ± 0.01 ‰/an, ce qui induirait une différence de 0.05 ‰ maximum, donc cohérente avec la reproductibilité de nos mesures, entre la valeur mesurée pour l'échantillon de surface à Devon Island et la valeur attendue à Alert en Avril 1998.

La large gamme de scénarii testés conduit jusqu'à 48 m de profondeur à une divergence de quelque 0.9 ‰ d'un bout à l'autre de l'enveloppe des profils reconstruits par le modèle, les 3 derniers points de mesure se révélant ensuite déterminants dans la sélection des scénarii.

Le modèle de diffusion des gaz dans le névé parvient à reproduire correctement l'allure générale du profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ et notamment son point d'inflexion aux alentours de 45 m. Néanmoins, et ce malgré la large gamme de scénarii testés, il n'a pas été possible au modèle de construire un profil satisfaisant à la fois les faibles valeurs (par rapport à la gamme testée) de $\delta^{13}\text{CH}_4$ imposées par les mesures à 16 m et 20 m de profondeur, les valeurs plus enrichies que la moyenne des profils en $^{13}\text{CH}_4$ mesurées autour de 50 m et surtout la forte contrainte imposée par les points de mesure au fond du névé. Cette dernière contrainte étant satisfaite en priorité, le meilleur scénario retenu par le modèle ne constitue dès lors qu'un meilleur compromis entre les 2 premières.

Le graphe présentant l'enveloppe générale des scénarii testés, celle des scénarii retenus et le meilleur scénario en accord avec les mesures intègre également une 3^e dimension : en effet, le pourcentage de contrainte des scénarii par la gamme de profondeur balayée par l'analyse de l'air interstitiel du névé est indiqué année par année par une variation sur une échelle de gris.

Cela permet de constater que malgré la gamme de profondeur relativement peu étendue couverte par le névé et le fort taux annuel d'accumulation du site, l'évolution temporelle du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère à Devon Island est encore contrainte à plus de 50 % en 1960 par les points de mesures obtenus dans le névé. Devon Island présente ainsi une décroissance relativement lente de ce pourcentage de contrainte avec l'âge, et il est étonnant de constater

qu'une fraction non encore négligeable (5 %) de gaz âgé de 80 ans semble toujours présente au sein du névé. Ceci est probablement dû au ralentissement de la diffusion dans le névé (cf. Figure III.3) conséquente à la présence de multiples couches de glace formées en son sein par le phénomène de fonte estivale (Figure V.5).

En dehors de cette zone de contrainte parcellaire, une fenêtre temporelle de confiance (>90% de contrainte par le névé) peut néanmoins être établie à partir de 1975, qui paraît indiquer une tendance à la hausse du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de 0.025 à 0.030 ‰ par an jusqu'au milieu des années 1980, puis une stabilisation voire une légère décroissance par la suite.

En conclusion pour ce site, la tendance reconstruite par le modèle à partir des mesures à Devon Island doit être considérée avec prudence, car l'étalement des courbes de distribution en âge (du fait de la faible diffusivité effective sur l'essentiel du profil) et l'irrégularité de la structure du névé compliquent considérablement la reconstruction temporelle.

II- Queen Maud Land

Le forage a été entrepris en janvier 1998, dans le cadre du programme FIRETRACC, par une équipe du British Antarctic Survey composée de Robert Mulvaney, Natalie Holman, Bruce Knight et John Blunn. Le MPI de Mayence a également fourni une aide technique à cette mission située par 70°S et 11°W à 2176m d'altitude sur le continent antarctique, à plus de 500 km des côtes.

Le taux d'accumulation annuel est de 7 cm, et la température moyenne sur le site est de – 39°C.

La transition névé-glace se situe à environ 75 m de profondeur, mais la dernière profondeur à laquelle suffisamment d'air a pu être prélevé est 74 m. Ainsi, 22 profondeurs ont été échantillonnées depuis la surface, comme à Devon Island sous le contrôle d'un Li-Cor pour s'assurer de la non-contamination de l'air prélevé.

Un profil de densité a également été réalisé sur le site pour exploitation dans le modèle de diffusion des gaz dans le névé.

L'un des intérêts de ce site réside pour nous dans la collaboration qui s'est instaurée entre le LGGE et le MPI de Mainz quant à la mesure et à l'exploitation du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air prélevé.

Ainsi l'air analysé provient-il du même échantillonnage effectué dans des récipients en aluminium (Scott Marin) de 5 L préalablement rincés 3 fois avec l'air du névé.

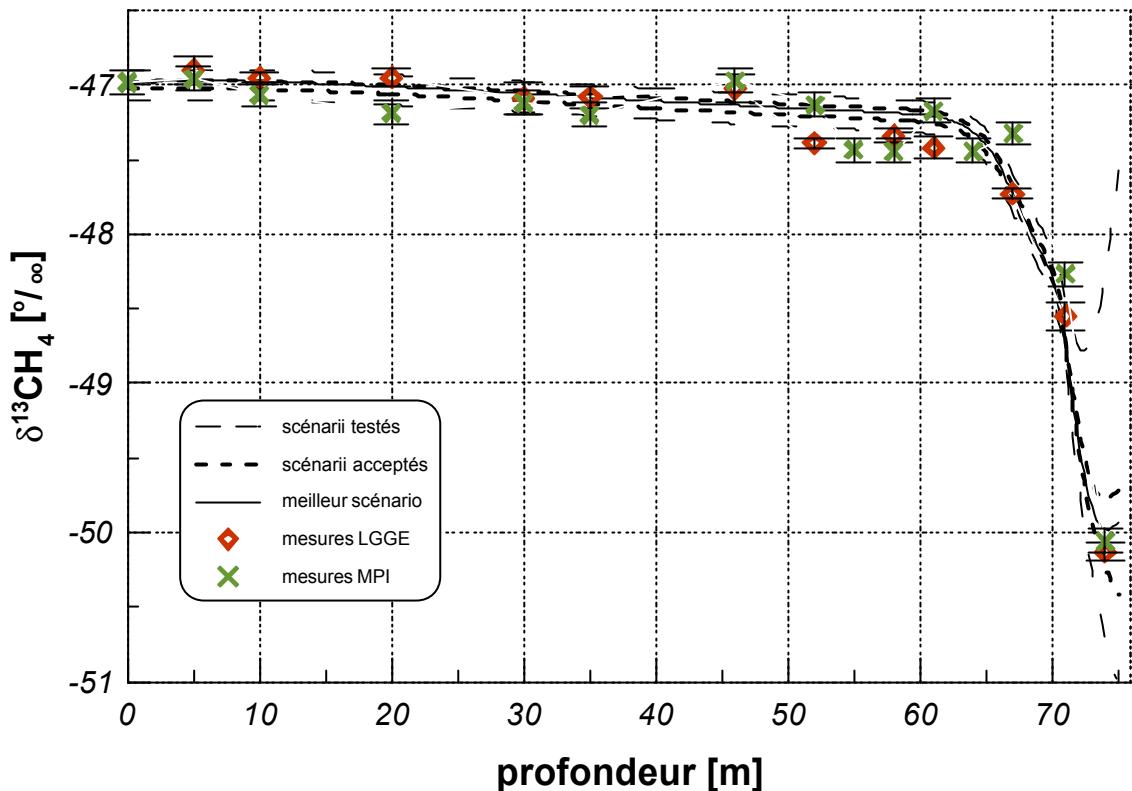


Figure V.8 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Queen Maud Land.

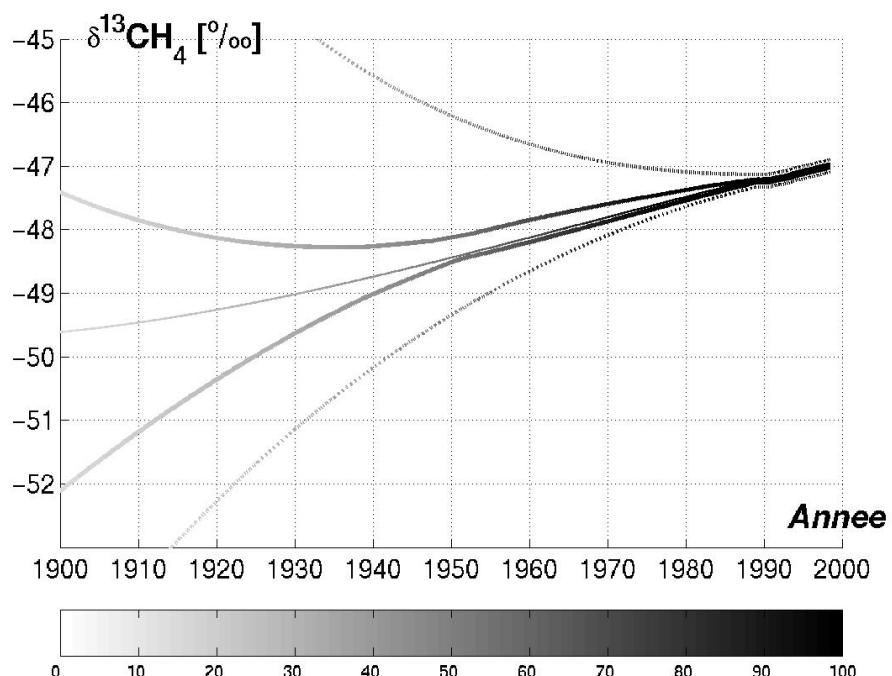


Figure V.9 : Scénario d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Queen Maud land.

- Les 2 courbes extérieures en trait pointillé définissent l'enveloppe générale des scénarii testés

- Les 2 courbes intermédiaires en trait épais définissent l'enveloppe des scénarii acceptés

- La courbe en trait fin au centre correspond au meilleur scénario satisfaisant le profil expérimental

- L'échelle de gris correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé

L'air est ensuite collecté puis compressé jusqu'à 120 bar à l'aide d'un compresseur sans huile spécialement modifié pour l'occasion [Mak et Brenninkmeijer, 1994]. Les quelque 600 l d'air ainsi prélevés ont notamment permis l'analyse au sein du MPI de la teneur en CO, CH₄, CO₂, N₂O et SF₆, ainsi que de la composition isotopique du CH₄ (¹⁴C, ¹³C et D/H), CO et CO₂ (¹³C et ¹⁸O).

La quantité importante d'air disponible nous a permis de réaliser 5 analyses de chaque échantillon sur lesquelles nous avons calculé un écart-type σ . Les barres d'incertitudes apposées sur le graphe correspondent à un intervalle de 1σ .

Au sein du MPI, les échantillons ont également été analysés par spectrométrie de masse mais l'extraction du CH₄ est opérée hors-ligne, ce qui nécessite un transfert de la ligne d'extraction vers le spectromètre et requiert par conséquent une taille d'échantillon plus importante qu'au LGGE. L'intervalle de confiance du système d'analyse est de $\pm 0.08 \text{ \AA}$.

Les mesures effectuées au sein des 2 laboratoires sont cohérentes à 0.15 % près en moyenne.

Bien que l'enveloppe des scénarii testés soit large (cf. figure V.9), il est intéressant de noter la faible divergence des profils correspondants dans le névé : ainsi, les scénarii extrêmes de l'enveloppe ne s'écartent pas de plus de 0.2 % jusqu'à 70 m. La structure du névé semble imposer un profil de composition isotopique dans toute la gamme de scénarii. Par contre, le dernier point de mesure est capital et distingue nettement les scénarii entre eux. La sélection des scénarii étant par conséquent essentiellement basée sur ce dernier échantillon, il est particulièrement appréciable que les mesures du LGGE et du MPI le concernant s'accordent remarquablement bien, à 0.07 % près.

Les scénarii jugés acceptables ont été retenus dès lors que leurs profils reconstruits dans le névé se situaient dans un intervalle de 0.3 % autour des profils expérimentaux, ce qui correspond à l'écart maximum mentionné plus haut entre les mesures des deux laboratoires. Ils semblent indiquer une tendance assez nette vers un alourdissement de l'ordre de 0.03 % par an de la composition isotopique du CH₄ depuis environ 1950, période à laquelle la contrainte des scénarii par les profils mesurés dans le névé devient trop peu significative (seulement 50 % du gaz d'une classe d'âge est encore contenu dans le névé) pour être prise en compte. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la baisse du pourcentage de contrainte des scénarii par le névé s'accompagne effectivement d'un élargissement significatif de

l'enveloppe des scénarii produisant dans le névé des profils situés à l'intérieur de l'intervalle d'acceptabilité de 0.3 %. Ces 2 éléments vont bien dans le sens d'une forte diminution, avant 1950, de la contrainte imposée aux scénarii par l'analyse de l'air du névé.

Néanmoins il est possible de définir une fenêtre temporelle de contrainte suffisante pour dégager une tendance à l'alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de quelque 1.5 % sur 50 ans.

III-Dome C

Le forage à la station franco-italienne de Dome Concordia a été mené à bien en Janvier 1999, également dans le cadre du projet FIRETRACC, par une équipe composée de Robert Mulvaney (British Antarctic Survey), Laurent Arnaud et Alain Manouvrier (LGGE).

La station se situe par 75°S et 123°E à 3223 m d'altitude, et la température moyenne annuelle sur le site est de -53°C pour un taux d'accumulation de 3 cm par an, ce qui porte la transition névé-glace à une profondeur de 99.5 m.

18 échantillons ont été prélevés jusqu'à cette profondeur, et collectés dans les récipients en verre décrits plus hauts pour le LGGE, et dans les containers en aluminium Scott-Marin de 5L pour le MPI. La stabilité de la concentration en CO₂ a été contrôlée par un analyseur Li-Cor tout au long des opérations de prélèvement.

Les bouteilles en verre du LGGE ont été remplies à une pression de l'ordre de 20 psi (1.4 bar), celles en aluminium du MPI recevant jusqu'à 120 bars d'air. La quantité considérable d'air à prélever pour remplir les containers du MPI (l'opération était d'ailleurs effectuée en dernier à chaque profondeur) a d'ailleurs posé problème au cours des prélèvements les plus profonds (i.e. aux profondeurs les moins riches en gaz), et le Li-Cor a permis de détecter une évolution de la composition de l'air prélevé dans le container MPI pour le dernier échantillon.

Par ailleurs, la profondeur de la zone de transition névé-glace ayant été préalablement estimée à l'aide d'un modèle de densification prenant en compte les conditions météorologiques du site, la fréquence de prélèvement a pu être resserrée à l'approche du close-off. Ainsi le profil de composition isotopique gagne-t-il en résolution dans la zone la plus déterminante pour la reconstruction temporelle du $\delta^{13}\text{CH}_4$.

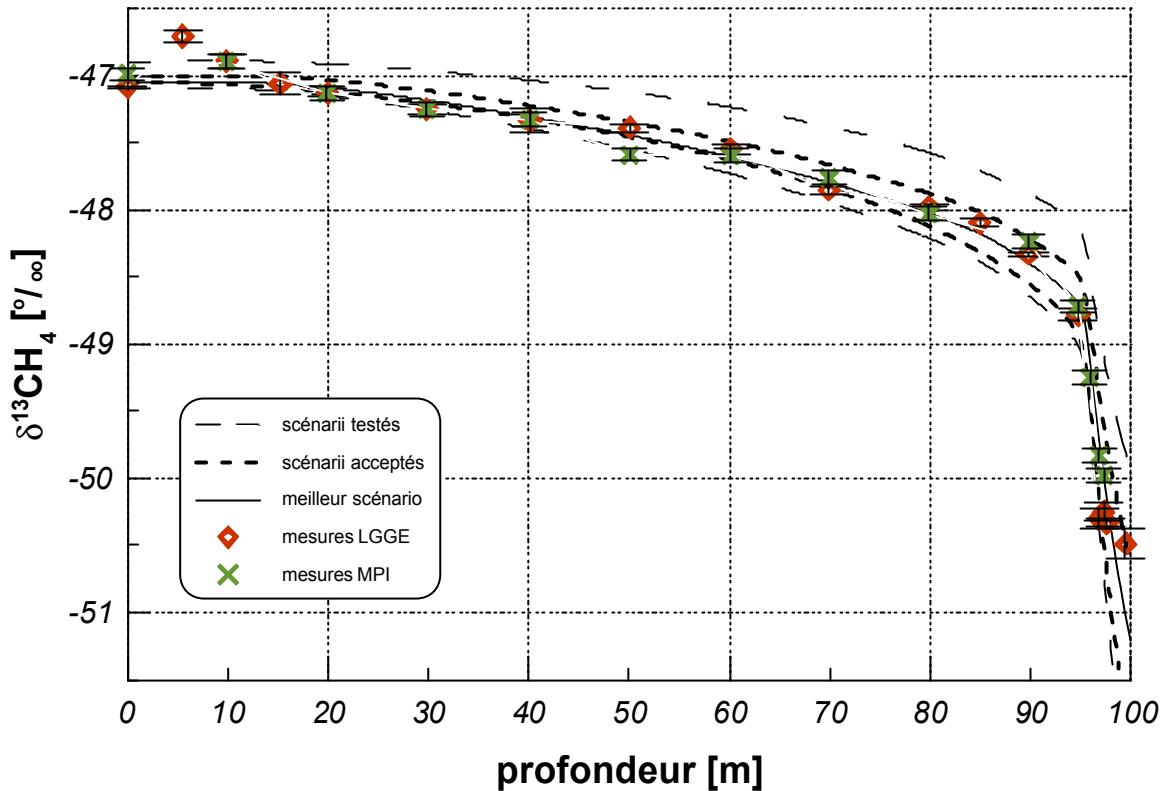


Figure V.10 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Dome C.

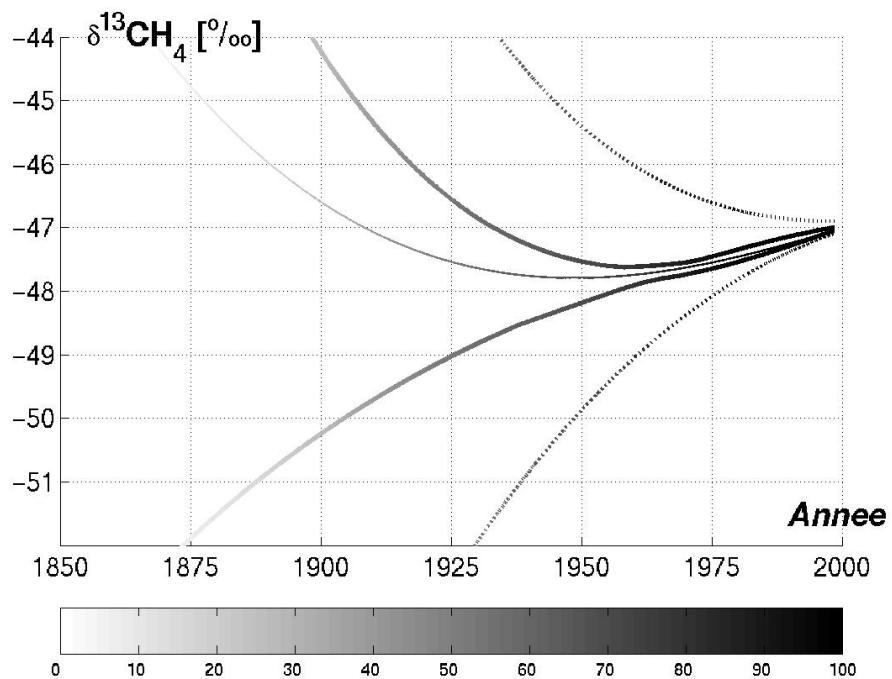


Figure V.11 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Dome C.

- Les 2 courbes extérieures en trait pointillé définissent l'enveloppe générale des scénarii testés

- Les 2 courbes intermédiaires en trait épais définissent l'enveloppe des scénarii acceptés

- La courbe en trait fin au centre correspond au meilleur scénario satisfaisant le profil expérimental

- L'échelle de gris correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé

Comme le montre la figure V.10, l'accord est excellent entre les mesures des 2 laboratoires puisque l'écart ne dépasse 0.1 % que pour une seule profondeur d'échantillonnage (50 m).

Deux points de mesure s'écartent nettement de l'allure globale du profil à 5 m et 10 m. Il ne peut s'agir d'un artefact de mesure ou de prélèvement puisque cet écart est constaté à la fois sur les échantillons du LGGE (5 m et 10 m) et sur celui du MPI (à 10 m).

Il s'explique par la présence d'un phénomène de diffusion thermique dû à l'enregistrement dans les premiers mètres du névé des variations saisonnières de température. Plaçant temporairement entre parenthèses l'hypothèse d'un névé isotherme, le gradient thermique ainsi formé et la diffusion qui l'accompagne créent un fractionnement isotopique responsable du léger signal observé sur le profil expérimental. Ce phénomène s'estompe cependant à mesure du lissage des variations saisonnières avec la profondeur et ne paraît plus affecter le profil isotopique dès 15 m.

Il en a néanmoins été tenu compte lors du traitement des scénarii introduits dans le modèle, puisque ces 2 points (5 m et 10 m) sont exclus de la comparaison avec les profils reconstruits.

En dehors du dernier point de mesure à 99.45 m, le modèle parvient effectivement à reproduire l'allure du profil expérimental, et notamment le point d'inflexion du profil situé vers 95 m. Néanmoins la forte pente observée entre 95 m et 99 m exacerbe fortement les écarts et la contrainte sur les scénarii devient alors trop draconienne au regard du faible intervalle de profondeur. Les scénarii considérés comme acceptables sont dès lors ceux dont le profil reconstruit au sein du névé se situe à l'intérieur d'un intervalle de $\pm 0.2 \%$ autour du profil expérimental jusqu'à 95 m uniquement, c'est-à-dire jusqu'au point d'inflexion de la courbe. De 95 m jusqu'au fond du névé, les écarts modèle-mesures ont été enregistrés afin de dégager le meilleur scénario, mais sans aucune contrainte imposée aux scénarii jugés acceptables.

Par conséquent l'on peut considérer que si la première partie du profil expérimental (i.e. de 0 à 95 m) permet d'extraire l'enveloppe des scénarii acceptés, la dernière partie (de 95 m au close-off) fait porter une contrainte majeure sur le choix du meilleur scénario.

L'absence de critère de sélection des scénarii dans les 5 derniers mètres du névé explique l'élargissement significatif de l'enveloppe des scénarii acceptés avant 1960 malgré le fort

pourcentage de présence dans le névé qui semble encore subsister pour cette classe d'âge (cf. Figure V.11). A partir de 1960, une tendance se dégage cependant assez nettement qui indique une progression comprise entre 0.6 et 0.8 ‰ du $\delta^{13}\text{CH}_4$ jusqu'en 1998, soit environ 0.02 ‰ par an. Ce taux de progression apparaît donc légèrement en deçà de celui qui a pu être extrait du profil de Queen Maud Land.

De 1940 à 1960, si l'élargissement de l'enveloppe des scénarios acceptés empêche une interprétation rigoureuse, le pourcentage de contrainte des scénarios par le névé est encore suffisamment élevé (>60 %) pour qu'une tendance soit extraite du meilleur scénario, très constraint par les derniers mètres du névé. Ainsi il semble se dégager une stabilisation en début de période, voire une inversion de pente en remontant un peu plus dans le temps.

IV- Pôle Sud

Le prélèvement de l'air du névé à la station de Pôle Sud a été entrepris en Janvier 1995 sous l'égide de la NOAA américaine par D. Giles et J. Kyne., et grâce au soutien financier de la NSF et de diverses agences gouvernementales américaines. Les échantillons nous ont été cordialement fournis par Todd Sowers, de l'Université de Penn State (USA).

Du fait des conditions climatiques qui y règnent (une température moyenne de -49°C et un taux d'accumulation annuel de 8 cm), le site de Pôle Sud possède la particularité attrayante de présenter la transition névé-glace la plus profonde de tous les sites de prélèvement d'air du névé. En effet, les opérations de pompage de l'air dans le névé ont pu progresser jusqu'à la profondeur record de 122 m, la transition avec la glace se situant aux alentours de 123 m.

Bien que cette campagne de prélèvement soit antérieure au projet FIRETRACC, la technique de prélèvement qui y a été mise en œuvre est tout à fait similaire à celle des 3 sites « FIRETRACC » déjà étudiés plus haut, notamment à travers l'utilisation du manchon en caoutchouc de 5 m de long permettant d'isoler la zone de prélèvement de la surface.

Par ailleurs, afin de purger le volume d'air de surface introduit par le forage à chaque palier d'échantillonnage, et en l'absence du système Li-Cor de surveillance de la contamination, environ 500 l d'air étaient pompés au fond du trou de forage préalablement à la collecte des échantillons d'air interstitiel [Battle *et al.*, 1996]. La collecte s'effectue dans des récipients en verre de 2.5 l préalablement rincés puis remplis de 1.5 à 4 bars, fermés par 2 vannes

manipulables (entrée-sortie) munies d'un joint téflon et fournis par la NOAA. La plupart du temps, 2 échantillons ont été collectés à chaque profondeur, pour un total de 31 échantillons (pas de doublons à 0 m, 75 m et 120 m). L'une des vannes du seul échantillon fourni à 75 m ayant été endommagée, aucune analyse n'a pu être menée à bien sur l'air prélevé à cette profondeur.

A l'instar de Dome C, la fréquence de prélèvement a été augmentée à mesure de l'approche de la transition névé-glace, notamment après 100 m.

Chaque échantillon a été analysé de 3 à 4 reprises. Les points de mesures portés sur le graphe V.11 correspondent à la moyenne des résultats obtenus pour les 2 échantillons à chaque profondeur. Les barres d'erreur indiquées sur chaque point correspondent ainsi à un intervalle de 1σ (écart-type) calculé sur l'ensemble des valeurs à chaque profondeur.

Comme on peut le constater sur la Figure V.12, l'amplitude du signal isotopique est ici de l'ordre de 4 %, soit 0.5 à 1 % de plus que dans les autres sites antarctiques étudiés précédemment. L'on constate également que le profil de $\delta^{13}\text{CH}_4$ n'atteint pas son minimum à la transition névé-glace mais 5 m moins profondément, avant de remonter de 1.2 % jusqu'au close-off.

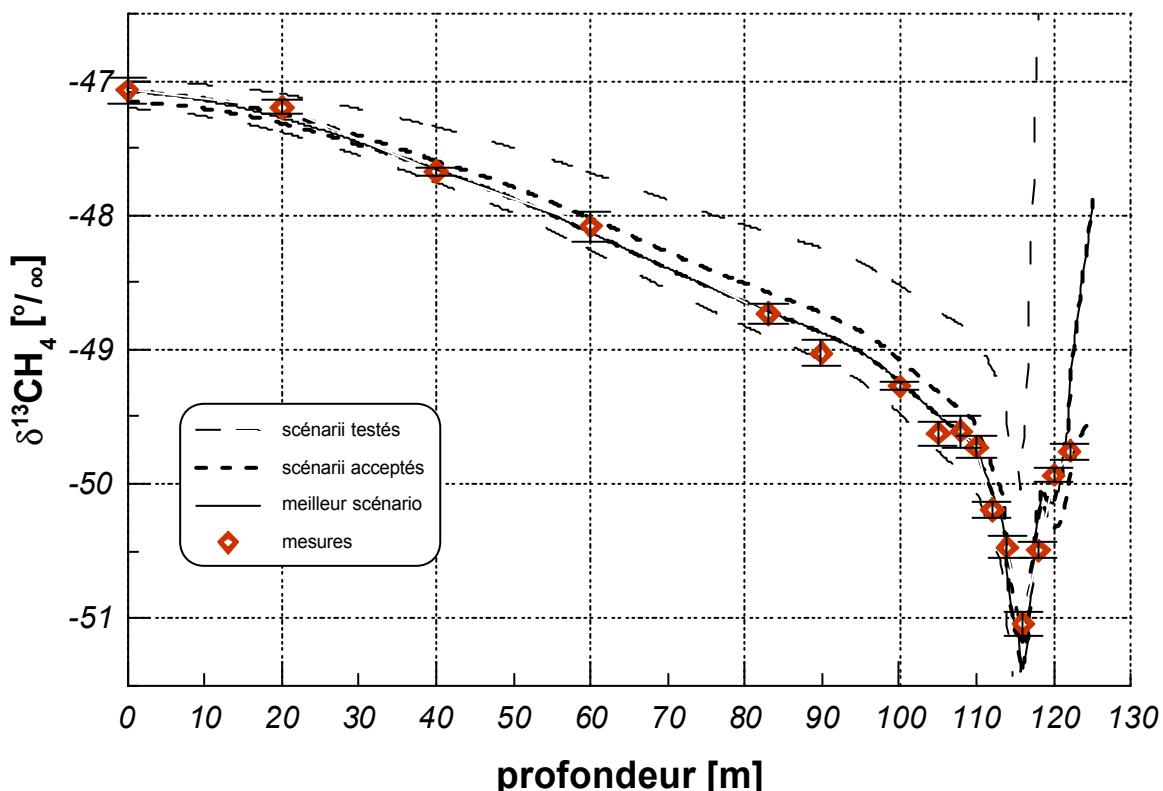


Figure V.12 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au sein du névé de Pôle Sud.

Le modèle parvient assez bien à reproduire les caractéristiques de ce profil expérimental, malgré la forte contrainte imposée par les 10 points de mesure entre 100 m et 120 m et notamment l'inversion de pente qu'ils définissent dans les derniers mètres. La remontée de la teneur en $^{13}\text{CH}_4$ au fond du névé est ainsi correctement reproduite par plusieurs scénarii atmosphériques sans d'ailleurs nécessiter forcément d'inversion de pente correspondante au cours du temps.

L'explication de ce signal (surprenant de prime abord) avec la profondeur est liée à la propagation du gradient diffusionnel entre les isotopes, formé dans les premiers mètres du névé par l'augmentation de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère de surface et schématisée sur la Figure V.13.

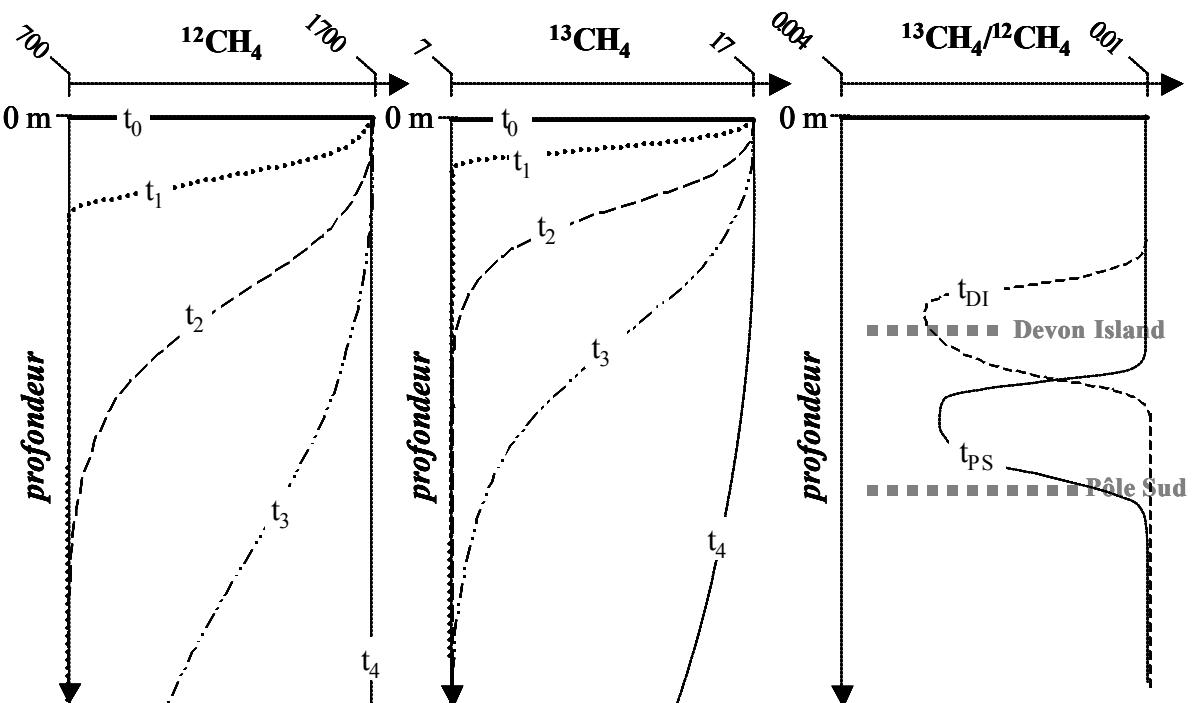


Figure V.13 : Schéma de propagation d'une anomalie de concentration dans le névé pour les 2 variétés isotopiques du méthane.

La différence de vitesse de diffusion entre les 2 variétés isotopiques du CH_4 crée ainsi dans le névé une zone de déséquilibre au sein de laquelle l'augmentation de la concentration en $^{12}\text{CH}_4$ est en avance sur le $^{13}\text{CH}_4$. Par contre, la zone du névé correspondant au début de cette augmentation dans l'atmosphère doit symétriquement voir revenir à l'équilibre le rapport entre les concentrations des 2 espèces en raison de leur retour conjoint au niveau de base.

La forme du signal observé au fond du névé est ainsi fonction de la position relative de la transition névé-glace par rapport à la zone de déséquilibre à l'instant t du prélèvement. Comme indiqué sur le schéma, la profondeur exceptionnelle de cette transition à Pôle Sud a permis au névé de conserver l'enregistrement du retour à l'équilibre décrit plus haut, tandis que dans les autres sites ce retour à l'équilibre est déjà passé dans la glace.

Il est donc tout à fait satisfaisant de constater que le modèle de diffusion des gaz au sein du névé parvient à reproduire ce phénomène.

Cependant le modèle peine à générer des scénarii atmosphériques dont les profils correspondants dans le névé satisfont à la fois la forte contrainte imposée entre 100 m et 120 m et les valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ relativement faibles (par rapport à la moyenne des scénarii) mesurées entre 80 m et 100 m. Les scénarii retenus induisent dans le névé des valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ légèrement supérieures au profil expérimental (jusqu'à 0.2 ‰) dans cette gamme de profondeur, sous peine de manquer complètement l'inversion de pente observée à 120 m.

L'intervalle d'acceptabilité des scénarii a été fixé à 0.4 ‰, en raison des fortes pentes présentes à la fin du profil expérimental.

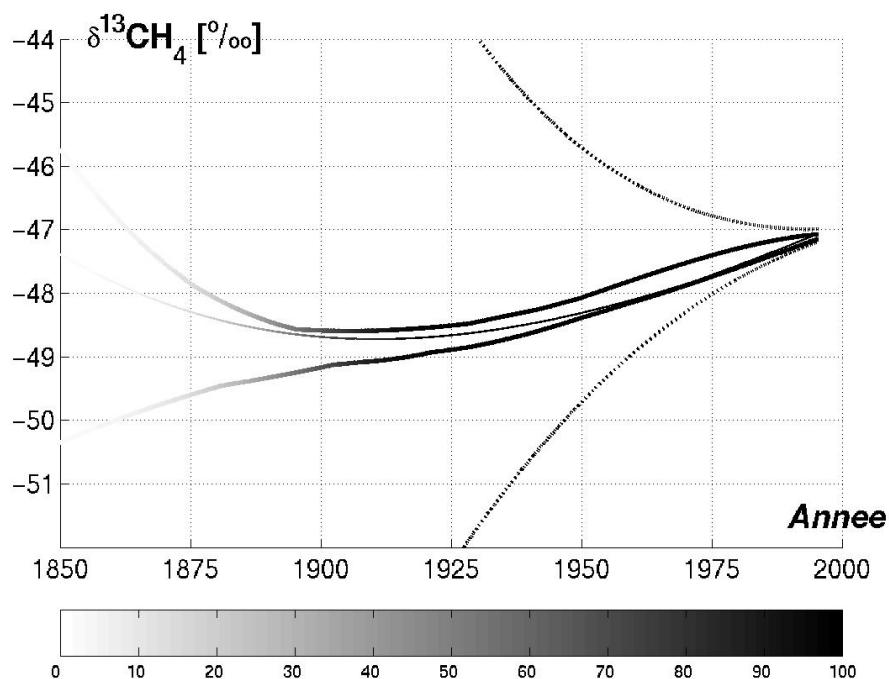


Figure V.14 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Pôle Sud.

- Les 2 courbes extérieures en trait pointillé définissent l'enveloppe générale des scénarii testés
- Les 2 courbes intermédiaires en trait épais définissent l'enveloppe des scénarii acceptés
- La courbe en trait fin au centre correspond au meilleur scénario satisfaisant le profil expérimental
- L'échelle de gris correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé

Un premier regard sur le graphe présentant les scénarii testés (cf. Figure V.14) permet de constater que le site de Pôle Sud présente encore un degré de contrainte de 90 % pour la classe d'âge 1910 dans la gamme de profondeur couverte par le névé. Plus en arrière, les 50 % de contrainte ne sont franchis qu'en 1890, confirmant ainsi les espoirs suscités par la profondeur record de la transition névé-glace.

D'autre part, malgré la contrainte relativement lâche ($\pm 0.4 \text{ \%}$) qui leur est imposée, l'enveloppe des scénarii acceptables reste relativement étroite jusqu'en 1900.

Ceci nous permet comme à Dome C et Queen Maud Land de dégager une tendance à la hausse du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de plus en plus marquée au fil des années, mais remontant plus loin dans le temps puisque cette tendance s'observe à compter de 1910.

Au total, la progression observée en 85 ans jusqu'en 1995 est de 1.6 % environ, soit un taux moyen d'environ 0.02 % par an, similaire à celui déduit de l'analyse du profil expérimental à Dome C.

Avant 1910 les scénarii acceptés indiquent sinon une inversion de pente du moins une tendance à la stabilisation du $\delta^{13}\text{CH}_4$. Le meilleur scénario pointe quant à lui clairement vers une inversion de pente aux alentours de 1910.

V- Synthèse

L'analyse de l'air du névé extrait des 3 sites antarctiques semble indiquer de façon cohérente une progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'ordre de 0.02 % à 0.03 % par an depuis 1960. Cette évolution est à comparer au taux de 0.04 % par an de 1978 à 1995 déduit par Etheridge *et al.* [1998] d'une combinaison de mesures directes dans l'atmosphère et d'analyse d'air pompé dans le névé à DE08 (Antarctique, 66°S, 113°E).

Au total, l'enrichissement constaté du début à la fin de la progression s'élève ainsi à 1.5 % pour Queen Maud Land, 1.6 % pour Pôle Sud et 0.8 % à Dome C.

L'on peut d'ailleurs constater sur la Figure V.15 que, si les enveloppes des scénarii acceptés à Queen Maud Land et Pôle Sud paraissent en excellent accord, l'enveloppe reconstruite pour

Dome C se distingue considérablement des 2 autres sites antarctiques à partir de 1960. Ce mauvais accord peut sans doute s'expliquer par la faible contrainte imposée aux scénarii dans les 5 derniers mètres du névé à Dome C (cf. §III).

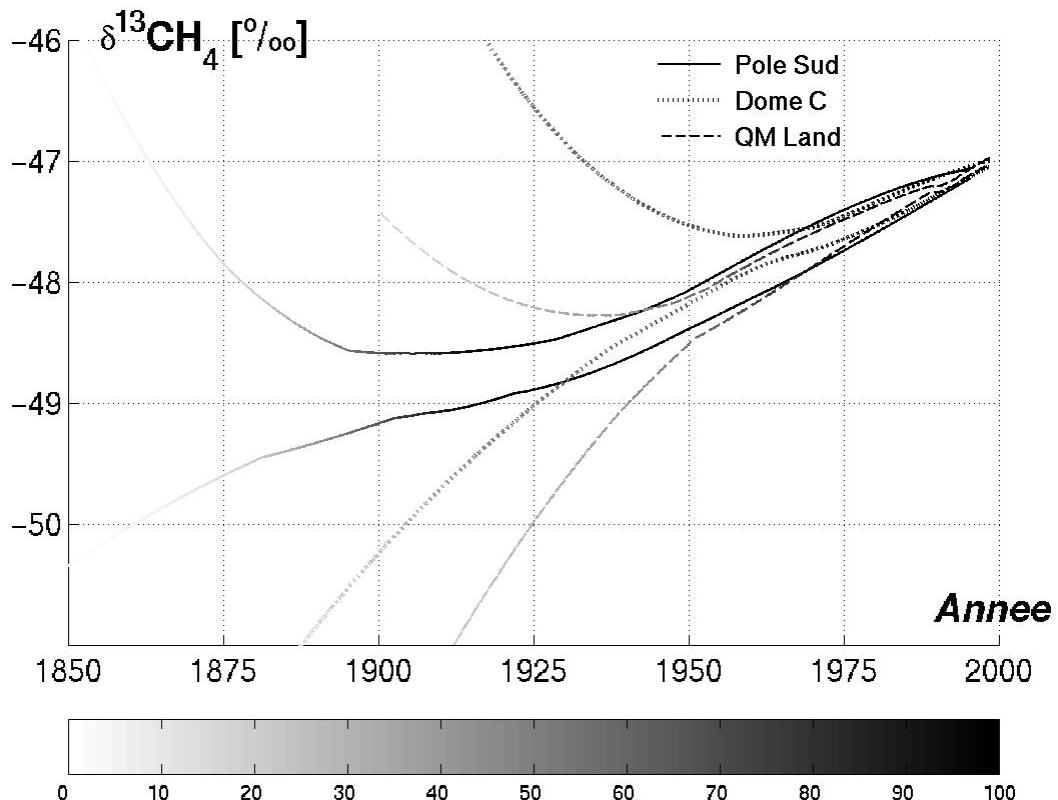


Figure V.15 : Enveloppes des scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ acceptés dans les 3 sites antarctiques.

L'interprétation des profils à Dome C et Pôle Sud semble indiquer une possible inversion de pente, vers 1940 à Dome C et vers 1910 à Pôle Sud, toutefois peu contrainte pour Dome C. Dans ces 2 sites, la progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ rapportée plus haut paraît ainsi s'accentuer progressivement pour atteindre 0.03 ‰ par an en 1995.

D'après l'air analysé à Queen Maud Land, cette pente semble en revanche constante depuis 1950 à un taux d'environ 0.03 ‰ par an, bien qu'avant 1950 certains scénarii retenus indiquent également une inversion.

D'une manière générale, les inversions de pente éventuellement constatées sont d'ailleurs toutes positionnées au début de la fenêtre temporelle considérée, dans des classes d'âge assez mal contraintes par le profil expérimental mesuré dans le névé.

C'est pourquoi ces inversions de pente sont encore à considérer avec prudence, et demanderont dans le futur une extension analytique sur l'air piégé dans la glace avant leur interprétation éventuelle.

L'analyse des mesures effectuées sur l'air du névé du seul site arctique auquel nous avons eu accès (Devon Island) indique une tendance similaire de l'ordre de 0.03 ‰ par an à compter de 1960, mais la contrainte des scénarii par le profil expérimental, inférieure à 90 % avant 1975, invite à considérer cette tendance avec prudence de 1960 à 1975.

En revanche les scénarii reconstitués à partir du profil de Devon Island se distinguent des scénarii antarctiques après le milieu des années 1980 avec une nette stabilisation voire une légère diminution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ jusqu'en 1998. Cette stabilisation intervient d'ailleurs en conclusion d'une tendance plus générale au ralentissement de la progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$, phénomène tout à fait particulier à Devon Island puisque les scénarii reconstruits dans les 3 sites antarctiques indiquent une progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ soit constante soit en accélération au cours du temps.

V-1.2 $^{13}\text{CH}_4$ piégé dans la glace

Les parties profondes du névé sont les plus sensibles de notre étude en raison de leur intérêt scientifique. Cette partie des profils de composition isotopique du CH_4 dans le névé est cruciale pour l'interprétation des mesures (cf. § V-1.1) et il serait donc tout à fait intéressant de comparer les valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesurées au fond du névé à celles obtenues dans la glace par une autre méthode d'extraction que le pompage sur site.

C'est pourquoi nous avons initié au cours de cette thèse le développement d'une méthode d'extraction et d'analyse isotopique du méthane piégé dans la glace, avec pour objectif d'être en mesure d'effectuer ces analyses sur de la glace provenant du site de Dome C pour lequel nous disposons déjà d'un profil de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé.

a) Choix de la méthode

Il existe 2 méthodes principales pour extraire de la glace l'air qui y est piégé :

- la première consiste à broyer finement l'échantillon de glace afin de libérer le gaz contenu dans les bulles prises dans la masse. Cette méthode est déjà mise en œuvre au LGGE pour la mesure de la teneur des bulles en CO₂. Il suffit pour cela d'introduire l'échantillon de glace avec des billes d'acier dans une enceinte hermétiquement fermée et préalablement évacuée, puis de secouer vigoureusement le tout à l'aide d'un appareillage adapté. L'échantillon étant réduit en poudre, il suffit alors de détendre le gaz extrait des bulles vers l'appareil d'analyse ;
- la seconde consiste à fondre l'échantillon de glace, pour permettre aux bulles de libérer leur gaz. Ceci doit être évidemment mené à bien dans une enceinte également parfaitement hermétique et préalablement évacuée.

Néanmoins lors de cette opération une quantité non négligeable de gaz reste dissoute au sein même du liquide, ce qui peut biaiser les rapports de mélange de l'air extrait, car tous les gaz présents dans l'air n'ont pas la même solubilité dans l'eau. De façon analogue, au sein d'un même gaz cette dissolution hors-équilibre peut induire un fractionnement entre les différentes espèces isotopiques. Il est donc nécessaire d'extraire du liquide la majeure partie du gaz dissout.

Pour y parvenir, 2 techniques sont possibles :

- l'extraction du gaz dissout par bullage à l'hélium. Le passage de ce gaz inert dans le liquide entraîne son dégazage progressif
- l'extraction par fusion-regel : après fusion du liquide pour en extraire les bulles, celui-ci est lentement regelé depuis le fond de l'enceinte vers le haut afin d'en expulser petit à petit le gaz dissout

La méthode de broyage présente le désavantage de nécessiter une enceinte et des billes d'acier afin de résister au traitement mécanique imposé à la glace. Or l'acier n'est pas inerte vis-à-vis du CH₄, car il induit une production de méthane soit par dégazage matriciel, soit très localement, dans les zones fortement échauffées par les chocs, par combinaison du C et du H₂ présents dans l'acier.

La méthode de fusion-bullage d'hélium peut être mise en oeuvre dans des enceintes en verre, un matériau peu sujet à adsorption. Elle présente néanmoins l'inconvénient d'entraîner vers le système d'analyse un gaz «humide» à cause des nombreuses éclaboussures dues au bullage d'hélium. L'analyse du rapport ¹³C/¹²C du CH₄ telle qu'elle est effectuée au LGGE étant

extrêmement sensible à la présence de H_2O dans le système (modification du rapport $m/z=45$, cf. §IV.1.2.c), il est donc nécessaire par la suite de sécher le gaz extrait, ce qui nécessite une phase de développement qui dépassait le cadre de cette thèse.

La méthode de fusion-regel combine les avantages des 2 méthodes précédentes sans en présenter les inconvénients : au sein d'une enceinte en verre, sans risque d'adsorption, l'on extrait de la glace un gaz relativement sec puisque conservé bien en deçà de 0°C .

C'est pourquoi nous avons choisi de mener nos tests préliminaires de mesures du rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ dans l'air extrait de la glace en utilisant la méthode de fusion-regel.

b) Mode opératoire

D'après la sensibilité de notre système analytique (2 nmol de CH_4 à introduire dans le système de pré-concentration), la quantité de glace théoriquement nécessaire à l'analyse d'un échantillon de glace préindustrielle est d'environ 400 g. Ce calcul rapide ne prend toutefois pas en compte la dilution due au transfert du gaz extrait vers le système d'analyse qui porte la masse totale de glace nécessaire à un cycle d'analyse à environ 700 g.

Le barreau de glace à analyser est d'abord amputé d'environ 1 cm de matière sur l'ensemble de sa circonférence car l'extérieur de la carotte est perturbé par de multiples facteurs (fluide de forage, relaxation mécanique ou thermique, microdiffusion des gaz,...). Il est ensuite placé dans une cellule en verre de 8 cm de diamètre intérieur sur 27 cm de hauteur, fermée par un couvercle en verre assurant la connexion au système d'analyse par une vanne SVT munie d'un joint viton.

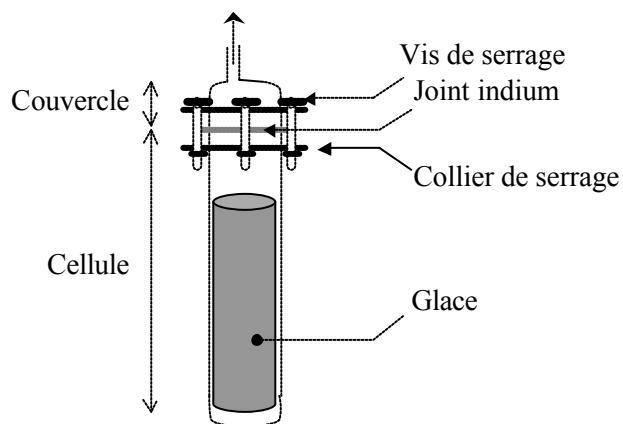


Figure V.16 : Schéma des cellules utilisées pour extraction et analyse de l'air contenu dans la glace

L'étanchéité entre la cellule et son couvercle est assurée par un joint en indium (métal mou) de 1.5 mm de diamètre écrasé par le serrage à vis de deux colliers solidaires l'un du couvercle l'autre de la cellule (cf. Figure V.16).

La cellule est ensuite plongée dans un bain d'alcool à -30°C , puis mise sous vide (jusqu'à environ 5.10^{-2} mbar). Une fois le vide effectué à une pression stabilisée (après 5 minutes de pompage), la cellule est isolée du système de pompage et plongée dans l'eau chaude afin d'amorcer la fonte du barreau de glace.

Après fonte du barreau de glace, la cellule est lentement replongée dans le bain d'alcool à -30°C afin d'amorcer le regel de l'échantillon. Une plaque en cuivre est accolée au fond de la cellule pour répartir le froid de façon uniforme à la base du liquide et éviter un effet de « lentille » dû à un gel plus rapide sur ses bords.

Un moteur à rotation très lente (2 cm/heure) permet ensuite de descendre progressivement la cellule dans le bain froid. L'idéal est de parvenir à un regel du liquide produisant une glace claire et sans bulle, ce qui serait possible à cette vitesse dans un bain à -30°C .

Néanmoins la quantité de liquide à regeler est importante et le regel demanderait dans ces conditions trop de temps. C'est pourquoi, une fois le regel amorcé sur 2 cm environ, le processus est accéléré en remplaçant le bain d'alcool par de l'azote liquide (-196°C), et la vitesse de descente accélérée à 10 cm/heure. Ce changement de vitesse de regel a pour effet la formation de fractures au sein de la glace (dues à sa contraction liée au choc thermique), mais nous avons pu vérifier que ces fractures ne provoquaient pas de fractionnement isotopique (cf § suivant).

Une fois la totalité du liquide regelée, la cellule est replacée dans le bain à -30°C avant expansion, dans le système d'analyse, du gaz libéré par la fonte et le regel de l'échantillon de glace.

La détente du gaz dans la boucle d'échantillonnage du système d'analyse préalablement mis sous vide provoque une partition de ce gaz entre le volume mort de la cellule et celui de la boucle d'échantillonnage, et c'est pourquoi il est nécessaire d'optimiser la taille de l'échantillon de glace vis-à-vis de celle de la cellule afin de réduire le volume mort subsistant entre le liquide regelé et le couvercle de la cellule. Plus ce volume mort sera réduit, plus favorable sera la portion du gaz transférée de la cellule vers le système d'analyse.

c) Tests de la méthode

La première étape de l'évaluation de la méthode de fusion-regel consiste à vérifier que le processus d'extraction lui-même n'introduit pas d'artefact (positif ou négatif) sur la teneur en CH₄ et sa composition isotopique, susceptible de fausser l'analyse d'un échantillon.

A cet effet nous procédons à un cycle d'extraction et d'analyse d'une glace composée d'eau ultra-pure et ne contenant absolument aucune bulle.

Il est possible d'obtenir une telle glace en gelant lentement du bas vers le haut une colonne d'eau pure (résistance de 18 MΩ) grossièrement dégazée par pompage sous vide, à la base de laquelle on place un germe cristallin. Afin d'empêcher la moindre bulle expulsée par le gel de se fixer sur la surface de la glace et d'y rester piégée, une légère agitation est maintenue par le haut de la colonne d'eau. La teneur en gaz de la colonne de glace formée est donc théoriquement nulle. La transparence de la glace permet de contrôler visuellement l'absence de défauts cristallins et de microbulles.

Nous avons effectué par 3 fois ce test sur une quantité de glace comparable à une analyse-type (2 kg). Le vide ayant été effectué dans la cellule contenant la glace sans bulle, nous l'avons isolée du système d'analyse et lui avons fait subir un cycle de fusion-regel analogue à celui mis en œuvre pour l'analyse d'un échantillon. Le volume subsistant après regel du liquide a ensuite été détendu en direction du système d'analyse, puis balayé comme un échantillon normal vers la colonne Hayesep. Le signal correspondant obtenu au spectromètre de masse n'a jamais dépassé 0.2 mV de CH₄, c'est-à-dire le niveau de blanc habituel de la méthode.

La seconde série de tests a consisté à procéder au cycle de fusion-regel sur du gaz standard de composition isotopique connue (le CA1636, fourni par le CSIRO australien et mesuré à – 47.12 %) ajouté dans la cellule contenant de la glace sans bulle afin de déterminer si le fait de lui appliquer ce cycle de fusion-regel modifiait sa composition isotopique. La pression de gaz injectée devant être comparable à celle fournie par un échantillon de glace naturelle, nous avons introduit environ 500 mbar de gaz standard dans la cellule.

8 tests ont été effectués de cette manière, dont les résultats sont présentés dans la figure V.17. Nous n'avons pas observé de fractionnement significatif puisque la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesuré sur les 8 tests est de $-47.03 \pm 0.12\text{‰}$ ce qui recouvre la valeur donnée pour le standard CA1636 en tenant compte de sa barre d'erreur ($-47.12 \pm 0.03\text{‰}$).

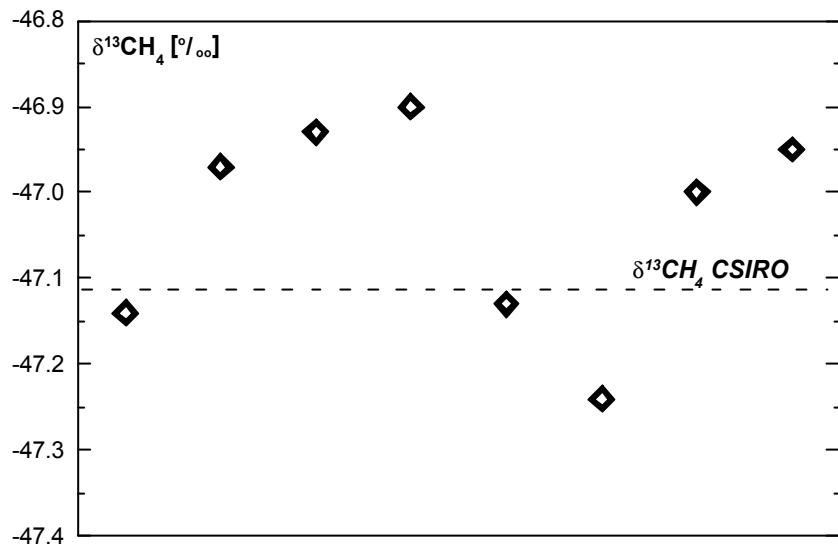


Figure V.17 : Influence de la méthode d'extraction sur la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ du standard CSIRO

Les fractures apparues dans le barreau de glace ne paraissent donc pas induire un fractionnement isotopique sur le CH_4 .

d) Application

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons eu le temps d'effectuer qu'un seul test d'extraction et d'analyse du gaz contenu dans un échantillon de 650 g de glace prélevée à Dome C (Antarctique) à une profondeur de 108 m correspondant à un âge du gaz d'environ 350 années (Schwander *et al.*, 2001). La quantité de gaz récoltée dans la boucle d'échantillonnage (c'est-à-dire après détente dans le système) était de 78 ml (soit environ 2 nmol de CH_4), ce qui est largement suffisant à une analyse au spectromètre de masse.

La valeur mesurée par le système n'a hélas pas pu être validée en raison d'un dysfonctionnement du four à oxydation de l'interface de combustion durant l'analyse et les jours qui ont suivi. Cet écueil expérimental, indépendant de la mise au point de la méthode

d'extraction et de mesure du gaz piégé dans la glace, nous a donc empêchés de mettre en application sur des échantillons naturels le procédé que nous avons pu développer.

En conclusion nos tests préliminaires pour une application à la glace ont permis :

- de mettre au point une technique d'extraction permettant d'analyser la composition isotopique du méthane à partir d'un échantillon de glace de 700 g environ, soit environ 35 fois moins que la quantité utilisée par H.Craig en 1988 [Craig *et al.*, 1988a] ;
- de vérifier que cette technique d'extraction n'induit pas de contamination de l'échantillon ni de fractionnement isotopique du méthane extrait, conditions garantes d'une reproductibilité et d'une précision probablement de l'ordre de 0.1 % à 0.2 % lors des prochaines tentatives d'applications à la glace.

V-1.3 CH₃D/CH₄ dans l'air du névé

La sensibilité de la méthode d'analyse du rapport 17/16 d'un échantillon d'air ayant été suffisamment améliorée pour permettre l'analyse de l'air extrait du névé (cf §IV.2.2), nous avons tenté de l'appliquer aux échantillons issus du programme FIRETRACC, avec le soutien financier du Ministère des Affaires Etrangères (agence EGIDE/programme *Alliance*).

Comme expliqué dans le §IV-2.2, l'analyse rend un rapport 17/16 «brut» de l'échantillon. Il s'agit ensuite d'étalonner ce rapport obtenu vis-à-vis d'un standard de composition connue et fixe, le NGS-3 (cf. §IV-2.2.a).

Cependant, pour des problèmes de linéarité, il est indispensable d'ajuster précisément l'intensité des signaux de l'échantillon et de la référence. Ainsi, afin d'éviter une manipulation trop fréquente du standard NGS-3, un standard intermédiaire (air) est utilisé qui est régulièrement étalonné vis-à-vis du NGS-3.

Cet étalonnage permet de connaître le rapport ρ tel que

$$\rho = {}^{17}R_{\text{ref}} / {}^{17}R_{\text{NGS}}$$

où ${}^{17}R_{\text{ref}}$ et ${}^{17}R_{\text{NGS}}$ sont respectivement les rapports 17/16 du gaz de référence et du gaz standard NGS-3 (avec ${}^{17}R_{\text{NGS}}=0.0109319$, cf §IV-2.2.a).

Chaque « cycle » analytique comprend une mesure de l'échantillon et deux mesures du gaz de référence intermédiaire dont la quantité injectée est ajustée afin que l'intensité de son signal corresponde à 10 % près à celle du signal échantillon.

Au total, le temps nécessaire à une analyse est d'environ deux heures, réactivation des « getters » comprise.

Connaissant ρ , le rapport 17/16 de l'échantillon et celui du standard de référence intermédiaire, on en déduit donc

$${}^{17}\text{R}_{\text{ech}} / {}^{17}\text{R}_{\text{NGS}} = ({}^{17}\text{R}_{\text{ech-mes}} / {}^{17}\text{R}_{\text{ref-mes}}) \times \rho$$

où ${}^{17}\text{R}_{\text{ech-mes}}$ et ${}^{17}\text{R}_{\text{ref-mes}}$ sont respectivement les rapports 17/16 *mesurés* de l'échantillon et du gaz étalon, et ${}^{17}\text{R}_{\text{ech}}$ le rapport 17/16 *réel* de l'échantillon.

Sachant ensuite que

$$\delta{}^{17}\text{M} = ({}^{17}\text{R}_{\text{ech}} / {}^{17}\text{R}_{\text{NGS}} - 1) \times 1000$$

on a directement accès au $\delta{}^{17}\text{M}$ de l'échantillon en substituant ${}^{17}\text{R}_{\text{ech}} / {}^{17}\text{R}_{\text{NGS}}$ par sa valeur.

En utilisant l'équation (6b) obtenue au § IV-2.2.a :

$$\delta\text{D} = 17.5461 \times \delta{}^{17}\text{M} - 18.0361 \times \delta{}^{13}\text{C} - 1490.02$$

et connaissant le $\delta{}^{13}\text{C}$ de l'échantillon on peut alors en déduire le $\delta\text{CH}_3\text{D}$.

L'incertitude sur la mesure du $\delta{}^{13}\text{CH}_4$ et du $\delta{}^{17}\text{M}$ de l'échantillon est évaluée en calculant la déviation standard (1σ) des résultats obtenus après plusieurs analyses d'un même échantillon. Ainsi, l'on peut déduire de l'équation (6b) l'incertitude portant sur le δD d'après les déviations standards obtenues lors de la mesure du $\delta{}^{13}\text{C}$ et du $\delta{}^{17}\text{M}$:

$$s_{\delta\text{D}} = \sqrt{(17.5461 \cdot s_{\delta{}^{17}\text{M}})^2 + (18.0361 \cdot s_{\delta{}^{13}\text{C}})^2}$$

Cette formule et le Tableau V.2 montrent à quel point il est primordial d'obtenir une excellente reproductibilité sur la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{17}\text{M}$ de l'échantillon.

$\sigma(\delta^{17}\text{M}) [\text{\%}]$	0.1	0.2	0.3	0.5	1	2
$\sigma(\delta\text{CH}_3\text{D}) [\text{\%}]$	1.97	3.62	5.34	8.82	17.57	35.10

Tableau V.2 : Ecart-type sur la valeur du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ calculé d'après celui sur la mesure du $\delta^{17}\text{M}$, pour un écart-type sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ de 0.05 %, typique des conditions rencontrées pour nos analyses

a) Contrôle des blancs

Le système analytique étant très sensible aux fuites éventuelles, l'un des premiers points de contrôle de la méthode consiste à effectuer des « blancs », c'est-à-dire un cycle complet d'analyse sans injecter d'échantillon. En mode opérationnel le système rend un blanc total (tous gaz confondus) de 0.03 nmoles environ, avant passage sur les « getters ».

Ce blanc a été divisé par 20 lors de nos tests notamment grâce au remplacement de plusieurs connexions Swagelok® complexes par un système de connexion en une pièce par soudure TIG (« Tungsten Inert Gas »).

b) Analyse de l'air du névé

Nous avons débuté l'application de *MIRANDA* par l'analyse des échantillons d'air du névé prélevés à Devon Island et Dome C, ceux-ci étant immédiatement disponibles et leur $\delta^{13}\text{CH}_4$ ayant déjà été analysé au sein du LGGE.

L'air analysé au PSSRI provient des mêmes bouteilles ayant servi à l'analyse du $\delta^{13}\text{CH}_4$ au LGGE. Pour Dome C, chaque bouteille a ainsi été rééchantillonnée dans un ballon en verre de 50 mL à une pression d'environ 700 mbar, fermé par une vanne munie d'un joint téflon. Pour Devon Island, les analyses ont été opérées à même le récipient d'échantillonnage (cf. § V 1.1.c.i), comme pour les analyses de $\delta^{13}\text{CH}_4$.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesurées au LGGE ont servi à calculer le δD des échantillons à partir de la mesure du $\delta^{17}\text{M}$.

Chaque échantillon a été analysé deux fois lorsque cela était possible entre deux réactivations des getters (pas de réactivation intercalée entre 2 analyses d'un même échantillon). Les graphes présentent tous les points de mesure à chaque profondeur de prélèvement, en $\delta^{17}\text{M}$ et en $\delta\text{CH}_3\text{D}$ ($\delta^{17}\text{M}$ corrigé du $\delta^{13}\text{CH}_4$).

Un premier examen du profil de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ mesuré à Devon Island permet de constater l'évidente dispersion extrême des mesures.

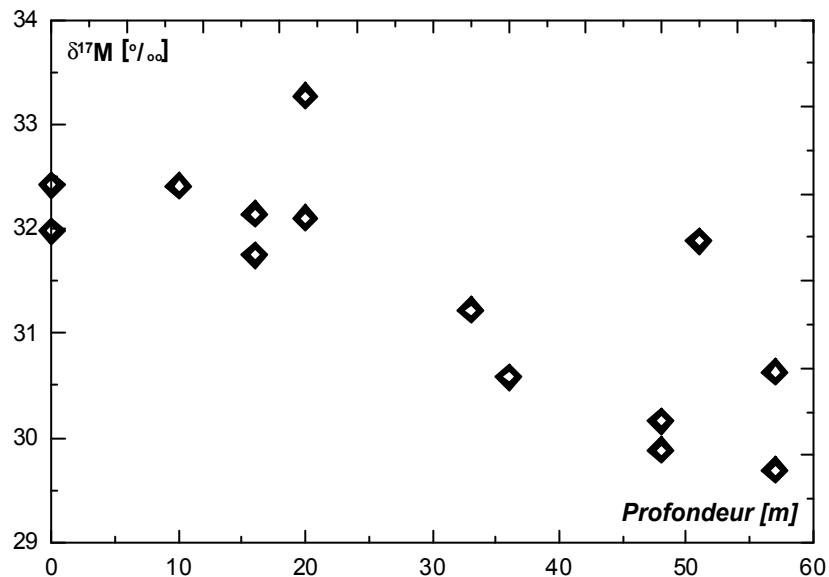


Figure V.18 : $\delta^{17}\text{M}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Devon Island

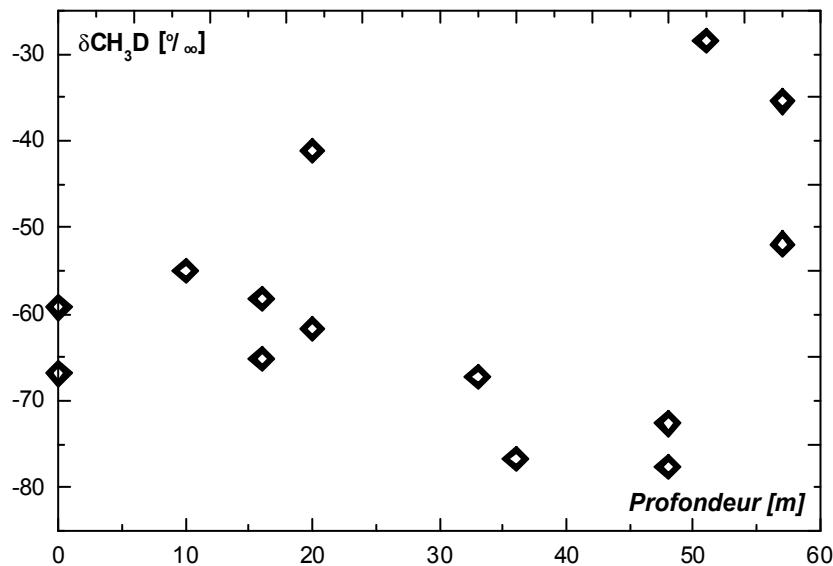


Figure V.19 : $\delta^{13}\text{CH}_4$ des échantillons d'air du névé prélevés à Devon Island

Ainsi, comme le montre la Figure V.19, deux mesures du même échantillon sont parfois distantes de 20 %. Ce manque de reproductibilité, ajouté à un nombre d'échantillons relativement limité (faible quantité de gaz subsistant après mesure du $\delta^{13}\text{C}$, problèmes analytiques au moment de l'analyse des échantillons d'où notamment l'absence de mesure à 39 m) empêche de dégager une tendance fiable dans l'évolution du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ avec la profondeur.

4 points de mesure entre 30 et 50 m pourraient suggérer une diminution globale du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de 10 à 15 % de la surface jusqu'à 10 m du close-off, mais les 3 points de mesure suivants ne confirment pas cette évolution, sans toutefois présenter de poids statistique significatif. La nette tendance à la décroissance du $\delta^{17}\text{M}$ avec la profondeur observée sur la Figure V.18 semble donc essentiellement liée au signal $\delta^{13}\text{CH}_4$, les 3 points de mesure les plus profonds mis à part.

Par ailleurs en surface, les 2 mesures du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ à -59 ‰ et -66 ‰ ne sont pas cohérentes avec le $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de -83 ± 5 ‰ à Alert (82°N, 62°W) mesuré par spectrométrie infra-rouge (TDLAS) par Marik [1998] pour le mois d'Avril 1997, même en appliquant à la période 1997-1998 le taux de croissance annuel maximum de 2 ‰ observé durant la période 1992-1996.

Le profil de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ mesuré à Dome C semble présenter quant à lui une variabilité moins importante que celui de Devon Island.

Une tendance à la baisse du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ avec la profondeur peut ainsi être raisonnablement dégagée, dont l'amplitude (10 à 15 % de la surface jusqu'à 95 m environ) est néanmoins à peine supérieure à la variabilité observée entre deux points de mesures du même échantillon. Cependant, cette décroissance est relativement cohérente avec celle de l'ordre de 9 ‰ mise en évidence de 0 m à 95 m par Bräunlich [2000] à travers l'analyse par spectrométrie infrarouge d'échantillons prélevés en même temps que les nôtres à Dome C, avec une reproductibilité moyenne de 2 ‰.

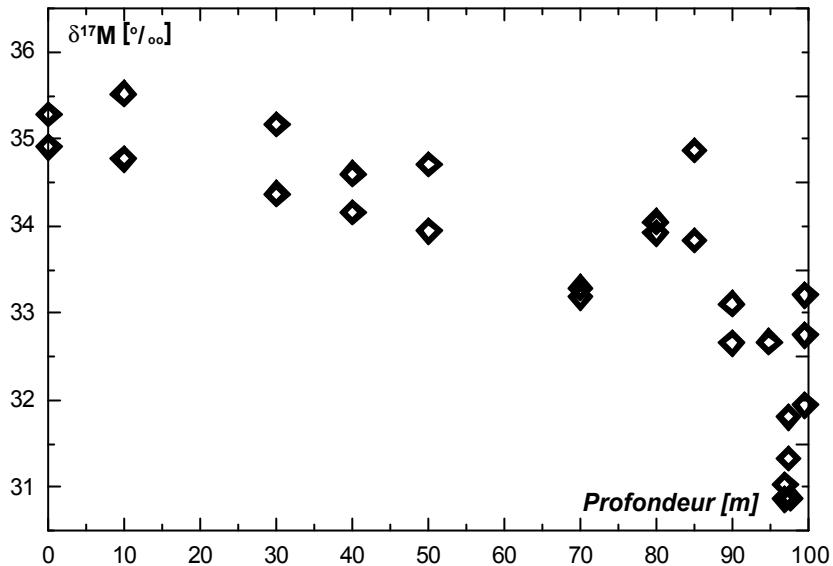


Figure V.20 : $\delta^{17}\text{M}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Dome C

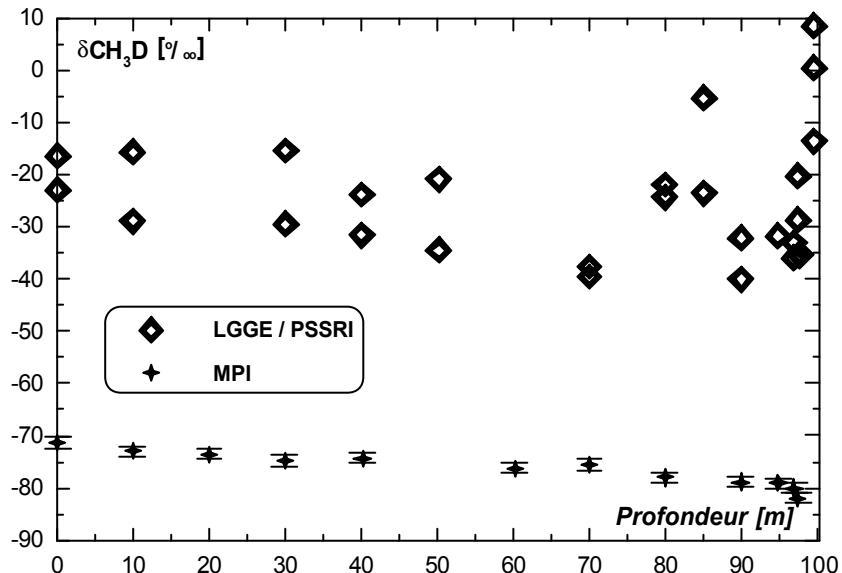


Figure V.21 : $\delta\text{CH}_3\text{D}$ des échantillons d'air du névé prélevés à Dome C

Par contre le signal défini par nos mesures dans la partie la plus profonde du névé, de 95 m à 99.5 m paraît d'une part extrêmement dispersé (près de 25 %o d'amplitude à 99.5 m) et d'autre part en total désaccord avec la décroissance plus prononcée du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ mesurée par Bräunlich. Enfin, les valeurs de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ issues de nos analyses sont très éloignées en valeur absolue des valeurs mesurées par Bräunlich [2000], avec une différence maximale en surface de plus de 50 %o très probablement en faveur de Bräunlich, dont le $\delta\text{CH}_3\text{D}$ mesuré en surface (-71 ± 2 %o) est cohérent avec la valeur donnée par Marik [1998] (-67 ± 5 %o) pour de l'air prélevé à Neumeyer ($70^\circ\text{S}, 8^\circ\text{W}$) en 1997.

c) Calibration des mesures

Après avoir réalisé la mesure du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ sur les échantillons d'air du névé dont nous disposions, nous avons voulu vérifier le comportement de MIRANDA sur un standard connu. Nous avons ainsi mesuré à plusieurs reprises le rapport 17/16 d'un échantillon d'air fourni et déjà analysé par le MPI de Mayence (cf. tableau V.1). La valeur du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de ce standard mesurée à Mayence par spectrométrie infrarouge (TDLAS, [Bräunlich, 2000]) est de $-83.7 \pm 1\%$.

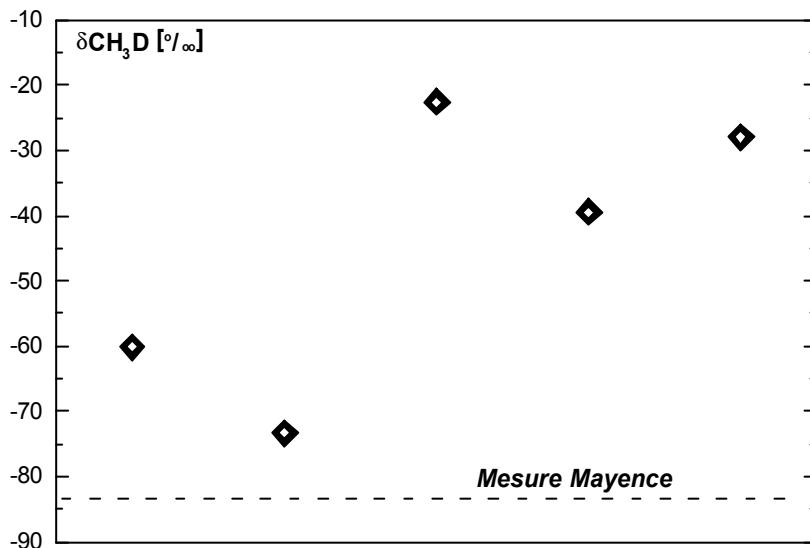


Figure V.22 : Mesures du gaz standard fourni par le MPI de Mayence (mesure MPI : $\delta D = -83.7 \pm 1\%$)

A l'instar des analyses portant sur l'air du névé, la Figure V.22 souligne à la fois la très mauvaise reproductibilité du système (la variabilité de $\pm 1.5\%$ sur la mesure du $\delta^{17}\text{M}$ se traduit par une dispersion très large du δD) et le peu de confiance à accorder aux valeurs produites par MIRANDA, puisque les valeurs mesurées sont toutes supérieures de 10 % à 60 % au δD supposé de l'échantillon.

d) Conclusion

Comme nous avons pu le voir, la dispersion des mesures de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ (de 10 % à 25 % selon les séries analytiques) empêche toute interprétation rigoureuse des profils obtenus, l'amplitude du signal attendu dans l'atmosphère n'étant pas supérieure à 10 % [Bräunlich, 2000].

En outre, les différentiels observés entre d'une part les valeurs de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ mesurées *via* MIRANDA, et d'autre part les données publiées grâce à une technique de spectrométrie infrarouge par Marik [1998] et Bräunlich [2000], rendent inexploitables *en valeur absolue* les mesures de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ réalisées *via* le système MIRANDA.

Dans ces conditions nous ne tenterons donc pas d'exploiter les profils, et en particulier la tendance à la baisse du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ avec la profondeur qui semble néanmoins se dessiner jusqu'environ 5 m de la transition névé-glace.

De surcroît, la différence d'une série analytique à l'autre entre les écarts constatés tend à montrer (à l'instar des mesures du standard de Mayence) que l'offset observé n'est pas reproductible. L'identification des causes d'une telle différence entre les valeurs mesurées et les valeurs attendues n'en sera donc que plus compliquée.

Ce projet de mesure par Spectrométrie de Masse en mode Statique du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de l'air prélevé dans le névé ne constitue donc qu'une semi-réussite :

- en effet, la première partie du projet, à savoir l'optimisation du système d'extraction et d'analyse pour atteindre une taille minimale d'échantillon compatible avec l'analyse de l'air du névé puis de la glace, a indubitablement été menée à bien. La taille minimale d'échantillon requise à l'injection a été réduite à seulement 5 mL d'air, notamment grâce à la résolution de problèmes de fuites dans le système (cf. *a*)
- en revanche, les valeurs mesurées ne sont ni fiables ni reproductibles, ce qui rend l'exploitation des résultats impossible et les causes de cet insuccès difficilement identifiables.

e) Perspectives

La reproductibilité des mesures peut éventuellement être améliorée par la mise en parallèle d'un 2^{ème} jeu de getters permettant d'effectuer 4 analyses successives du même échantillon au lieu de 2.

Néanmoins, l'effet constaté devrait être essentiellement statistique puisque les échantillons ont déjà tous été analysés sans réactivation intermédiaire.

Toutefois, la mise sous haute température (450°C) d'une partie de la tubulure de transfert au spectromètre toutes les 2h lors de la réactivation des getters joue peut-être un rôle dans l'instabilité du système. A ce titre un espacement des montées en températures lui sera peut-être bénéfique.

Le faible niveau (moins de 0.03 nmol d'air total) atteint par le blanc de la méthode paraît quant à lui difficilement abaissable, d'autant que la plupart des connexions (donc des risques de fuite) sont à présent formées d'un seul bloc soudé.

Des progrès dans le fonctionnement en routine de MIRANDA doivent donc être obtenus avant d'envisager une nouvelle application à l'air du névé et à la glace naturelle.

A terme, une autre solution pour accéder au signal $\delta\text{CH}_3\text{D}$ consiste à acquérir et mettre au point un système d'analyse en flux continu dans lequel le CH_4 est pyrolysé à 1400°C en $\text{C}+2\text{H}_2$ et introduit dans le spectromètre de masse équipé de collecteurs offrant une excellente résolution entre le faisceau ionique de gaz vecteur (He^+) et les faisceaux H_2^+ et HD^+ .

V-2 Exploitation des résultats

V-2.1 Généralités

L'ensemble des tendances temporelles reconstruites à partir des analyses de l'air du névé pointe donc nettement vers un alourdissement général de la composition isotopique du CH_4 dans l'atmosphère de 0.8 ‰ à 1.5 ‰ en 50 ans. Cette tendance à l'alourdissement est même observée à compter de 1910 à Pôle Sud, site qui nous permet donc d'allonger considérablement la fenêtre temporelle de nos observations.

Ces résultats imposent une contrainte tout à fait significative sur l'évolution du bilan du méthane au cours du 20^{ème} siècle, qui semble par conséquent s'orienter vers un renforcement des sources enrichies en $^{13}\text{CH}_4$ et/ou un affaiblissement relatif des sources appauvries en $^{13}\text{CH}_4$.

La plupart des sources enrichies en $^{13}\text{CH}_4$ étant d'origine anthropique (cf. §II-4), nos observations confirment sans surprise à ce stade la responsabilité de l'activité humaine dans l'augmentation de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère depuis près de 100 ans. Nous avons néanmoins voulu confronter cette tendance à un modèle atmosphérique global afin de vérifier la validité de cette interprétation et de tester une alternative éventuelle, comme par

exemple une influence plus marquée des feux de biomasse (dont la signature isotopique est elle aussi très enrichie en $^{13}\text{CH}_4$).

V-2.2 Application

Afin d'initier les tests de scénarii de bilans évolutifs par rapport à nos mesures, nous avons donc choisi de les confronter à un modèle atmosphérique global du méthane appelé BOSCAGE-8 développé par Thomas Marik à l'Université de Heidelberg (groupe de Ingeborg Levin) puis au sein du MPI de Mayence.

Ce modèle va ainsi nous permettre d'utiliser la longue série temporelle déduite des mesures effectuées à Pôle Sud afin de tester l'hypothèse d'une diminution de la concentration en radicaux OH dans l'atmosphère.

a) Fonctionnement du modèle BOSCAGE-8

BOSCAGE-8 (**8-BOx SF₆-CAlibrated Global Euler transport model**) a été développé en 1998 sous l'interface Matlab/Simulink. Il permet de reproduire les grandes lignes du comportement atmosphérique du CH₄ en termes de *flux* uniquement, mais sur de longs pas de temps (plusieurs décennies).

Cela signifie notamment que les processus chimiques et physiques de production et de destruction du méthane y sont pensés non en termes de vitesse de réaction mais directement traduits en flux de CH₄ par an (mol/an). Cette simplification nous permet de focaliser notre attention sur l'évolution à long terme des paramètres de concentration et de composition isotopique liés au CH₄, et non sur la reproduction exacte de l'ensemble de la chimie atmosphérique du CH₄ dans les années récentes uniquement.

I- Conditions initiales

Comme son nom l'indique, le modèle découpe l'atmosphère en 8 boîtes (cf. Figure V.23), à savoir 6 boîtes troposphériques uniformément réparties en latitude et 2 boîtes stratosphériques (l'une septentrionale, l'autre méridionale).

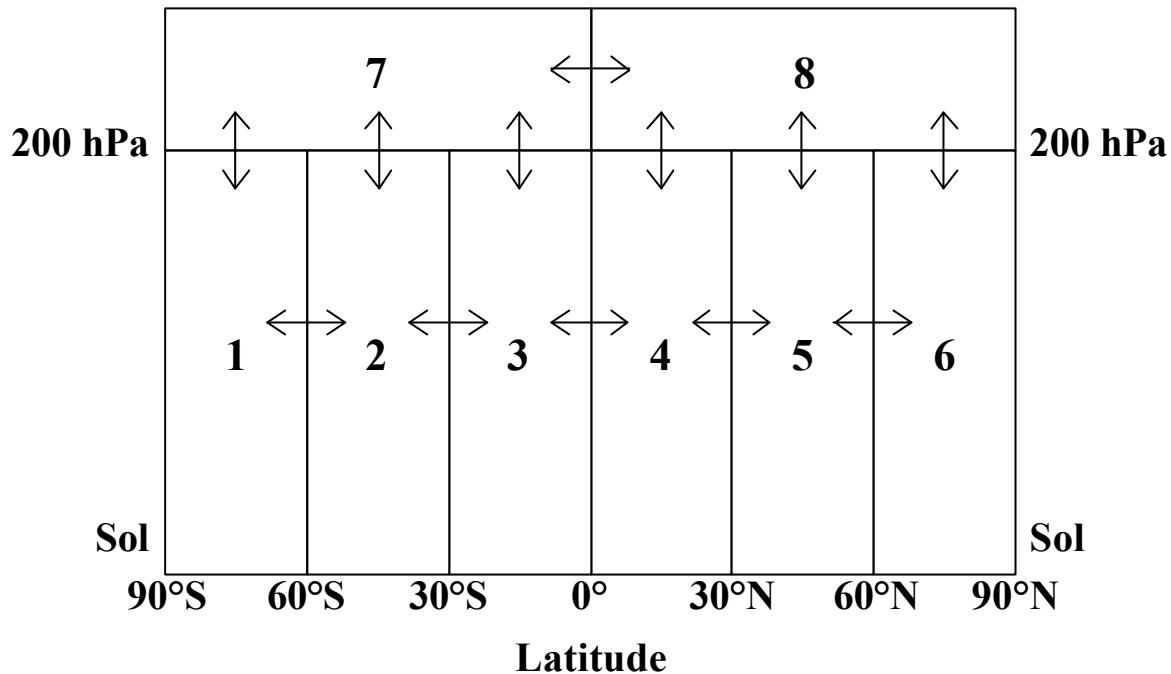


Figure V.23 : Organisation spatiale du modèle BOSCAGE-8

Cette division en 8 boîtes, si elle cantonne la résolution géographique de BOSCAGE loin de celle obtenue par un modèle 3D (tout en réduisant considérablement la puissance de calcul mobilisée par le modèle), n'est néanmoins pas opérée de façon aléatoire. Elle entend en effet prendre en compte les principes généraux de la circulation atmosphérique et plus largement les spécificités régionales (à grande échelle) du CH₄ atmosphérique.

Ainsi, la création de deux boîtes stratosphériques distinctes de la troposphère résulte de la faiblesse relative du transport de masses d'air à un niveau de pression voisin de 200 hPa, en raison du gradient thermique vertical quasi-nul à cette altitude.

De façon similaire, du point de vue latitudinal la division de la troposphère en 2 hémisphères tient compte du faible échange de masses d'air au niveau de la *zone de convergence intertropicale* (ITCZ), c'est-à-dire à l'équateur.

Enfin, la division de chaque hémisphère à 30° et 60° de latitude correspond également à la réalité de leur système de circulation atmosphérique [Marik, 1998].

Les spécificités de production et d'oxydation du CH₄, notamment au niveau des zones tropicales sont donc également prises en compte par le modèle qui, plus généralement, assigne à chacune des 8 boîtes une répartition de l'intensité des sources et des puits qui lui est propre.

Outre la division de l'atmosphère en 8 boîtes, 3 éléments font donc également partie des conditions initiales du modèle et ne varient pas au cours du temps :

- la quantité d'air présente dans chaque boîte
- les échanges d'air entre boîtes voisines, calibrés d'après le traceur SF₆ à partir des concentrations en SF₆ mesurées sur 6 stations à travers le globe et selon la méthode décrite par T.Marik dans sa thèse [Marik, 1998]
- la répartition des sources et puits de méthane parmi les boîtes, établie par T. Marik à partir d'études antérieures (cf. Tableau V.3).

La concentration de chacun des traceurs dans chacune des 8 boîtes est ainsi évaluée avec un pas de temps de 2 semaines en compilant sources, puits et échanges avec les boîtes voisines. Une résolution temporelle plus fine serait inutile puisque les 2 semaines correspondent grossièrement au temps de mélange du CH₄ à l'intérieur d'une boîte.

Sources	Boîte 1 90°S-60°S	Boîte 2 60°S-30°S	Boîte 3 30°S-0°	Boîte 4 0°-30°N	Boîte 5 30°N-60°N	Boîte 6 60°N-90°N
Animaux	0.00 %	4.94 %	18.73 %	41.13 %	35.20 %	0.00 %
Rizières	0.00 %	0.18 %	13.90 %	77.50 %	8.42 %	0.00 %
Marais boréaux	0.00 %	0.18 %	5.25 %	5.75 %	64.79 %	24.03 %
Marais tropicaux	0.00 %	2.90 %	50.19 %	38.36 %	8.21 %	0.35 %
Décharges	0.00 %	0.25 %	1.95 %	16.35 %	80.83 %	0.62 %
Feux de biomasse	0.00 %	0.20 %	55.95 %	43.85 %	0.00 %	0.00 %
Charbon	0.00 %	0.00 %	9.95 %	25.93 %	61.02 %	3.10 %
Pétrole/Gaz	0.00 %	0.72 %	8.22 %	40.70 %	50.36 %	0.00 %
Gaz Sibérien	0.00 %	0.00 %	0.00 %	0.00 %	58.33 %	41.67 %
Total	0.00 %	1.70 %	26.14 %	38.80 %	29.65 %	3.71 %
OH troposphériques	0.43 %	5.83 %	37.48 %	42.47 %	12.65 %	1.14 %

Tableau V.3 : Répartition boîte par boîte des sources et du principal puits de CH₄ utilisés par BOSCAGE-8, d'après un modèle d'inversion 3D de R. Hein [Hein et al., 1997]

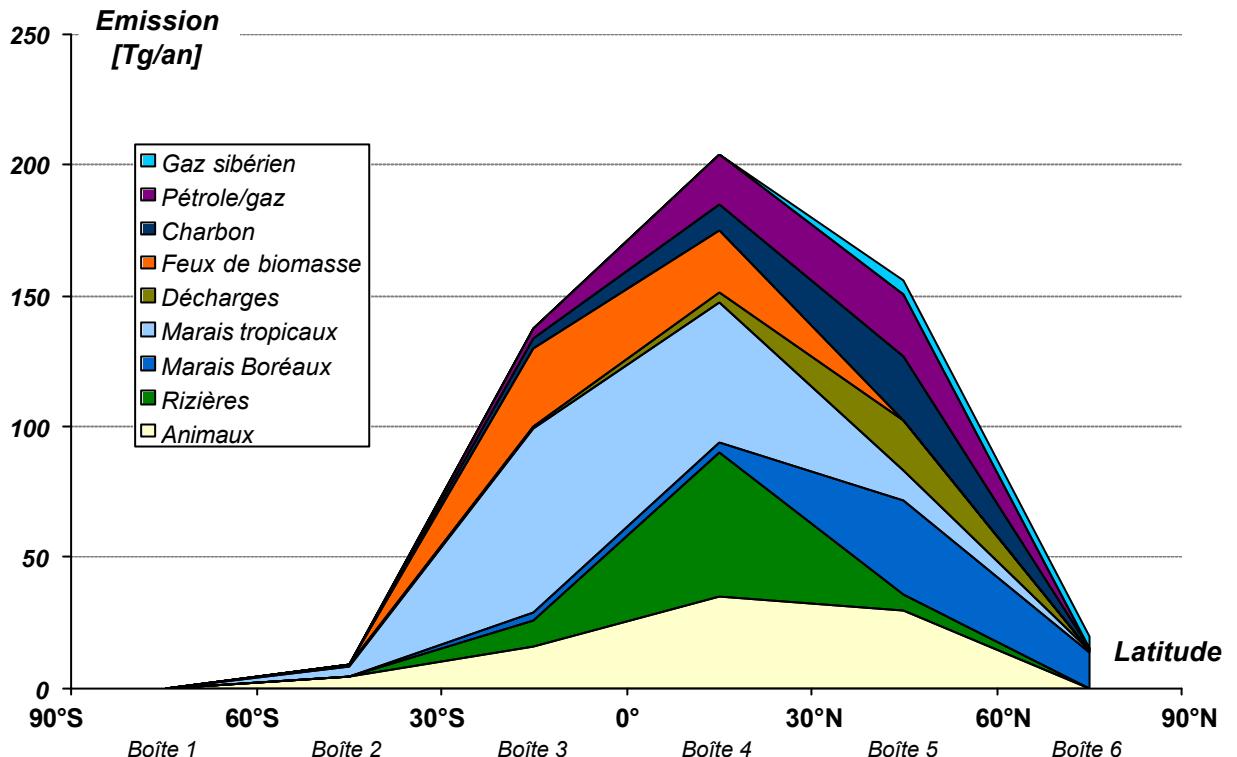


Figure V.24 : Représentation géographique de la répartition des sources de CH_4 dans chacune des 6 boîtes troposphériques du modèle BOSCAGE-8, d'après un modèle d'inversion 3D de R. Hein [Hein et al., 1997]

Le temps de vie du méthane dans l'atmosphère et le délai de mise à l'équilibre des sources et des puits imposent une initialisation du modèle au moins 20 ans avant la période étudiée.

II- Paramètres libres

Si leur répartition géographique est fixée, la magnitude globale de chacune des sources de méthane est modifiable à souhait, tout comme leur signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ ainsi qu'en δD .

L'oxydation du CH_4 par les radicaux OH est, elle aussi, traitée en tant que *flux* (négatif) de molécules de méthane. Ainsi la concentration en radicaux OH dans l'atmosphère n'est-elle pas calculée par le modèle, qui n'exprime ce puits qu'à travers les taux de destruction boîte par boîte (Tableau V.3) déduits d'un modèle d'inversion 3D développé par R. Hein [Hein et al., 1997].

Cependant ce taux de destruction global du CH_4 par les radicaux OH est lui aussi modifiable, tout comme le taux de destruction par les 2 autres puits de méthane pris en compte que sont l'oxydation par les sols et par les OH stratosphériques.

Enfin l'évolution interannuelle de la magnitude des sources et des puits de méthane fait également partie des paramètres libres du système.

III-Contraintes

Une fois choisis les paramètres libres du modèle, il est nécessaire d'évaluer leur pertinence après leur utilisation par le modèle.

Ceci peut être réalisé tout d'abord en comparant les résultats du modèle aux évolutions récentes du $\delta^{13}\text{CH}_4$, du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ et de la concentration en CH_4 dans 3 sites ayant servi par ailleurs à la calibration des échanges atmosphériques : Neumeyer ($70^\circ\text{S } 9^\circ\text{W}$), Izaña ($28^\circ\text{N } 16^\circ\text{W}$) et Alert ($82^\circ\text{N } 62^\circ\text{W}$). Ces évolutions, mesurées directement dans l'atmosphère *via* le réseau de surveillance de la NOAA et par l'Université de Heidelberg, imposent au modèle une contrainte correspondant aux boîtes 1, 4+5 et 6 de 1986 à 1998.

La courbe d'évolution de la teneur en CH_4 de l'atmosphère de 1800 à nos jours [Etheridge *et al.*, 1998] permet quant à elle d'imposer une contrainte à long terme sur la concentration globale de méthane dans l'atmosphère calculée par le modèle.

b) Exploitation

I- Paramètres fixés

N'étant pas en mesure de tester de nombreux scénarii dans le cadre de cette thèse, nous reprenons ici un certain nombre de paramètres normalement libres mais déjà contraints par l'auteur du modèle.

Ainsi la magnitude, l'évolution et la signature isotopique des sources de méthane ont-elles déjà trouvé une expression chiffrée qui permet effectivement au modèle de satisfaire les 4 contraintes citées plus haut (cf. Figures V.25 à 28 et Tableau V.4).

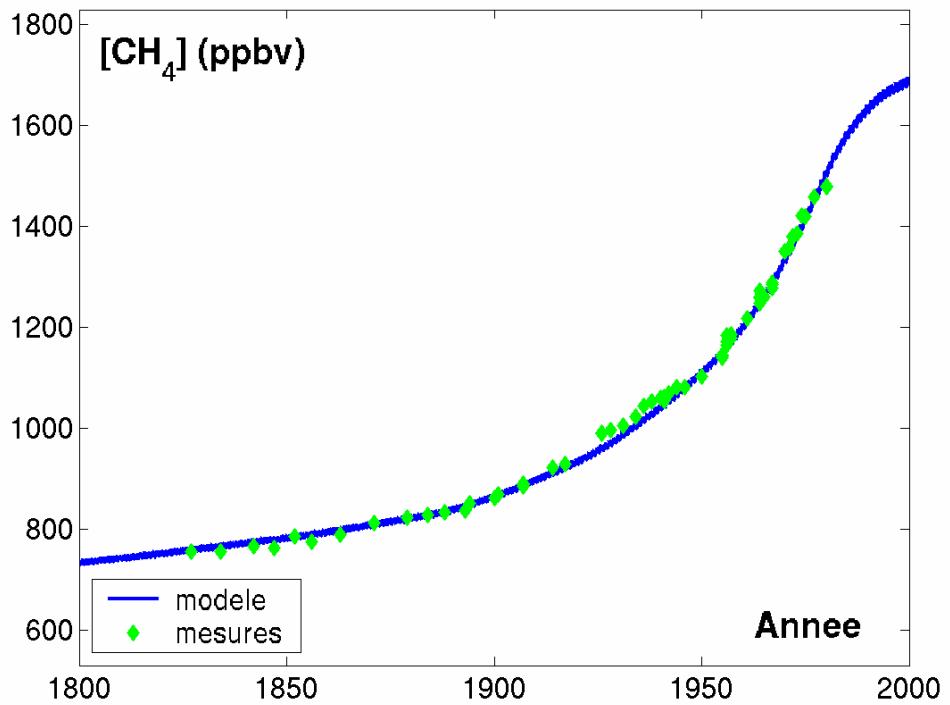


Figure V.25 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 et les données de Etheridge et al. [1998]

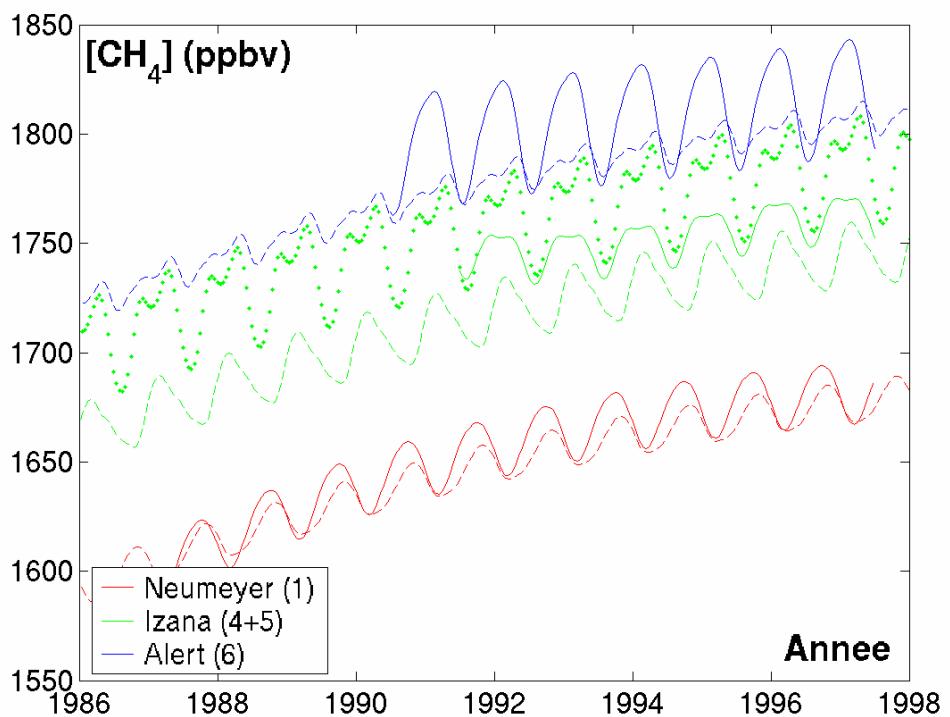


Figure V.26 : Evolution de la teneur en CH_4 de l'atmosphère dans 3 stations de mesure (traits pleins) et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8 (traits pointillés/points pour la boîte 5)

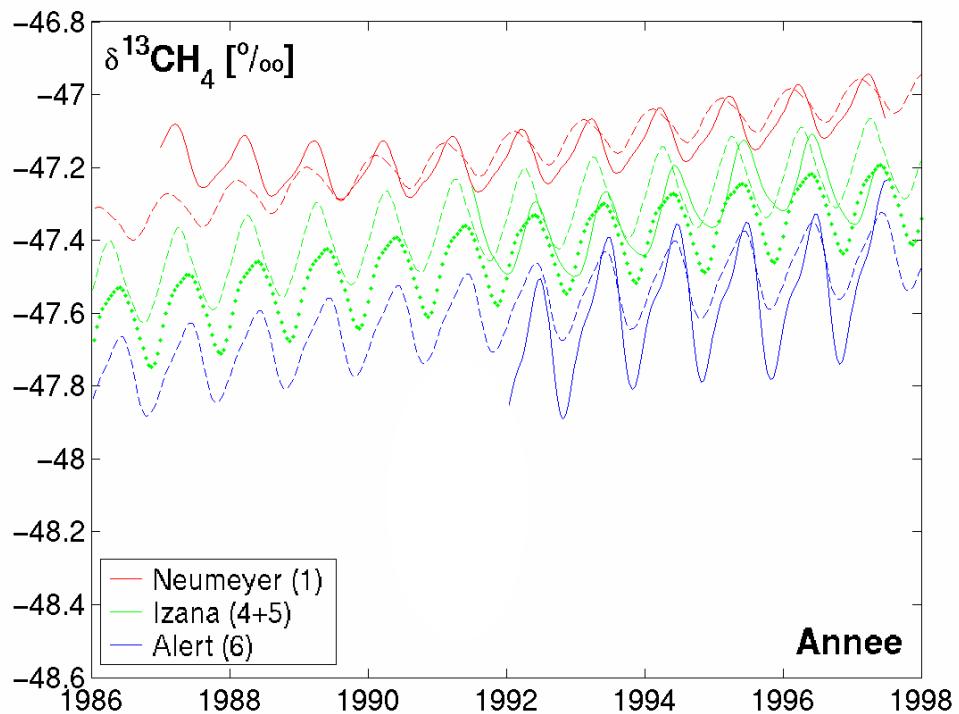


Figure V.27 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère dans 3 stations de mesure (traits pleins) et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8 (traits pointillés/points pour la boîte 5)

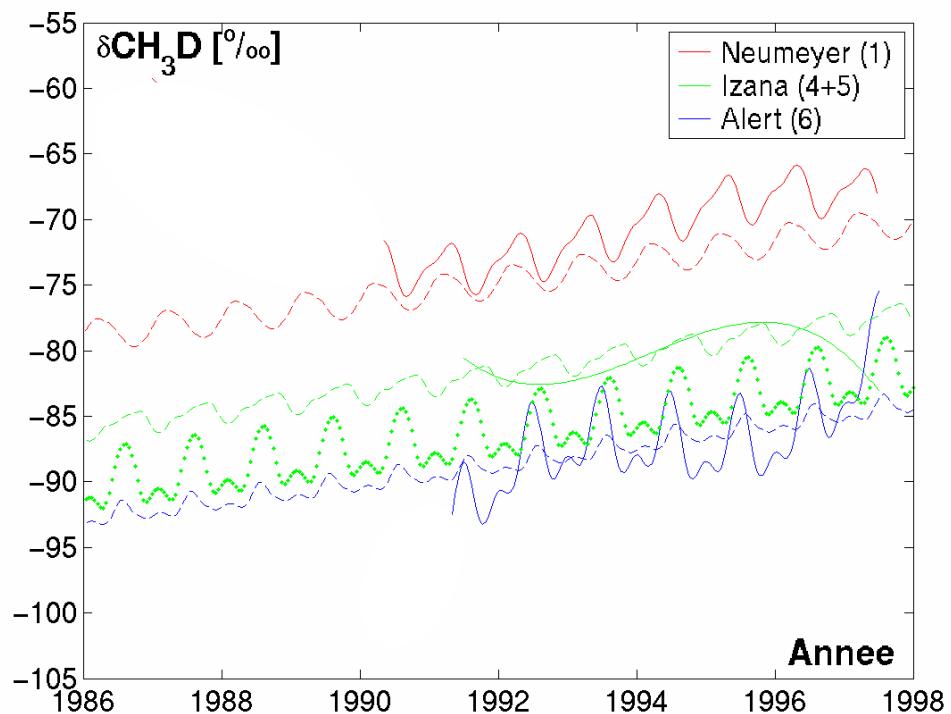


Figure V.28 : Evolution du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ de l'atmosphère dans 3 stations de mesure (traits pleins) et dans les boîtes correspondantes du modèle BOSCAGE-8 (traits pointillés/points pour la boîte 5)

Sources	Emission [Tg CH ₄ /an]	$\delta^{13}\text{C}$ [%o]	δD [%o]	Contrainte sur l'évolution temporelle
Animaux	84	-61.5	-330	démographie
Rizières	72	-62.5	-335	démographie
Marais boréaux	56	-62.9	-350	constante
Marais tropicaux	141	-62.6	-330	constante
Décharges	23	-50.7	-280	démographie
Feux de biomasse	53	-25.8	-40	70 % démographie 30% constante
Charbon	40	-34.3	-180	démographie
Pétrole/gaz	47	-39.6	-190	démographie
Gaz sibérien	10	-39.9	-205	démographie
Total	526	-53.5	-275	

Tableau V.4 : Récapitulatif des paramètres de sources affinés par T. Marik

Les modes de production du méthane sont divisés entre sources d'origine anthropique (liées à l'activité humaine) et sources naturelles.

Les sources d'origine anthropique voient ainsi leur progression ajustée au premier ordre à celle de la population humaine, d'après la corrélation observée entre cette dernière et la teneur de l'atmosphère en méthane dans les 300 dernières années [Khalil et Rasmussen, 1985].

Les sources naturelles sont considérées constantes au cours des 2 derniers siècles, sur la base de la faible progression du taux de méthane dans l'atmosphère entre 3000 ans et 200 ans BP [Blunier *et al.*, 1995].

Enfin, les feux de biomasse sont partagés entre une contribution d'origine anthropique (à 70%) suivant effectivement la progression démographique et une contribution d'origine naturelle (les 30 % restants) constante.

II- Evolution du taux de consommation de CH_4 par les radicaux OH

De même, la magnitude et l'évolution dans le temps des puits de méthane ont été affinées afin de permettre au modèle de s'accorder aux mesures.

A cet effet, T. Marik a formulé l'hypothèse d'une diminution de 1.236 à 1.000 (soit près de 20 %) du taux de consommation de CH_4 par les radicaux OH (troposphériques et stratosphériques) de 1885 à nos jours, en raison directe de l'augmentation de la concentration en CH_4 et en CO (ces deux gaz constituant les 2 principaux puits de radicaux OH).

Cette hypothèse permet au modèle de reproduire à la fois l'enregistrement de la teneur en CH_4 dans la glace au 19^e siècle et les mesures directes de concentration, $\delta^{13}\text{C}$ et δD du méthane dans l'atmosphère aux stations de Neumeyer, Izaña et Alert dans la période récente.

Sans cette hypothèse de base, c'est-à-dire avec des teneurs en OH constantes, la période récente reste très bien reproduite par le modèle mais pas la période préindustrielle qui montre un large excès de CH_4 dans la tendance reconstruite (cf. Figures V.29 et V.25 pour comparaison respectivement *sans* et *avec* diminution du taux de radicaux OH dans l'atmosphère).

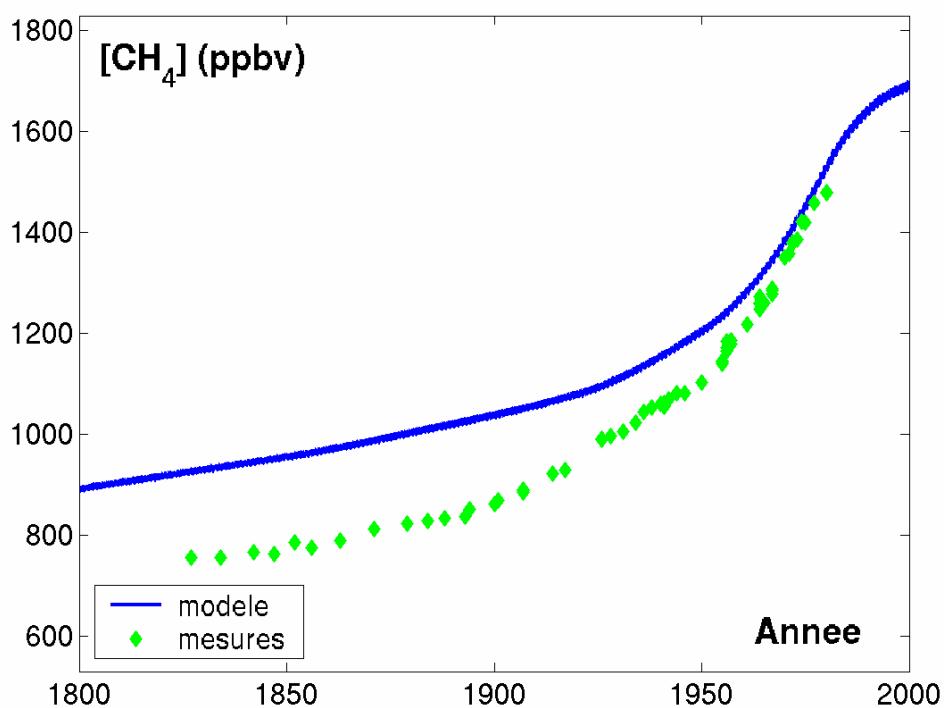


Figure V.29 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 (sans diminution du taux de consommation par OH) et les données de Etheridge et al. [1998]

* Cas n°1 : Décroissance seule du taux de consommation par les radicaux OH

En l'absence de données isotopiques antérieures à 1978, Thomas Marik considère donc en première approximation que cet écart de concentration au début de la période est totalement imputable à une sous-estimation de la consommation de méthane par les radicaux OH au 19^{ème} siècle, et non à une modulation de l'intensité des sources naturelles (voir plus haut) et/ou de l'une des sources anthropiques.

Or nous disposons justement à présent, grâce à l'analyse de l'air pompé dans le névé de Pôle Sud, d'une série temporelle du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère remontant jusqu'au début du siècle, c'est-à-dire jusqu'au début de la décroissance de la teneur en radicaux OH envisagée par T. Marik.

Dans le cas où cette décroissance du principal puits de CH_4 ne constituerait pas la raison majeure de l'écart entre le modèle et l'enregistrement glaciologique, il faudrait dès lors envisager :

- soit la croissance plus soutenue d'une ou plusieurs sources d'origine anthropique
- soit la croissance d'une ou plusieurs sources naturelles

Or le signal isotopique généré par l'une ou l'autre de ces 2 alternatives à l'hypothèse utilisée par le modèle BOSCAGE-8 devrait se traduire par un écart entre nos scénarii probables d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère et la courbe de $\delta^{13}\text{CH}_4$ reconstruite par BOSCAGE-8 dans la boîte n°1.

Cependant l'on constate sur la Figure V.30 qu'aucun écart significatif n'apparaît entre le modèle et les scénarii reconstruits d'après nos mesures.

L'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ reconstruite par BOSCAGE-8 se situe plutôt au bas de l'enveloppe définie par nos mesures sur l'air du névé mais ne s'en écarte pas significativement. Plus particulièrement, les pentes des 2 évolutions apparaissent réellement en excellent accord dans la majeure partie de la fenêtre temporelle.

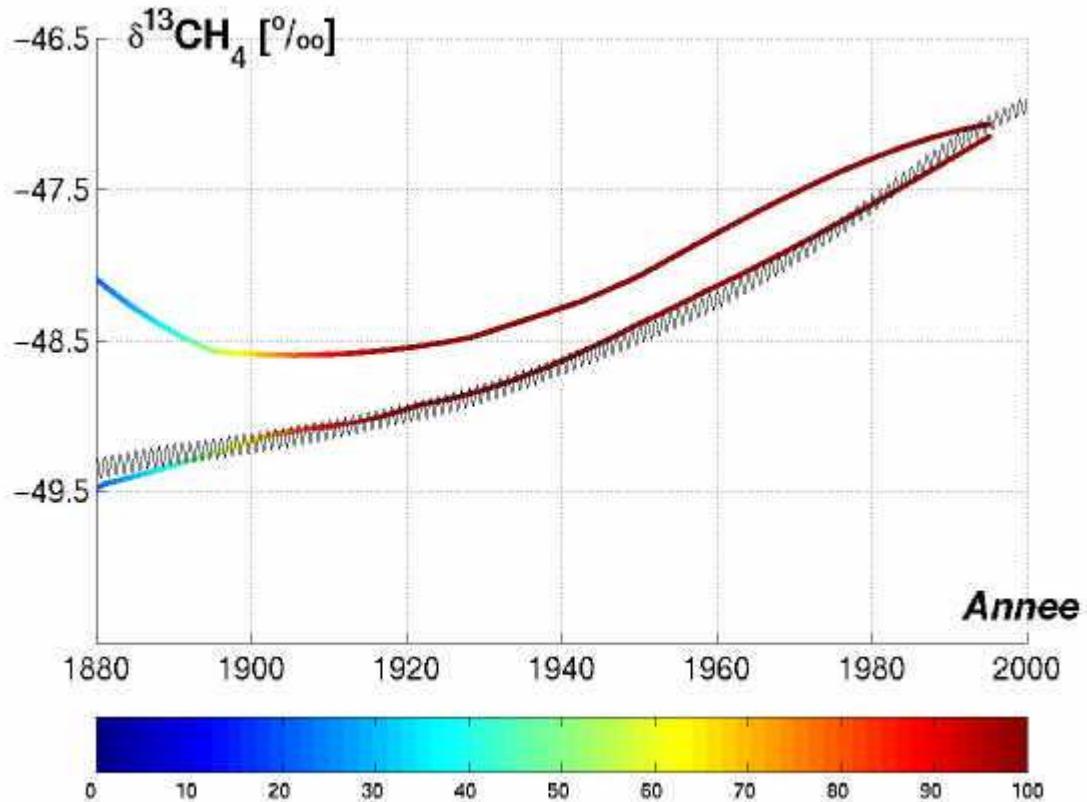


Figure V.30 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'atmosphère en Antarctique selon BOSCAGE-8 (trait fin) et enveloppe des scénarii sélectionnés d'après l'analyse de l'air piégé dans le névé de Pôle Sud

Outre la confirmation du bien-fondé du postulat d'une progression « démographique » des sources d'origine anthropique, ceci constitue donc un premier élément de validation de l'hypothèse de diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère formulée par le concepteur de BOSCAGE-8.

× Cas n°2 : Combinaison

Dans une deuxième approche nous avons décidé de tester l'une des hypothèses alternatives à celle avancée par Thomas Marik : tout en réduisant l'ampleur de la réduction du taux de consommation de CH₄ par les radicaux OH, nous avons évalué l'effet d'un passage de 70 % à 100 % de la proportion anthropique des feux de biomasse sans modifier la magnitude globale de cette source en l'an 2000.

Cette modification a pour effet de supprimer la partie constante dans le temps des feux de biomasse et conduit donc à une émission plus faible au début de la période, la totalité de

l'émission étant cette fois corrélée à l'augmentation de la population humaine (cf. Figure V.31).

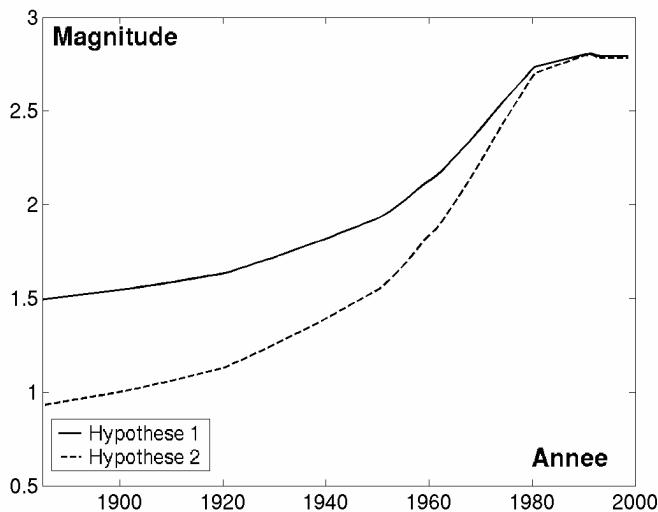


Figure V.31 : Evolution des émissions de CH_4 dues aux feux de biomasse selon les 2 cas envisagés par BOSCAGE-8

Afin de compenser la faiblesse des émissions en début de modélisation, nous avons donc ajusté par tâtonnements le taux de consommation par les radicaux OH à un facteur 1.200 au lieu de 1.236 jusqu'en 1885, le facteur 1 étant toujours atteint en 2000.

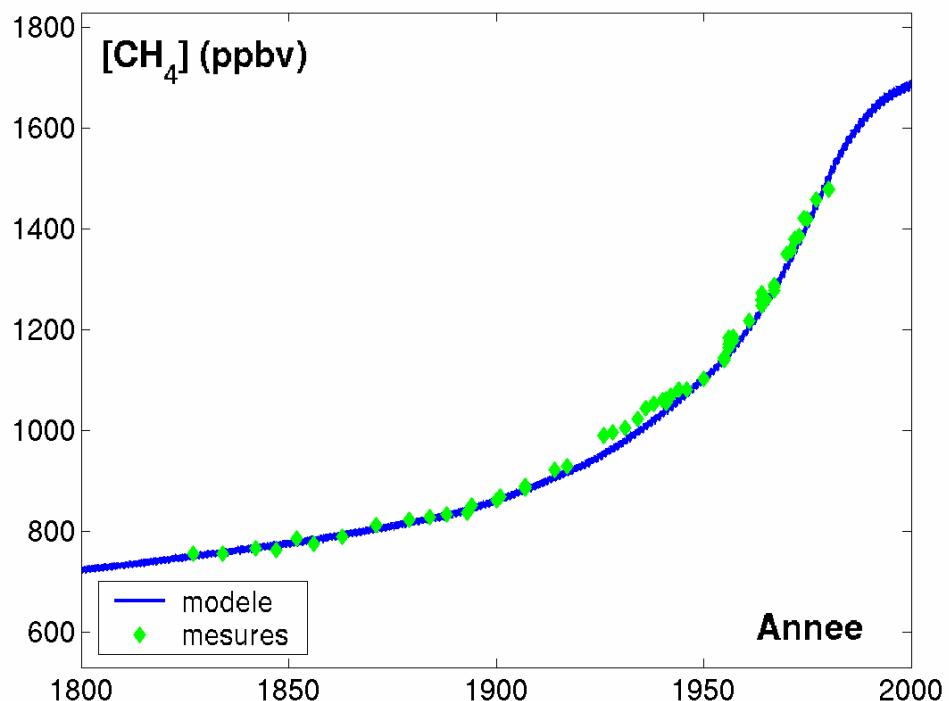


Figure V.32 : Evolution de la concentration en CH_4 dans l'atmosphère, d'après le modèle BOSCAGE-8 (selon le cas n°2) et les données de Etheridge et al. [1998]

La Figure V.32 montre que cet ajustement permet effectivement au modèle de reproduire à nouveau la tendance définie par Etheridge *et al.* [1998].

Les tendances récentes en concentration et composition isotopique du CH₄ n'étant par définition pas affectées par ces changements, nous nous intéressons directement à l'évolution du δ¹³CH₄ dans l'atmosphère depuis 1885 (début de la décroissance des radicaux OH) jusqu'à 2000.

Et il s'avère qu'au contraire du cas n°1 (cf. Figure V.30), la Figure V.33 fait apparaître un découplage très net entre l'évolution du δ¹³CH₄ reconstruite par le modèle BOSCAGE-8 et l'enveloppe des scénarii reconstruits d'après l'analyse de l'air du névé à Pôle Sud.

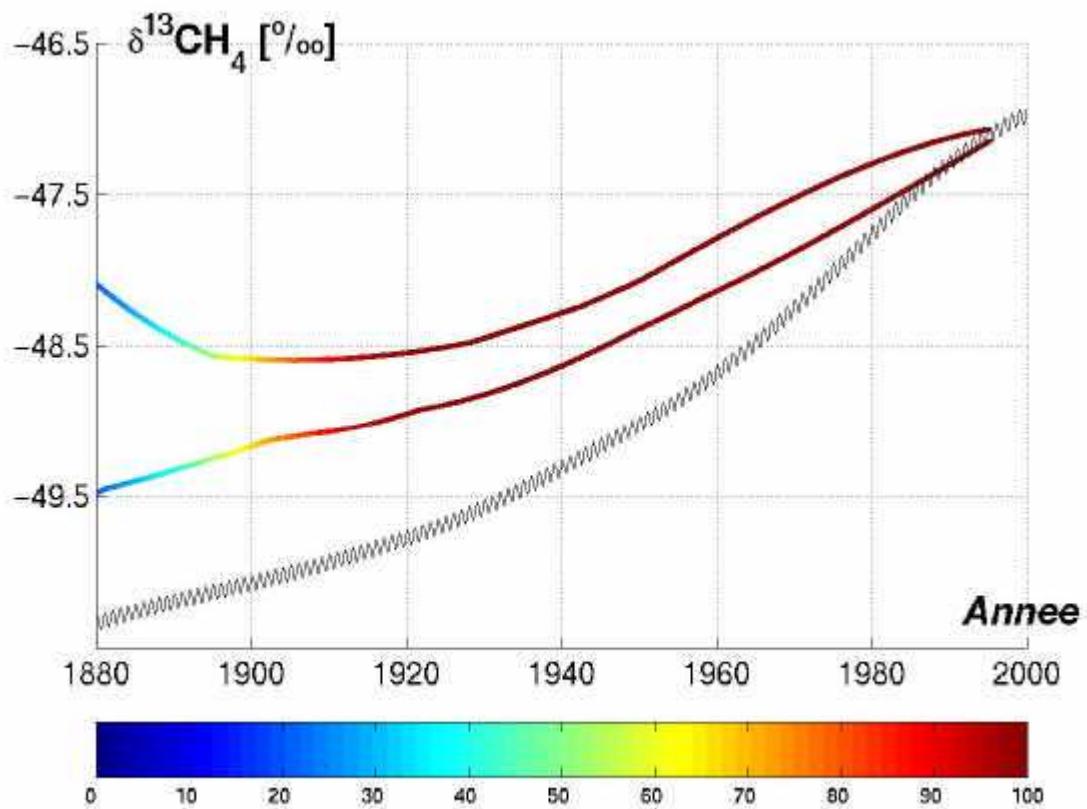


Figure V.33 : Evolution du δ¹³CH₄ de l'atmosphère en Antarctique selon le cas n°2 traité par BOSCAGE-8 (trait fin), et enveloppe des scénarii sélectionnés d'après l'analyse de l'air piégé dans le névé de Pôle Sud

La courbe construite par le modèle en s'appuyant sur l'hypothèse n°2 présente en effet une pente beaucoup plus appuyée que celle définie par nos analyses tout au long de la période étudiée.

Nous pouvons donc raisonnablement écarter l'hypothèse d'une augmentation plus marquée de la contribution des feux de biomasse au détriment de la baisse de la consommation de CH₄ par les radicaux OH.

c) Conclusion

La comparaison de l'évolution du δ¹³CH₄ dans l'atmosphère reconstruite d'après nos analyses de l'air extrait du névé de Pôle Sud avec la tendance temporelle modélisée par BOSCAGE semble donc sinon confirmer du moins ne pas infirmer l'hypothèse d'une réduction de près de 20 % du taux de consommation du CH₄ par les radicaux OH. La chimie atmosphérique de ces deux espèces étant étroitement imbriquée, il apparaît par conséquent raisonnable d'en déduire la possibilité d'une réduction proportionnelle de la teneur de l'atmosphère en radicaux OH.

V-2.3 Conclusion de l'interprétation des mesures

L'ensemble des sites étudiés indique une progression très nette du δ¹³CH₄ au cours du 20^{ème} siècle, semblant néanmoins s'atténuer vers une quasi-stabilisation pour le seul site arctique (Devon Island).

Cette tendance à l'alourdissement paraît en accord avec l'intuition largement répandue d'une responsabilité majeure des activités humaines dans la progression de la teneur de l'atmosphère en CH₄ au cours du siècle dernier. L'évolution du δ¹³CH₄ reconstruite par le modèle atmosphérique global BOSCAGE-8 en appliquant une forte progression aux sources anthropogéniques semble d'ailleurs confirmer ce constat.

Néanmoins, plusieurs auteurs [Brasseur *et al.*, 1999 ; Marik, 1998 ; Hein *et al.*, 1997 ; Bräunlich *et al.*, 2001] ont également envisagé l'hypothèse d'une réduction de la capacité oxydante de l'atmosphère consécutive à l'augmentation des puits majeurs de radicaux OH constitués par le CH₄ et le CO.

L'apport unique constitué par la fenêtre temporelle exceptionnellement large offerte par le névé de Pôle Sud nous a justement permis de confronter cette hypothèse à l'évolution présumée du δ¹³CH₄ dans l'atmosphère depuis le début du siècle.

Ainsi, la comparaison de la tendance extraite de l'analyse de l'air du névé à Pôle Sud d'une part et de celle reconstruite par le modèle atmosphérique BOSCAGE-8 d'autre part semble effectivement corroborer l'idée d'une réduction de l'ordre de 20 % de la teneur de l'atmosphère en radicaux OH.

VI- Conclusion générale

La mise au point d'une technique ultrasensible d'analyse du rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ dans l'air nous a permis de mesurer le $\delta^{13}\text{CH}_4$ d'échantillons d'air du névé provenant de sites polaires présentant une transition névé-glace particulièrement profonde. L'interprétation de ces mesures nous a donné accès pour la première fois à la reconstruction de l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère dans les 100 dernières années, doublant la fenêtre temporelle disponible jusqu'ici.

A travers l'utilisation d'un modèle de transport des gaz dans le névé, l'exploitation des profils mesurés dans le névé a franchi à cette occasion un cap supplémentaire en nous permettant :

- ↳ de prendre en compte les effets gravitationnel et diffusionnel liés au processus de piégeage
- ↳ de reconstruire des scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère, dont la pertinence a été directement confrontée aux mesures dans le névé ; la datation de l'air analysé dérive ainsi de critères d'évolution objectifs des isotopes dans le névé, au lieu d'être indirectement déduite du comportement d'une espèce donnée (cf. §III.3.2.b)
- ↳ d'évaluer année par année le degré de contrainte des scénarii par le profil mesuré dans le névé ; le pourcentage de contrainte ainsi calculé pour chaque année nous a permis de prendre en compte la relativité de la notion de datation de l'air piégé dans le névé, tout en étendant la fenêtre temporelle étudiée au-delà d'une zone de confiance absolue définie *par défaut*.

Ainsi nous avons pu mettre en évidence un net alourdissement du rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ (progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de 0.02 ‰ à 0.03 ‰ par an) dans l'atmosphère au cours du 20^{ème} siècle.

Malgré quelques différences de rythme d'un site à l'autre, cette tendance cohérente dans les sites antarctiques nous a permis, à travers l'utilisation d'un modèle atmosphérique global, de confirmer la responsabilité majeure des sources d'origine anthropique dans l'augmentation de la teneur en CH_4 de l'atmosphère.

Néanmoins nous avons également pu vérifier qu'une partie de cette augmentation pouvait également être attribuée à une diminution de près de 20 % de la capacité oxydante de l'atmosphère, déjà envisagée par plusieurs auteurs.

Malgré une amplitude comparable aux sites antarctiques, la progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ déduite de l'analyse de l'air provenant du seul site arctique se distingue en présentant un net infléchissement de la tendance vers une quasi-stabilisation en fin de période. Cette différence avec les tendances observées dans l'hémisphère sud fait porter une forte contrainte sur le gradient inter-hémisphérique en $\delta^{13}\text{CH}_4$ qu'il serait intéressant d'exploiter également dans le cadre d'un modèle atmosphérique global. La prise en compte de la distribution géographique inégale de certaines sources (notamment les feux de biomasse ou les sources liées à l'utilisation d'énergie fossile) entre les 2 hémisphères pourrait ainsi permettre d'affiner le bilan de CH_4 . Néanmoins le signal atmosphérique reconstruit à Devon Island est sujet à caution en raison de la complexité de la déconvolution du profil mesuré, liée notamment à la présence de nombreuses couches de fusion au sein du névé. C'est pourquoi une exploitation réellement profitable du gradient inter-hémisphérique paraît conditionnée à l'investigation du névé d'un second site arctique, dont le signal isotopique devra être moins complexe à interpréter et qui permettra (ou non) de confirmer la tendance dégagée à Devon Island. Ce besoin pourrait être comblé assez rapidement par l'analyse de l'air issu des prélèvements réalisés en 2001 au sommet de la calotte du Groenland (72°N 37°W) dans le cadre du «North Greenland Ice core Project » auquel sont associés de nombreux pays dont la France.

Par ailleurs, nous avons également mis au point dans cette étude une méthode d'analyse de l'air piégé dans la glace dont la sensibilité rend possible la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air pré-industriel présent au-delà de la transition névé-glace. Outre l'extension de la fenêtre temporelle à 150 ans voire 200 ans, la mise en œuvre de cette technique permettra d'affiner l'interprétation des profils mesurés dans le névé à travers le prolongement du signal mesuré dans les derniers mètres de la zone de transition névé-glace.

ANNEXE I

Profils de diffusivité effective D_{eff}
utilisés dans le modèle de transport des gaz

Devon Island

Prof. (m)	D _{eff} (m ² /an)						
0	128.566	20	74.854	40	21.970	60	0.004
1	127.061	21	71.895	41	18.485	61	0.003
2	124.536	22	68.951	42	14.640		
3	122.002	23	66.028	43	11.185		
4	119.463	24	63.134	44	8.691		
5	116.909	25	60.279	45	6.874		
6	114.333	26	57.493	46	5.319		
7	111.726	27	54.808	47	3.815		
8	109.085	28	52.229	48	2.369		
9	106.407	29	49.764	49	1.129		
10	103.688	30	47.417	50	0.541		
11	100.931	31	45.113	51	0.384		
12	98.139	32	42.768	52	0.049		
13	95.312	33	40.381	53	0.013		
14	92.453	34	37.975	54	0.007		
15	89.567	35	35.576	55	0.006		
16	86.655	36	33.188	56	0.005		
17	83.722	37	30.717	57	0.004		
18	80.775	38	28.045	58	0.004		
19	77.817	39	25.142	59	0.004		

Queen Maud Land

Prof. (m)	D _{eff} (m ² /an)						
0	461.760	20	412.958	40	290.825	60	98.735
1	461.760	21	408.577	41	283.701	61	63.227
2	461.760	22	404.008	42	276.621	62	35.481
3	461.760	23	399.240	43	269.615	63	20.061
4	461.760	24	394.263	44	262.690	64	11.594
5	461.261	25	389.066	45	255.822	65	6.969
6	458.743	26	383.647	46	249.032	66	4.222
7	456.157	27	378.024	47	242.345	67	2.939
8	453.499	28	372.197	48	235.738	68	2.460
9	450.761	29	366.162	49	229.204	69	1.786
10	447.936	30	359.918	50	222.738	70	0.634
11	445.017	31	353.484	51	216.135	71	0.050
12	441.994	32	346.904	52	209.314	72	0.037
13	438.860	33	340.188	53	202.055	73	0.033
14	435.603	34	333.350	54	194.026	74	0.028
15	432.216	35	326.406	55	184.931	75	0.022
16	428.687	36	319.377	56	174.324	76	0.017
17	425.007	37	312.282	57	161.647	77	0.011
18	421.167	38	305.140	58	145.550	78	0.005
19	417.154	39	297.979	59	124.582		

Dome C

Prof. (m)	D _{eff} (m ² /an)										
0	431.729	20	360.568	40	242.679	60	137.639	80	55.538	100	0.613
1	430.230	21	355.306	41	236.924	61	133.134	81	51.329	101	0.581
2	427.669	22	349.924	42	231.189	62	128.713	82	47.151		
3	425.018	23	344.425	43	225.480	63	124.381	83	43.063		
4	422.276	24	338.812	44	219.803	64	120.139	84	39.131		
5	419.436	25	333.094	45	214.167	65	115.988	85	35.425		
6	416.494	26	327.275	46	208.580	66	111.932	86	31.885		
7	413.445	27	321.366	47	203.050	67	107.969	87	28.494		
8	410.282	28	315.376	48	197.588	68	104.101	88	25.295		
9	406.998	29	309.316	49	192.203	69	100.327	89	22.349		
10	403.585	30	303.200	50	186.907	70	96.642	90	19.701		
11	400.036	31	297.055	51	181.686	71	92.894	91	16.875		
12	396.339	32	290.900	52	176.523	72	89.022	92	13.765		
13	392.485	33	284.746	53	171.420	73	85.037	93	10.280		
14	388.464	34	278.603	54	166.379	74	80.956	94	6.360		
15	384.262	35	272.483	55	161.404	75	76.794	95	3.016		
16	379.883	36	266.399	56	156.497	76	72.571	96	0.692		
17	375.332	37	260.364	57	151.663	77	68.307	97	0.672		
18	370.601	38	254.389	58	146.906	78	64.028	98	0.663		
19	365.681	39	248.490	59	142.229	79	59.761	99	0.645		

Pôle Sud

Prof. (m)	D _{eff} (m ² /an)										
0	366.542	20	294.376	40	217.095	60	144.001	80	120.762	100	32.000
1	365.044	21	290.004	41	213.300	61	142.081	81	119.267	101	29.594
2	362.452	22	285.641	42	209.348	62	140.309	82	117.679	102	27.407
3	359.726	23	281.310	43	205.257	63	138.685	83	116.014	103	25.474
4	356.863	24	277.033	44	201.054	64	137.208	84	114.180	104	23.790
5	353.861	25	272.830	45	196.773	65	135.874	85	112.045	105	22.337
6	350.717	26	268.721	46	192.453	66	134.677	86	109.348	106	20.955
7	347.430	27	264.723	47	188.141	67	133.610	87	105.947	107	19.372
8	343.998	28	260.852	48	183.890	68	132.664	88	101.797	108	17.369
9	340.421	29	257.119	49	179.753	69	131.809	89	96.941	109	12.191
10	336.701	30	253.531	50	175.784	70	130.993	90	91.521	110	4.153
11	332.848	31	249.999	51	171.919	71	130.169	91	85.128	111	2.761
12	328.876	32	246.432	52	168.088	72	129.318	92	77.733	112	2.017
13	324.793	33	242.831	53	164.344	73	128.445	93	69.884	113	1.372
14	320.610	34	239.202	54	160.736	74	127.553	94	62.275	114	0.175
15	316.339	35	235.546	55	157.312	75	126.649	95	55.493	115	0.162
16	311.998	36	231.870	56	154.112	76	125.687	96	49.310	116	0.004
17	307.606	37	228.179	57	151.166	77	124.619	97	43.603	117	0.002
18	303.188	38	224.480	58	148.496	78	123.442	98	38.763	118	0.002
19	298.768	39	220.783	59	146.109	79	122.156	99	34.923	119	0.002

ANNEXE II

Points de mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé

Devon Island

Prof. (m)	Mesures $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)			Moyenne (‰)	1σ (‰)
0	-47.57	-47.44	-47.49	-47.50	0.06
10	-47.74	-47.73	-47.76	-47.74	0.02
16	-47.95	-47.69	-47.81	-47.82	0.11
20	-47.67	-47.62	-47.73	-47.67	0.05
25	-47.87	-47.89	-47.93	-47.90	0.03
30	-48.11	-48.14	-48.05	-48.10	0.04
33	-48.17	-48.27	-48.21	-48.22	0.05
36	-48.34	-48.31	-48.31	-48.32	0.02
39	-48.29	-48.23	-48.43	-48.32	0.08
42	-48.52	-48.56	-48.63	-48.57	0.05
48	-48.96	-48.93	-48.97	-48.95	0.02
51	-49.69	-49.8	-49.71	-49.73	0.05
54	-50.7	-50.46	-50.51	-50.56	0.11
57	-50.6	-50.52	-50.56	-50.56	0.04

Queen Maud Land

Prof. (m)	Mesures $\delta^{13}\text{CH}_4$ LGGE (‰)						Moyenne (‰)	1σ (‰)	$\delta^{13}\text{CH}_4$ MPI	
	Moy. (‰)	1σ (‰)							Moy. (‰)	1σ (‰)
0							-46.982	0.08		
5	-47.01	-46.97	-46.86	-46.86	-46.97	-46.75	-46.90	0.09	-46.959	0.08
10	-46.93	-46.93	-46.98	-47.01	-46.89	-46.97	-46.95	0.04	-47.066	0.08
20	-46.91	-47.06	-46.93	-46.94	-46.9		-46.95	0.06	-47.185	0.08
30	-47.21	-47.2	-47.07	-47.06	-46.91		-47.09	0.11	-47.118	0.08
35	-47.02	-47.17	-47.01	-47.14	-47.07		-47.08	0.07	-47.201	0.08
46	-46.97	-47	-47.16	-46.93			-47.02	0.09	-46.973	0.08
52	-47.42	-47.41	-47.35	-47.38	-47.41		-47.39	0.03	-47.133	0.08
55									-47.439	0.08
58	-47.3	-47.34	-47.36	-47.4	-47.28		-47.34	0.05	-47.446	0.08
61	-47.31	-47.38	-47.49	-47.48	-47.43		-47.42	0.07	-47.174	0.08
64									-47.446	0.08
67	-47.69	-47.73	-47.74	-47.72	-47.76		-47.73	0.03	-47.325	0.08
71	-48.42	-48.57	-48.54	-48.65			-48.55	0.09	-48.269	0.08
74	-50.17	-50.16	-50.01	-50.16	-50.13		-50.13	0.06	-50.06	0.08

Dome C

Prof. (m)	Mesures $\delta^{13}\text{CH}_4$ LGGE (‰)				Moyenne (‰)	1σ (‰)	$\delta^{13}\text{CH}_4$ MPI	
	Moy.	1 σ	Moy. (‰)	1 σ (‰)			Moy. (‰)	1 σ (‰)
0	-47.09	-47.08	-47.08		-47.08	0.005	-46.99	0.05
5.5	-46.68	-46.66	-46.79		-46.71	0.06		
9.9	-46.89	-46.82	-46.87	-46.97	-46.89	0.06	-46.9	0.05
15.2	-46.96	-47.16	-47.11	-47.01	-47.06	0.08		
19.9	-47.17	-47.12	-47.12	-47.10	-47.13	0.03	-47.13	0.05
29.85	-47.30	-47.23	-47.22		-47.25	0.04	-47.25	0.05
40.1	-47.33	-47.30	-47.45	-47.41 -47.23	-47.34	0.09	-47.33	0.05
50.05	-47.36	-47.42	-47.40		-47.39	0.03	-47.59	0.05
60.1	-47.59	-47.5	-47.57		-47.55	0.04	-47.60	0.05
69.9	-47.82	-47.87	-47.87		-47.85	0.03	-47.76	0.05
79.85	-47.99	-47.96	-48.00		-47.98	0.02	-48.03	0.05
84.95	-48.14	-48.09	-48.09		-48.11	0.03		
89.8	-48.31	-48.33	-48.34		-48.33	0.013	-48.24	0.05
94.75	-48.76	-48.76	-48.84	-48.74	-48.78	0.04	-48.72	0.05
95.96							-49.25	0.05
96.83	-50.40	-50.31	-50.27	-50.23	-50.03	0.07	-49.83	0.05
97.3	-50.26	-50.17	-50.32		-50.25	0.07	-49.98	0.05
97.55	-50.3	-50.35	-50.35		-50.33	0.03		
99.45	-50.52	-50.45	-50.66	-50.49 -50.33	-50.49	0.11		

Pôle Sud

Prof. (m)	N° ech.	Mesures $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)			Moyenne (‰)	1σ (‰)	Global (%) $\delta^{13}\text{CH}_4$	1σ
0	688	-47.01	-47.20	-47.00	-47.07	0.10	-47.07	0.10
20	652	-47.20	-47.20	-47.13	-47.18	0.04	-47.20	0.05
	651	-47.19	-47.26		-47.23	0.04		
40	697	-47.64	-47.72	-47.67	-47.67	0.03	-47.68	0.03
60	112	-48.18	-48.29	-48.11			-48.09	0.11
	109	-48.04	-48.02	-48.00	-47.96	0.03		
83.04	289	-48.84	-48.73	-48.66	-48.74	0.08	-48.73	0.07
	290	-48.81	-48.67	-48.73	-48.69	0.06		
89.88	367	-49.08	-49.00	-49.13	-49.07	0.06	-49.03	0.10
	368	-48.91	-48.92	-49.13	-48.99	0.11		
100	682	-49.25	-49.26	-49.31	-49.27	0.03	-49.27	0.03
105	348	-49.63	-49.50	-49.61	-49.56	0.06	-49.62	0.09
	347	-49.57	-49.73	-49.76	-49.69	0.09		
108	36	-49.44	-49.73	-49.56	-49.70	0.12	-49.61	0.12
110	35	-49.58	-49.78	-49.66			-49.73	0.08
	246	-49.72	-49.76	-49.80	-49.80	0.04		
112	286	-50.23	-50.19	-50.29	-50.24	0.05	-50.20	0.06
	285	-50.16	-50.13	-50.17	-50.15	0.02		
114	89	-50.50	-50.44	-50.62	-50.52	0.08	-50.47	0.08
	90	-50.37	-50.46	-50.45	-50.43	0.05		
116	97	-50.90	-51.08	-51.10	-51.10	0.09	-51.05	0.09
118	99	-50.50	-50.43	-50.56	-50.50	0.06	-50.50	0.06
120	108	-49.96	-49.97	-49.88	-49.94	0.05	-49.94	0.05
122.08	105	-49.73	-49.78		-49.76	0.03	-49.94	0.05
	106	-49.79	-49.77	-49.65	-49.82	0.07		

ANNEXE III

Article :

***Changes in the global atmospheric methane budget
over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic
analysis of Antarctic firn air***

2001

Bräunlich M., Aballain O., Marik T., Jöckel P., Brenninkmeijer C.A.M., Chappellaz J., Barnola J.M., Mulvaney R., Sturges W.T.,
Journal of Geophysical Research, **106** (D17), 20465-20481

Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firn air

Maya Bräunlich,¹ Olivier Aballain,² Thomas Marik,¹ Patrick Jöckel,¹ Carl A.M. Brenninkmeijer,¹ Jerome Chappellaz,² Jean-Marc Barnola,² Robert Mulvaney,³ and William T. Sturges⁴

Abstract. The atmospheric trend of methane isotopic ratios since the mid-20th century has been reconstructed from Antarctic firn air. High volume air samples were extracted at several depth levels at two sites in East Antarctica. Methane concentration and its $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H ratios were determined by gas chromatography, mass spectrometry, and infrared spectroscopy. A firn air transport model was applied to reconstruct past atmospheric trends in methane and its isotopic composition. By subsequent application of an atmospheric model, changes in methane sources and OH sink compatible with the past atmospheric trends are explored. In step with increasing methane mixing ratios, $\delta^{13}\text{C}$ increased by $\sim 1.7\text{\textperthousand}$ over the last 50 years. These changes mainly reflect a shift in relative source strength toward the heavier anthropogenic methane source, such as biomass burning and methane of nonbiological origin. The $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ showed a period of decline between the 1950s and 1975, followed by a gradual increase of $0.55\text{\textperthousand}/\text{yr}$, also toward the heavier anthropogenic source. Dependent on possible changes in the OH sink, to which δD of methane is very sensitive, the inferred isotopic trends of $\delta^{13}\text{C}$ and δD over the last 50 years constrain the relationship between natural and anthropogenic sources over the last century. The observed δD minimum around 1975 suggests that the slowing down in the methane source growth took place during this period.

1. Introduction

The atmospheric abundance of methane has more than doubled over the past 200 years, thus affecting the chemistry of the global atmosphere and also the Earth's radiation balance. Methane is closely coupled to atmospheric OH, the principal atmospheric oxidizing species, and methane is also responsible for nearly 20% of the current anthropogenic greenhouse forcing [Lelieveld *et al.*, 1998]. The cause of the large increase from the pre-industrial 730 nmol/mol to the present 1720 nmol/mol [Etheridge *et al.*, 1998, and references therein] is not known in detail. Increasing anthropogenic methane emissions from the industrial (e.g., fossil fuel sources and landfills) and agricultural sec-

tors (e.g., rice paddies, ruminant animals, and biomass burning) are probably the main factors. In addition, the main sink for methane, i.e., the reaction with OH, may have simultaneously decreased [Thompson, 1992, and references therein]. The isotopic composition of atmospheric methane [Stevens and Rust, 1982] can be used to better constrain the large uncertainties in present methane budget estimations, as has been shown in several studies [Fung *et al.*, 1991; Kandilar and McRae, 1995; Brown, 1995; Andersen, 1996; Hein *et al.*, 1997; Levin *et al.*, 1999]. Individual source types have typical ^{13}C and D isotopic signatures that reflect different methane production processes [e.g., Levin *et al.*, 1993; Wahlen, 1993]. Methane from biogenic (bacterial) origin is highly depleted in both ^{13}C ($\sim -60\text{\textperthousand}$) and D ($\sim -300\text{\textperthousand}$), whereas methane from nonbiogenic sources is considerably depleted ($\delta^{13}\text{C} \approx -40\text{\textperthousand}$, $\delta\text{D} \approx -200\text{\textperthousand}$). Typical values for methane from fossil fuel combustion are $\delta^{13}\text{C} \approx -30\text{\textperthousand}$ and $\delta\text{D} \approx -100\text{\textperthousand}$. For methane from incomplete combustion of biomass $\delta^{13}\text{C}$ values of $\approx -30\text{\textperthousand}$ and δD values of $\approx -210\text{\textperthousand}$ [Snover *et al.*, 2000] are reported. Sink processes also affect the isotopic composition of methane via isotopic fractionation [Saueressig, 1999]; e.g., reaction with OH ($^{13}\text{C} \sim 4\text{\textperthousand}$, D $\sim 290\text{\textperthousand}$), with O(^1D) ($^{13}\text{C} \sim 11\text{\textperthousand}$, D $\sim 105\text{\textperthousand}$) and Cl ($^{13}\text{C} \sim 66\text{\textperthousand}$, D $\sim 508\text{\textperthousand}$) in the strato-

¹Max-Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany.

²Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Grenoble, France.

³British Antarctic Survey, Cambridge, England.

⁴School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, England.

sphere, and oxidation in soils ($^{13}\text{C} \sim 21\text{\textperthousand}$, D $\sim 66\text{\textperthousand}$). Consequently, $\delta^{13}\text{C}$ and δD reflect changing source and sink contributions to the methane budget.

Historical information about the isotopic ratios of methane in the atmosphere is still limited. Stevens [1988] pioneered the investigation of atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ trends in the Northern and Southern Hemispheres. Since then other attempts have been made for long-term monitoring of this signal at various sites [Quay *et al.*, 1996; Lowe *et al.*, 1999, and references therein], including δD [Marik, 1998], providing some information over the last decade. The recent analysis of the Cape Grim air archive and firn air samples collected at Law Dome in Antarctica have extended the history of $\delta^{13}\text{C}$ to the last 20 years [Francey *et al.*, 1999]. This study showed an increase of $\sim 0.6\text{\textperthousand}$ in $\delta^{13}\text{C}$ since 1978, while the methane mixing ratio increased by ~ 200 nmol/mol. The authors concluded that global methane sources and sinks probably remained constant since 1982 and that the trend observed in $\delta^{13}\text{C}$ reflects the slower equilibration of isotopic signals in the atmosphere compared to mixing ratios. Other historical information on methane isotopic trends is provided by ice core measurements. The only such record to date, suggests an increase in $\delta^{13}\text{C}$ of $\sim 2\text{\textperthousand}$ since pre-industrial times [Craig *et al.*, 1988]. The authors interpreted this in terms of a biomass burning source strength in the present-day methane budget, which would amount to ~ 50 Tg/yr.

In the present study we analyzed air extracted from Antarctic firn (unconsolidated snow), spanning several decades owing to the time required for gas diffusion in this porous medium. The advantage of firn lies in the possibility of extracting much larger amounts of air compared to ice cores, which makes it possible to study with greater accuracy and smaller risk of contamination the decadal to secular history of trace gases of low abundance, including their isotopic composition. An additional rationale for collecting very high sample volumes was to allow measurements of ^{14}CO with an abundance of ~ 20 molecules per cm³ (STP) and other ultra rare atmospheric trace gases.

Here we report measurements and modeling of methane mixing ratios including its stable isotopes, ^{13}C and D, from two drilling sites in Antarctica in order to reconstruct their evolution in the atmosphere over the last 50 years. In a second step we interpret these reconstructed trends, with the help of an atmospheric model, in terms of changing ratios of natural to anthropogenic methane sources over time. Because of the high sensitivity of δD levels to changes in OH mixing ratios, this will be done with regard to potential changes in the OH sink.

2. Antarctic Sampling Sites

The first drilling conducted by the British Antarctic Survey took place in Dronning Maud Land (DML) ($77^\circ\text{S}, 10^\circ\text{W}$; 2300 m asl) in January 1998. The site has a mean annual temperature of -38°C and a rel-

atively high snow accumulation rate ($60 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) compared with the Antarctic plateau. Eighteen firn air samples were taken starting from the surface to the firn-ice transition zone at 73.5 m. Similarly, in January 1999, drilling and firn air sampling was conducted by the British Antarctic Survey and the Laboratory of Glaciology and Geophysics of the Environment (LGGE) at Dome Concordia (DC) ($75^\circ 06' \text{S}, 123^\circ 23' \text{E}$, 3233 m asl). This is an extremely cold site (-53°C) with a low accumulation rate ($30 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and a deep firn-ice transition zone. At this site, 20 air samples were taken down to the firn-ice transition at 99.5 m.

The sampling of firn air was first documented by Schwander [1993]. Here we describe a modified setup for the extraction of large firn air samples of up to 1000 L. Drilling progressed stepwise in intervals of 1 to 5 m. At each level the drill was withdrawn and the hole sealed close to the bottom with a 5 m (DML) or 3 m (DC) long inflatable rubber bladder. Two continuous, 105 m long, 3/8 inch perfluor alkoxy alkane (PFA) tubes passed through the bladder, connecting the pumping system at the surface to the bottom of the hole. Through one of those tubes, ending just below the aluminum end cup of the bladder, air was drawn continuously at high flow rate (25 L min^{-1}) to waste. The sample air itself was drawn at lower flow rate (15 L min^{-1}) via the other tube, which ended ~ 10 cm lower. Both inlets were separated by a set of metal baffles. The function of these baffles (originally devised by M. Bender, Princeton University) is to prevent any possible contamination from the bladder material or leakage pass the seal from reaching the sample inlet at the very bottom of the hole.

The quality of the sampling was continuously monitored with an infrared CO₂ analyzer (Li-Cor) attached to the sample air stream of pumped gas and calibrated with a standard gas. Stable CO₂ levels (less than $0.2 \mu\text{mol/mol}$ variation) were usually encountered after ~ 10 min flushing following inflation of the bladder. Purging and filling the different types of sample flasks at each depth level usually required ~ 2 hours and 1200 L of firn air. The maximum difference in CO₂ mixing ratio observed between the start and the end of sampling was $1 \mu\text{mol/mol}$ at DC.

A high purity air extraction system was deployed consisting of a two-stage metal bellows pump (Parker) for filling small cylinders, i.e., for LGGE 0.5 L CSIRO glass flasks pressurized at 25 psi. Subsequently, the air emerging from the metal bellow pump was fed into a three-stage, oil-free, modified RIX SA3 piston compressor [Mak and Brenninkmeijer, 1994], which allowed the high volume air samples for the Max Planck Institute (MPI) to be compressed to ~ 120 bars in 5 or 10 L aluminum cylinders (Scott Marrin).

3. Measurements

In this paper we report the first δD measurements of methane from firn air, using the Methane Isotopomer Spectrometer (MISOS) developed by Bergamaschi

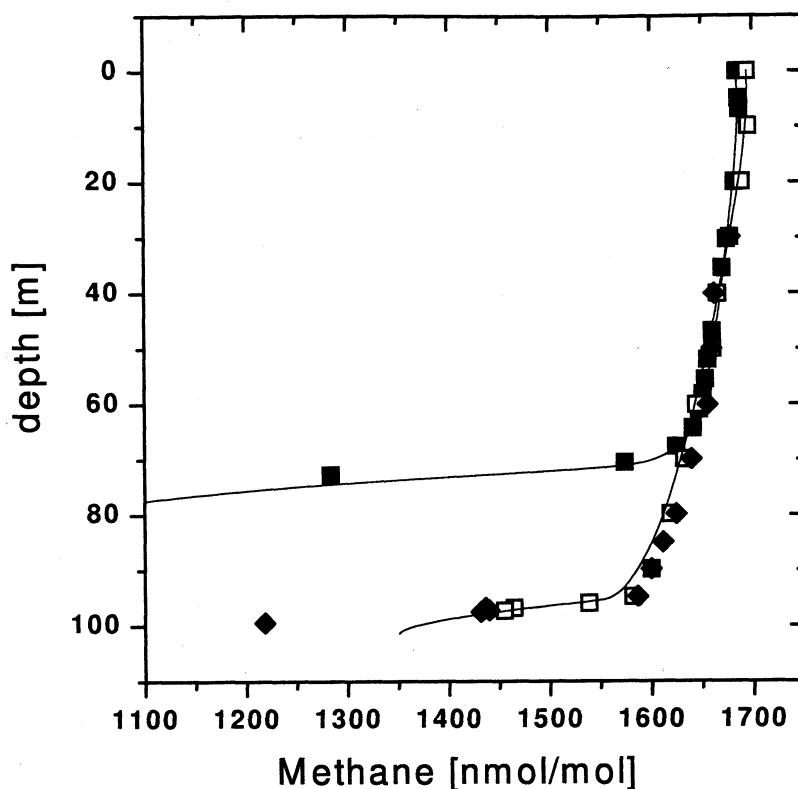


Figure 1. Methane mixing ratios measured by MPI (squares) and LGGE (diamonds) against firn depth at Dronning Maud Land (solid squares) and Dome Concordia (open squares and solid diamonds), compared to firn air diffusion model simulations (continuous lines) for the two sites.

[1994]. For ^{13}C the analysis were carried out in two laboratories, MPI and LGGE, using mass spectrometry. The LGGE ^{13}C measurements are the first reported on atmospheric samples using a continuous-flow technique on very small aliquots.

The high volume samples allowed a wide range of trace gases to be analyzed, which will be reported elsewhere. At MPI, gas chromatography (GC) analysis for CO, CH₄, CO₂, and SF₆ was performed. Further, mass spectrometry was applied for ^{13}C and ^{18}O isotope analysis of CO₂ and CO [Brenninkmeijer, 1993]. Analysis of the ^{14}C content of CO, CH₄, and CO₂ were done by accelerator mass spectroscopy.

At LGGE, aliquots of firn air were first used for the determination of CH₄ and CO₂ by GC. Then, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of CH₄ was measured with a Finnigan GC-Combustion interface coupled to a Finnigan MAT 252 isotope-ratio mass spectrometer.

3.1. Methane Mixing Ratios

Measurements of methane mixing ratios were made using a GC (HP 6890 at MPI, Varian 3300 at LGGE), equipped with a flame ionization detector. Working reference gases were calibrated for methane against two calibration gases from the National Oceanic and Atmospheric Administration Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (NOAA/CMDL) at MPI, and one

calibration gas checked against the NOAA/CMDL scale at LGGE. The overall precision for the firn air samples is estimated to be ± 2 nmol/mol for the MPI results and ± 4 nmol/mol for those of LGGE.

The data for DML and DC showed the expected decrease in methane with depth (Figure 1). At DML (January 1998) the mixing ratios ranged from the atmospheric level of 1684 ± 2 nmol/mol at the surface to 1284 ± 2 nmol/mol at the firn-ice transition at 73.5 m. Mixing ratios at DC (January 1999) were 1694 ± 2 nmol/mol at the surface and went down to 1218 ± 10 nmol/mol near the firn-ice transition at 99.5 m. Thus a change in concentration of more than 400 nmol/mol has been observed, reflecting the underlying increase of methane concentration over ~ 50 years. The two ambient air measurements from January 1998 and 1999 indicate an atmospheric increase of $+0.6\text{ \%}/\text{yr}$ for 1998.

The two methane series of MPI and LGGE at DC agreed well within the uncertainty of the measurements. One notable exception concerns the common sample depth near 97 m, where the MPI results were significantly higher than those of LGGE. The difference was also observed for $\delta^{13}\text{C}$ (CH₄) and for CO₂. The most plausible explanation lies in the sequence of sampling, and in the difficulty of recovering firn air in the low open porosity close-off region. The LGGE flasks were the first to be filled after inflating the bladder and, due

to the large amount of air to be sampled, the MPI flasks followed. At this specific depth level, the prolonged pumping may have created a route toward shallower levels in the firn thus filling of MPI flasks with younger air. Therefore only the LGGE results are considered at the DC depth of 97 m in the following discussion and interpretation.

3.2. Stable Isotopes of Methane

The $\delta^{13}\text{C}$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios are reported in the usual δ notation, i.e.,

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰}, \quad (1)$$

where R_{sample} and R_{std} denote the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ or D/H ratio, of sample and standard gas, respectively. The ^{13}C analyses were performed at LGGE on a Finnigan MAT-252 mass spectrometer, coupled to a Finnigan GC/combustion interface in continuous flow mode (CF-IRMS). A custom preconcentration unit was used to isolate methane from the major air constituents. This unit included a sample loop of 150 ml, a Haysep D column (20 cm length, 1/8 inch ID) held at -130°C with a pentane-ice slush, and a 3 m capillary focussing trap also held at -130°C , and identical to the main separation column (GS-Q, 30 m length, 0.32 mm ID). After preconcentration, methane was sep-

arated from the residual trace gases on the capillary column, combusted to CO₂ and injected with helium into the mass spectrometer for measurement of masses 44, 45, and 46. Isotopic calibration was performed against a pure CO₂ working standard with a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of $-45.98 \pm 0.02\text{ ‰}$ versus PDB, close to the carbon isotopic ratio of methane in the atmosphere. This value was determined by intercalibration with the MPI standard and with other laboratories measuring methane isotopes. Simultaneously, with the firn air measurements, the external accuracy of the CF-IRMS was determined by regularly analyzing a tank of atmospheric air sampled at Baring Head, New Zealand, on May 27, 1997, by D. Lowe (National Institute of Water and Atmospheric Research, NIWA), with a $\delta^{13}\text{C}$ of $-47.16 \pm 0.05\text{ ‰}$ versus PDB. The firn air samples were each measured at least 4 times, using a sample size of only 80 mL STP. The mean reproducibility on replicate firn air samples and the NIWA standard was $\pm 0.05\text{ ‰}$.

At MPI mass spectrometry (IRMS, Finnigan MAT 252) was used off-line after combustion of 1/3 of the methane aliquot to CO₂. A complete description of the experimental procedure at MPI is given by Bergamaschi *et al.* [2000]. The CO₂ was measured against a working standard calibrated against NBS-19 and a $\delta^{13}\text{C}$ value of -42.465 ‰ (V-PDB) was derived. For the international isotope standard NZCH [Brenninkmeijer, 1990] our measurements gave a value of -47.13 ‰ , close to

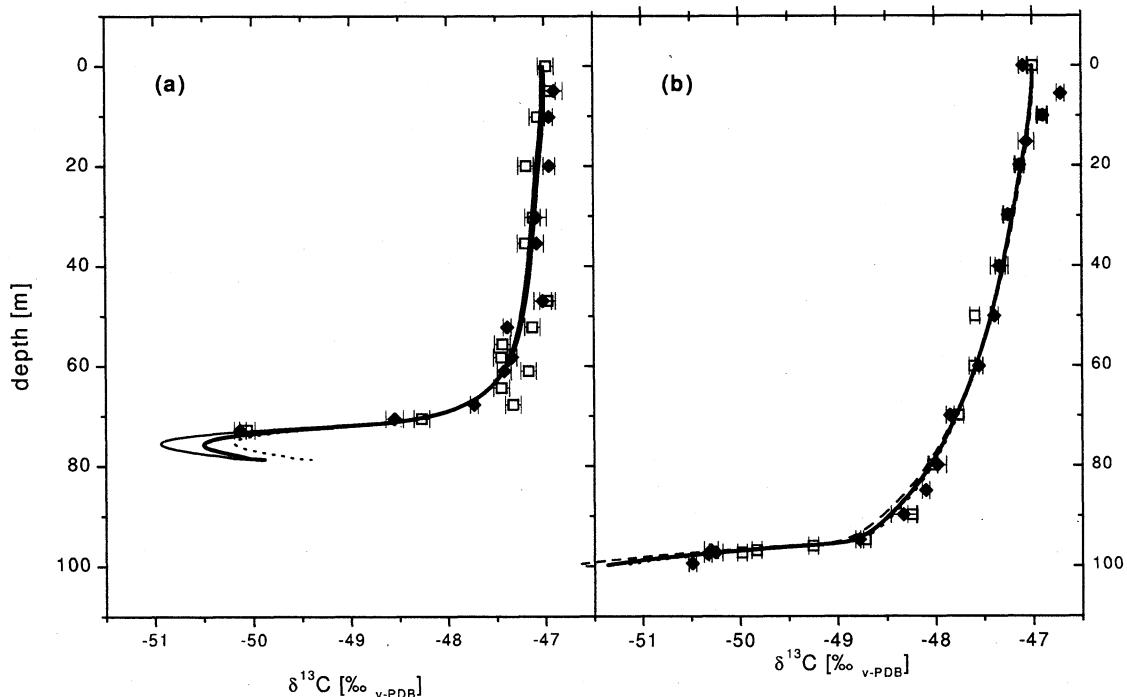


Figure 2. The $\delta^{13}\text{C}$ value of methane in firn air at (a) Dronning Maud Land and (b) Dome Concordia, measured by MPI (open symbols) and LGGE (solid symbols). Error bars are 1σ analytical precision and 1σ standard deviation on replicate measurements for MPI and LGGE, respectively. Lines running through the data are firn model results for the best atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ scenarios (as a function of time in Figure 5) for Dronning Maud Land (dashed line), Dome Concordia (dotted line), and the combination of both sites (solid line).

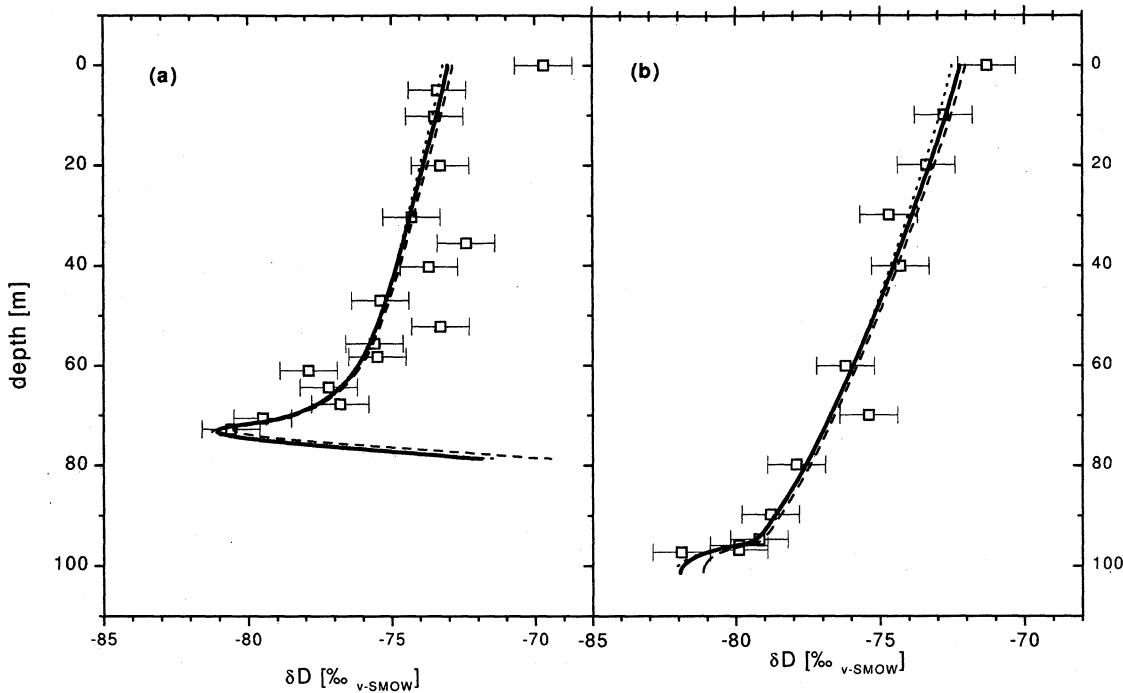


Figure 3. The δD of methane in firn air at (a) Dronning Maud Land and (b) Dome Concordia. Error bars are 1σ analytical precision. Lines running through the data are firn model results for the best atmospheric δD scenarios (as a function of time in Figure 6) for Dronning Maud Land (dashed line), Dome Concordia (dotted line), and the combination of both sites(solid line).

the $\delta^{13}\text{C}$ value of -47.12‰ based on a laboratory intercomparison [Röckmann, 1998]. The low abundance of methane in the older firn air samples necessitated the recovery of methane after the MISOS D/H measurements for subsequent combustion, instead of splitting samples as is usually done [Bergamaschi *et al.*, 2000]. The resulting measurement error in $\delta^{13}\text{C}$ was estimated to be $\pm 0.08\text{‰}$ for the DML data. The recovery was improved in 1999 and the measurement error thus reduced to $\pm 0.04\text{‰}$ for the DC data. Regarding the LGGE measurements of the DML samples (Figure 2a), made on residual air in the MPI flasks, a $+0.25\text{‰}$ correction was applied, which takes into account a mass spectrometer nonlinearity effect caused by peak intensity differences between standard and sample on this set of measurements.

The $\delta^{13}\text{C}$ values for DML and DC are shown in Figures 2a and 2b, respectively. At the surface, $\delta^{13}\text{C}$ was -47.0‰ in January 1998 (DML) and January 1999 (DC). With increasing depth the firn air methane was progressively depleted in ^{13}C and reached -50‰ at the firn-ice transition. The $\delta^{13}\text{C}$ measurements of both isotope laboratories are plotted together and a good agreement of $\sim 0.02\text{‰}$ is observed between the LGGE and MPI profiles. Only near the firn-ice transition of DC (Figure 2b) did the LGGE measurements become slightly lighter relative to those of MPI, most probably due to the sampling artifact discussed later. For DML (Figure 2a) the LGGE data set are significantly

less scattered. Between 50 and 70 m the MPI data vary by a factor of 2 more than the estimated measurement error of $\pm 0.08\text{‰}$. The contamination effects due to the recovery of the methane from the MISOS system as discussed above might have been more important than expected. Both laboratories measured a significant variation of nearly 0.3‰ in the top 10 m in the DC record (Figure 2b), most probably reflecting seasonal thermal fractionation of gas isotopes in cold firn compared to the relatively warm surface of the austral summer [Severinghaus and Brook, 1999]. This phenomenon impacts the firn composition only over the upper 10–15 m and has no effect deeper down, provided that there was no abrupt climate change at the surface over the time period covered by the firn air samples.

The total $\delta^{13}\text{C}$ range measured of nearly 3‰ from top to bottom of the two profiles is very large compared to direct atmospheric measurements. For example, the seasonal amplitude observed at a remote southern hemisphere station, Baring Head ($41^\circ \text{S}, 175^\circ \text{E}$), is around 0.4‰ ; the observed trend is smaller than $0.05\text{‰}/\text{yr}$ [Lowe *et al.*, 1994].

Measurements of δD (CH₄) on the MISOS system, which gives CH₃D/CH₄ ratios, are expressed relative to the δD (H₂O) standard V-SMOW. The reference gas has a δ value of -84.5‰ V-SMOW [Bergamaschi *et al.*, 2000]. There are no international standards for δD in methane to date, but our scale is the same as used in previous source and sink studies (see introduction). The

δD measurement error including sample preparation is estimated to be $\pm 1\text{\textperthousand}$.

The δD measurements are shown for DML and DC in Figures 3a and 3b, respectively. The values for the ambient air sample at DML in January 1998 were $-70\text{\textperthousand}$ and as light as $-80\text{\textperthousand}$ at the firn-ice transition at 73.5 m. For DC they were $-72\text{\textperthousand}$ in January 1999 and reached $-82\text{\textperthousand}$ at 97.5 m. The ambient air at DML and DC was 2 to 3% enriched compared to the shallowest firn air.

Thermal fractionation of the order of $0.3\text{\textperthousand}$ as encountered in the $\delta^{13}\text{C}$ firn profile is unlikely to be detected for δD measurements with the present resolution of $\pm 1\text{\textperthousand}$. In addition, it would be overwhelmed by the seasonality of the atmospheric signal for δD propagating in the shallow firn. As we will show later, the firn integrates seasonal variations after the first few meters. This means that the annual average should be $\sim -73.4\text{\textperthousand}$ in 1998 and $\sim -73.0\text{\textperthousand}$ in 1999. The strong kinetic isotope fractionation of nearly $300\text{\textperthousand}$ in the CH₄ + OH reaction drives a strong seasonal δD cycle, which reaches its maximum in May, beyond the summer maximum in OH. For January, ambient air measurements for δD are expected to be close to the annual mean value and not 2 to 3% enriched as observed. The measured difference between the ambient air samples and the first firn air samples is not expected and has no explanation at the moment. The fact that coherent atmospheric scenarios from DML and DC can be drawn from the firn profiles (next Section) suggests that there was no significant artifact in the firn (supposedly temperature, chemical composition, or density related) disturbing the δD signal, and that at least the relative trend in δD is robust.

As for the $\delta^{13}\text{C}$ variation, the observed δD range of $\sim 10\text{\textperthousand}$ from top to bottom is high compared to present atmospheric variations. For instance, a seasonal cycle of 4\textperthousand in East Antarctica has been deduced for Neumayer Station ($70^\circ \text{S}, 8^\circ \text{W}$), after calculating monthly mean values over a 6 year period [Marik, 1998]. In the following section, we will use a model of gas diffusion in firn to reconstruct the past atmospheric isotopic signal from the firn air data.

4. Firn Air Model

Firn is a medium permeable to gases, with increasing density and correspondingly decreased diffusivity from the surface (typical density of 300 kg m^{-3}) to the firn-ice transition (typical density 850 kg m^{-3}). Variations in atmospheric trace gas mixing ratio occurring at the surface continuously propagate downwards by molecular diffusion and under the effect of gravitation, and the atmospheric variations are attenuated by this diffusive mixing. In general, light gases such as methane diffuse faster downwards whereas gravitational settling favors the accumulation of the heavier gases in the deepest

part of the firn. Owing to these two main processes, mixing ratios as well as isotopic ratios are modified.

For reconstructing an atmospheric history of the methane isotopic ratios from the convoluted firn air signals, we apply the firn air transport model developed by Rommelaere *et al.* [1997]. The main assumptions in this model are that climatic (temperature and accumulation rate) and firn structural variables remain constant in time, and thus also the firn diffusivity profile and depth of the firn-ice transition.

The assumption of a constant temperature is not valid for the top 10–15 m, where seasonal variations propagate and, as a result, thermal fractionation of gases occurs. The impact of these effects is obvious from the $\delta^{13}\text{C}$ signal of DC (Figure 2b) but has also been detected for $\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$ and $\delta^{18}\text{O}(\text{O}_2)$ for the DML and DC samples (R. Neubert and M. Leuenberger, personal communication, 1999). To circumvent this problem, we only consider the measurements below 10 m. This does not introduce systematic errors as long as seasonal variations of a trace gas are averaged during the downward diffusion and not reinforced by the seasonal variations in thermal diffusion [Trudinger *et al.*, 1997; Severinghaus and Brook, 1999]. The factors that determine gas transport and mixing in the firn are molecular weight, molecular diffusion coefficient, pressure, temperature, and the porosity and tortuosity profiles of the firn matrix. The porosity profile is closely linked to the density profile of the firn. The effective diffusivity of a specific gas in the firn will depend on the porosity profile as well and on the molecular diffusivity of the pure gas in air. The profile of effective diffusivity is the main unknown in the model. We infer it, as proposed by Fabre *et al.* [2000], by calibration with a trace gas of well-known atmospheric evolution. Here we use the CO₂ history, based on atmospheric CO₂ monitoring since 1958 [Keeling and Whorf, 2000] and ice core measurements [Etheridge *et al.*, 1996]. Once the effective diffusivity profile has been calibrated for CO₂ the mixing ratio of any trace gas in the atmosphere can be computed by inversion techniques from its firn profile, its molecular diffusivity and its mass as described by Rommelaere *et al.* [1997]. This is true for all gases which do not react with the surrounding snow or ice.

In order to validate the diffusivity profiles for DML and DC, calibrated with CO₂ measurements, we apply the firn model to known atmospheric methane records. A fit through atmospheric measurements from Palmer Station (NOAA/CMDL), starting in 1978, and on ice core measurements [Etheridge *et al.*, 1992] is taken as input of the firn model. The model-generated DML and DC methane profiles are shown in Figure 1 together with our measurements. The agreement between the data and the model reconstruction based on the CO₂ calibration is excellent for DML. For DC a difference of $\sim 10 \text{ nmol/mol}$ is observed around 90 m, representing less than the equivalence of one year of atmospheric

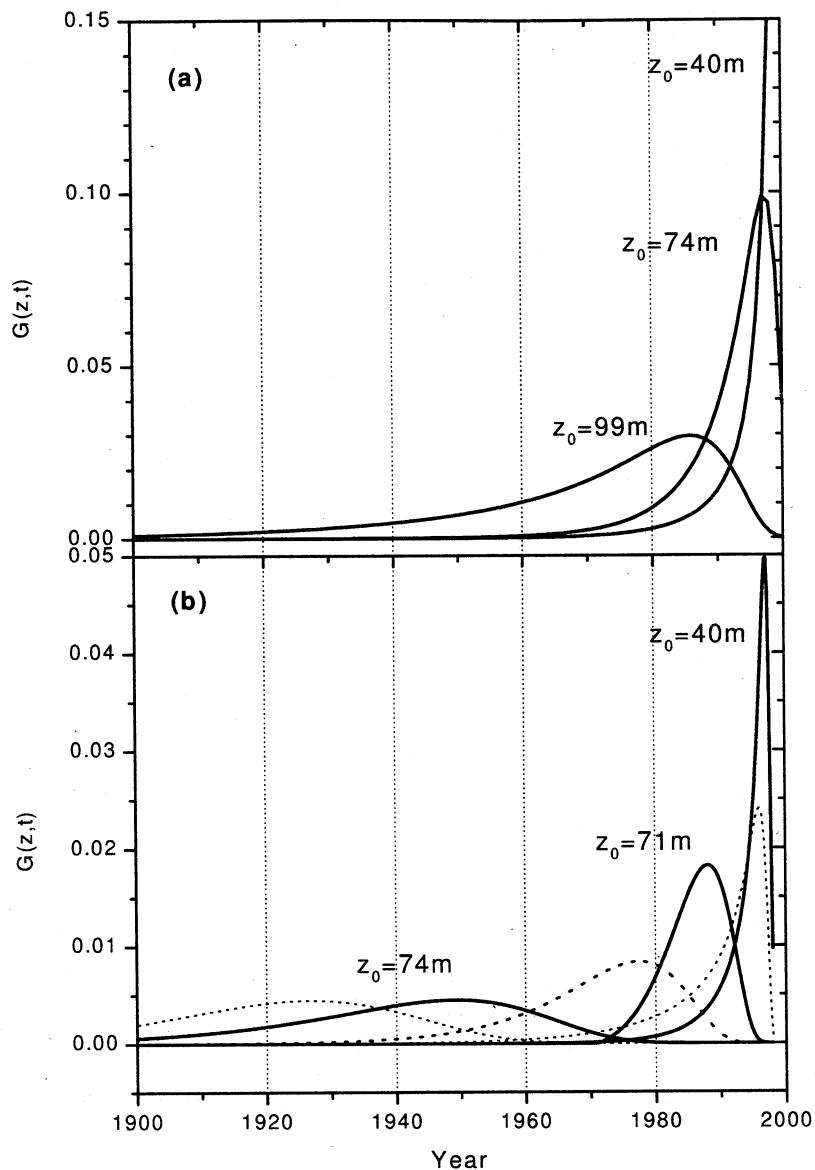


Figure 4. (a) Firn air age distribution for methane at depth z_0 for Dronning Maud Land, plotted as the transfer function $G(z, t)$ (model output) for different values of z_0 . (b) Firn air age distribution for methane at Dome Concordia.

evolution during industrial times. The mixing ratio of 1240 nmol/mol from the deepest firn air sample in DC could not be reproduced by the firn diffusion model, because density data suggest that this level is below the firn-ice transition, whereas the model requires open pores for the reconstruction of firn air mixing ratios. Because of the limited amount of air which could be pumped from this depth, no large air sample was taken. We refer to *Fabre [2000]* for a detailed discussion of the DC diffusivity profile, compared to other sites.

The firn air model allows the calculation of the age distribution of any trace gas with depth. This is shown in Figure 4 for methane at DML and DC. At both sites, contemporary air was still contributing significantly to the firn air of the top 40 m, while the average gas age rapidly increased toward the firn-ice transition. The age

distribution can be very different from site to site. In general, there is a trade off between high, "cold" sites with low accumulation rates and lower, "warmer" sites, which tend to have higher accumulation rates. Cold sites as DC will have a deeper firn-ice transition zone and thus covering a broader timescale than warmer sites like QML with a more shallow firn-ice transition zone. On the other hand, the lower accumulation rates in DC will result in a lower time resolution, i.e., in age distributions which are larger than in QML.

5. Reconstruction of Past Changes in the Isotopic Composition of Methane

Although routinely used for mixing ratios, the implementation of the inverse technique to isotope ratios

Table 1. Range of Free Parameters and Best Scenarios Used in Monte Carlo Runs of the Firn Air Diffusion Model to Get the Best Agreement Between Modeled and Measured Firn Profiles

Monte Carlo Parameters	Parameter Space	Best Scenario	Envelope
$\delta^{13}\text{C}$ (1950), ‰	-52.0 - -46.0	-48.75	±0.5
$\delta^{13}\text{C}$ (1950), ‰/yr	±1	0.0	±0.1
$\delta^{13}\text{C}$ (1999), ‰	-47.1 - -46.9	-47.0	±0.05
$\delta^{13}\text{C}$ (1999), ‰/yr	±0.5	0.03	±0.02
δD (1950), ‰	-85.0 - -50	-73.8	±3.9
δD (1950), ‰/yr	±2	-0.58	±0.6
δD (1999), ‰	-74.0 - -70.0	-72.2	±0.3
δD (1999), ‰/yr	±2	+0.82	±0.16

in the firn air model is not yet operational, owing to the nonlinearity of the forward model in the case of isotopes. We have instead used a Monte Carlo approach where scenarios of temporal trends in the isotopic composition of atmospheric methane were tested against the firn air profiles with the firn air model run in forward mode.

Since the firn air model is linear with regard to mixing ratios, each isotopomer (¹²CH₄, ¹³CH₄, and CH₃D) derived from (1) could be calculated separately by the firn air model. Subsequently, the model results were recombined to give ¹³CH₄/¹²CH₄ and CH₃D/¹²CH₄ ratios and the δ values calculated, using equation (1), and compared with the measured δ values. The diffusion coefficient for methane and its isotopomers in air was calculated after Bzowski *et al.* [1990]. Experimental estimates of the ratio of diffusion coefficients for ¹³CH₄ and ¹²CH₄, made on dry porous bentonite with a binary mixture of nitrogen and methane, show a remarkable agreement with the theoretical value [Pernaton *et al.*, 1996].

5.1. Monte Carlo Modeling

The atmospheric evolution (the firn air model input) was parameterized as a third-order polynomial defined in the time interval 1950 to 1998 (DML) and 1999 (DC). Sensitivity studies showed that atmospheric methane changes prior to 1950 hardly influenced the reconstructed firn air records at DML and DC.

We also tested linear and quadratic scenarios, which restricted the reconstructed results considerably, whereas the results from polynomials of higher order did not add new information within the experimental uncertainty. The third-order polynomial scenarios were set up with four free parameters: the δ value and yearly rate of change in 1950 and in 1999. Ten thousand depth profiles (the firn model output) for $\delta^{13}\text{C}$ and δD were calculated with the firn air model for DML and for DC, varying the polynomial coefficients, i.e., the four free parameters, at random within the limits given in Table 1. In a first step, the parameter space was considerably larger in order to test that no other solution exists. For

the final reconstruction the parameter range was narrowed down iteratively to the values given in Table 1.

The resulting firn model depth profile, which best reproduced the measurements, defines the most likely reconstructed atmospheric methane isotopic evolution of the past 50 years. In order to obtain this best scenario we define the error function

$$E = \sum_{i=1}^n \sqrt{[m(d_i) - \sigma(d_i)]^2} \times \frac{\Delta\sigma(d_i)}{\sum \Delta\sigma(d_i)}, \quad (2)$$

where $\sigma(d_i)$ are the observations and $m(d_i)$ the model results at depth d . The measurement error $\Delta\sigma(d_i)$ is introduced in order to give different weights to measurements done at LGGE and MPI, and for DML and DC. For $\delta^{13}\text{C}$ the measurement errors varied depending on the isotope laboratories and the year of analysis (MPI(1998,DML)=±0.08‰, MPI(1999,DC)=±0.04‰, LGGE(DML,DC)=± 0.05‰). The δD measurements had a reproducibility of ±1‰ for both sites and were only measured at MPI. The ambient air δD values at the surface were not used in the Monte Carlo runs because they are clearly different from the annual mean.

Because there are no known methane sources in the remote high-latitude Southern Hemisphere and the tropospheric air is well mixed, the profiles from DML and DC should represent an identical history. We therefore combined the two sites and performed a third Monte Carlo run (again with 10,000 parameter sets) using identical free parameters for both locations, and tested against both profiles.

5.2. Positive $\delta^{13}\text{C}$ Trend Over the Last 50 Years

The reconstructed atmospheric evolution of $\delta^{13}\text{C}$ is shown in Figure 5 for the three Monte Carlo runs. The main common feature of the different scenarios is the positive trend in the $\delta^{13}\text{C}$ signal over the last 50 years. Among the large range of parameters considered (Table 1), the best defined scenario for each of the three Monte Carlo runs, all lie within a much narrower range. We choose for the best scenario for the combination of DML and DC an error envelope defined by scenarios for which

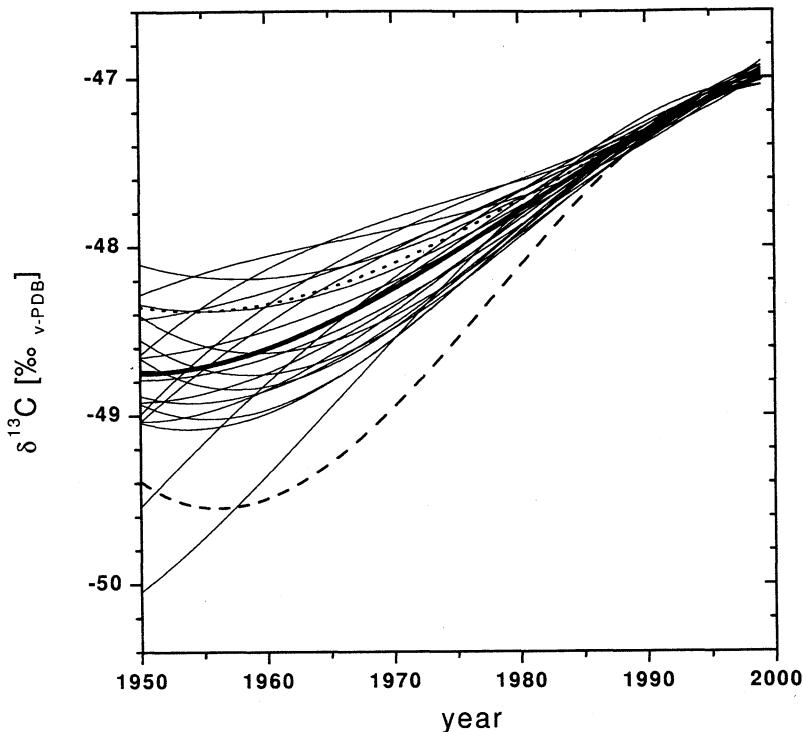


Figure 5. Atmospheric scenarios of $\delta^{13}\text{C}$ evolution for the last 50 years, reproducing the firn air profiles in Figure 2 of Dronning Maud Land (dashed line) and Dome Concordia (dotted line), based on Monte Carlo runs of a firn air diffusion model. The best scenario (solid line) reproduces both firn air profiles. The thin solid lines define an error envelopes around the best scenario (see Text). In addition, $\delta^{13}\text{C}$ values from the Cape Grim Air Archive (solid symbols) and other firn measurements (open symbols) [Francey et al., 1999] are shown.

the corresponding modeled depth profiles were within a $0.3\text{\textperthousand}$ range of each measurement and for which the Monte Carlo error (equation (2)) was within 5% of the best scenario. In Table 1 the best scenario is given together with its error envelope and it is also plotted in Figure 5. Here we plot only 20 of the above described scenarios defining the outer limits of the error envelope, while the structure of each scenario can still be seen. Close to the best scenario we can find scenarios which compensate higher values in the beginning with later lower values and vice a versa. This is a typical phenomenon for the reconstructed scenarios and is due to the age distribution discussed earlier. The calculated firn profiles corresponding to the best scenarios for DC and DML are compared with the measurements in Figures 2a and 2b.

For the annual trends and for the absolute $\delta^{13}\text{C}$ values the Monte Carlo approach has constrained the initial range in the parameter space by at least a factor of 2. The best scenarios generated separately for DML and DC have a very consistent trend for $\delta^{13}\text{C}$ of $+0.04 \pm 0.01\text{\textperthousand}/\text{yr}$ over the last 15 years but differ by nearly 1\textperthousand in 1950. The best scenario for DC starts around $-48.3 \pm 0.5\text{\textperthousand}$ in 1950 and ends after a positive trend over the last 50 years around $-47.0 \pm 0.05\text{\textperthousand}$ in 1999, whereas the best scenario for DML starts around

$-49.4 \pm 0.7\text{\textperthousand}$ in 1950 but is in very good agreement with the DC scenario from 1985 onwards. For the combined DC and DML Monte Carlo run, Figure 5 shows that the resulting atmospheric scenario is very close to the already extracted best DC scenario. With more samples taken in the deep DC firn compared to DML, together with the improved measurement error at MPI in 1999, the scenarios are all together better defined by the DC measurements. The best DML scenario lies clearly outside the error envelope for the combination of DML and DC, because it reproduces the DC data less precisely at depths around 90 m (see Figure 2b). An interesting feature is the turning point observed in the modeled $\delta^{13}\text{C}$ profile near the firn-ice transition zone in DML (75 m). Below 70 m the high firn density leads to an effective diffusion close to zero at DML, even though there are still open pores at this depth. In this layer the firn air age increases dramatically over short distances, and thus the atmospheric trend towards lighter $\delta^{13}\text{C}$ values can directly be seen in the firn profile.

In the work of Etheridge et al. [1998] a detailed $\delta^{13}\text{C}$ record, based on atmospheric methane measurements from the Cape Grim Air Archive and data from Antarctic firn air, was published for the time period 1978 to 1993. While their overall trend is comparable to our reconstructed trend over this period, there

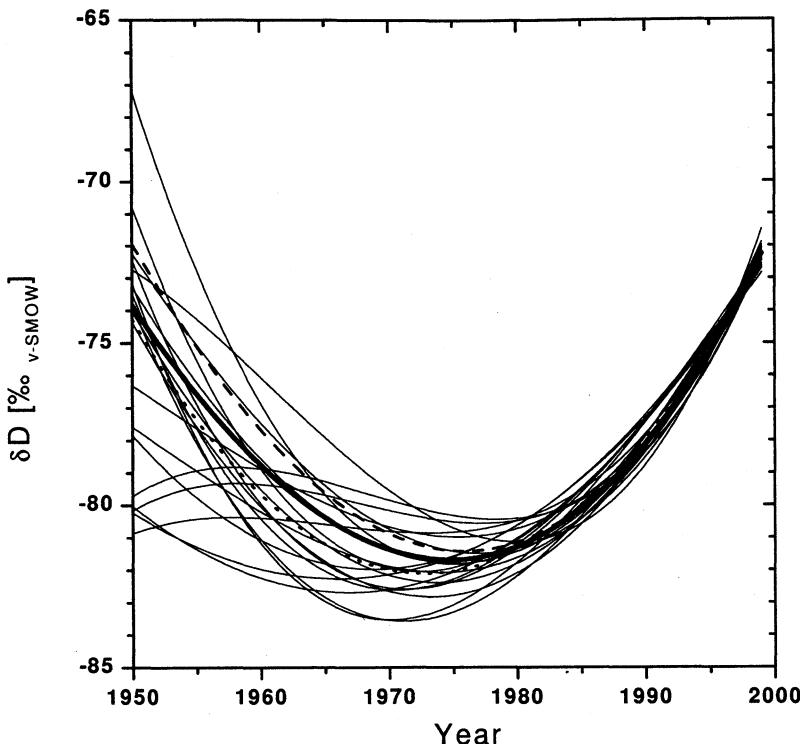


Figure 6. Atmospheric scenarios of δD evolution for the last 50 years, reproducing the firn air profiles in Figure 3 of Dronning Maud Land (dashed line) and Dome Concordia (dotted line), based on Monte Carlo runs of a firn air diffusion model. The best scenario (solid line) reproduces both firn air profiles. The thin solid lines represent error envelopes around the best scenario (see text).

is a significant offset of nearly $0.4\text{\textperthousand}$ between the two data sets. Their $\delta^{13}\text{C}$ values have subsequently been linked with the NZCH standard [Francey et al., 1999], which now allows a direct comparison with our data (Figure 5). The two data sets now agree within their error specification. From 1978 onward, their observed mean trend over the last 17 years is $+0.04\text{\textperthousand}/\text{yr}$, which is identical to our mean DC/DML positive $\delta^{13}\text{C}$ trend of $+0.04 \pm 0.01\text{\textperthousand}/\text{yr}$ over the same period. Thus the significantly higher trend reported earlier by Stevens [1988], $\sim +0.14\text{\textperthousand}/\text{yr}$ from 1978 to 1988, is further questioned.

5.3. Observed Minimum in the δD Record

The past atmospheric evolution of δD in methane is unknown. The δD can be reconstructed with as much confidence as $\delta^{13}\text{C}$ from firn air samples, even though D/H measurements are difficult and have a measurement uncertainty of $\pm 1\text{\textperthousand}$. Corrections for diffusion and gravitation are basically mass dependent and therefore identical for both stable isotopes. However, the δD variations from top to bottom in the firn air were more than $10\text{\textperthousand}$. This makes the reconstruction of the past atmospheric δD evolution very sensitive to its trend over the last few decades, as will be shown below.

Figure 6 shows the results for δD . The reconstructed scenarios start in 1950 at values between $-81\text{\textperthousand}$ and

$-67\text{\textperthousand}$. They show a clear minimum of between $-83\text{\textperthousand}$ and $-79\text{\textperthousand}$ in the 1970s and have strikingly similar slopes of $0.55 \pm 0.05\text{\textperthousand}/\text{year}$ over the last two decades. Scenarios with lower starting values tend to have their minima in the early 1980s at higher values. Even with a wide parameter range (Table 1), the best fits through the DML and DC data, separately and combined, gave a very coherent picture. Thus the Monte Carlo technique is able to constrain not only the starting point significantly, but also the present mean atmospheric value of $-72.2 \pm 0.3\text{\textperthousand}$ and the δD trend over the recent decades. The envelope for the combined scenarios was chosen in a way similarly to that for the $\delta^{13}\text{C}$ record. The set of scenarios shown corresponds to modeled depth profiles (Figures 3a and 3b) which fitted each measurement within a 3\textperthousand range and for which the associated error was again within 5% of the best scenario. As for $\delta^{13}\text{C}$, the modeled profiles for DML showed a change in trend toward enriched isotopic values in the nondiffusive zone near the firn-ice transition. This reflects the atmospheric trend prior to 1975.

Our δD reconstruction is unique and there is little data for comparison. There are unpublished δD data for Neumayer Station ($70^\circ \text{S}, 8^\circ \text{W}$) for the period 1989 to 1997 [Marik, 1998], which have a much larger experimental uncertainty of $\pm 5\text{\textperthousand}$. Our reconstructed δD trend for 1990 to 1999 of $+0.55 \pm 0.05\text{\textperthousand}/\text{year}$ is at the

lower end of the $+0.9 \pm 0.3\text{‰}$ /year which can be extracted from the Neumayer data. In terms of absolute values, and for discussion of the methane budget (section below), the intercalibration in δD between MPI and other laboratories measuring δD of methane must be addressed. The δD source signatures considered by Marik [1998] and used here for the discussion, had to be shifted by an offset of $+5.7\text{‰}$. This factor has been established by comparing parallel methane δD data sets at a remote station [Bergamaschi *et al.*, 2000].

6. Effects of Changing Sources and Sinks of Methane

After reconstructing atmospheric scenarios the next step is to infer changes in the methane sources and sinks that can explain these scenarios. In section 7 the two main features of the atmospheric records, the positive $\delta^{13}\text{C}$ trend and the observed minimum in the δD record, will first be qualitatively explained. The changes in the isotopic composition of methane in a period of increasing mixing ratios, combined with the delay due to the atmospheric response time [Tans, 1997], lead to complex connections, which are analyzed in detail using an atmospheric model.

The uninterrupted positive trend in $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 5) suggests in a first approach a shift from light to heavier sources during recent decades. The present-day $\delta^{13}\text{C}$ value of about -47‰ [Quay *et al.*, 1999] is not the weighted mean isotopic composition of all sources because of the fractionation accompanying the sink processes (oxidation with OH and Cl in the atmosphere and bacterial oxidation in soils). Estimation of the isotopic composition of methane, averaged over all sources, is based either on the sum of methane sources weighted by their isotopic signatures (bottom-up) or on the present atmospheric isotopic values taking into account relative contribution of the sinks and their kinetic isotopic effect (KIE)(top-down).

Using source distributions from Lelieveld *et al.* [1998] and isotopic source signatures from Hein *et al.* [1996, and references therein], the first approach gives $\delta_S(^{13}\text{C}) = -55.6 \pm 8.6\text{‰}$ for the mean isotopic composition of the methane sources. The high error reflects the current uncertainties in the methane budget and in the measured isotopic composition of sources.

The second approach gives a $\delta^{13}\text{C}$ value for the mean source of $\delta_S(^{13}\text{C}) = -52.0 \pm 0.8\text{‰}$. This calculation is based on a sink distribution from Lelieveld *et al.* [1998], and KIEs for the OH sink (88%, with mean OH mixing ratios of 5×10^{-6} molecules/cm³), oxidation in soils (5%) and for the stratosphere (7%) of 1.0039 ± 0.0004 [Saueressig, 1999], 1.021 ± 0.005 [King *et al.*, 1989], and 1.012 [Brenninkmeijer *et al.*, 1995] respectively. This second approach can only be applied to an equilibrium state, as has been shown by Tans [1997]. In reality, the rising methane levels in the past have influ-

enced the present atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ values [Lassay *et al.*, 2000]. During nonequilibrium states excess source methane leads to a smaller difference between the atmospheric and the mean source value.

The nonequilibrium effect can be well identified in the reconstructed δD signal. The observed minimum in δD (Figure 6) is partly explained by the large difference between the atmospheric value and the mean isotopic source composition. For an identical sink and source distribution as above and isotopic source signatures from Marik [1998, and references therein] bottom-up calculations lead to $\delta_S(D) = -283 \pm 13\text{‰}$. With an atmospheric global average of -79‰ (Bergamaschi [2000] and our firn measurements) and the corresponding KIE factors for the sink processes ($\text{KIE}_{OH}^D = 1.294 \pm 0.018$ [Saueressig, 1999], $\text{KIE}_{stratos}^D = 1.19 \pm 0.02$ [Irion *et al.*, 1996], and $\text{KIE}_{soil}^D = 1.066$ [Wahlen, 1993]), top-down calculations give a mean source signature of $\delta_S(D) = -274 \pm 10\text{‰}$. Again, the high error in the bottom-up calculation is due to current uncertainties, not only in the methane budget but also in the measured isotopic composition of sources. The difference of nearly 18‰ for the mean atmospheric source between the two calculations reflects the far-from-equilibrium state of the current atmosphere. In the calculations of Marik [1998], if methane sources remain constant from now on atmospheric δD values would reach their equilibrium state after more than 20 years, and a correction factor of $\sim 20\text{‰}$ has to be applied to present-day δD levels. Because the bottom-up calculation considers a steady-state situation, only the top-down calculation is affected by this correction factor, closing the gap of 18‰ between the two approaches for the mean atmospheric δD source.

The nonequilibrium state between sources and sinks leads to the observed decreasing trend for δD between 1950 and the minimum around 1975. High methane growth rates have led to excess source methane which is extremely depleted in δD relative to the atmospheric value. After stabilization and subsequently slowing down of the methane growth rates at the beginning of the 1980s [Dlugokencky *et al.*, 1994], a strong δD increase of $+0.55 \pm 0.05\text{‰}/\text{yr}$ is observed, clearly reflecting the shift toward the heavier atmospheric equilibrium values. The atmospheric model introduced in section 7 will take into account the nonequilibrium state of methane mixing ratios and isotopes in the atmosphere.

7. Changes in Methane Sources and Sinks Using an Atmospheric Model

To quantify the additional constraints for the methane budget gained from our reconstructed trends in $\delta^{13}\text{C}$ and δD over the last 50 years, we use the atmospheric eight-box model (BOSCAGE-8) from Marik [1998]. In this atmospheric model, transport is simulated by the exchange of gases between the lower atmosphere (six

Table 2. Emission rate, Mean $\delta^{13}\text{C}$, and δD of Natural and Anthropogenic Sources of Methane Used as Input to the BOSCAGE-8 Atmospheric Model^a

	Case A			Case B		
	OH Constant			OH Decreasing		
	1800	1950	1999	1800	1950	1999
Total source, Tg/yr:	211	354	519	262	375	517
Natural sources	135	135	135	200	200	200
Anthropogenic sources	76	219	384	62	175	317
$\delta^{13}\text{C}$ source, ‰	-55.9	-53.1	-52.0	-55.6	-53.4	-52.0
δD source, ‰	-274	-266	-262	-274	-267	-262
source signatures	$\delta^{13}\text{C}$			δD		
Natural sources	-59.6 -286			-57.9 -281		
Anthropogenic sources	-49.3 -254			-48.3 -250		

^aResults are given for two cases: A (OH constant), and B (OH decreasing)

latitudinal boxes) and the stratosphere (two boxes north / south). It was designed to simulate long-term atmospheric records of methane mixing ratios and isotope ratios, including their seasonal variations and annual trends.

The modeled tracers are CH₄ (including ¹³C and D) and SF₆. The model has a time resolution of 2 weeks and SF₆ measurements are used to calibrate the inter-box exchange time. The methane source distribution and seasonality is taken from Hein *et al.* [1997], while the source signatures for $\delta^{13}\text{C}$ and δD are taken within the range given by present publications (see previous section). The free parameters of the model are the total emission of each source type. Changing sinks will be considered by discussing two different model runs: case A with OH levels kept constant at the present value, and case B with decreasing OH levels in periods of growing methane and CO mixing ratios (see section 8). The sink KIE factors are taken with the values mentioned above. The model outputs have to reproduce (1) the present atmospheric values for $\delta^{13}\text{C}$ and δD from Neumayer station (70° S, 8° W) [Marik, 1998], (2) methane mixing ratios since 1800 based on Antarctic ice-core records [Etheridge *et al.*, 1998], and (3) present-day atmospheric methane distribution based on the NOAA/CMDL monitoring network.

In order to limit the range of scenarios tested in our simulation of long-term methane and isotopic trends in the high-latitude Southern Hemisphere, we consider two main assumptions about the evolution of methane sources. First, they are divided into two categories, natural and anthropogenic, with the natural source (i.e., wetlands and 10% of the total biomass burning) kept constant over the last 200 years. Second, the increasing anthropogenic source (rice paddies, ruminants, landfills, fossil fuel, and 90% of the total biomass burning) is related to human population growth, as suggested by

Khalil and Rasmussen [1985]. This assumption will be discussed in more detail together with the model results. In Table 2 the temporal scenarios since pre-industrial times of methane source strengths (natural and anthropogenic) and the mean $\delta^{13}\text{C}$ and δD source signatures for the two cases A (OH constant) and B (OH decreasing) are listed. The corresponding Antarctic $\delta^{13}\text{C}$ and δD trends calculated with the BOSCAGE-8 model are shown in Figure 7 together with the best estimate from the firn air measurements.

Until 1980 the assumption of an anthropogenic methane source strength proportional to human population is in agreement with changing methane mixing ratios over the past 200 years. After 1980, however, decreasing methane-growth rates [Dlugokencky *et al.*, 1994] make it necessary to decouple the two variables. Therefore we lowered the annual increase of methane sources in 1983 from ~6.3 Tg/yr (+1.3 %/yr) to ~1 Tg/yr (+0.2%) until 1991 and we kept it constant afterward for case A (constant OH). The decreasing OH levels until 1978 in case B result in a slightly lower annual methane source increase before 1983 (+5 Tg/yr).

For $\delta^{13}\text{C}$ the comparison of the modeled and firn-based reconstructed evolution of the atmospheric trend over the past 50 years is encouraging (see Figure 7a). Both cases A and B fall within the envelope of scenarios given by the firn model. The positive $\delta^{13}\text{C}$ trend corresponds to a calculated increase of the anthropogenic methane source, implicating a positive trend in the mean $\delta^{13}\text{C}$ source as listed in Table 2. In contrast, the results for δD scenarios differ significantly from the reconstructed atmospheric δD . For both cases A and B the calculated δD values show a pronounced minimum around 1980, which happens later and is 1 to 3‰ lighter than the firn air-derived δD scenario. As a consequence, the modeled trend over the last 20 years

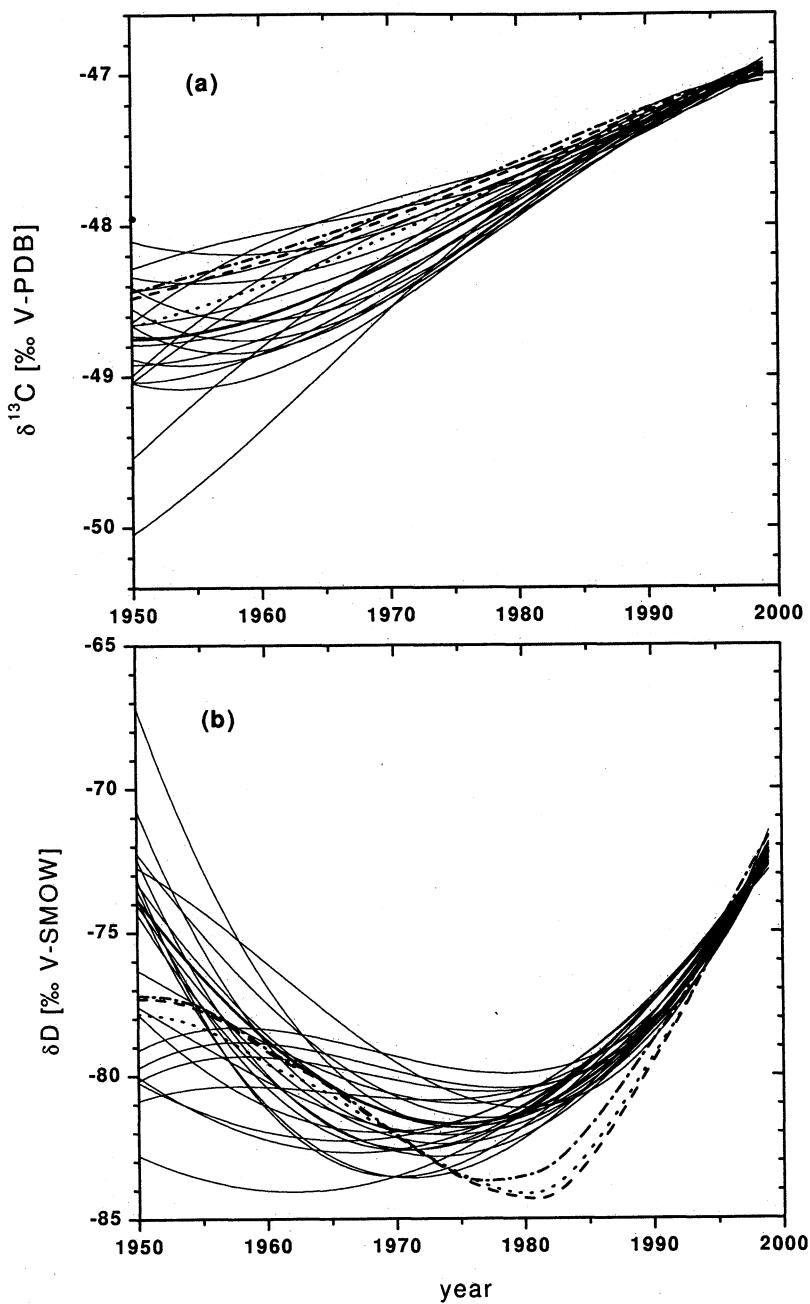


Figure 7. (a) Comparison of three outputs of the atmospheric methane isotope model BOSCAGE-8 with the best scenario (solid line) from reconstruction of the atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ trend over the last 50 years from Dronning Maud Land and Dome Concordia. The dotted line corresponds to the Case A output assuming constant OH levels over the last 200 years; the dashed line corresponds to case B with OH levels linearly decreasing by 23% from 1885 to 1978. In case C (dash-dotted line) the growth rate of methane sources is optimized to better fit the recent trend in mixing ratios and isotopes. (b) Same for δD .

is more pronounced than the trend reconstructed from the firn profiles (+0.7 instead of 0.55‰/yr). If real, the enhanced gradient over the last two decades would lead to firn profiles depleted by more than 1‰ compared to our δD measurements at DML and DC.

The main parameter, influencing the position of the δD minimum, is the time at which the growth of methane sources started to slow down. The response of at-

mospheric δD to a decrease in methane growth rates is fast compared to the atmospheric lifetime of methane, because the difference between the sinks and sources decreases and drives the atmosphere towards its equilibrium value. This implies that the δD trend changed from negative to positive values, whereas the positive growth rate of mixing ratios only change in strength from 1 to 0.2 ‰/yr. This makes mixing ratios less sen-

sitive than the isotopic ratios to any change in the total methane source strength. For the BOSCAGE-8 runs shown in Figures 7a and 7b for $\delta^{13}\text{C}$ and δD , respectively, the growth in the methane source was adapted in order to shift the minimum toward 1975 (case C), while trends in mixing ratios and $\delta^{13}\text{C}$ still had to be reproduced. The other model parameters were kept unchanged compared to case A. This approach implied for constant OH levels, methane source strengths that changed earlier and less abruptly. The growth rates are stepwise reduced from 1974 onward (before 1974: 6.6 Tg/yr (1.4%); 1974-1981: 5 Tg/yr (1%); 1981-1991: 1.6 Tg/yr; short period of decline from 1991 to 1994: -1.8 Tg/yr) and the methane source strength stays constant at 519 Tg/yr after 1994. This scenario of total methane emissions best reproduces the observed atmospheric mixing ratios, while it still agrees with the firn-based reconstruction of the $\delta^{13}\text{C}$ trend (Figure 7a, case C). Nevertheless, for δD even this run (case C, Figure 7b) still lies outside the uncertainty envelope of the firn-based scenario. The calculated δD minimum happens either ~ 5 years too early or is 1-2‰ too light.

Another parameter influencing the δD minimum, however, is the fractionation factor in the sink process. Sensitivity tests made with the BOSCAGE-8 model in order to shift the minimum by about 1‰ towards heavier values, resulted in a reduction of the mean tropospheric KIE factor from 1.27 to 1.22, by a reduction of the total sink contribution of OH from 88% to 81% towards the soil sink and a reduction of the KIE_{OH}^D from 1.294 to 1.250. For the mean δD source this would result in a shift from -262‰ to -255‰, with δD source signatures being at the lower end of their error specification.

The tests described above, although limited, give some indications on the sensitivity of the model output to key parameters. Additional work is needed before the best constraints on the methane budget can be extracted from our data set.

8. Discussion

When assuming that OH levels remained unchanged over the last 200 years, only the increasing anthropogenic source is responsible for growing methane mixing ratios and the positive $\delta^{13}\text{C}$ and δD trend towards a heavier equilibrium state in both isotopes. Assuming a constant natural source of 135 Tg/yr, the ratio between natural and anthropogenic sources has decreased since pre-industrial times from ~ 1.8 to ~ 0.4 . With the mean anthropogenic source being more than 10‰ enriched in $\delta^{13}\text{C}$ relative to the mean natural source, the global methane source would have become $\sim 4\text{‰}$ heavier in $\delta^{13}\text{C}$ compared to 1800 and 2‰ heavier since 1950 (Table 2). This potential 2‰ shift is close to our reconstructed trend of $1.7 \pm 0.7\text{‰}$. Thus, even if for all these values the far-from-equilibrium state of the atmosphere is taken into account by the model, the atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ trend still closely reflects the underlying trend of the mean methane source. The situation is

different for δD . Here the difference between mean anthropogenic and natural source is more than 30‰, making the present global source up to 12‰ heavier in δD than compared to pre-industrial values. This time the atmospheric shift in δD values is not comparable to the differences in the mean sources, because of the already mentioned far-from-equilibrium state of the present atmosphere. For the last 50 years the expected shift of 7‰ is less directly seen in the reconstructed scenarios than for $\delta^{13}\text{C}$.

When assuming that the OH sink increased by 23% between 1885 and 1978 [Thompson and Cicerone, 1986; Marik, 1998] the methane increase since pre-industrial times is due to a combination of increasing anthropogenic sources and decreasing sink. In addition, the ratio between natural and anthropogenic sources since pre-industrial times becomes more important (from ~ 3.2 to ~ 0.6), in order to compensate for the more important sink in pre-industrial times. As we still assume that the natural and anthropogenic sources remained constant and proportional to human population respectively, we need to compensate for the higher isotopic fractionation in the past during elevated OH levels by shifting natural and anthropogenic sources towards heavier values. The δD is far more sensitive to changing OH levels than $\delta^{13}\text{C}$, because of the very large fractionation of $\sim 300\text{‰}$ in this sink process. The mean anthropogenic and natural δD source have thus both to be changed in the range of $+5\text{‰}$ in order to compensate for the increased sink.

Overall, our interpretation of the temporal trends deduced from the firn air profiles suffers from several caveats: (1) the lack of intercalibration laboratories measuring methane isotopes on sources and in the atmosphere (we note that this concerns the absolute δD and $\delta^{13}\text{C}$ values, but not the trends derived in this study), (2) the large range of δ values for the sources, (3) the uncertainties in the fractionation factors for the different sinks, (4) the limited number of free parameters (e.g., not including the strength of individual sources, changing natural sources, etc.) tested in the BOSCAGE-8 model so far. All together, this makes it difficult to quantify the evolution of individual methane sources since pre-industrial times from the firn air data alone. Concerning the OH sink, the expected δD trends calculated by BOSCAGE-8 also suffer from the problems listed above. Even if δD is very sensitive to OH changes, we cannot confidently differentiate between the two considered cases A and B with our firn profiles. Still, any future attempt to produce a methane budget on the corresponding time period should be tested against the temporal evolution of the three tracers now available: the mixing ratio and the two stable isotopes.

9. Conclusions

The present data from two Antarctic sites, Dronning Maud Land and Dome Concordia, extend and complete existing records of $\delta^{13}\text{C}$ of methane and appear to be

the first ever reported for past δD of methane. A Monte Carlo approach using a firn air model gives the most plausible scenarios of atmospheric trends based on the measured firn profiles. We found very similar reconstructed trends for $\delta^{13}\text{C}$ and δD for the two Antarctic sites, thus allowing us to combine both firn air profiles and to increase the precision of the reconstruction. We revealed a positive $\delta^{13}\text{C}$ shift of $1.7 \pm 0.7\text{‰}$ over the last 50 years, with a trend of $+0.04 \pm 0.01\text{‰}/\text{yr}$ over the last 15 years. The latter trend compares very well with previously published $\delta^{13}\text{C}$ measurements based on the Cape Grim air archive and Law Dome firn air [Francey et al., 1999]. The reconstructed trends of δD revealed a decrease until ~ 1975 followed by a gradual increase of $0.55 \pm 0.05\text{‰}/\text{yr}$ over the last 2 decades. The δD minimum reflects the non-equilibrium state between atmospheric methane and its sources and sinks in a period of changing budget. We tested some scenarios of changing methane budget against our temporal reconstruction with the help of an atmospheric eight-box model from Marik [1998]. Assuming constant sinks and natural sources over the last 200 years, and an increase in the anthropogenic sources proportional to human population, the model reproduced reasonably well the temporal trend of methane and its stable isotopes until 1975. The minimum in our δD record at that time required a decrease in the growth rate of methane emissions from 6.3 to 5 Tg/yr until 1981, with a further drop afterward to 1.6 Tg/yr until 1991, before methane source strength stabilized from 1994 onward (short period of decline from 1991 to 1994). Over the considered time period we also considered changes in the sink strength. This allowed to change the ratio between the isotopically lighter natural sources and the isotopically heavier anthropogenic sources, which is responsible for the observed shift in the equilibrium value of $\delta^{13}\text{C}$ and δD toward heavier values. Our present knowledge of the atmospheric methane cycle, including the isotopic information based on atmospheric records, source signatures and kinetic isotope effects of the sinks, permitted us to reproduce our observed positive $\delta^{13}\text{C}$ trend and the main features of our firn-based δD trend. Nevertheless, the difference in the calculated and observed δD record over the last 2 decades indicates that there may still be some ambiguity in the actual KIE factors, the sink distribution and the applied models. The importance of the methane isotope data from firn air of the last 50 years presented here will increase with higher precision of the source signatures for δD and of the fractionation factors of the sink process. The comparison with firn air measurements going further back in time together with a Northern hemisphere record, defining an interhemispheric gradient, would also put important constraints on the global methane budget. All this will considerably improve our knowledge of changes in the atmospheric source and sink processes of methane that have caused the large increase in methane mixing ratios since pre-industrial times.

Acknowledgments. This work is a contribution to the FIRETRACC/100 Project, under the European Commission Environment and Climate Program (1994-1998) contract ENV4-CT97-0406. It benefited from the field support of the EPICA joint ESF/EC program, of the French polar institute (IFRTP) and of the ENEA Antarctic Project (Italy) at Dome C, and of the British Antarctic Survey at Dronning Maud Land. We thank Adeline Fabre for help in firn air diffusion modelling, Laurent Arnaud for field sampling at Dome C, Dave Lowe and Ingeborg Levin for intercalibration of standards. Additional financial support for the LGGE work was provided by the Programme National de Chimie Atmosphérique (INSU-PNCA) and by the European Program EPICA (contract ENV4-CT95-0074). J.C. expresses his gratitude to John Hayes (Woods Hole Oceanographic Institute, formerly at Indiana University) and to Jean Jouzel (CEA/LSCE) for early advice and help in the development of the continuous-flow technique at LGGE.

References

- Andersen, B. L., Modeling isotopic fractionation in systems with multiple sources and sinks with application to atmospheric CH₄, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 191-196, 1996.
- Bergamaschi, P., M. Schupp, and G.W. Harris, High-precision direct measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer, *App. Opt.*, 33, 7704-7716, 1994.
- Bergamaschi, P., M. Bräunlich, T. Marik, and C. A. M. Brenninkmeijer, Measurements of CH₄ and its carbon and hydrogen isotopes at Izana, Tenerife - Seasonal cycles and synoptic scale variations, *J. Geophys. Res.*, 105, 14,531-14,546, 2000.
- Brenninkmeijer, C. A. M., A light carbonate standard for ^{13}C analysis of atmospheric methane, *Rep. INS-R-913*, Inst. Nucl. Sci., Lower Hutt, New Zealand, 1990.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Measurement of the abundance of ^{14}CO in the atmosphere and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of atmospheric CO, with application in New-Zealand and Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 98, 10,595-10,614, 1993.
- Brenninkmeijer, C. A. M., D. C. Lowe, M. R. Manning, R. J. Sparks, and P. F. J. van Velthoven, The ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic composition of CO, CH₄ and CO₂ in the higher southern latitudes lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 26,163-26,172, 1995.
- Brown, M., The singular value decomposition method applied to the deduction of the emissions and the isotopic composition of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 100, 11,425-11,446, 1995.
- Bzowski, J., J. Kestin, E. A. Mason, and F. J. Uribe, Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: Eleven polyatomic gases and five noble gases, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 1179-1232, 1990.
- Chappellaz, J. A., J. M. Barnola, D. Raynaud, Y. S. Korotkevich, and C. Lorius, Ice-record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, 345, 127-131, 1990.
- Craig, H., C. C. Chou, J. A. Welhan, C. M. Stevens, and A. Engelkemeir, The isotopic composition of methane in polar ice cores, *Science*, 242, 1535-1538, 1988.
- Crutzen, P. J., and P. H. Zimmermann, The changing photochemistry in the troposphere, *Tellus*, 43, 136-151, 1991.
- Dlugokencky, E. J., P. P. Steele, P. M. Lang, and K. A. Masaire, The growth rate and distribution of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 99, 17,021-17,043, 1994.
- Etheridge, D. M., G. I. Pearman, and P. J. Fraser, Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from high

- accumulation-rate Antarctic ice core, *Tellus*, 44, 181-294, 1992.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J.-M. Barnola, and V. I. Morgan, Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *J. Geophys. Res.*, 101, 4115-4128, 1996.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. J. Francey, and R. L. Langenfelds, Atmospheric methane between 1000 AD and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *J. Geophys. Res.*, 103, 15,979-15,993, 1998.
- Fabre, A., J.-M. Barnola, L. Arnaud, and J. Chappellaz, Determination of gas diffusivities in polar firns: Comparison between experimental measurements and inverse modelling, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 557-560, 2000.
- Francey, R. J., M. R. Manning, C. E. Allison, S. A. Coram, D. M. Etheridge, R. L. Langenfelds, D. C. Lowe, and L. P. Steele, A history of δ¹³C in atmospheric CH₄ from Cape Grim Air Archive and Antarctic firn air, *J. Geophys. Res.*, 104, 23,631-23,643, 1999.
- Fung, I., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L. P. Stelle, and P. J. Fraser, Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 11,089-11,104, 1991.
- Hein, R., P. J. Crutzen, and M. Heimann, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 43-76, 1997.
- Irion, F. W. et al., Stratospheric observations of CH₃D and HDO from ATMOS infrared solar spectra: Enrichments of deuterium in methane and implications for HD, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2381-2384, 1996.
- Kandilar, M., and G. J. McRae, Inversion of the global methane cycle using chance constrained programming: methodology and results, *Chemosphere*, 30, 1151-1170, 1995.
- Keeling, C. D., and T. P. Whorf, Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network, in *Trends: A Compendium of Data on Global Change*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Nat. Lab., U.S. Dep. of Energy, Oak Ridge, Tenn., 2000.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmos. Environ.*, 19, 397-407, 1985.
- King, S. L., P. D. Quay, and J. M. Landsdown, The ¹³C/¹²C kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *J. Geophys. Res.*, 94, 18,273-18,277, 1989.
- Lassey, K. R., D. C. Lowe, and M. R. Manning, The trend in atmospheric methane δ¹³C and implications for isotopic constraints on the global methane budget, *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 1-41, 2000.
- Lelieveld, J., P. J. Crutzen, and F. J. Dentener, Changing concentration, lifetimes and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus*, 50, 128-150, 1998.
- Levin, I., P. Bergamaschi, H. Doerr, and D. Trapp, Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany, *Chemosphere*, 26, 161-177, 1993.
- Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt, and D. E. Worthy, Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 104, 26,125-26,135, 1999.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, G. W. Brailsford, K. R. Lassey, and A. Gomez, Concentration and ¹³C records of atmospheric methane in New-Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources, *J. Geophys. Res.*, 99, 16,913-16,925, 1994.
- Lowe, D. C., et al., Shipboard determinations of the distribution of ¹³C in atmospheric methane in the Pacific, *J. Geophys. Res.*, 104, 26,125-26,135, 1999.
- Mak, J. E., and C. A. M. Brenninkmeijer, Compressed air sample technology for isotopic analysis of atmospheric carbon monoxide, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 11, 425-431, 1994.
- Marik, T., Atmospheric δ¹³C and δD Measurements to balance the Global Methane Budget, Ph.D. thesis, 120 pp., Univ. of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 1998.
- Pernaton, E., A. Prinzhöfer, and F. Schneider, Reconsideration of methane isotope signature as a criterion for the genesis of natural gas - Influence of migration on isotopic signatures, *Rev. Inst. Francais Petrol.*, 51, 635-651, 1996.
- Quay, P. D., J. Stutsman, and R. J. Francey, δ¹³C of atmospheric CH₄ at Cape Grim, 1991-1995, *Baseline Atmos. Program Australia*, 1991, 110-111, 1996.
- Quay, P. D., J. L. Stutsman, D. O. Wilbur, A. K. Snover, E. J. Dlugokencky, and T. A. Brown, The isotopic composition of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 445-461, 1999.
- Röckmann, T., Measurement and interpretation of ¹³C, ¹⁴C, ¹⁷O and ¹⁸O variations in atmospheric carbon monoxide, Ph.D. thesis, 151 pp., Univ. of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 1998.
- Rommelaaere, V., L. Arnaud, and J.-M. Barnola, Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse methods, *J. Geophys. Res.*, 102, 30,069-30,083, 1997.
- Saueressig, G., Bestimmung von Isotopentrennfaktoren in den atmosphärischen Methanabbaureaktionen, Ph.D. thesis, 210 pp., Univ. of Mainz, Mainz, Germany, 1999.
- Schwander, J., J. M. Barnola, C. Andrie, M. Leuenberger, A. Ludin, D. Raynaud, and B. Stauffer, The age of the air and the ice at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 98, 2831-2838, 1993.
- Severinghaus, J. P., and E. J. Brook, Abrupt climate change at the end of the Last Glacial Period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930-934, 1999.
- Snover, A.K., P.D. Quay, and W.M.Hao , The D/H content of methane emitted from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 11-24, 2000.
- Stevens, C. M., Atmospheric methane, *Chem. Geol.*, 71, 11-21, 1988.
- Stevens, C. M., and F. E. Rust, The carbon isotopic composition of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 87, 4879-4882, 1982.
- Tans, P. P., A note on isotopic ratios and the global atmospheric methane budget, *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 77-81, 1997.
- Thompson, A. M., The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes, *Science*, 256, 1157-1165, 1992.
- Thompson, A. M., and R. J. Cicerone, Atmospheric CH₄, CO and OH from 1860 to 1985, *Nature*, 321, 148-150, 1986.
- Trudinger, C. M., I. G. Enting, D. M. Etheridge, R. J. Francey, V. A. Levchenko, L. P. Steele, D. Raynaud, and L. Arnaud, Modeling air movement and bubble trapping in firn, *J. Geophys. Res.*, 102, 6747-6763, 1997.
- Wahlen, M., The global methane cycle, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 21, 407-426, 1993.

joeckel@mpch-mainz.mpg.de; marik@mpch-mainz.mpg.de)
O. Aballain, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 rue Moliere - Domaine Universitaire, BP 96, 38402 Saint Martin d'Heres Cedex, France. (aballain@glaciog.ujf-grenoble.fr; barnola@glaciog.ujf-grenoble.fr;jerome@glaciog.ujf-grenoble.fr)

R. Mulvaney, Ice and Climate Division, British Antarctic

Survey, High Cross Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, UK. (R.Mulvaney@bas.ac.uk)

W.T. Sturges, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK. (w.sturges@uea.ac.uk)

(Received May 23, 2000; revised February 13, 2001; accepted March 6, 2001.)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alley R.B., 1987, Firn densification by grain boundary sliding: a first model, *J. de Physique*, **48** (C1), 249-256
- Arnaud L., 1997, Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux, *Thèse de Doctorat (Ph-D Thesis)–Grenoble I*
- Arrhenius S., 1896, On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, *Philosophical Magazine Ser 5*, Vol 41, **251**, April, 237-276
- Arzt, E., Ashby M.F., Easterling K.E., 1983, Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams : four case studies, *Metallurgical Trans. A*, **14**, 211-221
- Barnola J.M., Pimienta P., Raynaud D., Korotkevich Y.S., 1991, CO₂-Climate relationship deduced from the Vostok ice-core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air-dating, *Tellus*, **43** (B), 83-90
- Barns D.W., Edmonds J.A., 1990, An evaluation of the relationship between the production and use of energy and atmospheric methane emissions, *Rep. TR047, Carbon Dioxide Res. Prog.*, U.S. Dep. Of Energy, Washington D.C.
- Battle M., Bender M., Sowers T., Tans P., Butler J., Elkins J., Conway T., Zhang N., Lang P., Clarke A.D., 1996, Histories of atmospheric gases from the firn at South Pole, *Nature*, **383**, 231-235
- Bender, M. L., T. Sowers, J.-M. Barnola, and J. Chappellaz, 1994, Changes in the O/N ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firn at Vostok Station, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 189-192
- Bergamaschi P., 1993, Messungen der ¹³CH₄/¹²CH₄ –und ¹²CH₃D/¹²CH₄- Verhältnisse an Proben atmosphärischer Methanquellen mittels Diodenlaserabsorptionsspektroskopie, *Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät Universität Heidelberg*
- Bergamaschi P. et Harris G.W., 1995, Measurements of stable isotope ratios (¹³CH₄/¹²CH₄ ; ¹²CH₃D/¹²CH₄) in landfill methane using a tunable diode laser absorption spectrometer, *Global Biogeochem. Cycles*, **9** (4), 439-447
- Bergamaschi P., 1997, Seasonal variations of stable hydrogen and carbon isotope ratios in methane from Chinese rice paddy, *J. of Geophys. Res.*, **102** (D21), 25383-25393
- Bergamaschi P., Lowe D.C., Manning M.R., Moss R., Bromley T., Clarkson T.S., 2001, Transects of atmospheric CO, CH₄, and their isotopic composition across the Pacific : Shipboard measurements and validation of inverse models, *J. of Geophys. Res.*, **106** (D8), 7993-8011

Blake D.R., Mayer E.W., Tyler S.C., Makide Y., Montague D.C., Rowland F.S., 1982, Global increase in atmospheric methane concentrations between 1978 and 1980, *Geophys. Res. Lett.*, **9** (4), 477-480

Blunier T., Chappellaz J., Schwander J., Stauffer B., Raynaud D., 1995, Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch, *Nature*, **374**, 46-49

Bottinga Y, 1969, Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 49-64

Bönish H., 1997, Aufbau einer teilautomatisierten Aufbereitungsapparatur für Methan aus Heidelberger Luft, *Diploma Thesis, Institut für UmweltPhysik, Universität Heidelberg*

Brand W.A., 1996, High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry, *Journal of mass spectr.*, **31**, 225-235

Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndall G.S. (eds), 1999, Atmospheric chemistry and global change, *Oxford University Press*, Oxford and New York, NY, USA, 654 pp

Bräunlich M., 2000, Study of atmospheric carbon monoxide and methane using isotopic analysis, *Diploma Thesis, Universität Heidelberg*

Bräunlich M, Aballain O., Marik T., Jöckel P., Brenninkmeijer C.A.M., Chappellaz J., Barnola J.M., Mulvaney R., Sturges W.T., 2001, Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firn air, *J. of Geophys. Res.*, **106** (D17), 20465-20481

Brenninkmeijer C.A.M., Lowe D.C., Manning M.R., Sparks R.J., van Velthoven P.F.J., 1995, The ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic composition of CO, CH₄, and CO₂ in the higher southern latitudes lower stratosphere, *J. of Geophys. Res.*, **100** (D12), 26163-26172

Brenninkmeijer C.A.M., Müller R., Crutzen P.J., Lowe D.C., Manning M.R., Sparks R.J., van Velthoven P.F.J., 1996, A large ^{13}CO deficit in the lower Antarctic stratosphere due to “ozone hole” chemistry : Part I, Observations, *Geophys. Res. Lett.*, **23** (16), 2125-2128

Butterworth A.L., 1997, Determination of the combined isotopic composition of atmospheric methane, *Ph.D Thesis - Open University, United Kingdom*

Bzowski J., Kestin J., Mason E.A., Uribe F.J., 1990; Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density : eleven polyatomic gases and five noble gases, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19** (5), 1179-1232

Cantrell C.A., Shetter R.E., McDaniel A.H., Calvert J.G., Davidson J.A., Lowe D.C., Tyler S.C., Cicerone R.J., Greenberg J.P., 1990, Carbon Kinetic Isotope Effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radicals, *J. of Geophys. Res.*, **95** (D13), 22455-22462

- Cao M., Gregson K., Marshall S., 1998, Global methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change, *Atmos. Environ.*, **32**, 3293-3299
- Chappellaz J. A., Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevitch Y.S., Lorius C., 1990, Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, **345**, 127-131
- Chappellaz J., Fung I.Y., Thompson A.M., 1993, The atmospheric CH₄ increase since the Last Glacial Maximum, *Tellus*, **B 45**, 228-241
- Colbeck S.C., 1989, Air movement in snow due to wind pumping, *J. of Glaciol.*, **35** (120), 209-213
- Craig H., Chou C.C., Welhan J.A., Stevens C.M. and Engelkeimer A., 1988a, The isotopic composition of methane in polar ice cores, *Science*, **242**, 1535-1539
- Craig H., Horibe Y., Sowers T., 1988b, Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science*, **242**, 1675-1678
- Crutzen P.J., Aselman I., Seiler W., 1986, Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans, *Tellus*, **B 38**, 271-274
- Crutzen P.J. & Zimmermann P.H., 1991, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, **A/B 43**, 136-151
- Crutzen P.J., 1995, On the role of CH₄ in atmospheric chemistry: Sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources, *Ambio*, **24**, 52-55
- DeMore W.B., 1993, Rate constant ratio for the reactions of OH with CH₃D and CH₄, *J. of Phys. Chem.*, **97** (33), 8564-8566
- Dlugokencky E.J., Masarie K.A., Lang P.M., Tans P.P., Steele L.P., Nisbet E.G., 1994a, A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992, *Geophys. Res. Lett.*, **21** (1), 45-48
- Dlugokencky E.J., Steele L.P., Lang P.M., Masarie K.A., 1994b, The growth rate and distribution of atmospheric methane, *J. of Geophys. Res.*, **99**, 17021-17043
- Dumke I., Faber E. and Poggenburg J., 1989, Determination of stable carbon and hydrogen isotopes of light hydrocarbons, *Analytical Chemistry*, **61**, 2149-2154
- Etheridge D.M., Pearman G.I., Fraser P.J., 1992, Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core, *Tellus*, **44B**, 282-294, 1992
- Etheridge D.M., Steele L.P., Francey R.J., Lagenfelds R.L., 1998, Atmospheric methane between 1000 A.D. and present : evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *J. of Geophys. Res.*, **103** (D13), 15979-15993

Fabre A., Barnola J.M., Arnaud L., Chappellaz J., 2000, Determination of gas diffusivity in polar firn: comparison between experimental measurements and inverse modeling, *Geophys. Res. Lett.*, **27** (4), 557-560

Folland C.K., Rayner N.A., Brown S.J., Smith T.M., Shen S.S., Parker D.E., Macadam I., Jones P.D., Jones R.N., Nicholls N., Sexton D.M.H., 2001, Global temperature change and its uncertainties since 1861, *Geophys. Res. Lett.*, **28** (13), 2621-2624

Fourier J.B., 1827, *Mémoire de l'Académie Royale de Sciences de l'Institut de France*, Tome VII

Fraser P.J., Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., Crawford A.J., 1981, Trends of atmospheric methane in the southern hemisphere, *Geophys. Res. Lett.*, **8** (10), 1063-1066

Fung I., John J., Lerner J., Matthews E., Prather M., Steele L.P., Fraser P.J., 1991, Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *J. of Geophys. Res.*, **96** (D7), 13033-13065

Gardiner L.R. et Pillinger C.T., 1979, Static mass spectrometry for the determination of active gases, *Analytical Chemistry*, **51** (8), 1230-1236

Gierczak T., Talukdar R.K., Herndon S.C., Vaghjiani G.L., Ravishankara A.R., 1997, Rate coefficients for the reaction of hydroxyl radicals with methane and deuterated methane, *J. of Phys. Chem.*, **A 101**, 3125-3134

Glueckauf E., 1951, The composition of atmospheric air, in *Thomas F Malone, editor, Compendium of Meteorology* AMS, 3-12

Gonfiantini R., 1978, Standards for stable isotope measurements in natural compounds, *Nature*, **271**, 534-536

Graedel T.E. & Mc Rae J.E., 1980, On the possible increase of the atmospheric methane and carbon monoxide concentrations during the last decade, *Geophys. Res. Lett.*, **7** (11), 977-979

Hanel R.A., Conrath B.J., Kunde V.G., Prabhakara C., Revah I., Salomonson V.V., Wolford G., 1972, The Nimbus 4 infrared spectroscopy experiment, 1- Calibrated thermal emissions spectra, *J. of Geophys. Res.*, **77**, 2629

Hansen J., Ruedy R., Glascoe J., Sato M., 1999, GISS analysis of surface temperature change, *J. of Geophys. Res.*, **104** D24, 3099-3102

Hao W.M., Liu M.H., Crutzen P.J., 1990, Estimates of annual and regional releases of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, based on the FAO statistics for the period 1975-1980, in : *Fire in the Tropical Biota, Ecological Studies*, **84**

Hao W.M. & Liu M.H., 1994, Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, **8** (4), 495-503

Heidt, L. E. & Ehhalt, D. H., 1980, Corrections of CH₄ concentrations measured prior to 1974, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 1023

Hein R., Crützen P.J., Heinmann M., 1997, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochem. Cycles*, **11**, 43-76

Higashi A., Nakawo M., Enomoto H., 1983, The bubble close-off density for ice in Antarctic ice sheets, *Mem. Natl. Inst. Polar. Res.*, Special Issue, **29**

Houweling S., Kaminski T., Dentener F., Lelieveld J., Heimann M., 1999, Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model, *J. of Geophys. Res.*, **104**, 26137-26160

IPCC, 1990, Climate Change : The International Panel on Climate Change Scientific Assessment [Houghton J.T., Jenkins G.J., Ephraums J.J., (eds.)], *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom, 365 pp

IPCC, 1996, Climate Change 1995 : The science of climate change : Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A., Harris N., Kattenberg A., Johnson C.A., (eds.)], *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 572 pp

IPCC, 2001, Climate Change 2001 : The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A., (eds.)], *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp

Irion F.W., Moyer E.J., Gunson M.R., Rinsland C.P., Yung Y.L., Michelsen H.A., Salawitch R.J., Chang A.Y., Newchurch M.J., Abbas M.M., Abrams M.C., Zander R., 1996, Stratospheric observations of CH₃D and HDO from ATMOS infrared solar spectra : Enrichments of deuterium in methane and implications for HD, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2381-2384

Jones P.D.D, Osborn T.J., Briffa K.R., Folland C.K., Horton E.B., Alexander L.V., Parker D.E., Rayner N.A., 2001, Adjusting for sampling density in grid box land and ocean surface temperature time series, *Journal of Geophys. Res.*, **106**, 3371-3380

Keeling C.D., Bacastow R.D., Carter A.F. Piper, S.C., Whorf T.P., Heimann M., Mook W.G., Roeloffzen H., 1989, Analysis of observational data. in Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas (D H Peterson (Ed)) *Geophysical Monograph 55 American Geophysical Union*, Washington DC USA

Khalil M.A.K. et Rasmussen R.A., 1985, Causes of increasing atmospheric methane : depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmos. Environ.*, **19** (3), 397-407

King S.L., Quay P.D., Lansdown J.M., 1989, The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *J. of Geophys. Res.*, **94** (D15), 18273-18277

Kinney C.R., McCrea J.M., Epstein S., Allen H.A., Urey H.C., 1950, *Rev. Sci. Instrum.*, **21**, 724

Kuhlman A.J., Worthy D.E.J., Trivett N.B.A., Levin I., 1998, Methane emissions from a wetland region within the Hudson Bay Lowlands : An atmospheric approach, *J. of Geophys. Res.*, **103** (D13), 16009-16016

Lacis A., Hansen J., Lee P., Mitchell T., Lebedeff S., 1981, Greenhouse effect of trace gases 1970-1980, *Geoph. Res. Lett.*, **8** (10), 1035-1038

Langenfelds R.L., Fraser P.J., Francey R.J., Steele L.P., Porter L.W., Allison C.E., 1996, The Cape Grim Air Archive : The first seventeen years, 1978-1995, in *Baseline atmospheric program Australia, 1994-95*, edit. R.J. Francey *et al.*, pp 53-70, Bur. Of Meteorol. And CSIRO Div. Of Atmos. Res., Melbourne, Victoria

Lassey K.R., Lowe D.C., Manning M.R., 2000, The trend in atmospheric methane $\delta^{13}\text{C}$ and implications for isotopic constraints on the global methane budget, *Global Biogeoch. Cycles*, **14** (1), 41-49

Lelieveld J. and Crutzen P.J., 1992, Indirect chemical effects of methane on climate warming, *Nature*, **355**, 339-342

Lelieveld J., Crutzen P., Dentener F.J., 1998, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus*, **50B**, 128-150

Levin I., Bergamaschi P., Dörr H., Trapp D., 1993, Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany, *Chemosphere*, **26** (1-4 on Atmospheric methane : sources, sinks and role in global change), 161-177

Lowe D.C., Brenninkmeijer C.A.M., Manning M.R., Sparks R., Wallace G., 1988, Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New-Zealand, *Nature*, **332**, 522-525

Lowe D.C., Manning M.R., Brailsford G.W., Bromley A.M., 1997, The 1991-1992 atmospheric methane anomaly: southern hemisphere ^{13}C decrease and growth rate fluctuations, *Geophys. Res. Lett.*, **24** (8), 857-860

Mak J.E. et Brenninkmeijer C.A.M., 1994, Compressed Air Sample Technology for the Isotopic Analysis of Atmospheric Carbon Mono xide, *J. of Atmos. Ocean. Tech.*, **11** (2), 425-431

Manning M.R., Lowe D.C., Melhuish W.H., Sparks R.J., Brenninkmeijer C.A.M., McGill R.C., 1990, The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies, *Radiocarbon*, **32**, 37-58

Marik T., 1998, Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ and measurements to balance the global methane budget, *Doktorarbeit (Ph-D Thesis)*,-Universität Heidelberg

Matthews, D. E. & Hayes, J. M., 1978, Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **50**, 1465-1473

Merritt D.A., Hayes J.M., Des Marais D.J., 1995, Carbon isotopic analysis of atmospheric methane by isotope-ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Geophys. Res.*, **100** D1, 1317-1326

Migeotte M.V., 1948, Spectroscopic evidence of methane in the Earth's atmosphere, *Phys. Rev.*, **73**, 519-520

Minschwaner K., Carver R.W., Briegleb B.P., Roche A.E., 1998, Infrared radiative forcing and atmospheric lifetimes of trace species based on observations from UARS, *Journal of Geophys. Res.*, **103** D18, 23243-23253

Mosier A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., Heinemeyer O., Minami K., Johnson D.E., 1998, Mitigating agricultural emissions of methane, *Clim. Change*, **40**, 39-80

Olivier J.G.J., Bouwman A.F., Berdowski J.J.M., Veldt C., Bloos J.P.J., Visschedijk A.J.H., van der Maas C.W.M., Zasndveld P.Y.J., 1999, Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1x1, *Envir. Sci. Policy*, **2**, 241-263

Peterson T.C., Vose R.S., 1997, An overview of the global historical climatology network temperature data base, *Bull. Am. Met. Soc.*, **78**, 2837-2849

Pimentia P., 1987, Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; applications aux glaces des calottes polaires, *Thèse de Doctorat (Ph-D Thesis)*—Grenoble I

Pinto J.P. & Khalil M.A.K., 1991, The stability of tropospheric OH during ice ages, interglacial epochs and modern times, *Tellus*, **43B**, 347-352

Prinn R., Cunnold D., Simmonds P., Alyea F., Boldi R., Crawford A., Fraser P., Gutzler D., Hartley D., Rosen R., Rasmussen R., 1992, Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990, *J. of Geophys. Res.*, **97**, 2445-2461

Prinn R.G., Weiss R.F., Miller B.R., Huang J., Alyea F.N., Cunnold D.M., Fraser B.B., Hartley D.E., Simmonds P.G., 1995, Atmospheric trends and lifetime of trichloroethane and global average hydroxyl radical concentrations based on 1978-1994 ALE/GAGE measurements, *Science*, **269**, 187-192

Prinn R.G. et Zander R., 1999, Chapter 1, Long-lived ozone related compounds, *Scientific assessment of Ozone Depletion: 1998 Global ozone research and monitoring project – Report No. 44*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1.1-54

- Prinzhof A., Pernaton E., Schneider F., 1996, Reconsideration of methane isotope signature as a criterion for the genesis of natural gas, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **51** (5), 635-651
- Quay P.D., King S.L., Stutsman J., Wilbur D.O., Stelle L.P., Fung I., Gammon R.H., Brown T.A., Farwell G.W., Grootes P.M., Schmidt F.H., 1991, Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄ : fossile and biomass burning source strengths, *Global Biogeochem. Cycles*, **5**, 25-47
- Quay P., Stutsman J., Wilbur D., Snover A., Dlugokencky E., Brown T., 1999, The isotopic composition of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, **13** (2), 445-461
- Rasmussen R.A. & Khalil M.A.K., 1981, Atmospheric methane (CH₄):Trends and seasonal cycles, *J. of Geophys. Res.*, **86**, 9826-9832
- Raynaud D. et lebel B., 1979, Total gas content and surface elevation of polar ice sheets, *Nature*, **281**, 289-291
- Reynolds R.H., 1956, High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis, *Rev. Sci. Inst.*, **27**, 928-934
- Rice A.L., Gotoh A.A., Ajie H.O., Tyler S.C., 2001, High-Precision Continuous-Flow Measurement of ¹³C and D of Atmospheric CH₄, *J. Analyt. Chem.*, **73** (17), 4104-4110
- Richet P., Bottinga Y., Javoy M., 1977, A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules, *Ann Rev. Earth & Planet. Sci.*, **5**, p.65-110
- Ridgwell A.J., Marshall S.J., Gregson K., 1999, Consumption of methane by soils : a process-based model, *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 59-70
- Rommelaere V., Arnaud L., Barnola J.M., 1997, Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse methods, *Journal of Geophys. Res.*, **102** (D25), 30069-30083
- Rosenfeld, W.D., Silverman S.R., 1959, Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane, *Science*, **130**, 1658-1659
- Rudolph J., 1994, Anomalous methane, *Nature*, **368**, 19-20
- Rust F., 1981, Ruminants methane (¹³C/¹²C) values : relation to atmospheric methane, *Science*, **211**, 1044-1046
- Santrock J., Studley S.A., Hayes J.M., 1985, Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide, *Anal. Chem.*, **57**, 1444-1448
- Saueressig G., Bergamaschi P., Crowley J.N., Fischer H., Harris G.W., 1995, Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₃D with Cl atoms, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1225-1228

Schwander J., Stauffer B., Sigg A., 1988, Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off, *Ann. Glaciol.*, **10**, 141-145

Schwander J., Barnola J.M., Andrie C., Leuenberger M., Ludin A., Raunaud D., Stauffer B., 1993a, The age of the air and the ice at Summit, Greenland, *J. of Geophys. Res.*, **98**, 2831-2838

Schwander J., 1993b, Gas diffusion in firn, in *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*, NATO ASI Series Vol. 143, pp 527-540

Schwander J., Jouzel J., Hammer C.U., Petit J.R., Udisti R., Wolff E., 2001, A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core, *Geophys. Res. Lett.*, **28** (22), 4243-4246

Severinghaus, J. P., T. Sowers, E. J. Brook, R. B. Alley, and M. L. Bender, 1998, Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas period from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, **391**, 141-146.

Severinghaus, J.P., A. Grachev, M. Battle, 2001. Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* [online journal] 2: Paper no. 2000GC000146.

Steele L.P., Fraser P.J., Rasmussen R.A., Khalil M.A.K., Conway T.J., Crawford A.J., Gammon R.H., Masarie K.A., Thoning K.W., 1987, The global distribution of methane in the troposphere, *J. of Atmos. Chem.*, **5**, 125-171

Stevens C.M. & Rust F., 1982, The carbon isotopic composition of atmospheric methane, *J. of Geophys. Res.*, **87** (C7), 4879-4882

Stevens C.M. & Engelkemeir A., 1988, Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources, *J. of Geophys. Res.*, **93** (D1), 725-733

Stevens C.M., 1989, Trends of the carbon isotopic composition of atmospheric methane, in *Geophysical Monitoring for Climatic Change 17, Summary Report 1988*, eds. J.W. Elkins

Tans P.P., 1997, A note on isotopic ratios and the global atmospheric methane budget, *Global Biogeochem. Cycles*, **11** (1), 77-81

Thompson A.M., 1992, The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: Probable past and future changes, *Science*, **256**, 1157-1165

Trudinger C.M., Enting I.G., Etheridge D.M., Francey R.J., Levchenko V.A., Steele L.P., Raynaud D., Arnaud L., 1997, Modeling air movement and bubble trapping in firn, *Journal of Geophys. Res.*, **102** (D6), 6747-6763

Urey H.C., 1947, The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.*, 562-581

Van Deemter, J.J., Zuiderweg F.J., Klingenberg A., 1956, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cause of nonideality in chromatography, *Chemical Eng. Science*, **5**, 271-289

Vinnikov K.Y., Groisman P.Y., Lugina K.M., 1990 : Empirical data on contemporary global climate changes (temperature and precipitation), *Journal of Climate*, **3**, 662-677

Wahlen M., Tanaka N., Henry R., Yoshinari T., Deck B., Zeglen J., Vogel J.S., Southon J., Shemesh A., Fairbanks R., Broecker W., 1989, Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane : the contribution from fossil carbon, *Science*, **245**, 286-290

Wahlen M., 1993, The global methane cycle, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **21**, 407-426

Wassman R., Thein U.G., Whiticar M., Rennenberg H., Seiler W., Junk W.J., 1992, Methane emissions from the amazon floodplain : characterization of production and transport, *Global Biogeochem. Cycles*, **6** (1), 3-13

Whiticar M.J., 1993, Stable isotopes and global budgets, in *Atmospheric Methane : Sources, sinks and role in Global Change*, M.A.K. Khalil (eds.), Springer-Verlag, New York, pp 138-167