



HAL
open science

Teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans la glace de l'Antarctique et du Groenland

Denis Haan

► **To cite this version:**

Denis Haan. Teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans la glace de l'Antarctique et du Groenland. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT: . tel-00754243

HAL Id: tel-00754243

<https://theses.hal.science/tel-00754243>

Submitted on 20 Nov 2012

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

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

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**Teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans
la glace de l'Antarctique et du Groenland**

Denis HAAN

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

Spécialité : Physique

Date de la soutenance : 10 mai 1996

Composition du jury :

M. C. BOUTRON	Président
M. B. BONSANG	Rapporteur
M. R. DELMAS	Rapporteur
M. B. STAUFFER	Examineur
M. D. RAYNAUD	Directeur de thèse

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

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



**Teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans
la glace de l'Antarctique et du Groenland**

Denis HAAN

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

Spécialité : Physique

Date de la soutenance : 10 mai 1996

Composition du jury :

M. C. BOUTRON	Président
M. B. BONSANG	Rapporteur
M. R. DELMAS	Rapporteur
M. B. STAUFFER	Examineur
M. D. RAYNAUD	Directeur de thèse

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

A toute ma famille, en particulier à mes parents que je remercie pour leur continuel soutien

A Valérie et à petit Julien qui a eu la bonne idée de ne montrer le bout de son nez qu'après la soutenance de thèse de son papa

Avant propos:

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de Grenoble sous la direction de Dominique Raynaud. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir accueilli dans son équipe, pour l'enthousiasme permanent qu'il a manifesté et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Monsieur le professeur Claude Boutron de l'Université de Grenoble a bien accepté de présider le jury de ma thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime ma reconnaissance à M. Bernard Bonsang, directeur de recherche au CFR de Gif/Yvette et à M. Robert Delmas, professeur à l'Université de Toulouse, qui ont accepté de juger ce travail.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur le professeur Bernhard Stauffer de l'Université de Berne qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Un merci tout particulier aux trois chercheurs permanents de l'équipe "gaz" du LGGE: Patricia Martinerie, Jean-Marc Barnola et Jérôme Chappellaz pour leur grande disponibilité et leur précieuse collaboration tant sur le plan expérimental que dans l'interprétation des résultats. Toute ma reconnaissance également à Michel Legrand qui, bien des fois m'a éclairé sur les subtilités de la chimie atmosphérique. Je n'oublie pas Fred le héros polaire, toujours prêt pour affronter les rigueurs du Fontanil.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec une équipe australienne du CSIRO. Je tiens à remercier l'ensemble de cette équipe notamment messieurs Paul Steele et Fred de Silva avec qui j'ai lié des liens d'amitié et grâce à qui nous disposons à présent d'une gamme précise de gaz étalon.

Mes remerciements vont à toutes celles et ceux du laboratoire, qui ont contribué, d'une façon ou d'une autre, à rendre ces trois années de thèse les plus agréables possibles. En particulier les FADAs (Adeline, François et Alex).

Je garderai en mémoire la mission effectuée au col du Dôme durant laquelle j'ai assuré la survie d'une quinzaine d'affamés: une expérience très enrichissante!

Enfin, un grand merci à Thierry qui a consacré un peu de son temps pour améliorer la qualité littéraire de ce manuscrit.

RESUME

Le monoxyde de carbone (CO) est présent à l'état de trace dans l'atmosphère, il participe à de nombreuses réactions chimiques qui affectent la composition atmosphérique et le climat.

Dans le cadre de cette étude, une méthode expérimentale a été mise au point pour extraire le gaz piégé dans la glace ancienne et analyser sa concentration en CO. L'extraction du gaz par fusion et regel de l'échantillon de glace apparaît comme étant la méthode la mieux adaptée à l'étude du CO contenu dans la glace. Des tests "blanc" réalisés à partir de glace artificielle montrent que cette méthode est efficace (pas de contamination en CO détectable) à condition de nettoyer préalablement la surface de l'échantillon. Il reste à déterminer dans quelle mesure ces observations faites sur la glace artificielle peuvent être extrapolées à la glace naturelle. Il semble que ce soit le cas pour la glace antarctique dont le comportement au cours d'un cycle de fusion-regel est similaire à celui de la glace artificielle. Par contre, le cas de la glace du Groenland paraît plus complexe, car elle semble induire, dans certaines sections de carotte, une contamination supplémentaire liée vraisemblablement à des processus in situ de production de CO.

La méthode d'extraction par fusion-regel a été appliquée à un nombre important d'échantillons provenant de carottes antarctiques et groenlandaises. Pour la première fois, une interprétation en terme de signal atmosphérique a pu être apportée pour des échantillons couvrant les deux derniers siècles. Ainsi, l'analyse des carottes Eurocore (Groenland) et D47 (Antarctique) nous a permis de retracer l'évolution au cours de la période 1850-1950 de la concentration en CO aux hautes latitudes. Une augmentation d'environ 20% des teneurs en CO apparaît, au cours de cette période, dans l'hémisphère nord, en phase avec l'évolution des sources anthropiques de CO telles que la combustion du charbon et la consommation des carburants liquides. Au cours de la période 1850-1916, l'Antarctique se caractérise, en revanche, par une relative stabilité des teneurs en CO qui suggère que les hautes latitudes sud sont restées influencées, pendant au moins la première partie de l'ère industrielle, par la prédominance de sources naturelles de CO.

A partir d'un scénario d'évolution des sources, nous avons montré que ces résultats présentent des implications importantes dans la compréhension du cycle atmosphérique du CO. Ils suggèrent en effet que des sources anthropiques de CO doivent déjà être prises en compte pour la période pré-industrielle, ce qui constitue une contrainte importante pour les modèles.

En marge de ces résultats, l'étude de la partie basse de la carotte Eurocore suggère la possibilité d'interactions physico-chimiques au sein de la glace pouvant modifier le signal atmosphérique originel. Le profil de concentration en CO, présente en effet dans cette partie de la carotte, une variabilité importante qui ne peut pas être a priori expliquée par la modification des sources et des puits de CO. L'existence de mécanismes d'oxydation de la matière organique contenue dans la glace pourrait être à l'origine des variations observées sur ces niveaux. La similitude du profil de CO avec celui du CO₂ dans cette partie de la carotte semble confirmer cette hypothèse.

Abstract

Carbon monoxide (CO) is one of the most important reactive trace gases in the atmosphere. It is involved in many chemical reactions which affect the atmospheric composition and climate.

In this study, we have developed an original method to extract the air trapped in the ice and to analyse its carbon monoxide concentration. The melting refreezing extraction method seems to be the most suitable method for studying carbon monoxide in ice. Blank tests performed with artificial bubble free ice show that our extraction method does not lead to any CO contamination as soon as all impurities have been previously removed from the samples surface. It remains difficult to assess how representative are these tests in the case of natural ice from Greenland and Antarctica. Nevertheless, we show that antarctic ice exhibits a similar behaviour as artificial ice during a melting refreezing cycle. Concerning the Greenland ice, it appears to be more complex because it seems to induce other CO contamination mostly linked to chemical CO production processes occurring within the ice.

The melting refreezing method has been applied to ice core samples originating from Antarctica and Greenland. For the first time, consistent results in terms of atmospheric concentrations have been obtained. A CO increase of about 20% has been recorded in the Eurocore ice core for the period 1850-1950 A.D, in good correlation with anthropogenic CO source (like coal and petrol consumption) changes that have occurred during the same period. By contrast, CO levels observed on Antarctic ice (D47 ice core) exhibit no significant change during the period 1860-1920 A.D. This suggests that Antarctica remained under the influence of natural CO sources during this period.

In terms of CO cycle, our results suggest that anthropogenic CO sources could have already been existing during the preindustrial period. This will represent an important constrain for future model simulations.

Apart from these results, the study of the deeper part of the Eurocore ice core suggests that chemical and physical interactions could exist under certain conditions within the ice, leading to a CO production. Indeed, in this part of the core, CO levels observed exhibit a high variability which cannot be explained by modifications of the CO sources or sinks. Oxidation of organic matter contained in the ice could be the main reason of this phenomenon. Furthermore, this hypothesis could be supported by the similarities between the CO and CO₂ profiles observed in this part of the core.

INTRODUCTION

L'atmosphère terrestre constitue un système physique et chimique dynamique très complexe. Il se compose de centaines d'espèces chimiques dont la plupart se trouvent à l'état gazeux. De toutes ces espèces gazeuses, seulement N_2 , O_2 et parfois H_2O sont présents à des teneurs supérieures au pour-cent par volume. Le reste des gaz atmosphériques n'existe seulement qu'à l'état de traces. Malgré leur présence en faibles quantités, ces composés participent à de nombreuses réactions chimiques qui affectent la composition atmosphérique et le climat (via l'effet de serre).

Le monoxyde de carbone (CO) représente en concentration le troisième gaz-trace carboné au sein de l'atmosphère après le CO_2 et le méthane. Bien que ce gaz ne soit pas un gaz à effet de serre, il influence indirectement l'effet de serre en interagissant avec le cycle de gaz radiativement actifs comme le méthane et l'ozone. Par ailleurs, en raison de sa forte réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles (OH), le CO peut induire, lorsque sa concentration augmente, une diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère. Dans ce cas, de nombreuses espèces chimiques sont moins éliminées, leur durée de vie est rallongée et l'équilibre chimique de l'atmosphère peut, par conséquent, être perturbé. Ce dernier est d'autant plus précaire que, par l'augmentation massive des activités industrielles et agricoles, conséquences directes de l'accroissement de la démographie, l'homme a couvert la Terre d'un épais couvercle de polluants et de poussières. Nous consacrerons le premier chapitre de ce mémoire à la description du cycle atmosphérique du CO.

De par sa courte durée de vie, le CO présente une grande variabilité spatiale et temporelle. Les concentrations mesurées à un site donné peuvent être grandement influencées par la présence de sources locales de CO, elles ne sont donc pas représentatives de la teneur moyenne globale en ce composé. Ceci constitue un réel handicap dans l'étude du cycle atmosphérique du CO et explique, en partie, pourquoi les estimations du budget actuel de CO souffrent encore d'aussi larges incertitudes. Pour pallier à ces difficultés, un réseau de mesures, au sol, des teneurs en CO se met lentement en place sur l'ensemble de la planète (Novelli et al., 1994; Khalil et Rasmussen, 1994). Les mesures réalisées au cours de la dernière décennie font apparaître une augmentation de la concentration en CO, dans l'hémisphère nord, de l'ordre de 1% par an alors que la teneur en CO, dans l'hémisphère sud, semble relativement stable. Des analyses de spectres solaires infrarouges obtenus en 1951 ont permis d'évaluer un taux d'augmentation dans l'hémisphère nord

depuis cette époque similaire à celui déduit des mesures directes dans l'atmosphère (Rinsland et Levine, 1985; Zander et al., 1989).

Pour l'étude des périodes plus reculées, nous disposons d'échantillons de l'atmosphère piégés dans les bulles présentes dans la glace ancienne, en particulier dans les régions polaires (Figures 0.1 et 0.2). Du fait de leurs positions géographiques, les régions polaires sont particulièrement bien adaptées à l'étude des traces gazeuses, car leurs atmosphères sont moins soumises à l'influence directe des activités anthropiques et biologiques. Au fur et à mesure du dépôt de nouvelles couches de neige à la surface de la calotte glaciaire, les anciennes couches s'enfoncent et se densifient jusqu'à se transformer en glace. Au sein du névé (50-100 premiers mètres), des échanges existent encore entre la surface et les pores ouverts du névé grâce à des phénomènes de convection et surtout de diffusion (Figure 0.3). A une profondeur correspondant au "close off", l'espace résiduel entre les grains du névé se trouve alors isolé de la surface, renfermant ainsi un échantillon de l'atmosphère prévalant au moment de la fermeture.

L'analyse des bulles d'air piégées dans la glace a déjà permis de reconstituer les teneurs passées en CO_2 et en CH_4 sur de longues périodes (les derniers 220000 ans) et ainsi de mieux comprendre les interactions entre ces gaz et le climat de notre planète. En ce qui concerne la reconstitution des teneurs passées en CO, celle-ci a fait, jusqu'à présent, l'objet de très peu de travaux. Les premières analyses, initiées par Robbins et al., (1973), ont révélé des teneurs en CO très importantes pour des échantillons de glace provenant des deux régions polaires et couvrant la période de l'Holocène. Ces résultats sont aujourd'hui remis en question en regard d'études plus récentes portant notamment sur le méthane. Au sein du LGGE, de nouvelles mesures ont été effectuées par Polle (1993), à partir d'un protocole d'extraction du gaz de la glace plus simple et plus approprié que celui de l'étude précédente. Ces travaux ont conduit à des concentrations plus raisonnables, mais qui restent malheureusement encore trop dispersées pour être considérées comme un signal purement atmosphérique.

Les résultats préliminaires obtenus par Polle, (1993) ont constitué la base initiale du travail de recherche présenté dans ce manuscrit. Nous avons, dans un premier temps, conçu et fabriqué une nouvelle ligne d'analyse chromatographique du CO prenant en compte les imperfections de

la ligne initiale (Chapitre II).

La mise au point de la méthode analytique et l'évaluation de la précision expérimentale ont nécessité ensuite l'élaboration d'une gamme particulière de mélanges "référence". Il était indispensable, en effet, que nous disposions de standards dont les concentrations en CO soient les plus proches possible de celles mesurées dans la glace (teneurs inférieures à 100 ppbv). Or, de tels mélanges ne sont pas disponibles dans le commerce. Dans ce contexte, une collaboration s'est donc engagée entre notre laboratoire et le groupe "gaz" du laboratoire australien du CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Aspendale) dans le but de préparer une gamme de gaz étalon satisfaisant aux caractéristiques recherchées. Le chapitre III décrit les différentes étapes techniques de ce travail ainsi que les résultats des différentes intercalibrations réalisées, par la suite, avec ces mélanges. Signalons que du fait des très faibles concentrations en CO recherchées, la préparation de ces mélanges a représenté un projet que peu d'équipes scientifiques dans le monde ont osé entreprendre.

L'étape suivante, et assurément la plus cruciale, a porté sur la mise au point d'une technique d'extraction du gaz de la glace. Partant des conclusions de Polle (1993), nos efforts se sont portés sur le développement de la méthode d'extraction par fusion-regel. Nous verrons dans le Chapitre IV que de nombreux tests ont été réalisés afin de mettre en évidence les sources de contamination en CO induite par cette méthode. Davantage de rigueur dans la préparation de l'échantillon nous a permis d'éliminer l'essentiel de ces sources de contamination, ce qui constitue une avancée significative dans l'analyse du CO dans la glace.

Plusieurs carottes provenant du Groenland et de l'Antarctique ont alors fait l'objet d'une étude approfondie. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la période couvrant le dernier millénaire. Les résultats sont présentés dans le chapitre V et leur interprétation est menée selon deux grandes directions:

- d'une part, la représentativité atmosphérique du signal CO mesuré dans la glace,
- d'autre part, les implications de nos résultats dans la compréhension du cycle naturel du CO et de sa perturbation anthropique au cours de l'ère industrielle.

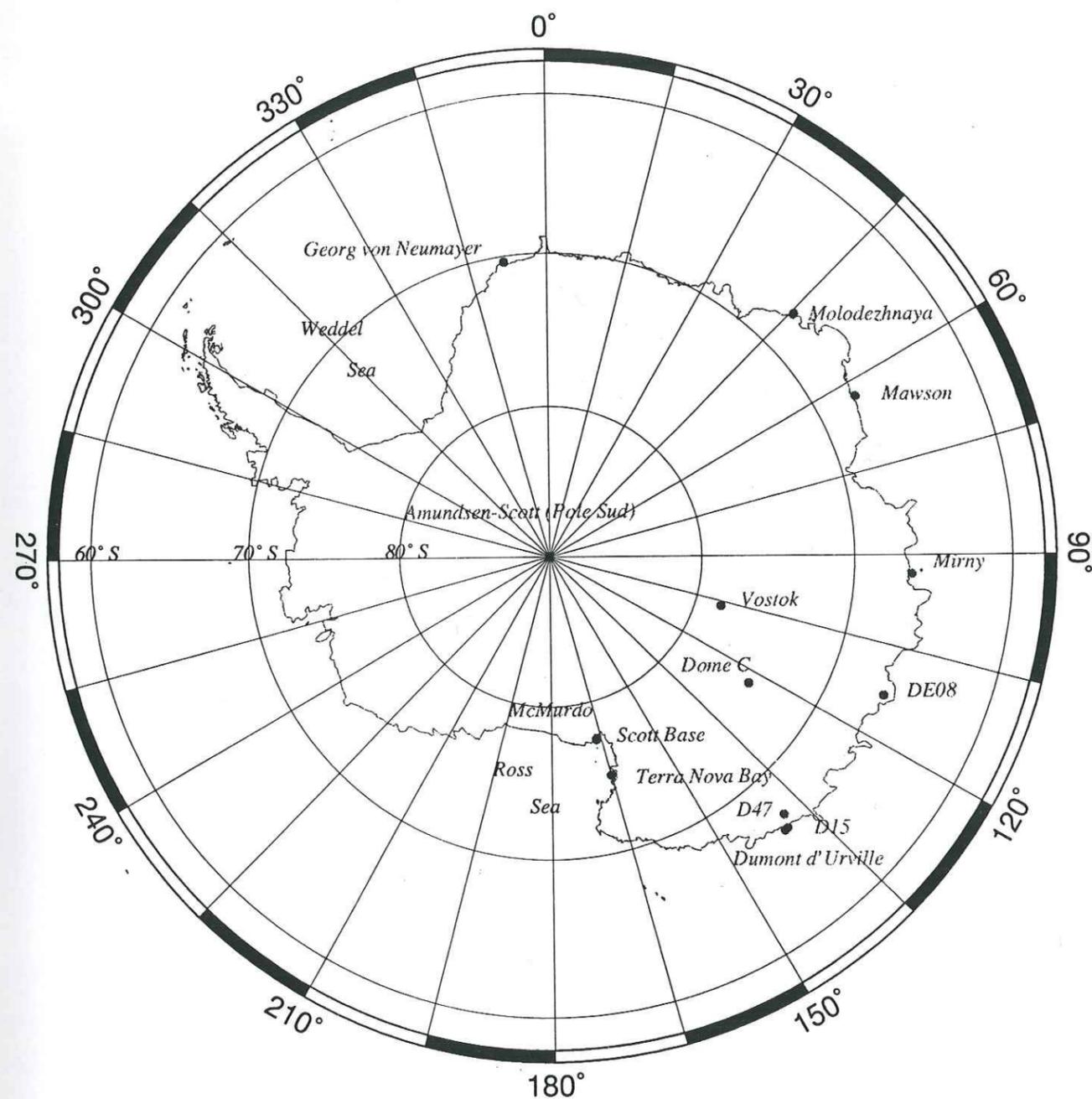


Figure 0.1: Localisation de l'ensemble des sites antarctiques mentionnés au cours du manuscrit.

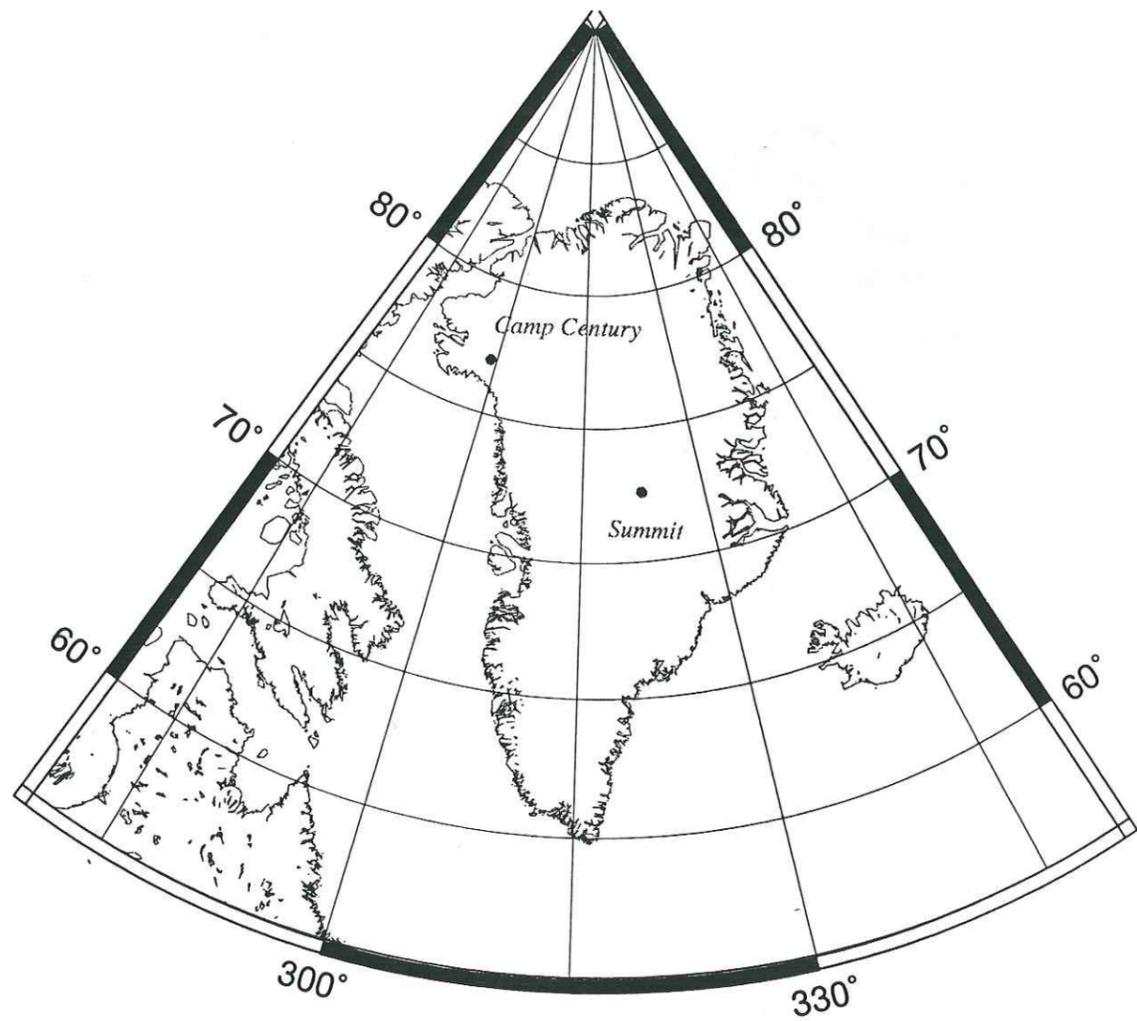


Figure 0.2: Localisation de l'ensemble des sites groenlandais mentionnés au cours du manuscrit.

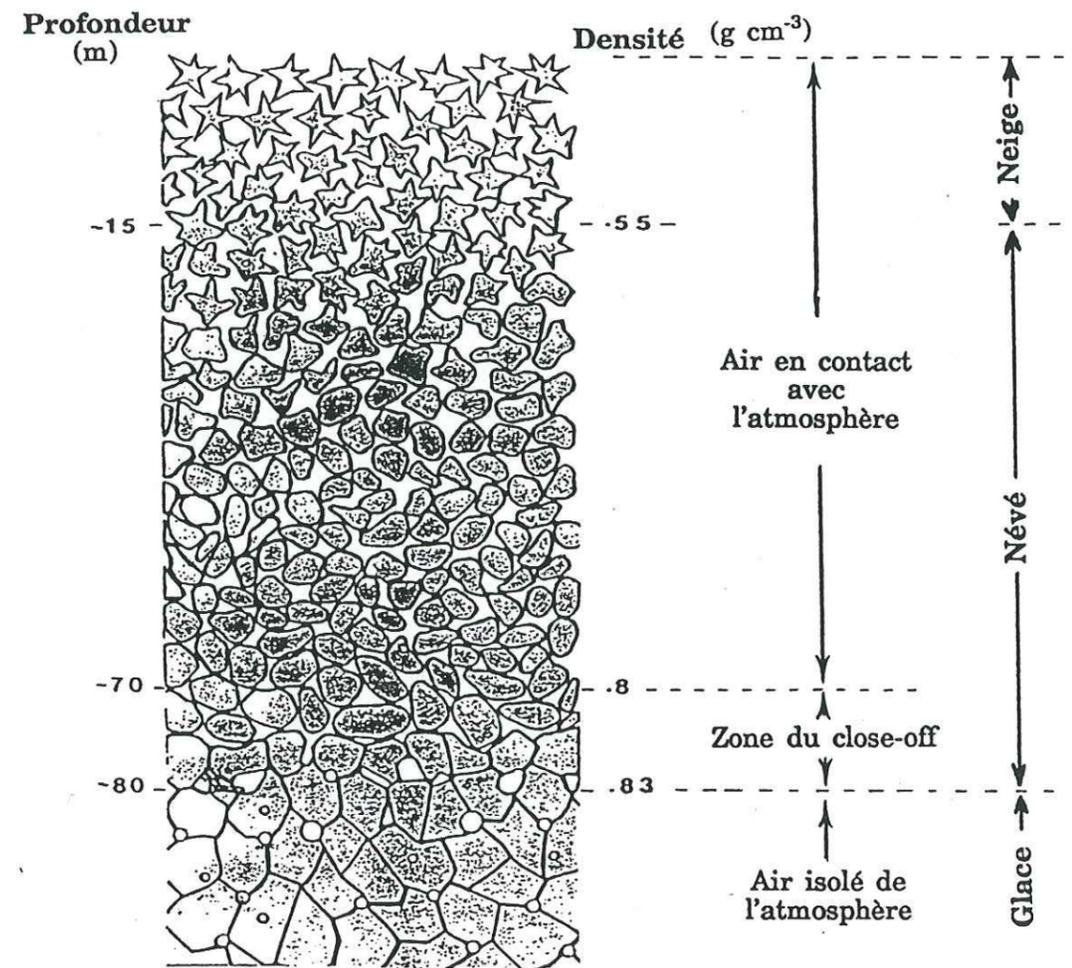


Figure 0.3: Densification du névé polaire froid.

CHAPITRE I

Le cycle atmosphérique du CO

CHAPITRE I

LE CYCLE ATMOSPHERIQUE DU CO

Les techniques analytiques de mesure du CO ont énormément évolué au cours des 15 dernières années. Les méthodes actuelles sont maintenant rapides et suffisamment précises pour quantifier les traces de CO présentes dans l'atmosphère (voir description de ces techniques, Chapitre II). Un large réseau de mesures est aujourd'hui mis en place sur la planète permettant d'établir, petit à petit, les caractéristiques atmosphériques de ce gaz.

Nous allons, au cours de ce chapitre, recenser les connaissances actuelles sur le monoxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Ces données sont, en effet, les seules que nous ayons à notre disposition pour estimer la représentativité atmosphérique des concentrations en CO que nous mesurons dans la glace. Nous verrons dans le chapitre V, qu'aucune reconstruction des variations passées des concentrations atmosphériques en CO n'a pu être réalisée jusqu'à présent, à l'exception des estimations faites par le biais de modèles de chimie atmosphérique.

Nous définirons, dans un premier temps, la distribution spatiale du CO au sein de l'atmosphère en fonction de la latitude et de l'altitude, en montrant parallèlement que ce gaz possède une durée de vie courte dans l'atmosphère, ce qui rend son étude globale particulièrement difficile. Nous focaliserons ensuite cette discussion sur les résultats obtenus dans les régions polaires qui nous intéressent au premier chef. L'ensemble des mesures atmosphériques de CO, collectées au cours des 15 dernières années, a permis d'identifier les sources et les puits principaux de CO. Les sources de CO sont classées, en général, dans deux catégories: celles situées à la surface de la Terre et plus particulièrement dans les régions continentales et celles apparaissant dans l'atmosphère par le biais des réactions d'oxydation impliquant le méthane et les hydrocarbures non méthaniques (HCNM). Le puits de CO est, quant à lui, directement lié à la capacité oxydante de l'atmosphère.

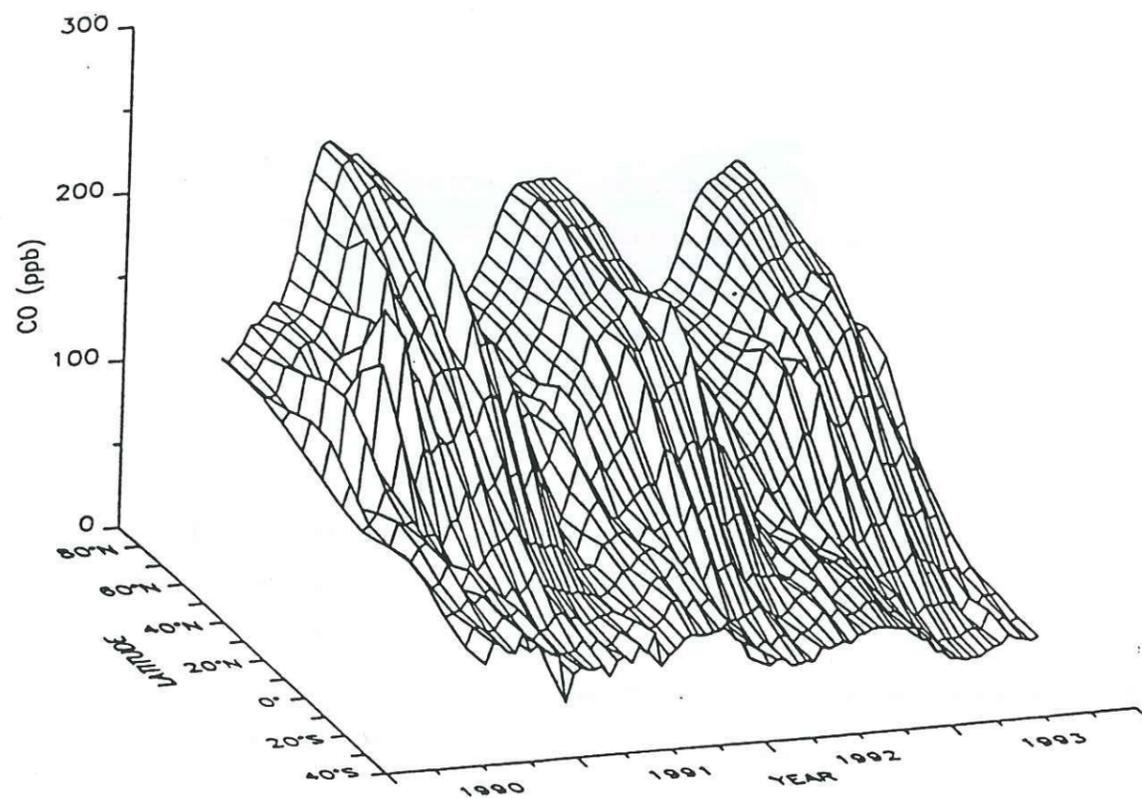


Figure I.1: Représentation en 3D de la distribution méridienne des concentrations en monoxyde de carbone au cours de la période 1991-1993 d'après Novelli et al., (1994).

La chimie atmosphérique est largement contrôlée par la présence de composés oxydants et notamment par celle des radicaux OH. On considère que, dans la troposphère libre, 70% de ces radicaux sont éliminés par réaction avec le monoxyde de carbone (Crutzen, 1973).

Dans ce contexte, les mesures de CO réalisées à partir des archives glaciaires représentent une source d'information importante pour la compréhension des mécanismes générateurs et destructeurs de CO. Nous verrons dans le détail quelle est la contribution de telles données aux connaissances décrites dans ce chapitre.

I. La distribution atmosphérique du monoxyde de carbone:

La distribution du monoxyde de carbone dans l'atmosphère est déterminée par celle de ses sources et de ses puits, par son temps de séjour dans l'atmosphère (τ_{CO}) et par les processus de transport liés à la circulation atmosphérique.

I.1. Les teneurs en CO au voisinage du sol:

La distribution méridienne du CO donnée par Novelli et al., (1994) et présentée dans la Figure I.1 nous apporte une illustration assez précise des teneurs en CO mesurées actuellement au voisinage du sol. Celles-ci se situent entre 45 et 250 ppbv.

La distribution méridienne des concentrations en CO présentée par cette figure suggère plusieurs remarques. Nous constatons tout d'abord un gradient de concentration très net entre les moyennes latitudes nord et sud qui illustre la présence massive de sources de CO au niveau des régions continentales où sont localisées la quasi totalité des activités anthropiques et une partie de la végétation. Notons que les modèles prédisent généralement une diminution de cette dissymétrie au cours de la période pré-industrielle. L'analyse des carottes polaires est susceptible d'apporter une réponse quant à la validité de cette conclusion. La seconde remarque concerne l'étendue du réseau de mesure actuellement en place. Nous constatons que les sites d'échantillonnage se situent avant tout dans des zones continentales. L'étude des régions océaniques se caractérise, en effet, par des mesures ponctuelles (croisières) qui ne peuvent pas

être comparées directement à celles obtenues dans le cas d'un suivi pluri-annuel. Ceci constitue un réel handicap pour l'étude des hautes latitudes sud, où nous constatons sur la Figure I.1 que des données manquent cruellement. A cela se greffe un second problème, qui est celui des échelles de calibrations utilisées par chacune des équipes scientifiques impliquées dans les programmes de mesures atmosphériques du CO. Nous verrons, à propos des concentrations enregistrées dans les régions polaires, qu'il est très difficile de comparer ces différentes données entre elles.

Le temps de résidence du CO est plus court que le temps nécessaire au transport interhémisphérique de masses d'air du nord vers le sud. Celui-ci a été estimé à 1 an (Szeptak et Junge, 1972). Le monoxyde de carbone émis dans l'hémisphère nord doit donc en principe y rester en grande partie. Du CO pourrait être transporté à travers la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ZCIT) lors de conditions météorologiques particulières mais cette hypothèse est, jusqu'à présent, très controversée (Newell et al., 1974, Newell et Gauntner, 1979). La ZCIT se caractérise par des vents méridiens très faibles le long des longitudes et par des vents verticaux importants, d'où l'existence d'une barrière isolant les deux hémisphères. La majorité des sources se situant dans l'hémisphère nord, les teneurs les plus élevées se situent donc dans cet hémisphère.

Bien que l'homogénéisation des masses d'air au sein d'un hémisphère ne nécessite que quelques semaines à quelques mois, un gradient méridien de concentration peut être observé dans l'hémisphère nord. Celui-ci est dû à la distribution inhomogène des sources et des puits de CO dans cet hémisphère. Khalil et Rasmussen, (1990) ont contraint, à partir de mesures de CO réalisées au voisinage du sol, un modèle 1D de distribution latitudinale des sources de CO (Figure I.2). Ce dernier indique que les émissions de CO des latitudes moyennes nord et sud sont respectivement de 950 et 190 Tg CO/an. Les latitudes tropicales nord et sud génèrent 500 et 340 Tg CO/an. En ce qui concerne les régions polaires, les émissions en Arctique sont de 60 TgCO/an, alors qu'elles sont négligeables en Antarctique avec seulement 6 Tg CO/an. Notons qu'une étude similaire a été réalisée par Valentin, (1990) à partir d'un modèle 2D de chimie atmosphérique. Cette étude a conduit à des résultats sensiblement différents indiquant une prédominance des émissions de CO au sein des régions tropicales. Ces différences peuvent être dues à la façon dont le transport "longue distance" a été validé pour chacun de ces modèles.

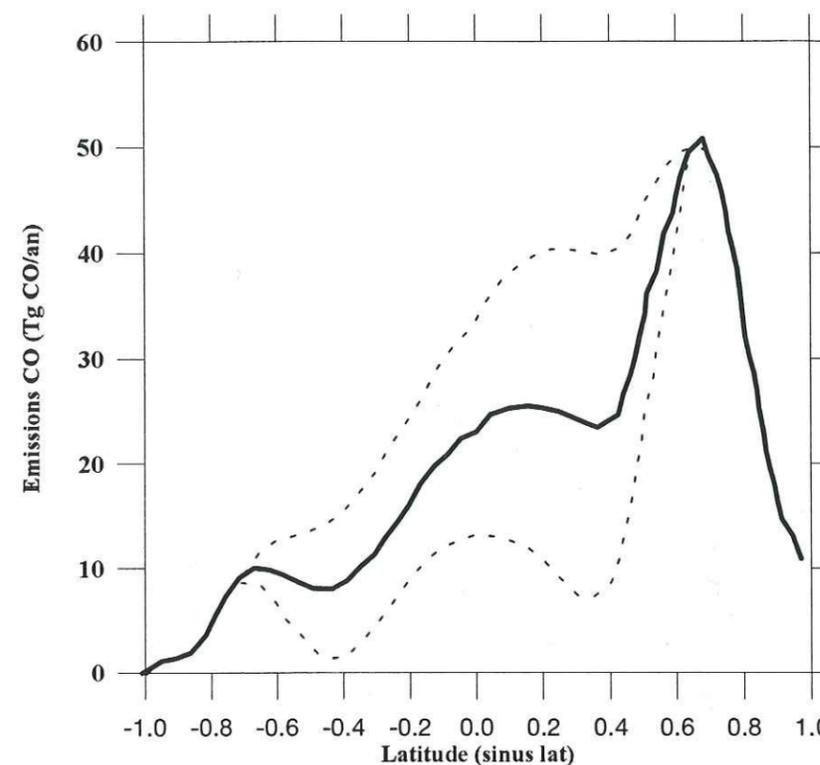


Figure I.2: Estimation de la distribution méridienne des sources de CO. La courbe en trait plein correspond au modèle 1D utilisé par Khalil et Rasmussen, (1990). Les deux courbes en pointillés représentent des tests de sensibilité du modèle pour des coefficients de transport différents.

La distribution du CO dans les régions extra-tropicales de l'hémisphère sud semble indépendante de la latitude (Seiler et al., 1984). Les sources naturelles de CO sont prépondérantes. On considère que la répartition de ces sources est similaire à celle des radicaux OH. Des prélèvements d'air effectués, à partir d'un bateau, lors d'une croisière allant de la Californie (30° N) à Mc Murdo (77° N), ont révélé des teneurs en CO constantes et égales à 31 ppbv entre 20 et 75° S (Swinnerton et Lamontagne, 1974). Cette homogénéité a été confirmée par des mesures faites, cette fois, à partir d'un avion sur un itinéraire voisin du précédent entre la Californie et le Pôle Sud (Robinson et al., 1984). A notre connaissance, aucun autre programme de mesure de ce type n'a été entrepris depuis cette étude. Nous disposons donc de données très ponctuelles qui ne sont pas suffisantes pour déterminer la concentration moyenne annuelle de CO dans cette région ni son évolution à l'échelle de plusieurs années.

1.2. Profil de concentration en fonction de l'altitude:

Plusieurs programmes de mesures ont été entrepris dans la troposphère et la stratosphère afin de déterminer l'évolution de la concentration en CO en fonction de l'altitude. Ces mesures sont, en général, réalisées à bord d'un avion ou par l'intermédiaire de ballons. L'interprétation des résultats obtenus dans ce cas est plus complexe que pour des mesures réalisées au voisinage du sol, car outre l'effet local de certaines sources de CO, le transport de masses d'air de régions éloignées du "site" de mesure peut également perturber le signal enregistré.

Dans le cadre des programmes de mesure STRATTOZ, plus de 2000 échantillons d'air ont été prélevés au cours de plusieurs vols couvrant des latitudes et des altitudes comprises respectivement entre 70°N et 60°S et entre 0 et 12 km (Marenco et al., 1989). Bien que ces mesures aient été ponctuelles (juin 1984), leur grand nombre a néanmoins permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques intéressantes à propos de la distribution du CO en fonction de l'altitude. Il apparaît un gradient négatif de concentration en CO entre 0 et 2 km d'altitude où les teneurs en CO présentent, par ailleurs, une stratigraphie horizontale. Cela signifie que, pour une altitude donnée, les teneurs en CO enregistrées à différentes latitudes varient relativement peu. Dans le cas du programme AGASP III réalisé en Arctique (Conway et al., 1993), ce gradient de concentration a été confirmé jusqu'à la tropopause malgré la présence de couches de brouillard arctique qui ont perturbé les mesures. Le programme STRATTOZ a montré que la stratigraphie horizontale disparaît dans la moyenne et la haute troposphère, remplacée par une stratigraphie verticale et accompagnée d'un gradient de concentration négatif entre les hautes latitudes nord et sud. Ces observations ont été confirmées par d'autres séries de mesures, notamment celles réalisées par Harris et al., (1992), qui ont montré que, pour des zones éloignées des sources de CO, le profil vertical de concentration en CO est relativement uniforme jusqu'à la tropopause.

Au niveau de la tropopause et dans la basse stratosphère une nette diminution de la concentration en CO a été observée (Conway et al., 1993). Les teneurs stratosphériques sont ensuite, en général, indépendantes de la latitude. On considère aujourd'hui que la distribution du CO dans cette zone est homogène pour une altitude donnée (Newell, 1977; Marenco et al, 1989). et que les teneurs stratosphériques se situent entre 10 et 50 ppbv (Farmer, 1974; Ehhalt et al.,

1975; Zander et Leclercq, 1981; Louisnard et Lado-Bordowski, 1983).

1.3. Temps de séjour et variations saisonnières:

La teneur en CO à un endroit donné varie de façon saisonnière car τ_{CO} est suffisamment court pour que la vitesse de disparition du CO reflète directement les variations saisonnières de certaines sources et du niveau des radicaux OH. La teneur troposphérique en CO varie également, car les sources et les puits ne sont pas uniformément répartis dans la troposphère.

Les variations saisonnières du CO (Figure I.3) indiquent des concentrations plus fortes durant l'hiver de chaque hémisphère. Les plus faibles apparaissent à la fin de l'été. Ces variations ont été observées lors de nombreux programmes de mesures (voir par exemple Novelli et al., 1992 et Brunke et al., 1990). Elles reflètent tout d'abord le cycle des radicaux OH. En hiver, les radicaux OH sont produits en quantités plus faibles, car les réactions photochimiques sont ralenties, d'où une moindre destruction de CO. Le phénomène inverse se produit en été et entraîne une baisse de la concentration en CO. Ces variations saisonnières sont également dues à celles de certaines sources de CO, à commencer par les feux de biomasse, dont l'intensité est directement liée aux saisons. Les feux localisés dans les tropiques sont, en effet, bien plus importants au cours de la saison sèche (au mois d'août dans l'hémisphère sud) que durant la saison humide (mois de février). Cet effet de saisonnalité s'ajoute à celui engendré par les variations en latitude de la ZCIT. La Figure I.3 décrit l'exemple des variations saisonnières enregistrées aux hautes latitudes nord et sud. Khalil et Rasmussen, (1984) ont enregistré à Point Barrow (71° N) une amplitude maximale égale à 108 ppbv ($\pm 30\%$) alors que Novelli et al., (1992) ont observé jusqu'à 160 ppbv d'amplitude sur le même site. En Antarctique, cette amplitude atteint 20 à 30 ppbv environ (Fraser et al., 1986; Khalil et Rasmussen, 1989).

Le monoxyde de carbone possède une courte durée de vie dans l'atmosphère. Celle-ci est estimée à 2 mois en moyenne (Voltz et al., 1981). Par comparaison, celle du méthane est d'environ 10 ans. Cependant, cette durée de vie n'est pas constante. Ainsi, le temps de séjour du CO pourrait atteindre 1 an durant l'hiver aux hautes latitudes (Cicerone, 1988). Novelli et al., (1992), ont estimé le temps de séjour du CO à différentes latitudes et périodes de l'année. En général, les

valeurs calculées sont comprises entre 1 et 2 mois mais des valeurs de 6 ou 9 et même de 15 mois ont été obtenues aux hautes latitudes.

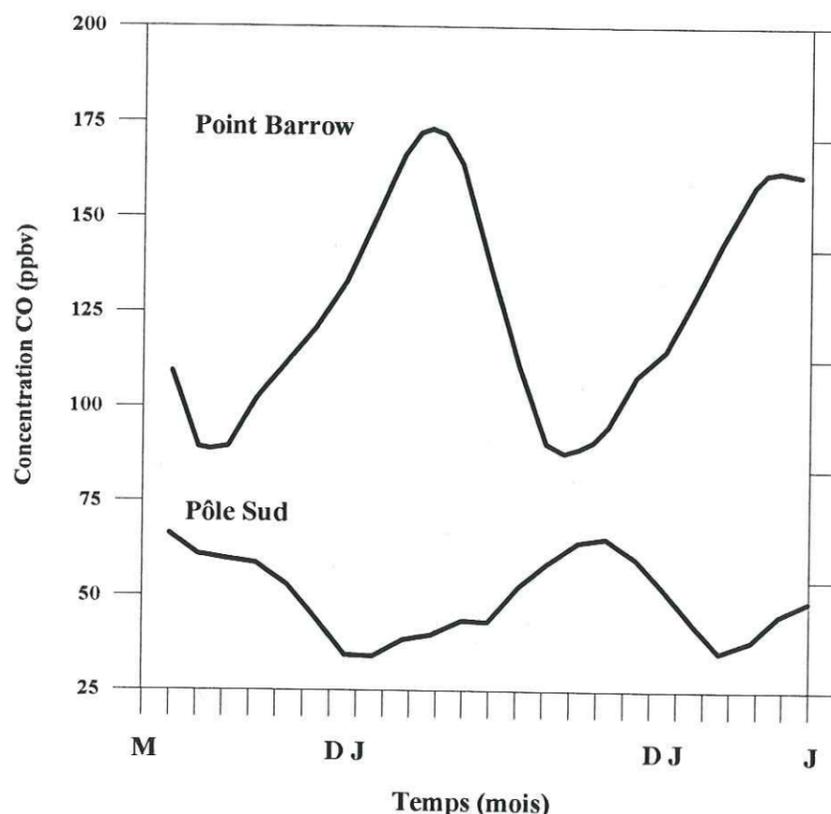


Figure I.3: Variations saisonnières des concentrations en monoxyde de carbone enregistrées à Point Barrow et Pôle Sud (d'après Khalil et Rasmussen, 1989).

1.4. Le monoxyde de carbone dans les régions polaires:

Nous allons, à présent, nous intéresser aux concentrations atmosphériques en CO enregistrées aux hautes latitudes. Ces résultats obtenus en Antarctique et au Groenland constituent l'unique base de données par rapport à laquelle nous avons pu comparer les concentrations en CO mesurées dans la glace.

1.4.1. Les mesures atmosphériques réalisées en Antarctique:

Diverses stations implantées sur le continent antarctique ont permis de mesurer la concentration en CO dans l'atmosphère polaire de l'hémisphère sud. Ces études, en nombre limité, sont résumées dans le Tableau I.1.

Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, il est difficile de comparer les résultats de ces différentes études, car ils n'ont pas été déterminés par rapport à la même échelle de calibration. On peut, de surcroît, constater que les valeurs moyennes enregistrées sont très dispersées pour un continent comme l'Antarctique. Aucune des valeurs disponibles actuellement dans cette base de données ne peut être considérée comme un absolu. Ainsi, si l'on prend l'exemple des mesures faites par Khalil et Rasmussen à Pôle Sud en 1983, celles-ci ont été faites par rapport à une échelle de calibration qui, depuis, s'est avérée sous estimée de plus de 30% par rapport à celle utilisée par d'autres laboratoires (Khalil et Rasmussen, 1988; Brunke et al., 1990). De plus, Weeks et al., (1989), ont montré que pour un standard de concentration 244 ppbv, l'échelle utilisée par l'OGIST (Oregon Graduate Institute of Science and Technology) se situait 22% en dessous de celle utilisée par le NIST (National Institut of Standards and Technology). Les standards utilisés par la NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostic Laboratory) ont été également recalibrés et comparés à ceux utilisés par l'IFU (Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung) et la NASA (National Aeronautics and Space Administration)(Novelli et al., 1994). On peut raisonnablement penser, au regard des teneurs mesurées à Cape Grim (Tasmanie), que les teneurs moyennes annuelles en CO au-dessus du continent antarctique se situent actuellement vers 50 ± 5 ppbv.

1.4.2. Les mesures atmosphériques réalisées au Groenland:

En ce qui concerne le Groenland, peu de mesures ont été réalisées. Cette région ne dispose pas d'un réseau de stations aussi développé que celui de l'Antarctique. En conséquence, les mesures sont, en général, très ponctuelles et leur représentativité vis-à-vis d'autres données collectées sur des échelles de temps plus larges donc très difficiles à estimer. Si l'on fait un bref

Auteurs	Site	Période	Teneur en CO (ppbv)
Swinnerton et Lamontagne, (1974)	Mc Murdo (77°S)	Nov. 1972	31
Dianov Klokov et al., (1979)	Molodevshnaya	1976	41
Robinson et al., (1984)	Vol Mc Murdo- Pôle sud (77°S - 90°S)	Nov. 1978	59
Khalil et Rasmussen, (1984)	Pôle Sud	Oct. 1983- Feb. 1984	55
Fraser et al., 1986	Mawson (68°)	1980-1984	44
	Pôle Sud	1984	44
	Cap Grim (41°S)	1978-1985	43
Khalil et Rasmussen, (1989)	Pôle Sud	1985 - 1987	50-55
Brenninkmeijer (1993)	Scott Base (78°S) et Baring Head (41°S)	Juil. 1989 - Janv. 1991	Min: 40 - Max 65 (*)
	Cap Grim (41°S)	Sept. 1989 - Mars 1991	Min: 44 -Max: 65 (*)
Corazza et Tesi, (1991) et (1995)	Terra Nova Bay (74°S)	Janv. - Fev. 1990	55
		Janv. - Fev. 1991	51
Yurganov et al., (1995)	Mirny (67°S)	Janvier à Mars 1991	33

Tableau L1: Concentrations atmosphériques en CO mesurées en Antarctique, en Tasmanie et en Nouvelle-Zélande par différents auteurs. Les concentrations indiquées représentent les valeurs moyennes obtenues au cours de la période étudiée. Dans le cas (*), nous avons indiqué les deux concentrations extrêmes enregistrées.

historique des mesures réalisées au Groenland, on constate que les premières mesures datent de 1965. Au cours de l'été 1965, Robbins et al. (1965), ont effectué des mesures de CO sur le site de Camp Century (77°N, 61°W). Des teneurs comprises entre 85 et 900 ppbv ont été observées, malgré l'absence de sources locales de pollution. Durant le mois d'août 1971, des mesures réalisées, à partir d'un bateau, sur la mer du Groenland ont conduit à des valeurs comprises entre 85 et 100 ppbv de CO (Larson et al., 1972). En janvier 1974, des échantillons d'air ont été collectés à des altitudes allant de 0,3 à 8,5 km au-dessus de la même zone, mais les teneurs enregistrées (120-290 ppbv) ont été plus élevées que trois ans auparavant (Wilkniss et al., 1975). Il semble que la composition de ces échantillons ait pu être perturbée par des sources de pollutions industrielles situées en Europe, en Russie, voire en Asie. Les niveaux de radon et de divers autres polluants d'origine continentale confirment cette hypothèse.

Depuis, la présence de couches d'air polluées se déplaçant des régions d'Europe et de Russie a été mise en évidence. Ce phénomène est particulièrement important en hiver et au printemps; il a été rarement observé en été (Brock et al., 1989). Ces masses d'air peuvent constituer une source non négligeable de CO à la surface du Groenland. Durant le programme AGASP I, les teneurs en CO₂ d'échantillons d'air collectés par avion ont révélé que la variabilité du CO₂ à la surface des régions arctiques est directement liée au passage de masses d'air plus ou moins polluées (Halter et Harris, 1983; Halter et al., 1985; Conway et al., 1985). Depuis, Conway et al., (1993), par le biais du programme de mesures AGASP III, ont montré qu'il existe une corrélation très forte entre les teneurs en CO₂ et celles de CH₄ et CO. Les teneurs en CO mesurées en Arctique seraient donc également influencées par le passage de ces masses d'air. Notons qu'une concentration de 200 ppbv a été mesurée lors de cette étude à environ 1000 mètres d'altitude.

Récemment, des mesures de CO ont été réalisées sur le site de Summit dans le cadre du programme de forage GRIP (Greenland Ice core Project). Les résultats de ces mesures sont particulièrement intéressants pour notre étude, car ils correspondent au même site que celui où ont été forées les carottes Eurocore et GRIP que nous avons analysées. Corazza et Tesi, (1991) et (1995), ont rapporté des concentrations moyennes en CO de 114 et 107 ppbv pour les périodes respectives de juin-juillet 1991 et juin 1992. Nous discuterons, plus en détail, ces résultats lors de

leur comparaison avec les teneurs en CO enregistrées dans les carottes groenlandaises.

1.5. L'évolution récente du CO atmosphérique:

Des mesures spectroscopiques solaires infrarouges réalisées en 1950-1951 à la station du Jungfraujoch (47°N) ont pu être comparées avec celles enregistrées sur le même site au cours des années 1980. Cette étude a fait apparaître que le niveau de CO atmosphérique dans l'hémisphère nord a augmenté de $0,85 \pm 0,20$ %/an soit environ 0,6 ppbv/an durant cette période (Rinsland et Levine, 1985; Zander et al., 1989). Au cours des années 1980, d'autres études ont été réalisées à partir de réseaux de mesures plus ou moins larges. Khalil et Rasmussen, (1988) ont confirmé l'augmentation récente des concentrations en CO à partir de 3 stations de mesures situées dans l'hémisphère nord (72°N-20°N). Une augmentation de $0,9 \pm 0,6$ %/an a été observée entre 1977 et 1987.

Dans l'hémisphère sud, aucune tendance n'a été clairement établie. Des mesures spectroscopiques effectuées par Dianov-Klokov et Yurganov, (1989), entre 1970 et 1985 n'ont, en effet, révélé aucune tendance significative. Il en est de même des mesures continues faites à Cape Point (34°S, Afrique du Sud) entre 1979 et 1987 (Brunke et al., 1990) et de celles enregistrées à Cape Grim (41°S, Tasmanie) entre 1978 et 1986 (Fraser et al., 1986). En revanche, d'autres études ont suggéré une augmentation possible de la concentration en CO. C'est le cas pour la station de Mawson (68°S, Antarctique), où une augmentation de $1,5 \pm 0,6$ ppbv a été enregistrée au cours de l'année 1984 (Fraser et al., 1986). Une augmentation plus importante, de $2,1 \pm 2,2$ ppbv/an, a été observée à Pôle Sud entre 1980 et 1984 (Khalil et Rasmussen, 1984), mais compte tenu de la précision expérimentale de ces mesures, aucune tendance précise n'a pu être retenue. Notons d'ailleurs que cette augmentation n'a pas été confirmée ensuite lors des mesures de CO réalisées à Pôle Sud jusqu'en 1988 où une augmentation moyenne de seulement 0,1 ppbv/an a été rapportée (Khalil et Rasmussen, 1988).

Afin de décrire la tendance globale actuelle, deux programmes de mesures ont été lancés récemment à différentes latitudes. Les mesures effectuées par Khalil et Rasmussen entre 1977 et 1987 ont été poursuivies à partir des mêmes sites (soit 6 au total). Ces dernières révèlent une

diminution des concentrations en CO entre 1988 et 1992 de l'ordre de $1,8 \pm 0,5$ ppbv (Khalil et Rasmussen, 1994). Cette tendance est confirmée par les prélèvements d'air accomplis, à partir de 27 sites (71°N - 41°S) entre 1990 et 1993, par Novelli et al., (1994), qui montrent une diminution de $7,3 \pm 0,9$ ppbv/an dans l'hémisphère nord et de $4,2 \pm 0,5$ ppbv/an dans l'autre hémisphère.

Plusieurs hypothèses ont été avancées sur les causes exactes de cette décroissance : tout d'abord une réduction des émissions de CO dans l'hémisphère nord par un contrôle plus rigoureux des sources de pollution. Les effets de ces mesures ne devraient cependant représenter qu'une diminution de 0,75%/an du niveau de CO dans l'hémisphère nord entre 1976 et 1990.

Il est également possible que le niveau des radicaux OH ait augmenté de façon plus rapide durant les 2 dernières années. L'éruption du volcan Pinatubo, en juin 1991, a pu engendrer une diminution de l'ozone stratosphérique. Les radiations UV ont donc pu davantage pénétrer dans la troposphère, entraînant, par une photolyse plus importante de l'ozone, une augmentation du niveau des radicaux hydroxyles. Bekki et al., (1994) ont montré, par le biais d'un modèle, que ce scénario ne peut expliquer que 50% de la baisse récente du niveau de CO. C'est donc en fait une combinaison de changements des puits et des sources de CO qui est probablement à l'origine de cette inversion de tendance.

Des mesures atmosphériques de méthane et du ^{13}C du méthane ont été réalisées à Baring Head (41°S, Nouvelle-Zélande) et à Scott Base (78°S, Antarctique) entre 1989 et 1993 (Lowe et al., 1994). Ces dernières ont révélé un net ralentissement de l'augmentation du méthane à partir du milieu de l'année 1991, qui coïncide avec une diminution des teneurs isotopiques en ^{13}C du méthane. Ainsi l'augmentation moyenne annuelle du méthane est passée de 15 ppbv en 1991 à 3 ppbv au cours des deux années suivantes. Lowe et al. ont montré que la diminution récente des teneurs en ^{13}C du méthane observée aux hautes latitudes sud ne peut pas être seulement due à une diminution des émissions anthropiques de méthane dans l'hémisphère nord et que celle-ci pourrait avoir été associée à une réduction des émissions de méthane issues des feux de biomasse dans l'hémisphère sud. Nul doute que ce phénomène a pu également entraîner une diminution significative des concentrations atmosphériques en CO dans cet hémisphère.

II. Description des puits de monoxyde de carbone:

On distingue aujourd'hui deux puits de CO: d'une part l'oxydation du CO par les radicaux OH et d'autre part, à une moindre échelle, la consommation de CO par l'activité biologique dans les sols.

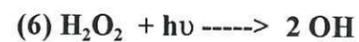
II.1. L'oxydation du monoxyde de carbone par les radicaux OH:

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par les radicaux hydroxyles peut être décrite de la façon suivante:



La constante cinétique de cette réaction est la suivante: $K = (1,5 \cdot 10^{-13}) \cdot (1 + 0,6 \cdot P) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$, P étant la pression atmosphérique (De More et al., 1994). Après avoir longtemps cru que cette réaction n'était prépondérante que dans la stratosphère, Weinstock, (1969) a montré qu'elle l'est aussi dans la troposphère. Notons que certains auteurs distinguent le puits troposphérique du puits stratosphérique (Tableau I.2). La vitesse de cette réaction ne diminue que de 40% entre la pression atmosphérique et 30 mb. Cette réaction représente 80 à 90% des puits de CO (Novelli et al., 1992). Crutzen et Zimmermann, (1991) ont estimé que 75% des OH réagissent avec CO, le reste avec le méthane et avec les hydrocarbures non méthaniques.

Mais revenons sur les mécanismes chimiques dans lesquels sont impliqués les radicaux OH. Les atomes d'hydrogène produits par l'oxydation du CO conduisent à l'ensemble de réactions suivant:



Les teneurs moyennes troposphériques de NO, O₃ et HO₂ sont respectivement de 5-50 pptv, 10-100 ppbv et de 20-50 pptv. Les constantes cinétiques des réactions 3, 4 et 5 sont les suivantes (DeMore et al., 1994):

$$K_3 = 3,7 \cdot 10^{-12} \exp(250/T) \text{ cm}^3 / \text{mol sec}$$

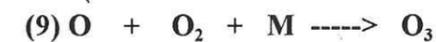
$$K_4 = 1,1 \cdot 10^{-14} \exp(-500/T) \text{ cm}^3 / \text{mol sec}$$

$$K_5 = 2,3 \cdot 10^{-13} \exp(600/T) \text{ cm}^3 / \text{mol sec}$$

Si l'on considère une température troposphérique moyenne de 250K, K₅ est environ 4 fois plus faible que K₃ et environ 1700 fois plus élevée que K₄. En tenant maintenant compte des teneurs troposphériques des divers composés impliqués, la réaction 5 est compétitive par rapport à la 3 lorsque NO et HO₂ sont présents à de faibles teneurs. Lorsque la concentration en NO est élevée, la réaction 3 apparaît 3 à 10 fois plus souvent que la 5. La réaction 5 est toujours prédominante par rapport à la 4 quelles que soient les teneurs en ozone et HO₂.

Si l'on se place dans le cas de teneurs faibles en NO et O₃, les radicaux HO₂ vont réagir entre eux pour former H₂O₂ dans 40% des cas. L'élimination de H₂O₂ par la pluie est considérée aussi rapide que sa photolyse. Par conséquent, la séquence 1-2-5-7 constitue un puits non négligeable de radicaux OH (Hameed et al., 1979). Par ailleurs, on peut aussi remarquer que les réactions 3, 4 et 6 génèrent toutes des radicaux OH. L'oxydation du CO n'est donc pas nécessairement un puits pour ces derniers.

La réaction 3 fait apparaître une autre facette intéressante du monoxyde de carbone vis-à-vis, cette fois, de l'ozone troposphérique. En effet, le NO₂ généré par cette réaction peut conduire à la production d'ozone par le biais des réactions 8 et 9.



En revanche, l'ozone peut être éliminée par les radicaux HO₂. Une étude cinétique du même type que celle effectuée auparavant nous amènerait à la conclusion suivante : l'oxydation du CO peut entraîner la production ou la destruction d'ozone. Une augmentation de la teneur en CO dans des zones urbaines où le taux de NO est élevé conduit, par exemple, à une augmentation de la concentration en ozone.

Le cycle que nous venons de décrire suggère, en conclusion, plusieurs remarques à propos du rôle joué par le CO dans la chimie de l'atmosphère. Il apparaît tout d'abord que le CO interagit fortement avec les radicaux OH. Les variations de la concentration en CO peuvent donc avoir une incidence significative sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Ceci prend d'autant plus d'importance aujourd'hui que la composition gazeuse de l'atmosphère est perturbée par l'augmentation des émissions de polluants liées au développement des activités anthropiques et que l'élimination de nombre de ces composés est assurée principalement par les radicaux hydroxyles. Le CO constitue, par conséquent, un composé clé dans la chimie de l'atmosphère. Mais au-delà de la simple oxydation du CO par les radicaux OH, nous avons également montré, dans ce paragraphe, la complexité des mécanismes qui gravitent autour de cette réaction, à l'instar du couplage existant entre O₃, HO_x (HO, HO₂) et les NO_x (NO, NO₂). Par ce couplage, le CO, bien qu'il ne soit pas un gaz à effet de serre, influence indirectement l'effet de serre en interagissant avec le cycle de gaz radiativement actifs comme l'ozone et le méthane. Ce dernier ainsi que les HCNM réagissent, en effet, également avec les radicaux OH.

Il persiste une grande incertitude sur les estimations de la concentration moyenne de OH dans la troposphère et par conséquent sur l'intensité du puits de CO. Le Tableau I.2 indique une fourchette d'estimation très large comprise entre 1400 et 3170 Tg CO/an.

Une approche originale a consisté à estimer indirectement la concentration en OH par le biais du méthylchloroforme CH₃CCl₃. Il s'agit d'une espèce atmosphérique d'origine purement anthropique qui, comme le CO, est essentiellement détruite par OH dans l'atmosphère. La distribution globale de CH₃CCl₃ a été utilisée pour déterminer la distribution et l'évolution sur 10 ans des radicaux OH (Spivakovski et al., 1990; Prinn et al., 1992). Toutefois, la longue durée de vie de CH₃CCl₃ (6 ans environ) et le manque de précision dans l'estimation de ses sources

	Logan et al. (1981)	Khalil et Rasmussen (1990)	Crutzen et Zimmerman (1991)	IPCC (1994)	WMO (1994)
Combustions:					
Combustibles fossiles	450	400-1000	500	300-550	300-900
Feux de biomasse	655	335-1400	600	300-700	400-700
Oxydations:					
NMHC	650	300-1400	600	200-600	300-1300
Méthane	810	400-1000	630	400-1000	400-1000
Autres sources:					
Plantes	130	50-200	/	60-160	60-160
Océans	40	20-80	/	20-200	20-190
Bilan global des sources	2740	1505-5080	2330	1800-2700	1480-4250
Photochimie	3170	2200	2050	1400-2600	1400-2600
Stratosphère	/	100	/	100	100
Sols	250	250	280	250-640	250-640
Bilan global des puits	3420	2550	2330	2100-3000	1750-3340

Tableau I.2: Estimation des sources et des puits de CO (Tg CO/an) selon différents auteurs.

n'ont pas permis de contraindre efficacement la distribution méridienne des radicaux OH. Nous présentons dans la Figure I.4, l'exemple de la distribution méridienne des concentrations moyennes annuelles en radicaux OH calculée par le modèle 3D de chimie atmosphérique MOGUNTIA (Crutzen, 1995).

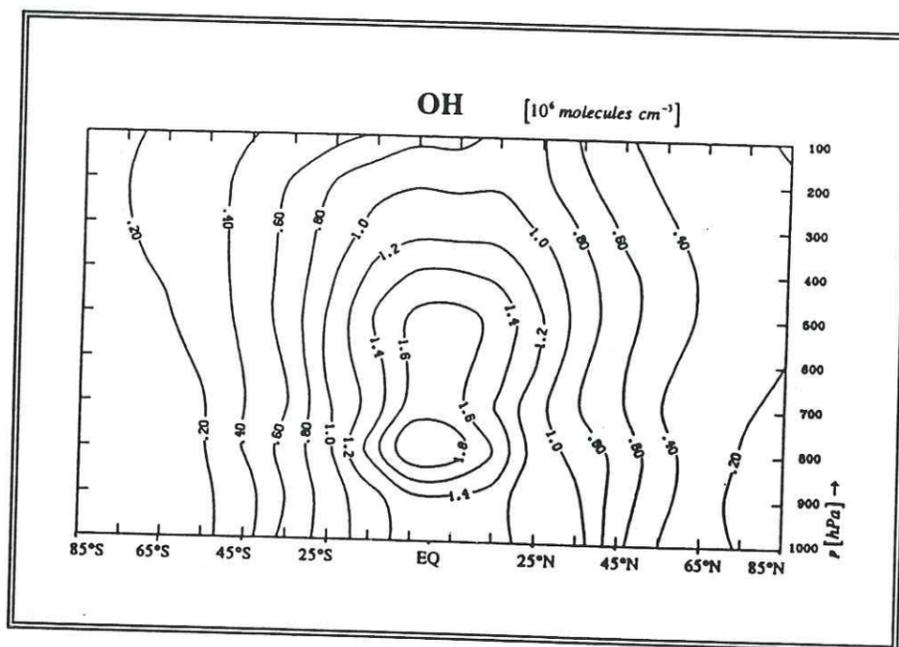


Figure I.4: Distribution méridienne des concentrations en OH pour l'année 1985 obtenue à partir du modèle 3D MOGUNTIA. Les concentrations indiquées représentent une moyenne annuelle (d'après Crutzen, 1995). On notera que les concentrations en OH les plus fortes se situent au niveau des tropiques où les radiations solaires sont les plus fortes.

Le ^{14}CO constitue un autre traceur permettant de déterminer indirectement la concentration en radicaux OH. Le ^{14}CO et le ^{12}CO présentent une réactivité voisine vis-à-vis des OH, leurs durées de vie sont très proches mais leurs sources sont différentes. Celles du ^{14}CO , surtout cosmiques, sont maintenant bien connues. Plusieurs séries de mesure des teneurs atmosphériques en ^{14}CO ont déjà été effectuées en vue d'estimer les concentrations en OH (Brenninkmeijer et al., 1992; Mak, 1992). Récemment, Brenninkmeijer, (1995) a pu estimer les teneurs en OH dans la basse stratosphère des hautes latitudes sud à partir de mesures de ce type.

Nul doute que, dans ce contexte, la reconstitution des variations passées de la

concentration en CO dans la glace des régions polaires, associée à celle déjà connue du méthane, apportera les outils manquants aux modèles pour mieux contraindre la répartition spatiale actuelle des OH ainsi que l'évolution au cours du passé de la capacité oxydante de l'atmosphère.

II.2. Les sols:

Les sols se caractérisent par une activité biologique intense. Leur consommation en CO représente entre 250 et 600 Tg CO/an. De nombreuses études ont été faites sur différents types de sols et il apparaît que, dans certaines conditions, les sols peuvent également constituer une source de CO. Conrad et Seiler, (1982), ont montré, par exemple, que le taux d'humidité d'un sol est un paramètre important. Ainsi, les sols arides des déserts africains génèrent du monoxyde de carbone, alors que des sols irrigués d'Afrique et d'Allemagne en consomment. Depuis, ces résultats ont été confirmés et l'influence d'autres paramètres a été mise en évidence notamment l'illumination et la température du sol (Conrad et Seiler, 1985; Seiler et Conrad, 1987; Sanhueza et al., 1994). Il est maintenant bien établi que le flux de CO à partir des sols est déterminé par la compétition entre la consommation biogénique de CO et une production de CO par oxydation de matière organique. La production de CO apparaît principalement dans la couche superficielle des sols et la consommation de CO essentiellement dans les couches plus profondes. Des mesures directes de flux de CO à proximité immédiate des sols sont encore nécessaires pour définir l'importance respective des sources et des puits de CO issus des sols. Ritter et al., (1992) et (1994), ont montré la faisabilité de telles expériences.

III. Description des sources de CO:

Un grand nombre de sources anthropiques et naturelles émettent du monoxyde de carbone vers l'atmosphère. On estime aujourd'hui qu'il existe quatre sources majeures de CO: la combustion des hydrocarbures fossiles, les feux de biomasse, l'oxydation des HCNM et l'oxydation du méthane. Nous distinguerons deux types de sources: celles liées à des processus de combustion et celles impliquant des mécanismes d'oxydation. Les combustions se situent au sol alors que les réactions d'oxydation du CH_4 et des HCNM apparaissent dans l'atmosphère.

D'autres sources de moindre importance viennent s'ajouter aux précédentes: les plantes et les océans.

Plusieurs études scientifiques ont conduit à l'évaluation de chacune de ces sources. Leurs estimations globales sont comprises entre 1500 et 5000 Tg CO/an alors que celles des puits de CO représentent, rappelons le, une perte allant de 1730 à 3420 Tg CO/an (Tableau I.2). Ces chiffres montrent que de larges incertitudes subsistent sur ces estimations. Celles-ci sont diverses. L'étude de chacune de ces sources consiste tout d'abord à mettre en évidence les mécanismes générateurs de CO mis en jeu ainsi que les paramètres dont ils dépendent. Ceci constitue une étude à petite échelle menée soit sur le terrain, soit au laboratoire. Elle génère bien sûr de nombreuses incertitudes liées d'une part à la précision expérimentale des mesures réalisées et d'autre part à la retranscription fidèle des conditions naturelles. L'étape suivante, certainement la plus sujette aux incertitudes, concerne l'extrapolation de ces estimations "locales" à des quantités globales, car les sources et puits de CO présentent une grande variabilité spatio-temporelle. On peut citer quelques exemples: dans le cas des sources technologiques de CO, des différences considérables peuvent exister entre les procédés industriels utilisés par un pays et par son voisin. On comprend bien alors que pour une activité donnée les émissions de CO peuvent fluctuer de façon importante d'un pays à un autre. Il en est de même pour l'automobile qui ne génère pas les mêmes quantités de CO aux Etats-Unis qu'en Russie. Les feux de biomasse ne produiront pas non plus les mêmes quantités de CO lorsqu'ils touchent une savane tropicale ou une forêt boréale. Ces exemples parmi tant d'autres reflètent la diversité des sources de CO et la difficulté de les estimer sur une échelle globale.

Voyons à présent plus en détail chacune de ces sources. Nous adopterons l'ordre du Tableau I.2.

III.1. Les combustions:

III.1.1. Définition de quelques grandeurs utiles:

Avant de décrire les émissions de CO liées à la combustion des fuels fossiles et aux feux

de végétation, nous allons définir quelques grandeurs fréquemment utilisées pour la description de ce type de sources.

- Combustion complète et incomplète:

La combustion complète d'un hydrocarbure peut être décrite de la façon suivante:



Suivant les conditions dans lesquelles se déroule cette réaction (température, concentration en oxygène), les processus mis en jeu peuvent être incomplets. Ils conduisent alors en partie seulement à du CO₂, et parallèlement à la production de CO. Cette réaction est bien sûr une représentation simpliste de l'ensemble des mécanismes mis en jeu au cours d'une combustion, mais elle est néanmoins suffisante dans le cadre de cette étude.

- Le facteur d'émission:

Cette grandeur correspond à la quantité de CO émise lors de l'utilisation d'une quantité donnée de combustible. Elle est exprimée généralement en kg CO / (kg ou l) de matière première. Elle prend donc en compte les caractéristiques brutes du combustible considéré, sans tenir compte de la matière sèche réellement impliquée dans la combustion. Cette grandeur permet donc de convertir en "équivalent CO" des données existantes sur la consommation mondiale ou par pays en certaines matières premières.

- Le rapport d'émission $\Delta CO/\Delta CO_2$:

Les émissions de CO sont généralement exprimées par le biais du rapport d'émission $\Delta CO/\Delta CO_2$. Les deux grandeurs considérées dans ce rapport représentent la différence entre la concentration en CO ou en CO₂ mesurée à proximité immédiate de la source et celle mesurée dans une atmosphère non polluée. La quantité de CO émise au cours d'une combustion est donc normalisée par rapport à celle du CO₂ et exprimée en pourcentage. Ceci s'explique par le fait que

les mesures de CO₂ sont aujourd'hui faciles à réaliser et que les quantités de CO₂ produites lors d'une combustion peuvent être aisément rapportées à la quantité de matière sèche brûlée.

III.1.2 La combustion des hydrocarbures fossiles:

L'utilisation des combustibles fossiles sous forme d'huiles, d'essence, de gaz naturel, ou encore de charbon implique, dans la majeure partie des cas, des processus de combustion incomplets. Ces combustibles constituent par conséquent une source anthropique importante de CO. Afin de simplifier les estimations, seuls les principaux processus générateurs de CO ont été pris en compte, mais malgré cela, de larges incertitudes subsistent. En 1973, Jaffe a proposé une estimation globale annuelle des émissions de CO d'origine anthropique égale à 360 Tg. Les Etats-Unis représentaient, à eux seuls dans ce bilan, plus de 120 Tg, et environ 75% des émissions globales anthropiques avaient été attribuées à la combustion des combustibles fossiles. En 1981, Logan et al. ont remis ces chiffres en cause, estimant qu'ils avaient été sous estimés d'un facteur 2 environ. Cette hypothèse repose sur des données plus détaillées de la consommation de combustibles fossiles à travers le monde. Comme nous l'indique le Tableau I.2, les émissions globales de CO à partir des combustibles fossiles représenteraient, d'après Logan et al., en moyenne environ 450 Tg/an.

Le Tableau I.3 nous montre quelles sont les principales activités anthropiques à l'origine de ces émissions de CO. Il nous indique également certains facteurs d'émission de CO. Plus de 90% des émissions de CO sont supposées avoir lieu dans l'hémisphère nord, où la majorité des industries mondiales et des automobiles sont concentrées. Depuis cette étude plusieurs budgets de CO ont été proposés, budgets dont les fourchettes d'estimation se situent entre 300 et 1000 Tg CO /an (Tableau I.2).

Les isotopes du CO et notamment le C¹⁸O constituent d'excellents traceurs du ¹²CO. Plusieurs études ont déjà montré que la teneur isotopique du CO varie en fonction de l'origine de son émission (voir Brenninkmeijer et al., 1992; Brenninkmeijer, 1995). Ainsi, le CO émis par l'automobile présente une teneur en ¹⁸O plus élevée de 2% par rapport au CO que l'on trouve dans des environnements non pollués. Ceci ouvre des perspectives très intéressantes, à savoir une

identification plus précise de l'origine du CO mesuré et une quantification plus rigoureuse de chacune des sources liées à l'utilisation des combustibles fossiles.

	Emission de CO (Tg/an)	Facteur d'émission
Combustions		
- Charbon	48	27
- Lignite	3	3,7
- Gaz naturel	0,6	6,4 g/m ³
- Pétrole	11	
Essence		360 kg/10 ³ l
Diesel		26-35
Raffinage		39,2
Transports	233	
Procédés industriels	130	
Fonte		80
Acier		69,5 kg/m ³
Ammoniac		100
Elimination de déchets	20	12. 10 ⁶ t/an
Total	445	

Tableau I.3: Emissions de CO dues à l'utilisation de combustibles fossiles (d'après Logan et al., 1981) et facteurs d'émission de CO (d'après Müller, 1993 et références incluses). Les facteurs d'émission sont exprimés en kg CO par tonne de produit sauf pour ceux où l'unité est précisée.

Mais les fumées industrielles et les gaz d'échappements ne sont pas les seules sources de CO liées aux activités humaines. Deux vols de la navette américaine Challenger ont permis notamment de montrer que le brûlage des forêts et des savanes tropicales dégagent du CO dans des proportions comparables à celui produit à partir de la consommation des combustibles fossiles (Newell et al., 1989).

III.1.3. Les feux de biomasse:

Depuis une vingtaine d'années environ, la communauté scientifique a pris conscience de l'impact global des feux de biomasse sur la chimie et la photochimie de l'atmosphère ainsi que sur l'effet de serre. Crutzen et al., (1979) sont les premiers à avoir montré que les feux de biomasse représentent une source significative de composés organiques et notamment de CO. Le Tableau I.4 décrit les différentes activités responsables de ces émissions.

Activités	Emissions de CO (Tg CO/an)
Agriculture de rotation	175
Déforestation permanente	105
Feux de savanes	222
Bois (combustible)	105
Déchets agricoles	152
Feux de forêts boréales et tempérées	53
Emissions globales	812

Tableau I.4: Estimation des émissions de CO liées aux feux de biomasse (d'après Crutzen et Andreae, 1990).

a. La déforestation dans les régions tropicales:

Les feux de biomasse ont lieu principalement dans les forêts et les savanes tropicales, où ils reflètent une déforestation massive. Cette pratique consiste en la conversion permanente de surfaces de forêt en zones de culture ou de pâture. Compte tenu de la densité de la végétation, le feu est la façon la plus facile et la moins chère de réaliser le défrichage. Cependant, dans la pratique traditionnelle, les parcelles de forêts vierges défrichées ne sont pas converties d'une façon permanente à l'agriculture, mais subissent une pratique connue sous le terme "d'agriculture de rotation". Cette pratique consiste à utiliser une parcelle pour l'agriculture jusqu'à ce que le rendement du terrain diminue. Le même principe est alors appliqué sur la parcelle voisine pendant que l'ancienne se reboise à nouveau petit à petit. Du fait de l'humidité relative élevée dans les régions tropicales et de la courte saison sèche, seule une partie de la biomasse est en fait

directement touchée par le feu lors du défrichage. Le terrain est ensuite recouvert de charbon de bois, de cendres et de troncs afin d'éviter une érosion trop importante des sols. Les cultures sont réalisées entre ces troncs.

Les superficies impliquées, au cours du temps, pour ce type de culture ont été bien sûr fonction de l'évolution globale des populations de ces régions. Le taux de déforestation dans le bassin de l'Amazonie devient aujourd'hui préoccupant, car de vastes sources d'oxygène et des puits de CO₂ sont condamnés à disparaître. On estime à 0,75%, le pourcentage des forêts qui brûlent chaque année par rapport à la couverture forestière mondiale (Newell et al., 1989). Dans le cas de l'Asie, on estime aujourd'hui que la surface cultivée par personne représente environ 1 ha. Dans les pays présentant une densité de population déjà très importante au départ (Inde, Chine...), l'accroissement récent de la démographie a forcé la nouvelle population rurale à se tourner vers une agriculture "permanente" faute de nouvelles terres disponibles.

Le cas des feux de biomasse au sein des forêts boréales sera abordé plus tard dans ce sous-chapitre. Le fonctionnement de cet écosystème nous intéresse en effet au premier chef, car les émissions de CO qu'il peut engendrer pourraient avoir un impact considérable sur les concentrations en CO mesurées dans la glace du Groenland

b. L'utilisation du bois et l'élimination des déchets agricoles:

Dans les pays développés, environ un tiers du bois consommé est brûlé, la majeure partie étant utilisée dans le bâtiment (Seiler et Crutzen, 1980). La situation est différente dans les pays en voie de développement, où la combustion de la biomasse constitue la principale source d'énergie disponible pour la cuisine (environ 50% de la biomasse consommée) et pour le chauffage (30%). La conversion du bois en charbon de bois est une pratique également très utilisée, notamment dans les régions où l'approvisionnement en bois est plus difficile. La consommation moyenne annuelle de bois de chauffage par personne a été évaluée au cours des années 1970 à environ 500 kg, mais ce chiffre peut varier du simple au triple suivant les pays et les régions considérées (Seiler et Crutzen, 1980; Logan et al., 1981).

L'intensification des activités agricoles a induit une quantité importante de matière végétale dont il faut se débarrasser. Il est admis qu'en moyenne environ 40% de la biomasse produite par l'activité agricole est utilisée comme nourriture pour la population et le bétail et que les 60% restants constituent des déchets (Seiler et Crutzen, 1980). La destruction et le recyclage de ces déchets varient selon les pays. Dans ceux en voie de développement, la majeure partie des déchets est brûlée soit sur place, soit dans les habitations où les déchets deviennent alors une source d'énergie.

c. Quantification des émissions de CO:

La masse sèche de la biomasse est constituée à 45% environ de carbone, le reste se compose d'hydrogène et d'oxygène. Les combustions impliquées au cours des feux de biomasse sont en général incomplètes, ce qui signifie que d'autres composés organiques tels que le CO sont produits en marge du CO₂. On estime aujourd'hui qu'environ 90% des composés organiques gazeux émis dans l'atmosphère par les feux de biomasse sont du CO₂, entre 5 et 10% seraient représentés par le CO et le reste essentiellement par le méthane et les HCNM.

Le rapport d'émission de CO ($\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$) dépend de la nature et de la composition chimique de la matière brûlée. Il varie donc suivant le type de l'écosystème considéré. Ainsi, Cofer et al., (1989) ont mesuré les teneurs en CO d'échantillons d'air prélevés lors de feux de forêts chaparrales en Californie et lors de feux de forêts boréales dans l'Ontario. Le Tableau I.5 nous montre que des différences significatives ont été enregistrées. Dans le cas des feux de savane, Hurst et al., (1994) ont mesuré des rapports d'émission $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ allant de 1,6 à 9,2%. D'autres études effectuées dans les régions tropicales ont conduit à des rapports d'émissions pouvant atteindre 20% (Crutzen et Andreae, 1990).

Il est maintenant également bien établi que les émissions de CO sont très différentes selon les processus de combustion impliqués (Tableau I.5). Plusieurs études ont montré que les émissions de CO sont beaucoup plus importantes lorsque le feu couve que lorsque la combustion se fait en présence de flammes et de grandes quantités d'oxygène (Greenberg et al., 1984; Crutzen et Andreae, 1990; Levine, 1990).

Type d'écosystème	Nombre de prélèvements	Intensité des feux	$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ (%)
Marrais	20	Intense	4,7 ± 0,8
	15	Couvant	5,4 ± 1,0
Forêt chaparrale	9	Intense	5,7 ± 1,6
	6	Couvant	8,2 ± 1,4
Forêt boréale	18	Intense	6,7 ± 1,2
	13	Couvant	12,1 ± 1,9

Tableau I.5: Rapport d'émission de CO en fonction du type d'écosystème touché par le feu et le type de combustion (d'après Levine, 1990; voir également Cofer et al., 1989).

Les estimations les plus récentes des émissions globales de CO à partir des feux de biomasse se situent entre 300 et 1400 Tg CO/an, ce qui représente entre 15 et 30% du budget global du CO (Tableau I.2). Ces estimations soulignent l'importance des feux de biomasse vis-à-vis des autres sources de CO, mais il montre aussi que les incertitudes sur ces estimations restent très importantes. Ces incertitudes dérivent principalement de la complexité des phénomènes liés aux feux, où des variables à la fois climatologiques, écologiques et socio-économiques interviennent.

d. Le cas particulier des forêts boréales:

Après cet aperçu global nous allons nous focaliser sur les feux de biomasse au sein de la zone boréale. Celle-ci s'étend généralement entre 45°N et 70°N de latitude et couvre une superficie d'environ 12 millions de km². Les deux tiers se situent en Russie et en Scandinavie et le reste en Alaska et au Canada. La forêt boréale est composée essentiellement de conifères.

Deux types principaux de feux peuvent être distingués dans le cas de cet écosystème: les feux naturels et les feux préventifs. Les premiers ont lieu à cause de l'association de conditions climatiques favorables (période de sécheresse) et d'une accumulation de combustible. Les forêts

boréales se caractérisent en effet par une quantité importante de matière organique au sol. Ces forêts sont froides, ce qui ralentit les processus de dégradation bactérienne et chimique de la matière organique. Les feux les plus communs des forêts boréales se situent donc aussi bien au niveau du sol que sur les hauteurs. Ces feux consomment principalement des débris accumulés au sol, des feuilles, des aiguilles de pins et des brindilles. Les feux préventifs sont provoqués pour éliminer cette accumulation de combustibles et ainsi diminuer l'intensité et l'étendue des feux accidentels (Machado Echalar, 1995). Les feux peuvent être allumés par la foudre, ce qui est probablement la cause naturelle principale de feux dans les régions très isolées. Stocks, (1991) a montré que ces feux représentent 80% des surfaces brûlées dans la zone boréale. Dans le reste des cas, l'ignition est causée accidentellement par des activités humaines.

L'efficacité des feux est un paramètre déterminant la fraction de biomasse exposée au feu et qui a réellement brûlée. Dans le cas des feux de forêts boréales, celle-ci a été estimée entre 30 et 60% (Machado Echalar, 1995 et références incluses). Cette fourchette est supérieure à celle correspondant aux autres écosystèmes, à part celui des savanes tropicales, où l'efficacité des feux atteint plus de 80%. Ceci suggère que les feux de biomasse au sein des forêts boréales se caractérisent par des combustions vives. Si tel est le cas, les émissions de CO pourraient être relativement faibles. Néanmoins, la combustion de la matière organique accumulée au sol laisse penser que ces feux peuvent aussi se caractériser par une combustion lente qui génère plus de CO.

En 1987, un feu de grande ampleur s'est déclaré au sein de la forêt boréale à la frontière sino-russe. Les quantités de carbone émises, au cours de ce feu, sous la forme de CO₂ et de CO ont été estimées à environ 2% des quantités totales de CO₂ et de CO émises au cours d'une année par l'utilisation des combustibles fossiles. D'après Levine, (1990), ce feu n'est sans doute pas un événement unique au sein de la forêt boréale et d'autres du même type ont dû déjà se produire au cours du passé. Cet exemple montre à quel point les émissions de CO dues aux feux de biomasse au sein des forêts boréales ne doivent pas être sous-estimées. Nous tiendrons compte de cette caractéristique dans le cadre de l'interprétation des concentrations en CO mesurées dans la glace du Groenland.

III.2. Les réactions d'oxydation:

Les réactions d'oxydation constituent une autre famille importante de sources de CO. Ces réactions ont principalement lieu dans l'atmosphère et nous nous focaliserons sur les deux plus importantes qui concernent l'oxydation du méthane et l'oxydation des HCNM. Les composés oxydants impliqués dans ce type de réaction sont principalement les radicaux OH, mais nous verrons que l'ozone participe également à certains mécanismes, notamment dans le cas des HCNM. Les estimations globales des émissions de CO générées par ces réactions montrent qu'elles sont d'importance équivalente à celles des combustions. La fourchette d'estimation se situe entre 500 et 2400 TgCO/an (Tableau I.2). Là encore, les chiffres annoncés paraissent très dispersés. Ceci est à priori étonnant dans le cas de l'oxydation du méthane, dont le budget global est assez bien défini. En fait, les incertitudes les plus importantes se situent ici, à nouveau, dans les estimations faites des teneurs en radicaux OH au sein de la troposphère.

Dans le cas des HCNM, les incertitudes sont plus nombreuses. Le budget des HCNM est tout d'abord beaucoup plus mal connu que celui du méthane. Ceci s'explique par l'extrême difficulté d'extrapoler, à l'échelle globale, des mécanismes générateurs de HCNM mis en évidence au laboratoire ou à très petite échelle (feuilles, arbres et forêts par exemple) au cours de mesures de terrain. Il faut savoir également que les mécanismes réactionnels d'oxydation des HCNM deviennent de plus en plus complexes lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Quelques mécanismes ont été proposés (Zimmermann et al., 1978; Niki et al., 1978; Hatakeyama et al., 1989), mais les rendements de ces réactions par rapport aux atomes de carbone impliqués au départ restent très mal connus.

III.2.1. L'oxydation des hydrocarbures non méthaniques (HCNM):

L'oxydation des hydrocarbures non méthaniques peut conduire à la production de quantités significatives de CO. On estime aujourd'hui cette production entre 300 et 1400 Tg CO/an (Tableau I.2). L'oxydation des HCNM est généralement initiée par les radicaux OH ou par des molécules d'ozone (Chameides et Cicerone, 1978). Bien que les HCNM soient moins abondants que le méthane au sein de la troposphère, ils sont néanmoins plus facilement oxydés que ce dernier. La durée de vie de l'éthane dans l'atmosphère est d'environ 2 mois, celle des hydrocarbures insaturés est en général encore plus courte, ce qui indique que ces composés sont

beaucoup plus réactifs que le méthane. A proximité immédiate des sources de HCNM, l'oxydation de ces composés peut donc conduire à davantage de CO que l'oxydation du méthane et ainsi devenir le facteur dominant dans le budget des radicaux OH.

Les HCNM sont produits lorsque des combustibles, de la végétation et d'autres matériaux carbonés sont brûlés. Ils sont également émis directement par divers types de végétation (Zimmerman et al., 1978), par les sols et par les océans. Les émissions de HCNM issues de la combustion des fuels fossiles sont très variables; par conséquent, les sources de CO qui leur sont associées restent difficiles à estimer. D'après Logan et al., (1981), ces émissions représenteraient entre 0 et 180 Tg CO/an. Par ailleurs, Greenberg et al., (1984), ont identifié les principaux HCNM produits lors de feux au Brésil: il s'agit de l'éthane, du propane, de l'éthylène et du propylène. Ces hydrocarbures légers représentent entre 50 et 60% des HCNM émis par les feux de forêts et de savanes.

Les émissions biogéniques de HCNM à partir de la végétation ont fait l'objet de nombreuses études (Zimmerman et al., 1978; Marengo et Delaunay, 1980; Zimmerman et al., 1988; Rasmussen et Khalil, 1988). L'isoprène (C_5H_8) et la famille des terpènes constituent les hydrocarbures les plus importants parmi ceux émis par la végétation. L'isoprène est un alcène ramifié hautement réactif émis par de nombreux types d'arbres durant les heures du jour. Ainsi, les concentrations d'isoprène mesurées au sein des forêts tropicales sont très faibles au cours de la nuit, mais peuvent atteindre jusqu'à 5 ppbv en fin d'après-midi (Zimmerman et al., 1978; Rasmussen et Khalil, 1988). Ces observations ont permis d'estimer à 60 Tg les émissions annuelles d'isoprène provenant du bassin de l'Amazonie et à 450 Tg celles à l'échelle globale. Les cinétiques d'oxydation de l'isoprène et des terpènes sont très fortement liées à la teneur en NO_x . Ainsi, ce type de réaction ne conduit qu'à une mole de CO par mole d'hydrocarbure lorsque le niveau de NO_x est bas et à trois moles de CO au sein d'environnements pollués (Jacob et Wofsy, 1990). Dans ce dernier cas, les quantités de CO générées sont comparables à celles induites par l'oxydation du méthane. Les terpènes ($C_{10}H_{16}$) sont émis en continu par certains types de végétation, parmi lesquels on trouve principalement les conifères. Leur concentration importante aux hautes latitudes nord peut donc constituer une source significative de CO dans ces régions. Les émissions de terpènes sont néanmoins variables suivant la température, la saison, la latitude

ou encore l'altitude. Greenberg et al., (1984) ont estimé que les émissions globales de terpènes représentent environ 480 Tg/an. Une étude plus récente portant sur la réaction entre l'ozone et deux terpènes alpha et bêta-pinènes, a montré que celle-ci peut conduire, à elle seule, à une quantité de 152 Tg CO/an à l'échelle globale (Hatakeyama et al., 1989).

Les océans constituent également une source importante d'alcènes. L'hypothèse d'une production marine de HCNM a été proposée pour la première fois par Lamontagne et al., (1974). Durant les dernières années, des mesures des concentrations en HCNM dissous dans les eaux de surface des océans ont été réalisées par différents auteurs (Lamontagne et al., 1974; Donahue et Prinn, 1992; Bonsang et al., 1988 et 1990; Plass et al., 1991). Ces études ont révélé une supersaturation (par rapport à la composition de l'atmosphère environnante) des eaux océaniques superficielles en HCNM et notamment en alcènes légers (éthène et propène) et en alcanes C_2-C_3 . Il existe donc un flux positif de HCNM des océans vers l'atmosphère. La présence des HCNM au sein des eaux de surface reste encore mal expliquée, mais semble directement liée à des processus biologiques. Wilson et al., (1970), par le biais d'expériences effectuées en laboratoire, ont suggéré que ces composés pourraient être le fruit de la photo-dégradation de la matière organique dissoute dans l'eau de mer. La distribution verticale des HCNM révèle, par ailleurs, des teneurs maximales au sein de la zone euphotique (Bonsang et al., 1992; Bonsang, 1993). Les émissions de HCNM provenant des océans peuvent contribuer à élever significativement le niveau de ces composés dans les zones océaniques non polluées (Rudolph et Ehhalt, 1981; Bonsang et al., 1988; Bonsang et al., 1990). Ceci est particulièrement important pour la chimie atmosphérique aux moyennes et hautes latitudes sud.

La présence d'alcènes à courte durée de vie au sein de l'atmosphère antarctique ne peut s'expliquer par le transport de ces composés à partir des faibles latitudes sud, elle suggère donc l'existence d'une ou de plusieurs sources locales. Les travaux de Lamontagne et al., (1974), ont montré une augmentation importante des concentrations en HCNM légers dans l'eau de mer située à proximité des côtes antarctiques. Cette production de HCNM est probablement due au fait que ces eaux sont très riches en nutriments. Des mesures d'éthylène dans l'atmosphère ont été effectuées à Pôle sud et à la station allemande de "Georg von Neumayer" respectivement par Khalil et Rasmussen (1986) et par Rudolph et al., (1989). Les teneurs enregistrées au cours des

périodes d'été austral entre 1979 et 1985 à Pôle sud sont inférieures d'un facteur 3 à celles correspondantes au site côtier allemand. La variabilité spatiale observée confirme l'existence de sources locales de HCNM autour de l'Antarctique. Notons que d'autres HCNM ont été mesurés en Antarctique notamment l'acétylène (Rudolph et al., 1989). Du fait que ses principales sources sont d'origine anthropique (feux de biomasse, moteurs diesel) et que sa durée de vie moyenne est égale à 2 mois, la présence d'acétylène en Antarctique est due avant tout à son transport à partir des tropiques. Il semblerait néanmoins que ce composé puisse également être émis par les océans (Kanakidou et al., 1988). Nous reprendrons en détail les résultats des différentes études mentionnées à propos des sources de HCNM au voisinage de l'Antarctique lors de la discussion du chapitre V à propos de nos résultats CO obtenus dans la glace de l'Antarctique.

III.2.2. L'oxydation du méthane:

Les teneurs en méthane observées actuellement dans la troposphère se situent entre 1700 et 1800 ppbv. Du fait de son long temps de séjour au sein de l'atmosphère (10 ans, IPCC, 1994), le méthane présente une distribution méridienne relativement homogène. Toutefois, le fait que ses sources soient principalement continentales implique que l'on observe un léger gradient de concentration entre les deux hémisphères d'environ 6%. Nous avons vu précédemment (Figure I.4) que la distribution spatiale des radicaux OH est beaucoup plus hétérogène et que les OH se situent principalement au niveau des tropiques. C'est par conséquent dans ces régions qu'a lieu principalement l'oxydation du méthane. On considère aujourd'hui que 70% du méthane atmosphérique provient de sources anthropiques. Le Tableau I.6 présente l'ensemble des sources de méthane.

La quantité de CO générée par l'oxydation du méthane est comparable à celle des sources anthropiques. McConnell et Mc Elroy., (1971), ont proposé le schéma réactionnel décrit sur la Figure I.5. L'oxydation du méthane, initiée par les radicaux OH, conduit à la formation de radicaux intermédiaires CH_3 qui sont très vite éliminés par l'oxygène. Ceci conduit à la formation de formaldéhyde qui, par photolyse, génère du CO. Cette réaction peut conduire à d'autres produits (HCO), mais ces derniers réagissent une nouvelle fois avec l'oxygène pour mener à nouveau au CO. En fonction des teneurs en oxydes d'azote, les réactions impliquées au cours de

ces mécanismes peuvent conduire à des bilans très différents en ozone et en radicaux OH.

Sources	Emission (Tg/an)	Fourchette d'estimation (Tg/an)
Sources anthropiques		
- Combustibles fossiles (gaz, charbon, pétrole)	100	70-120
Biosphère		
- Fermentation entérique	85	65-100
- Rizières	60	20-100
- Feux de biomasse	40	20-80
- Décharges	40	20-70
- Autres	50	35-110
- Total	375	300-450
Sources naturelles		
- Sols saturés d'eau	115	55-150
- Termites	20	10-50
- Océans	10	5-50
- Autres	15	10-40
Total	160	120-210
Bilan global sources	535	410-660

Tableau I.6: Inventaire et estimation des sources de méthane (d'après IPCC, 1994).

Ainsi, l'oxydation du méthane peut induire la formation d'ozone et de radicaux OH lorsque la concentration ambiante en NO est supérieure à 5-10 pptv. Crutzen, (1987) estime que l'oxydation d'une mole de méthane conduit à la formation de 3,7 moles d'ozone et 0,5 mole de OH. Cette estimation dépend de la part jouée par les différentes voies d'oxydation du formaldéhyde (CH_2O). Lorsque la concentration en NO est inférieure au seuil de 5-10 pptv, l'oxydation d'une molécule de méthane pourrait détruire 1,7 molécule d'ozone et 3,5 molécules de OH.

Les cinétiques impliquées dans cette séquence réactionnelle montrent que 90% du méthane oxydé par les radicaux OH dans la troposphère conduit à du CO. Ceci représente environ 80% du méthane troposphérique. Les estimations actuelles de cette source sont de 400 à 1000 TgCO/an.

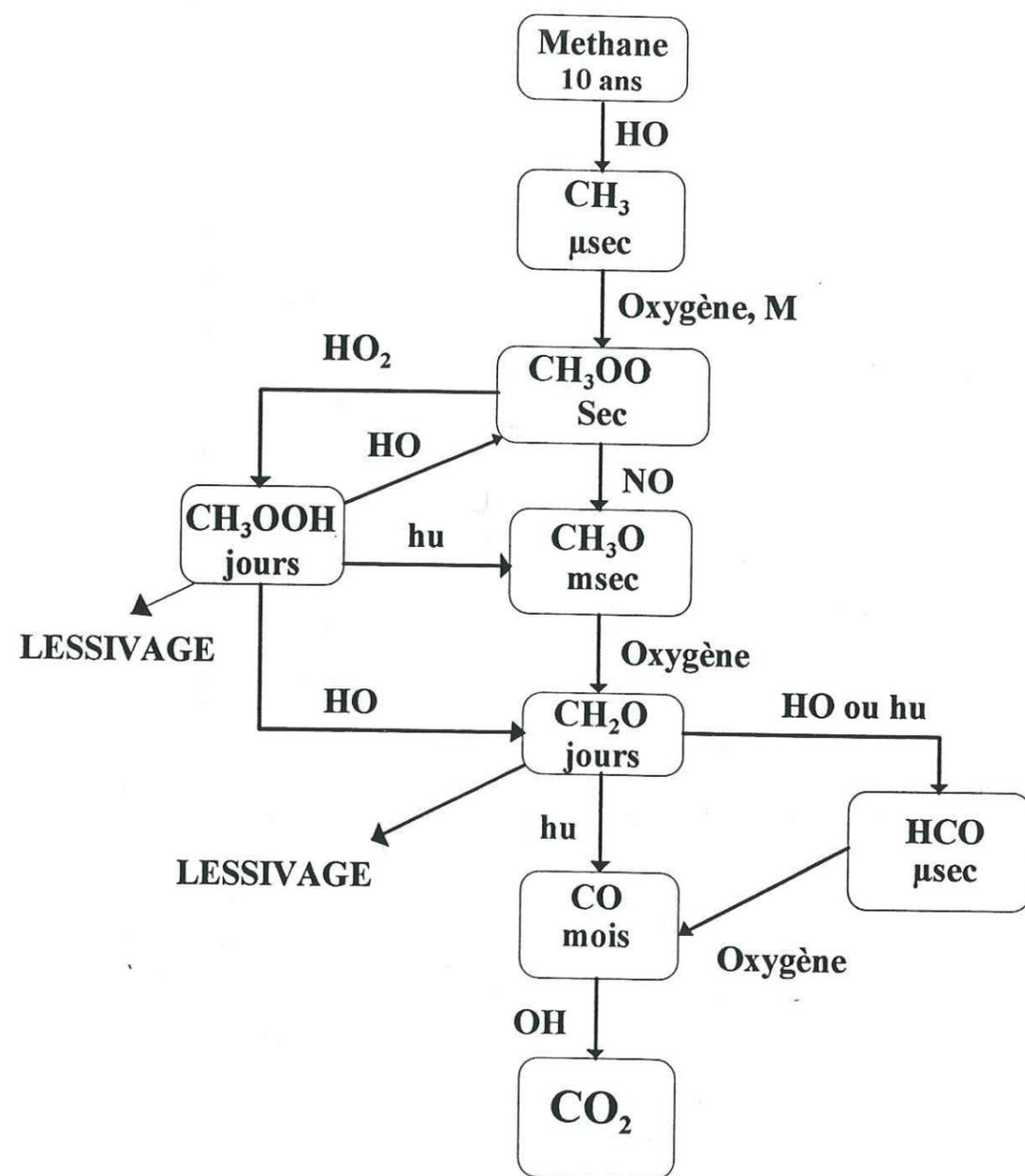


Figure I.5: Mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane. Des ordres de grandeurs des durées de vie sont indiqués pour chaque composé.

III.3. Les autres sources de CO:

III.3.1. Les océans:

On estime aujourd'hui que 10% des émissions globales de CO proviennent des océans. Les mécanismes mis en jeu sont tout d'abord biologiques et directement liés au métabolisme de certaines algues et de certaines bactéries (Wilson et al., 1970; Junge et al., 1972; Swinnerton et al., 1977; Seiler, 1974; Seiler et Conrad, 1987).

D'autres observations ont montré que des processus non biologiques doivent également être considérés. Les océans constituent l'un des réservoirs les plus importants de matière organique qui peut être dégradé photochimiquement en CO par les radiations solaires (Conrad et al., 1982; Mopper et al., 1991; Valentine et Zepp, 1993). Un processus photochimique du même type a été mis en évidence pour l'eau de pluie (Swinnerton et al., 1971; Galbally, 1972). Tout comme pour l'eau de surface des océans, une supersaturation en CO y a été observée. Du formaldéhyde a pu être détecté lors de ces analyses et pourrait être à l'origine de la production de CO par photolyse. Cette réaction génère cependant également de l'hydrogène, or aucune supersaturation de ce gaz n'a été observée. Depuis, Seiler, (1974) a suggéré que des micro-organismes pourraient être à l'origine de ce phénomène. De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes générateurs de composés carbonylés ayant lieu dans l'eau de mer. Nous renvoyons le lecteur au Chapitre IV où nous discutons plus en détail les résultats de ces travaux.

III.3.2. La végétation:

La végétation peut constituer soit une source, soit un puits de CO. En effet, les plantes peuvent générer du CO par photooxydation de matériau cellulaire et indirectement, comme nous l'avons vu, par l'émission de HCNM. Elles peuvent aussi oxyder le CO en CO₂ (lors de la respiration) ou l'incorporer directement dans le matériau cellulaire. Globalement, la production de CO dépasse sa consommation. Les processus biologiques mis en jeu sont liés à l'irradiation solaire. Aucune production de CO n'a été, en effet, mise en évidence à l'obscurité (Seiler et al.,

1978; Bauer et al., 1979; Scharffe et al., 1990). Ainsi, Seiler et Giehl, (1977), ont placé des plantes dans un récipient fermé rempli par de l'air synthétique de concentration en CO connue. Ces plantes ont été ensuite soumises à différentes intensités lumineuses. Il est apparu que la production de monoxyde de carbone est liée étroitement au paramètre "lumière" et qu'elle est totalement indépendante des teneurs initiales en CO. Les paramètres température et humidité jouent également un rôle important. Les plantes représentent environ 10% du bilan global en CO. Récemment, Tarr et al., (1993) ont montré que la matière morte issue des arbres et de l'herbe constitue une source supplémentaire de CO.

IV. Conclusions:

La description faite, dans ce chapitre, du cycle atmosphérique du CO a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques intéressantes à propos de ce gaz. Nous allons ici les rappeler et voir en quoi l'analyse du CO dans la glace des régions polaires pourrait être utile à la compréhension de ce cycle.

Nous avons souligné la forte réactivité chimique du CO vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Le monoxyde de carbone est responsable de l'élimination de près de 70% de ces radicaux dans la troposphère, il contrôle donc de façon significative la capacité oxydante de l'atmosphère. Du fait de la très courte durée de vie des radicaux OH, la détermination de leur concentration atmosphérique globale ne peut être estimée aujourd'hui que par la quantification d'autres composés plus faciles à appréhender et dont les interactions avec les OH sont connues. Dans ce contexte, la reconstitution des variations passées du CO à partir de l'étude des archives glaciaires devrait permettre de mieux contraindre les modèles et par conséquent d'envisager une détermination plus précise de l'évolution au cours du passé de la capacité oxydante de l'atmosphère. Cette contrainte pourrait être d'autant plus efficace que CO, OH et CH₄ sont fortement couplés et que les paléodonnées du méthane existent déjà.

L'analyse du CO dans la glace des régions polaires devrait également apporter de nombreuses informations sur l'évolution, au cours du passé, de certaines de ses sources. Bien sûr, le fait que le CO présente une durée de vie courte dans l'atmosphère confère au signal enregistré

dans la glace un caractère régional et non global. L'étude des carottes polaires nous renseignera donc principalement sur l'évolution des sources de CO aux moyennes et hautes latitudes. Ceci présente un intérêt certain dans le sens où les hautes latitudes ont fait l'objet, jusqu'à présent, d'un nombre limité d'études sur le monoxyde de carbone. Nous avons vu précédemment que des données sur ces régions manquent cruellement.

Dans le cas des hautes latitudes sud, l'analyse des carottes antarctiques devrait permettre de mieux évaluer la contribution respective de chacune des sources de CO présentes dans cette région. Ceci pourrait être particulièrement intéressant dans le cas de la source océanique de CO, car celle-ci reste encore très méconnue. L'étude de carottes antarctiques issues de sites côtiers ou continentaux devrait permettre de démontrer la présence ou l'absence d'une source océanique marquée autour de l'Antarctique. La reconstruction des variations du CO en Antarctique au cours des grands changements climatiques (glaciation et déglaciation) constitue une autre voie susceptible de nous conduire à des informations sur cette source. Ces paléodonnées pourront, par ailleurs, être comparées avec celles déjà existantes pour le méthane, en vue d'évaluer l'impact de ses variations sur les teneurs atmosphériques en CO. On sait, en effet, que le méthane a varié de façon significative au cours des grands changements climatiques. Ceci constitue un excellent moyen d'étudier le couplage CO-CH₄-OH au cours du temps en Antarctique.

Le cas des hautes latitudes nord est plus complexe, car l'hémisphère nord présente une superficie continentale largement supérieure à celle de son homologue. Il se caractérise, par conséquent, par des sources de CO plus nombreuses. Le Groenland, de par sa situation géographique, est fortement sous l'influence des masses d'air provenant des moyennes latitudes nord, on peut donc s'attendre à trouver un signal CO dans la glace reflétant largement l'évolution des sources de CO situées dans ces régions. Ainsi, l'analyse des carottes groenlandaises présente un intérêt tout particulier dans le sens où elle devrait permettre de reconstruire l'évolution des sources anthropiques de CO aux moyennes latitudes nord et d'estimer leur impact sur les teneurs atmosphériques en ce composé. Nous verrons dans le chapitre V que l'étude de la période industrielle (1800 A.D. à nos jours) a constitué une première priorité dans le cadre de ce travail. Par contraste, l'étude de périodes plus reculées devrait permettre de s'affranchir de cette composante anthropique et d'étudier, plus en détail, les sources naturelles de CO, à commencer

par celles induites par les forêts boréales.

La représentativité atmosphérique du CO mesuré dans la glace des régions polaires n'a, jusqu'à présent, pas été prouvée, mais si celle-ci se confirme, on comprend que de telles paléodonnées pourraient constituer un formidable réservoir d'informations. Nul doute que ces dernières seraient très utiles pour mieux contraindre les modèles de chimie atmosphérique et accroître nos connaissances actuelles sur les sources et les puits de CO.

CHAPITRE II

Le dosage du monoxyde de carbone

CHAPITRE II

LE DOSAGE DU MONOXYDE DE CARBONE

Nous allons aborder dans ce chapitre, l'aspect analytique de ce travail. La technique d'analyse du CO adoptée au cours de cette étude s'est inspirée des travaux déjà effectués au laboratoire par Polle, (1993). Sa mise au point a nécessité tout d'abord la réalisation d'une nouvelle ligne d'analyse différente de la précédente et équipée de matériel neuf et plus précis (notamment le four du chromatographe). En ce qui concerne les conditions expérimentales, de nombreux paramètres ont été modifiés en vue d'augmenter la sensibilité de nos analyses et d'éliminer des sources de contamination inhérentes au montage initial. Nous allons, dans ce chapitre, passer tout d'abord en revue les différentes techniques d'analyse du CO, puis décrire l'ensemble du montage utilisé au cours de ce travail, et enfin voir dans les détails les différentes étapes de sa mise au point.

I. Aperçu des différentes techniques d'analyse du CO:

On peut distinguer aujourd'hui deux types de technique de mesure du monoxyde de carbone: les techniques spectroscopiques et les techniques chromatographiques.

Les premières mesures spectroscopiques remontent aux années 50. Ce sont également les premières mesures atmosphériques crédibles de CO. Les travaux de Benesch et Migeotte, (1953), menés à la Jungfraujoch (Suisse, 47°N), font état d'une méthode basée sur la spectroscopie solaire. L'avantage des techniques spectroscopiques réside dans une comparaison plus facile des résultats obtenus par différents auteurs, pour différents sites et dates de mesure, à condition que ces derniers aient respecté certains paramètres. Ainsi, une étude similaire à la précédente a été réalisée à la Jungfraujoch entre 1985 et 1987 (Zander et al., 1989; voir aussi Rinsland et Levine, 1985) et a pu être comparée à celles faites trente ans auparavant. Les mesures spectroscopiques ne permettent pas une quantification absolue des teneurs en CO, mais leur intercomparaison avec

d'autres techniques a montré qu'elles conduisent à des résultats cohérents et reproductibles. Cette technique de mesure est particulièrement bien adaptée à l'étude de la distribution latitudinale du monoxyde de carbone sur la planète. Les teneurs enregistrées représentent une moyenne sur l'ensemble de la colonne atmosphérique, elles sont donc peu sujettes aux fluctuations locales de concentrations dues à la présence de sources de CO à proximité immédiate (Dianov Klokov et al., 1989).

Une autre technique existe: il s'agit de l'Absorption Différentielle de Radiations Monochromatiques émises par un semi-conducteur infrarouge laser (DACOM). Elle aussi permet de caractériser les sources et les puits de CO par la mesure directe du flux vertical de CO. Cette technique très rapide atteint une précision de $\pm 0,75$ ppbv (Hoell, 1985).

Les techniques chromatographiques sont aujourd'hui très utilisées pour l'analyse du monoxyde de carbone, notamment pour les mesures effectuées en continu ou en discontinu à la surface terrestre (Khalil et Rasmussen, 1990; Corazza et Tesi, 1991; Novelli et al., 1992) ou lors de raids aériens pour la détermination des profils de concentrations en fonction de l'altitude (Marenco et al., 1989). La séparation chromatographique du CO des autres composés qui l'entourent dans l'atmosphère peut être associée à trois types de détecteurs:

- le détecteur à ionisation de flamme (FID) permet de mesurer la concentration en CO en déterminant la concentration de méthane engendrée, au sein d'un méthaniseur, par une conversion catalytique du CO en CH₄ (Khalil et Rasmussen, 1984),
- le détecteur (RGD) basé sur la réaction chimique du CO avec l'oxyde mercurique (HgO),
- et enfin le détecteur à capture d'électrons (ECD).

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un détecteur de type RGD. Les raisons principales de ce choix résident dans la précision et la limite de détection remarquables de ce détecteur. Sa précision a été, en effet, estimée à 1% pour une concentration en CO de l'ordre de 100 ppbv et sa limite de détection à 2 ppb dans le cas d'un échantillon de 1 millilitre. Par comparaison, la précision du détecteur FID est égale à 2% et celle de l'ECD à 1,5% et leurs limites de détection respectives sont de l'ordre de 20ppb dans 20ml et 10 ppb dans 10ml. Nous détaillerons, dans la suite de ce chapitre, les caractéristiques du détecteur RGD utilisé.

Une intercomparaison entre plusieurs des techniques de mesures décrites auparavant a été effectuée au cours d'un même raid aérien (Hoell, 1985) et même si une bonne corrélation entre elles a été enregistrée, des différences, au jour le jour, sont apparues. Le niveau moyen de corrélation entre les techniques de mesures étudiées a été estimé à 15%. Ceci montre à quel point il reste difficile d'intercomparer objectivement les différentes mesures atmosphériques de CO réalisées aux quatre coins du monde.

II. Description de la ligne d'analyse du CO:

Nous allons, à présent, décrire l'ensemble du montage utilisé au cours de cette étude. Son principe est basé sur la séparation chromatographique du monoxyde de carbone des autres composés présents dans la phase gazeuse analysée et sur la détection et la quantification de sa concentration par un détecteur à oxyde mercurique. L'ensemble du montage est décrit par les Figures II.1 et II.2 et les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau II.1.

II.1. Le groupe de pompage:

Cet ensemble est constitué de deux pompes, l'une primaire (pompe à huile) et l'autre turbomoléculaire, disposées en série. Cet appareillage nous permet d'atteindre un vide inférieur à 10^{-3} mb dans la ligne. Afin d'éviter l'introduction de quantités importantes de vapeur d'eau au sein de la ligne d'analyse, nous verrons, par la suite, qu'un second ensemble de pompage a été installé.

II.2. Les capteurs de pression:

Nous disposons de deux types de capteurs de pression. L'un d'eux est un Barocel capable de mesurer des pressions comprises entre 0 et 800 mm Hg. Ce capteur nous permet de connaître la pression totale de gaz contenu dans la boucle d'injection avec une précision de 10^{-2} mb. Il faut cependant se méfier de la vapeur d'eau, qui peut perturber le bon fonctionnement de cet appareil et lui faire surestimer la pression totale de quelques centièmes de millibars.

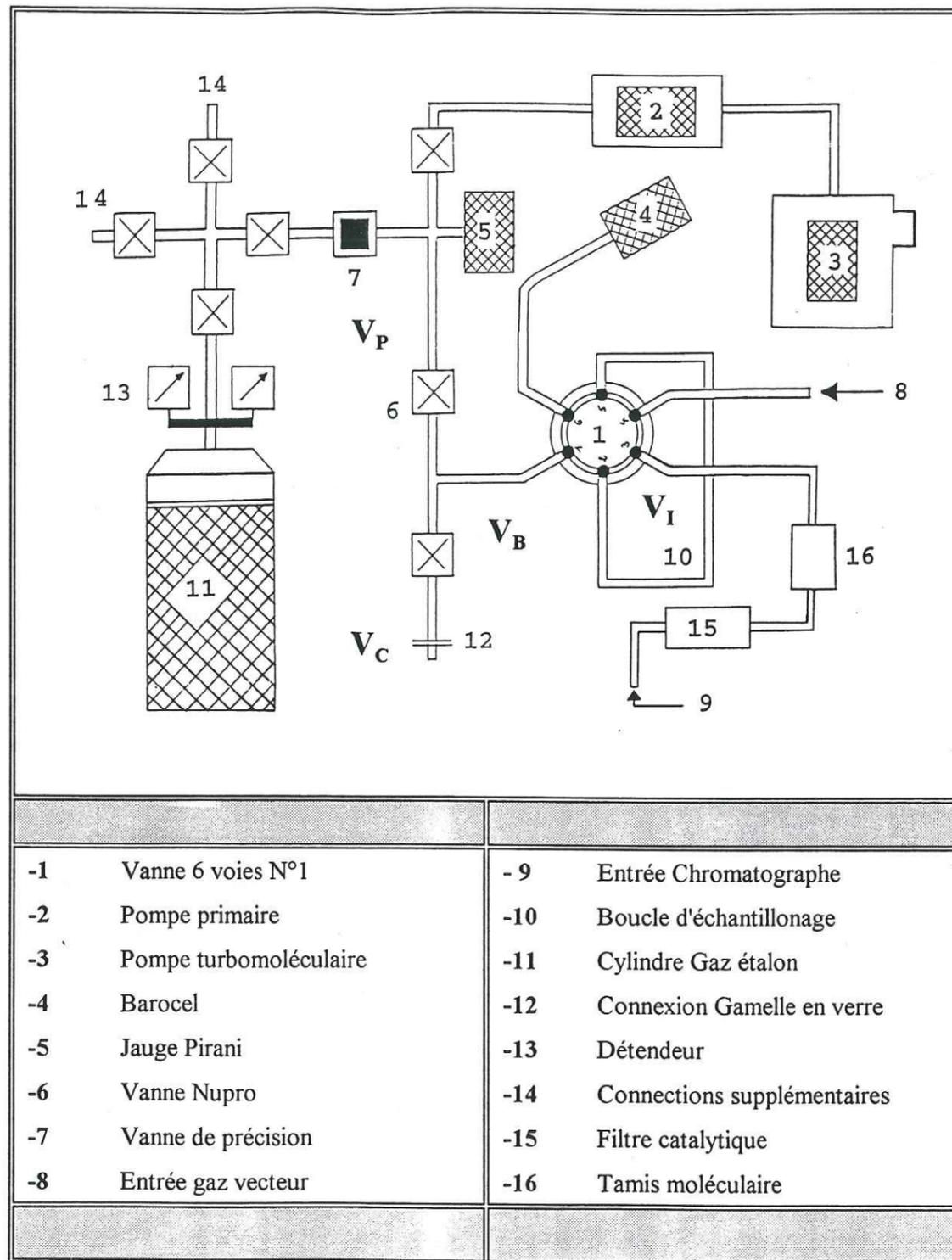


Figure II.1: Schéma de l'appareillage

Le second capteur est une jauge de Pirani. Sa gamme de pression plus large nous permet d'apprécier la qualité du vide au sein de la ligne.

II.3. La boucle d'injection:

Cette boucle est connectée à la vanne six voies n°1. Elle se compose d'un tube en acier inox, d'une longueur de 55 cm. Son volume intérieur a été déterminé avec précision: il est de 2,2 cm³. D'autres tailles de boucles ont été testées, notamment des boucles plus grandes qui permettent de doser des quantités plus importantes de gaz, mais qui conduisent à l'apparition d'un pic CO plus traînant. La taille de boucle retenue est donc celle pour laquelle le meilleur compromis entre ces deux paramètres a été trouvé.

II.4. Volumes respectifs des différentes parties de la ligne:

Lors de la conception de la ligne, nous avons cherché à minimiser le volume de la partie porte-échantillon V_B , c'est-à-dire le volume dans lequel est détendu le gaz extrait de la glace, afin de pouvoir injecter le plus possible de gaz dans la boucle d'injection V_I . Il en a été de même pour les volumes V_B et V_C , qui représentent respectivement la partie de la ligne comprenant le capteur Barocel et la connexion entre la ligne et la gamelle en verre. En ce qui concerne le volume de la partie jauge Pirani V_P , sa taille est de moindre importance, puisqu'il sert à l'injection du gaz étalon qui lui est disponible en grandes quantités.

La mesure des volumes a été effectuée par simples détentes, dans les différentes parties de la ligne, d'un gaz initialement stocké dans un volume connu V_G (gamelle en verre) à une pression connue P_G . Le gaz étalon utilisé est considéré comme ayant les propriétés d'un gaz parfait, ainsi les volumes V_i représentant V_I, V_B, V_C ou V_P , sont déterminés par la relation:

$$P_G \cdot V_G = P_i \cdot V_i + P_i \cdot V_G$$

Les valeurs numériques obtenues sont les suivantes:

	V_I	V_B	V_P	V_C
Volume (cm ³)	2,2 ± 0,1	18,2 ± 0,1	34,4 ± 0,2	5,54 ± 0,1

Ces différents volumes sont indiqués sur la Figure II.1.

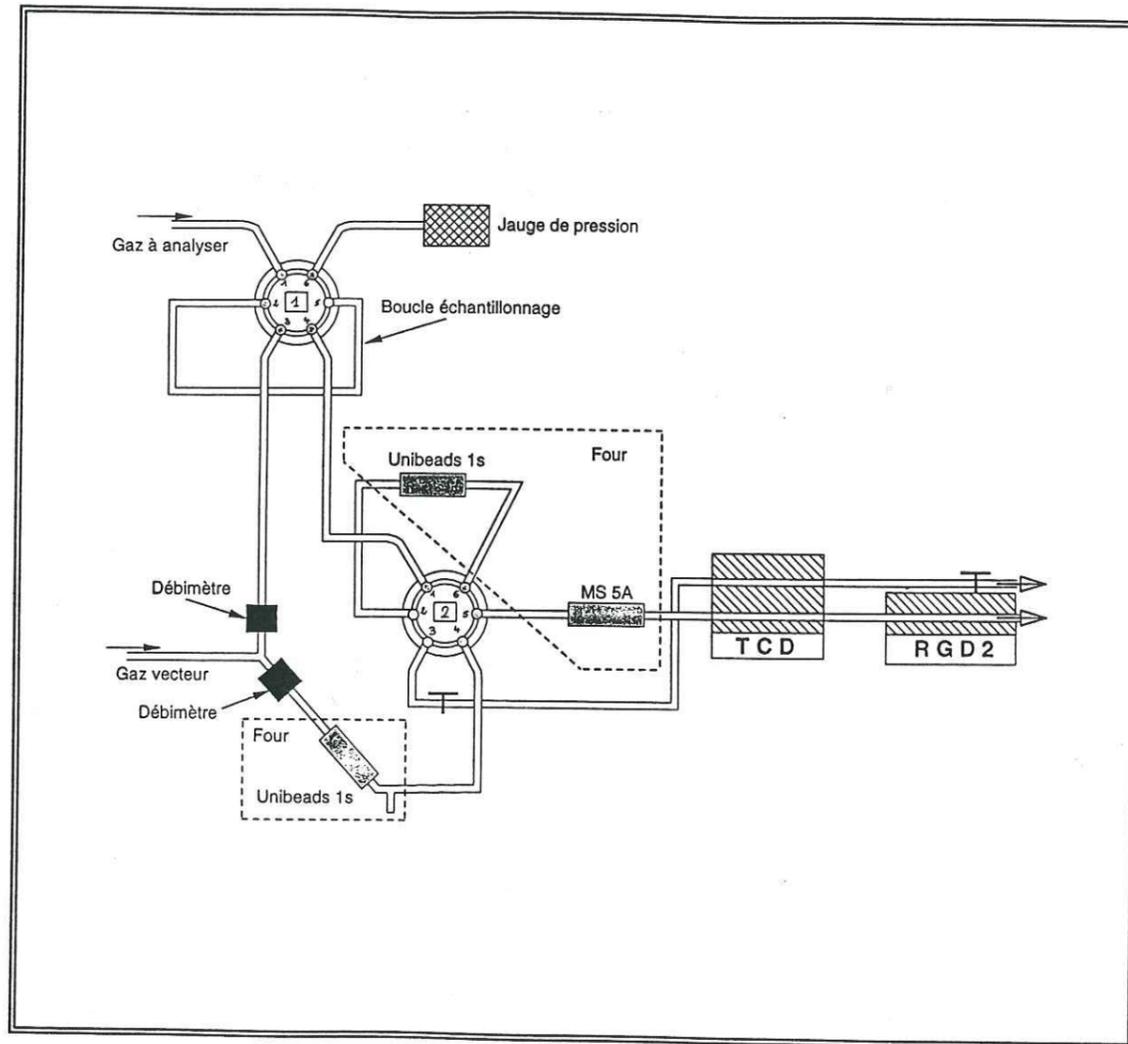


Figure II.2: Schéma de la ligne d'analyse chromatographique du monoxyde de carbone.

II.5. Le gaz vecteur et les filtres:

Le gaz vecteur utilisé est de l'Helium N60 dont la concentration initiale en CO est

inférieure à 10 ppbv (certifiée par Air Liquide). Cette concentration reste cependant importante compte tenu des teneurs en CO très faibles enregistrées dans la glace (environ 50 ppbv). Par conséquent, nous avons mis en place un filtre catalytique nous permettant de réduire la teneur initiale en CO du gaz vecteur à moins de 1 ppbv et d'éliminer la plupart des espèces, oxydables par HgO, présentes dans le gaz vecteur. Ceci confère à notre méthode analytique une limite de détection optimale.

Plusieurs types de gaz vecteurs ont été étudiés par Polle, (1993): de l'Helium N60, de l'Azote N60 et de l'air synthétique. C'est finalement ce dernier mélange qui avait été adopté car il avait permis d'atténuer des fluctuations importantes de la ligne de base. Mais dans la littérature, plusieurs types de gaz vecteurs sont utilisés pour l'analyse du CO et l'hélium reste néanmoins le gaz offrant la meilleure sensibilité du détecteur.

II.6. Les vannes six voies:

Nous disposons dans notre montage de deux vannes 6 voies. Ce type de vanne offre deux positions: la première "Load" correspond au remplissage de la boucle d'injection par du gaz étalon ou de l'air extrait d'un échantillon de glace, la seconde "Inject" entraîne le gaz contenu dans la boucle vers le chromatographe grâce au gaz vecteur. La commutation de ces vannes se fait de façon pneumatique grâce à un DVI (Digital Valve Interface). Cet appareil est, par ailleurs, directement commandé par un intégrateur. L'analyse est semi-automatique.

II.7. Le chromatographe:

L'appareil utilisé est un Varian 3300, constitué d'un four nous permettant d'avoir un contrôle très précis de la température de la colonne. L'acquisition de ce chromatographe constitue une amélioration considérable de notre montage par rapport à celui utilisé par Polle, (1993). Ce dernier présentait, en effet, un système de régulation de la température beaucoup moins précis.

La séparation chromatographique du monoxyde de carbone est assurée par un tamis moléculaire 5A, de granulométrie 80/100 mesh, de longueur 5 pieds et de diamètre 1/8 de pouce. Nous verrons également que la ligne se compose d'une pré-colonne de type Unibeads 1S.

Au départ, la colonne a été conditionnée de façon hebdomadaire. Ce conditionnement consiste, tout d'abord, à déconnecter l'entrée du détecteur RGD2 afin d'éviter toute contamination du lit d'oxyde mercurique. Le chauffage de la colonne se fait ensuite suivant un programme bien déterminé: une montée progressive de 100°C (température initiale) jusqu'à 250°C à raison de 1°C / min. Cette température est maintenue pendant 4 heures avant d'être ramenée à 100°C.

Il est apparu, lors des premières analyses effectuées immédiatement après le conditionnement de la colonne, une diminution rapide de la réponse enregistrée. La Figure II.3 montre que l'injection répétée d'une quantité de gaz étalon égale à 10 torrs conduit, en effet, à une variation de plus de 50% de la surface des premiers pics CO enregistrés.

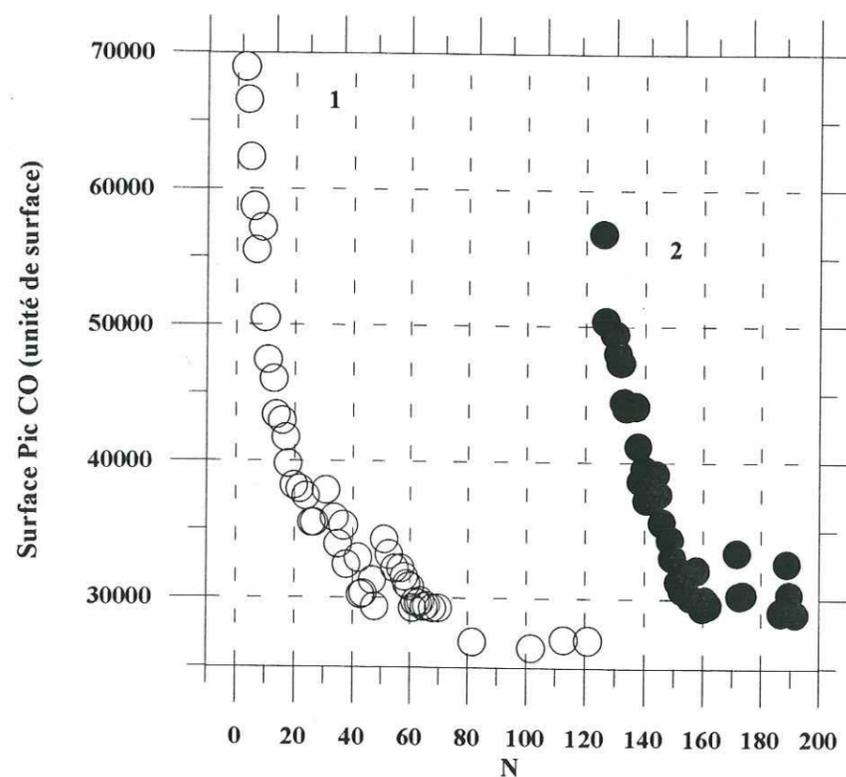


Figure II.3: Evolution de la surface du pic CO enregistrée pour une pression donnée de 10 torrs en fonction du nombre d'injections N déjà effectuées par rapport au dernier conditionnement du tamis moléculaire. Les profils 1 et 2 correspondent à deux conditionnements successifs.

De nombreuses injections sont nécessaires avant de voir apparaître une stabilisation de ce phénomène. La réponse devient alors reproductible et sa diminution n'est visible que sur des

échelles de temps de l'ordre de la semaine, voire du mois. Notons que le phénomène réapparaît lorsque la colonne est à nouveau conditionnée.

A partir de ces observations nous avons pris la décision de ne plus conditionner la colonne. Aucune diminution significative de la réponse n'a alors été observée. Seuls deux conditionnements de la colonne ont été réalisés par la suite, uniquement dans le but de diminuer un bruit de fond devenu trop important.

II.8. Le détecteur utilisé:

Deux détecteurs sont placés en série à la sortie de la colonne principale. En effet, au départ, il avait été envisagé d'effectuer, parallèlement à l'analyse du monoxyde de carbone, celle de l'azote et de l'oxygène. Malheureusement, les conditions chromatographiques optimisées pour l'analyse du monoxyde de carbone n'ont pas permis d'obtenir une séparation suffisamment précise des deux autres composés. Le détecteur de type TCD (détection par conductibilité thermique) initialement prévu pour l'analyse de l'oxygène et de l'azote a donc été placé en position "standby". En aucun cas, ce dernier n'influe sur l'analyse du monoxyde de carbone. Nous pouvons très brièvement rappeler son principe (car ce détecteur s'est avéré utile au cours de plusieurs tests de mise au point): un courant d'intensité constante parcourt un fil de platine placé dans un flux gazeux. Lorsque l'équilibre entre l'apport d'énergie par effet Joule et la dissipation par conduction est atteint, l'élément sensible se trouve porté à une certaine température. L'arrivée d'un soluté élué de la colonne chromatographique par le gaz porteur modifie la conductibilité thermique du milieu gazeux. La température du filament va donc varier et un pont de Wheatston permet d'enregistrer les variations de sa résistance électrique. Pour qu'un composé puisse être détecté, il faut que sa conductibilité thermique soit différente de celle du gaz vecteur.

Le dosage du monoxyde de carbone est assuré par un détecteur Trace Analytical de type RGD2. La Figure II.4 nous présente le principe de fonctionnement de cet appareil. Sa mise au point date des années 60 (Robbins et al., 1968). Cette méthode d'analyse est basée sur la conversion de l'oxyde mercurique (HgO solide) en vapeur de mercure par réaction avec un gaz réducteur. La sensibilité de détection d'un gaz donné sera directement liée à la relation

stœchiométrique liant les produits de réaction aux réactants. Cette relation est déterminée par la constante d'équilibre et la vitesse de la réaction, qui sont propres à chaque gaz.

Le détecteur est composé d'une chambre, où de l'oxyde mercurique est chauffé à la température de 285°C. Le passage d'un gaz réducteur (X) dans cette chambre va entraîner la réaction suivante:



La vapeur de mercure est dosée ensuite par un photomètre à source de rayonnement UV (calé sur 254 nm, la longueur d'onde d'absorption de Hg) placé en série avec la chambre de réaction. C'est dans le cas du monoxyde de carbone que cette réaction est la plus quantitative. On peut considérer que dans les conditions optimales de réaction, le taux de conversion du CO en CO₂ est proche de 100%. Ainsi une mole de CO entraîne la production d'une mole de vapeur mercurique. On peut donc écrire:



Dans le cas de l'hydrogène, la réaction n'est que partielle. Il faut en effet 10 molécules d'hydrogène pour obtenir une molécule de vapeur de mercure:



La limite de détection de l'hydrogène est par conséquent dix fois supérieure à celle du monoxyde de carbone.

Parmi les paramètres importants qu'il faut contrôler, citons la température de la chambre (fixée au départ) et le débit de gaz vecteur, car si ce dernier est trop élevé, le temps de séjour du mélange gazeux dans la chambre sera plus court et la réaction sera moins efficace.

L'intervalle de pressions partielles en CO dans lequel sont effectués nos étalonnages nous permet d'avoir une relation linéaire entre la pression de gaz injectée et la surface du "pic CO"

correspondant (Annexe A).

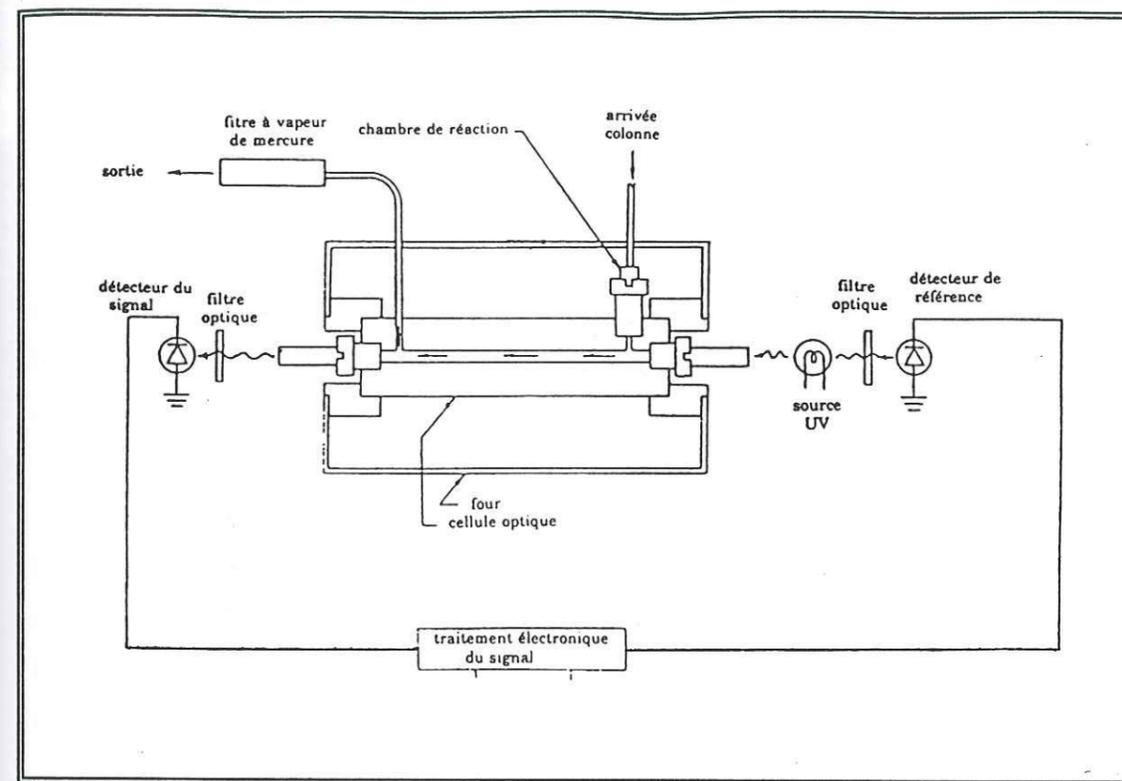


Figure II.4: Schéma du principe de fonctionnement du détecteur RGD2.

II.9. L'acquisition des données:

Le détecteur est connecté à une carte électronique puis à un intégrateur. Ce dernier nous permet de visualiser les chromatogrammes et d'en mesurer leurs surfaces. Cet appareil est relié à un ordinateur de type PC, ce qui permet de stocker toutes les données enregistrées et de pouvoir les retraiter si nécessaire par le biais d'un logiciel prévu à cet effet.

II.10. Mise en place d'un système "back flush":

Les tamis moléculaires présentent, en général, une affinité importante pour de nombreux composés gazeux. Ceci signifie que le temps de rétention de ces composés peut être, dans certains cas, suffisamment long pour encombrer la colonne et donc perturber son bon fonctionnement. Afin

de nous affranchir de la présence de ces composés au sein de la colonne principale, un système dit de rétro-balayage (dit "back-flush") a été installé. Ce dernier consiste à faire passer le mélange gazeux à travers une pré-colonne et à inverser le sens de circulation du gaz vecteur au sein de cette dernière dès que les composés intéressants en sont sortis. La configuration de ce système, décrite par la Figure II.2, est similaire à celle utilisée par l'équipe australienne du CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) (P. Steele, communication personnelle).

II.10.1 Equilibrage des pertes de charges au sein de la ligne:

Le système "back flush" comprend une seconde vanne six voies. Etant donné que cette vanne est actionnée en cours d'analyse, il faut, pour un bon fonctionnement du système il faut que les pertes de charge dans les deux branches principales de la ligne soient les plus proches possibles. Or la mise en place de la pré-colonne introduit une perte de charge supplémentaire dans une des branches de la ligne. Des tests préliminaires ont montré que les pertes de charge sont plus importantes lorsque la vanne six voies n°2 se trouve en position "Inject". Les mesures de débits effectuées en sortie du détecteur RGD2 (Figure II.5) le prouvent.

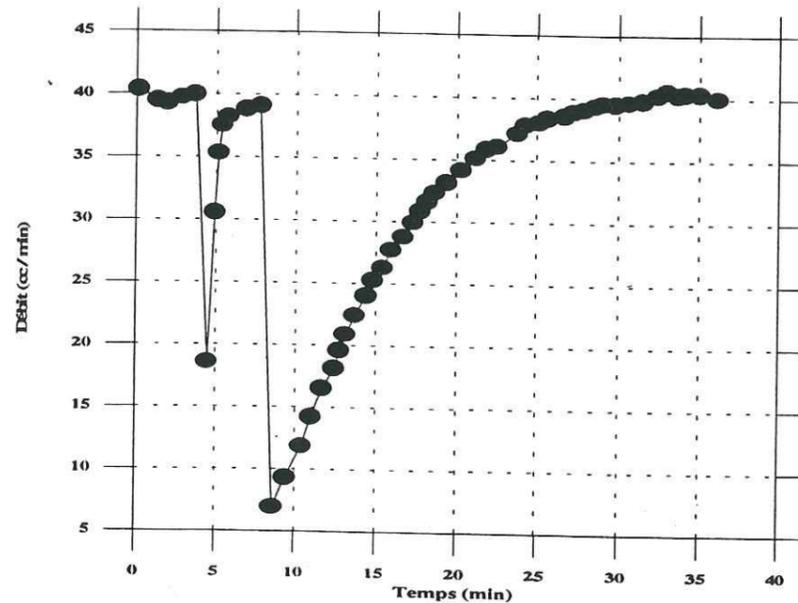


Figure II.5: Variations du débit de gaz vecteur en sortie du détecteur RGD2 lors de la commutation de la vanne 6 voies n°2 (1: position "Load" et 2: position "Inject"). Mise en évidence des pertes de charges induites par chacune des deux branches de la ligne.

Afin de palier à ce problème, l'équilibrage des deux branches a donc été réalisé en rajoutant une seconde colonne Unibeads 1S sur la branche qui ne comprenait que le tamis moléculaire. Cette colonne a été choisie de dimension identique à la première et placée dans le four tout comme les autres colonnes. L'autre point clé de cet équilibrage se situe entre les entrées 4 et 5 de la vanne six voies n°2. En effet, la colonne MS 5A provoque en son amont une surpression qu'il faut recréer artificiellement sur l'autre branche du système. L'installation d'une vanne de précision à aiguille, plus ou moins fermée, a permis d'introduire cette perte de charge supplémentaire jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les pertes de charge dans les deux branches sont jugées identiques quand la mise en position "back flush" de la vanne six voies n°2 n'induit plus de fluctuations du niveau de la ligne de base du détecteur.

L'installation de ce système a nécessité ensuite une seconde étape: la détermination du temps à partir de l'injection pour lequel le système "back flush" peut être mis en action. Cette durée est, bien sûr, liée au temps de rétention des différents composés à travers la pré-colonne. Le but est de laisser passer le CO (également l'air et H₂) et d'éviter la sortie de tous les autres composés qui ne peuvent être que gênants pour notre étude.

II.10.2. Détermination des temps de rétention:

- Le monoxyde de carbone:

Une pression constante de gaz étalon a été plusieurs fois injectée afin d'être analysée en monoxyde de carbone. Pour chacune de ces mesures, la vanne six voies n°2 a été placée en position "back flush" après un temps t variable par rapport à l'injection. La hauteur du pic CO correspondant à chacun de ces tests est reportée sur la Figure II.6. Celle-ci nous montre que la hauteur du pic CO augmente jusqu'à atteindre un palier pour un temps d'environ 1 minute. Cette valeur représente le temps de rétention du CO à travers la pré-colonne et donc le temps minimum pour lequel le système "back flush" est applicable à une telle analyse. Le temps de rétention final du CO est de 2 min 30 sec.

- L'hydrogène et l'air:

L'éluion du pic d'hydrogène à travers la pré-colonne étant plus rapide que celle du CO, il n'a pas semblé nécessaire de déterminer le temps de rétention exact de ce gaz. Par contre, il était

intéressant de connaître celui de l'air. Pour cela, le système a été laissé en position "back flush" et du gaz étalon a été injecté. C'est cette fois le TCD, placé en sensibilité maximale, qui a permis d'évaluer le temps de rétention de l'air à travers la pré-colonne. Un "run" de 15 minutes n'a révélé qu'un seul pic, celui de l'air, à 1 min 34 sec. Le temps de rétention de l'air à travers la pré-colonne est donc inférieur à 1 min 30 sec si le temps nécessaire au gaz pour se déplacer de la pré-colonne au détecteur est pris en compte. Il est à noter que la colonne Unibeads 1S n'interfère pas de façon significative avec l'air car, lors d'analyses effectuées à 50°C et à 100°C, les temps de rétention du pic d'air sont restés quasiment stables.

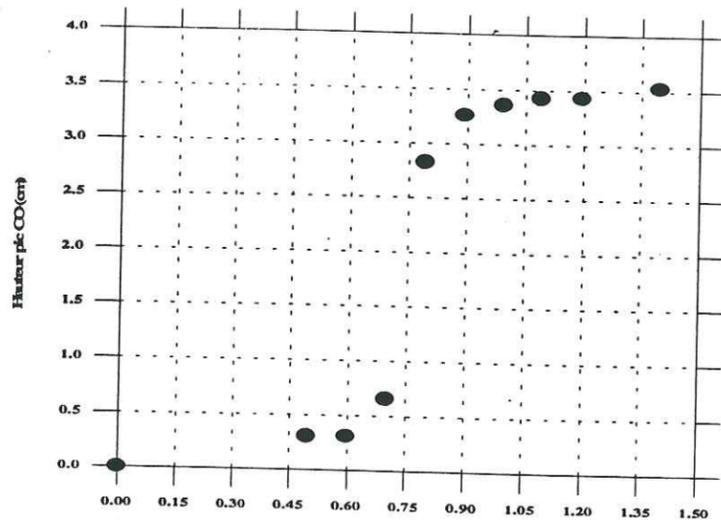


Figure II.6: Détermination du temps de rétention du CO vis-à-vis de la pré-colonne, par mesure de la hauteur du pic CO correspondant à l'injection d'une pression fixe (10 torrs) de gaz étalon, en fonction du temps t (par rapport à l'injection) pour lequel le système "back-flush" est mis en action.

- Le dioxyde de carbone:

Il était intéressant de mettre également en évidence le temps de rétention du dioxyde de carbone pour s'assurer que le système mis au point est efficace vis à vis de ce composé. Ce gaz peut, en effet, influencer sur le comportement de colonnes de type "tamis moléculaire". Tout comme pour l'air, le CO₂ a été mis en évidence par le TCD. Du CO₂ pur a été injecté dans la ligne placée en position "back flush". Le CO₂ est apparu après 2 min 6 sec.

En conclusion, compte tenu de ces résultats, la commutation du système en position "back

flush" a été fixée à 1 min 30 sec, permettant ainsi d'éluer : CO, H₂ et l'air.

Il persiste, cependant, un problème apparemment induit par le système "back flush". En effet un pic parasite vient perturber le retour à la ligne de base du pic CO. Nous avons constaté que l'apparition de ce pic est directement liée à la commutation de la vanne six voies n°2. Ce pic, très reproductible, pourrait être dû à un léger déplacement du rotor de cette vanne. Les essais entrepris pour diminuer les effets de ce problème ont été vains jusqu'à présent. Le pic n'est pas pris en compte dans la mesure de l'aire du pic CO et sa présence ne semble pas induire une diminution de la précision de nos analyses. La fin d'un "run" (à t = 6 min) étant marquée par une nouvelle commutation de la vanne six voies n°2, une nouvelle perturbation de la ligne de base est observée pour un temps t compris entre 7 et 8 minutes. La fréquence des "run" a donc été fixée à environ 10 minutes, temps pour lequel la ligne de base a retrouvé son niveau initial.

Nous pouvons, à présent, dresser une liste des paramètres chromatographiques de notre méthode expérimentale (Tableau II.1).

Détecteur 1	Trace Analytical Detector. RGD2 T° de la chambre de réaction à 285°C.
Détecteur 2 (Mis en position "standby")	TCD T° à 130°C.
Colonne principale	Tamis moléculaire 5A T° à 100°C. Colonne non conditionnée
Colonnes secondaires	Unibeads 1S T° à 100°C
Gaz vecteur	Hélium N60 Débit de 19 cm ³ /min
Système "back - flush"	Mise en action à t = 1 min 30 sec
Temps de rétention	CO: 2mn 30sec
Durée totale d'un "run"	6 min

Tableau II.1: Description des conditions expérimentales d'analyse.

CHAPITRE III

Préparation de standards

et

intercalibrations

CHAPITRE III

PREPARATION DE STANDARDS ET INTERCALIBRATIONS

L'analyse du monoxyde de carbone par chromatographie en phase gazeuse nécessite l'utilisation de standards "référence" dont la concentration en CO doit être connue avec la meilleure précision possible. Il est actuellement encore très difficile de se procurer des standards commerciaux dont la concentration en CO soit comprise entre 50 et 100 ppbv. Les teneurs moyennes annoncées ne sont généralement guère inférieures à 10 ppmv.

Ne disposant pas, au départ, d'un gaz étalon de concentration bien déterminée, la mise au point de notre méthode analytique et une grande partie des mesures de CO effectuées dans la glace ont été faites à partir d'un mélange initialement utilisé en tant que standard CO₂ au laboratoire. Une analyse préliminaire de ce dernier a montré que sa teneur en CO était inférieure à 500 ppbv. Ce mélange a été préparé par la société "Air Liquide", tout au long de ce manuscrit nous le nommerons donc standard "Air Liquide". La concentration en CO de ce mélange a été déterminée grâce à des intercalibrations réalisées avec deux laboratoires allemands. Nous débuterons ce chapitre par une présentation des résultats obtenus au cours de ces travaux.

Bien que ces derniers aient démontré la stabilité dans le temps du standard "Air Liquide", celui-ci s'avère néanmoins inadapté à l'étude du CO dans la glace. Du fait de la non-linéarité de la réponse donnée par le détecteur RGD2, il était en effet très important de disposer de standards dont les concentrations soient les plus proches possibles des teneurs en CO attendues dans la glace. Nous verrons que ceci n'est pas le cas du standard "Air Liquide". De plus, il est absolument nécessaire que nous puissions directement comparer nos mesures avec celles faites dans l'atmosphère actuelle. Ceci sous entend l'utilisation d'une gamme de gaz étalon calibrée par rapport à une échelle internationale de standards.

Dans ce contexte, une collaboration est née entre notre laboratoire et celui du CSIRO dans le but de préparer une gamme de gaz étalon satisfaisant aux caractéristiques que nous venons d'énoncer. Nous avons eu l'opportunité et la chance, au cours de ce travail, de pouvoir profiter de l'expérience et du savoir-faire de l'équipe australienne du CSIRO dans le domaine de la préparation de tels standards. Dans ce chapitre, nous décrivons en détail les différentes étapes techniques qui ont été nécessaires à l'élaboration d'une gamme de 6 mélanges standards. Signalons que, du fait des très faibles concentrations en CO désirées, la préparation de ces mélanges a représenté un projet que très peu d'équipes scientifiques dans le monde ont osé entreprendre. Ce travail a fait l'objet d'un séjour de 3 mois en Australie au sein de l'équipe dirigée par le Dr P. Steele.

Nous terminerons ce chapitre par une estimation de la précision expérimentale de nos mesures, ce qui nous permettra d'illustrer la non-linéarité du détecteur utilisé.

I. Intercalibrations avec deux laboratoires allemands:

I.1. Intercalibration avec le laboratoire de Jülich:

Deux cylindres d'une contenance de 2 litres, en acier inoxydable électro-poli, ont été préparés par le laboratoire de chimie atmosphérique de Jülich sous la direction du Dr Khedim. Ces cylindres ont été soumis à un traitement de surface afin d'éviter toute évolution de la composition du mélange. Les étalons sont préparés à partir de standards primaires de concentrations absolues connues. Ces derniers sont dilués avec de l'air synthétique. Les teneurs en CO des deux cylindres, indiquées dans le Tableau III.1, ont été déterminées à l'aide d'une méthode chromatographique en phase gazeuse couplée à un détecteur FID, avec une précision comprise entre 5 et 10%.

L'utilisation de ces standards nous a permis, dans un premier temps, de déterminer la teneur en CO du standard "Air Liquide". Nous avons obtenu la valeur moyenne suivante:

$$C_{\text{Air Liquide}} = 320 \pm 10 \text{ ppbv}$$

Compte tenu des faibles volumes de gaz présents dans les deux cylindres allemands, nous avons décidé, par la suite, de comparer entre eux ces différents mélanges, en considérant cette fois le standard "Air Liquide" comme une référence. Nous avons pu ainsi étudier la stabilité des mélanges sur une période de 3 mois. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau III.1 et illustrés par la Figure III.I.

Date	Cylindre 259 Teneurs en CO (ppbv) C ± 2σ	Cylindre 287 Teneurs en CO (ppbv) C ± 2σ
Mesures Jülich (06.01.94)	100 ± 5	49 ± 4
Mesures Grenoble		
17.02.94	98,8 ± 4,2	50,9 ± 1,6
18.02.94	99,7 ± 4,8	51,2 ± 1,2
24.02.94	100,3 ± 4,8	52,6 ± 2,4
03.03.94	102,8 ± 4,1	65,1 ± 1,2
08.03.94	100,6 ± 4,6	56,5 ± 1,3
14.03.94	101,1 ± 4,9	61,5 ± 1,5
05.04.94	97,1 ± 7,8	47,5 ± 4,0
22.04.94	102,3 ± 8,4	51,6 ± 4,6
02.05.94	100,5 ± 4,7	51,7 ± 1,5
17.05.94	97,9 ± 4,2	45,1 ± 3,6
Teneur moyenne (C)	100,1	53,4
Ecart Type (σ)	1,8	5,8
Reproductibilité (2σ/C)	± 3,6 %	± 21,8 %
(C _{Grenoble} / C _{Jülich} - 1) . 100	+ 0,1 %	+ 8,9 %

Tableau III.1: Bilan des mesures CO enregistrées lors de l'intercalibration entre des standards provenant du laboratoire de Jülich et le standard "Air Liquide".

Les résultats enregistrés sont satisfaisants. Ils démontrent que la concentration en CO du

standard "Air Liquide" n'a pas évolué de façon significative au cours de cette étude. On constate néanmoins que la reproductibilité des mesures est nettement moins bonne dans le cas du standard 287. En effet, dans le cas de 3 des 10 mesures effectuées, une surévaluation importante de la teneur en CO apparaît. Les raisons de ce phénomène peuvent être multiples: cela pourrait provenir d'un fractionnement du mélange lors de sa détente dans la ligne d'analyse ou encore d'un mauvais balayage préalable de celle-ci. En tout cas, il ne peut s'agir d'une évolution brutale de la composition du gaz étalon, car les mesures effectuées par la suite sont à nouveau très satisfaisantes. L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette intercalibration sera repris dans le cadre de la discussion du paragraphe III.

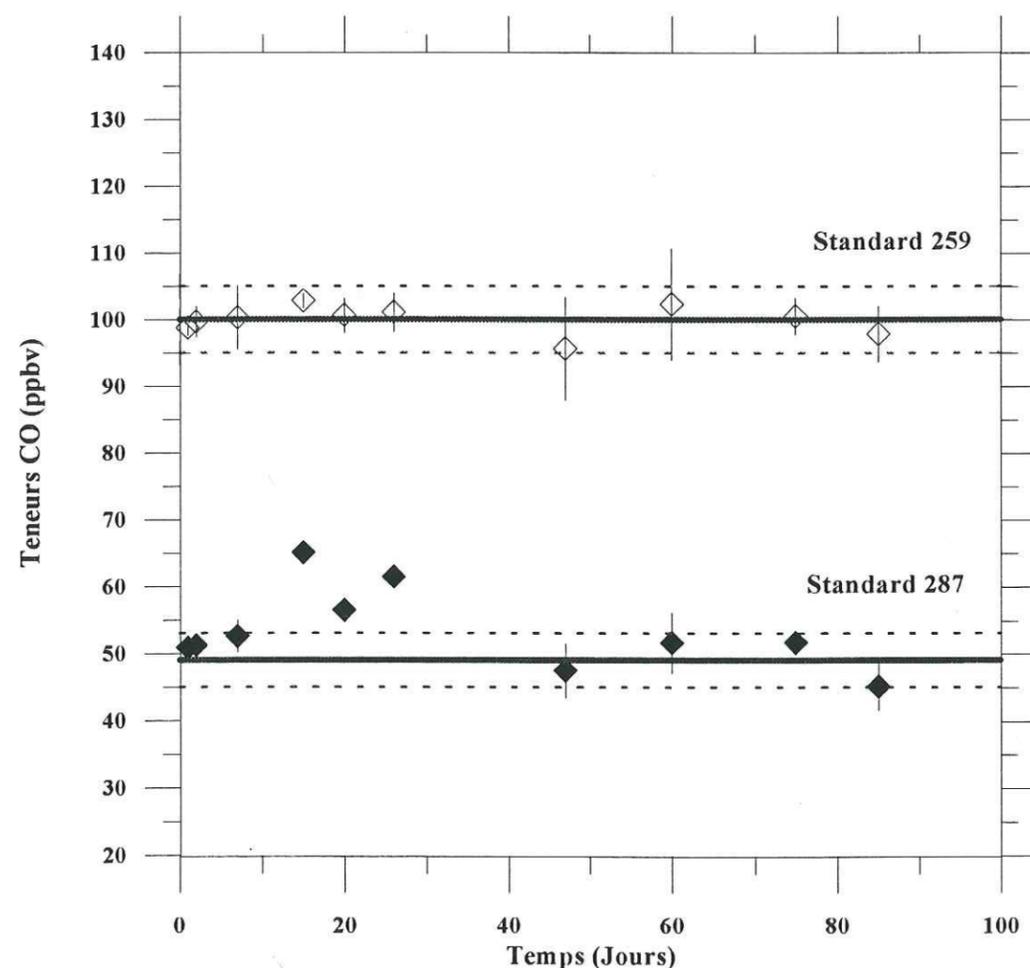


Figure III.1: Evolution, au cours du temps, des concentrations en CO des standards 287 et 259 déterminées par rapport au standard "Air Liquide" dont la concentration en CO a été fixée à 320 ± 10 ppbv. Les traits pleins et pointillés représentent respectivement les valeurs théoriques communiquées par le laboratoire de Jülich et l'incertitude sur ces mesures.

A l'issue de cette longue série de mesures, les deux cylindres allemands ont été envoyés au CSIRO afin d'y être analysés. Les résultats de cette intercalibration restent mitigés, car les teneurs en hydrogène de ces deux standards ont évolué de façon importante au cours du temps. Le CSIRO n'a pas pu nous communiquer des valeurs fiables et précises, leurs conditions chromatographiques, différentes des nôtres et de celles du laboratoire de Jülich, n'ayant pas permis de séparer suffisamment le pic de CO de celui de l'hydrogène. Par ailleurs, le CSIRO a émis des doutes sur la fiabilité de l'analyse de tels mélanges à l'aide d'un détecteur à oxyde mercurique. Une saturation de ce dernier du fait d'un niveau d'hydrogène trop élevé peut interférer sur l'analyse du CO et notamment sur la linéarité du détecteur. Les "valeurs" données par le CSIRO sont néanmoins les suivantes:

- Cylindre 259: **139 ppbv** - Cylindre 287: **49 ppbv**

Nous noterons juste que, dans le cas du cylindre 287, l'accord entre les trois laboratoires est très satisfaisant. Le cylindre 259 conduit, par contre, à des différences significatives.

1.2 Intercalibration avec un standard de l'IFU:

Afin de confirmer la concentration en CO de notre standard "Air Liquide", une seconde intercalibration a été réalisée avec un autre laboratoire allemand, celui du Dr Scheel à l'IFU. La préparation du standard allemand est décrite par Novelli et al., (1994). Ce standard a été utilisé en 1991 et 1992 dans le cadre d'une intercalibration entre la NOAA, la NASA et l'IFU. Initialement stocké dans un cylindre en acier inoxydable de volume 50 l et sous une pression de 200 bars, ce mélange gazeux a été partiellement transféré dans un cylindre identique de plus petite taille et sous une pression de 4 bars afin que nous puissions l'analyser au laboratoire. Initialement, la teneur en CO du standard avait été déterminée par rapport à une série de standards secondaires également décrits par Novelli et al., (1994). Cette calibration a conduit à une concentration de 80,1 ppbv en mai 1992. En l'espace de 2 ans, cette concentration a évolué vers une valeur plus basse égale à 72,5 ppbv. La concentration de ce même mélange au sein du petit cylindre a, quant à elle, été évaluée à $70,5 \pm 3,5$ ppbv.

Le Tableau III.2. montre que des résultats très satisfaisants ont été obtenus lors de cette intercalibration. Une différence de seulement 1,5% sépare en effet la concentration moyenne du standard allemand déterminée à partir de notre standard "Air Liquide" et celle communiquée par l'IFU. Cette intercalibration, réalisée un an après celle effectuée avec le laboratoire de Jülich, confirme donc la concentration en CO du standard "Air Liquide" et fait apparaître une bonne stabilité de sa composition au cours du temps. Notons qu'une nouvelle analyse du mélange a été réalisée par l'IFU après le renvoi du cylindre. La teneur alors mesurée a été de $75,0 \pm 3,5$ ppbv. Etant donné le temps relativement long qui s'est écoulé (environ 1 mois) entre notre dernière analyse et celle-ci, il nous a semblé plus rigoureux de comparer nos résultats avec la teneur initiale de ce mélange.

	Mesures IFU $C \pm 2\sigma$ (ppbv)	Mesures Grenoble $C \pm 2\sigma$ (ppbv)
Dates des mesures		
10.05.94 17.05.95 18.05.95	$70,5 \pm 3,5$	$68,9 \pm 1,4$ $68,9 \pm 1,2$
Teneur moyenne	$70,5 \pm 3,5$	$68,9 \pm 1,4$
$(C_{\text{Grenoble}} / C_{\text{IFU}} - 1) \cdot 100$		-1,5%

Tableau III.2: Comparaison des résultats obtenus lors de l'intercalibration entre un standard préparé par l'IFU et le standard "Air Liquide".

II. Préparation d'une gamme de standards CO:

II.1. Description du projet:

Nous allons à présent décrire les différentes étapes techniques qui nous ont permis de préparer une gamme de standards CO.

En concertation avec les personnes du LGGE impliquées dans l'analyse des différentes traces gazeuses et en fonction de leurs besoins respectifs, six standards ont été envisagés

initialement (Tableau III.3). Pour chacun d'eux, des teneurs variables en CO_2 , CH_4 , N_2O , CO et H_2 ont été déterminées. Les gammes de concentrations couvrent un intervalle allant des teneurs habituellement attendues pour des périodes glaciaires à celles de la période contemporaine, sans oublier la période pré-industrielle, aussi bien pour l'Antarctique que pour le Groenland. Dans le cas du monoxyde de carbone, la plage de concentrations initialement prévue se situe entre 20 et 100 ppbv environ.

N° standard	Facteur de dilution	CO_2 (ppbv)	CH_4 (ppbv)	N_2O (ppbv)	CO (ppbv)	H_2 (ppbv)
1636	1	355	1650	310	100	500
1612	0,95	337	1567	294	95	475
1630	0,9	319	1485	279	90	450
1677	0,4 + CO_2 + N_2O	280	660	280	40	200
1657	0,2 + CO_2 + N_2O	190	330	190	20	100
1679	0,61 + CO_2 + N_2O	280	1006	189	61	305

Tableau III.3: Compositions gazeuses initiales des différents standards. Sont indiqués aussi les facteurs de dilution ainsi que les standards qui nécessiteront un réajustement des teneurs en certains gaz.

Les standards préparés sont stockés dans des cylindres en aluminium dont la surface interne a subi un traitement particulier appelé "Aculife". Ces cylindres sont commercialisés par la société américaine "Scott Marin" et permettent de stocker environ 4000 litres d'air à une pression de 2000 psig (130 atm environ) dans des conditions standards de température et de pression (STP). La stabilité de la composition gazeuse de tels mélanges est excellente dans ce type de cylindre d'après les études menées par l'équipe du CSIRO. La préparation de ces standards peut être définie par les quatre étapes suivantes:

- Transfert de quantités variables de "zéro air" dans les cylindres en fonction du facteur de dilution désiré.

- Remplissage des cylindres par de l'air naturel prélevé à Cap Schanck (Australie) dans des conditions idéales de vents.
- Ajustement des teneurs des différentes traces gazeuses par ajouts de gaz purs.
- Détermination de la composition finale de chacun des mélanges et étude de leur stabilité dans le temps.

II.2. Le transfert de "zéro air" dans les cylindres:

Les mélanges dits "zéro air" sont commercialisés par la société "Scott Marin" (USA). Ils sont préparés par prélèvements d'air naturel au cours desquels l'ensemble des traces gazeuses sont piégées. Les teneurs finales en CO, CO₂ et CH₄ sont alors négligeables. En ce qui concerne l'hydrogène, des teneurs importantes ont été déjà mises en évidence et semblent être générées par le cylindre lui-même. Nous verrons par la suite que ce phénomène nous a causé quelques problèmes. Le N₂O n'est, quant à lui, piégé qu'en partie et des teneurs allant de 160 ppbv à parfois 250 ppbv sont habituellement observées. Il est donc nécessaire d'éliminer ce composé avant l'utilisation de tels mélanges.

L'élimination du N₂O a été réalisée grâce au transfert des mélanges "zéro air" à travers un tamis moléculaire 13X maintenu à une température comprise entre -10°C et 0°C (Figure III.2). Ce transfert a été effectué par simple détente du gaz d'un cylindre "donneur" vers un cylindre "receveur". La procédure utilisée présente l'inconvénient d'être longue. Notons que plusieurs expériences ont été menées au préalable (notamment à l'aide d'un compresseur) afin de tenter d'accélérer cette opération et d'étudier le comportement du tamis moléculaire lors d'un tel transfert. Il est apparu que l'efficacité du tamis moléculaire est bien moins satisfaisante lorsque l'on augmente le débit. Nous avons donc finalement adopté la première méthode.

Les cylindres devant accueillir les différents standards sont initialement remplis avec de l'azote pur. Le transfert de "zéro air" dans ces cylindres a donc nécessité plusieurs balayages d'air, au préalable, afin de ne pas modifier, par la suite, la composition en azote du mélange final. Les cylindres de "zéro air" sont initialement pressurisés à 2000 psig, ce qui limite la quantité d'air transférée à moins de 1000 psig. Plusieurs de ces cylindres ont donc été nécessaires pour le

transfert de quantités plus importantes de gaz. Le transfert vers le cylindre "cible" a été réalisé à un débit de 15 à 17 l/min. Les grandes quantités de "zéro air" nécessaires pour la préparation de l'ensemble des cylindres ont dépassé les quantités initialement disponibles en stock, ce qui nous a contraint à ne pas respecter rigoureusement les facteurs de dilution qui avaient été fixés au départ.

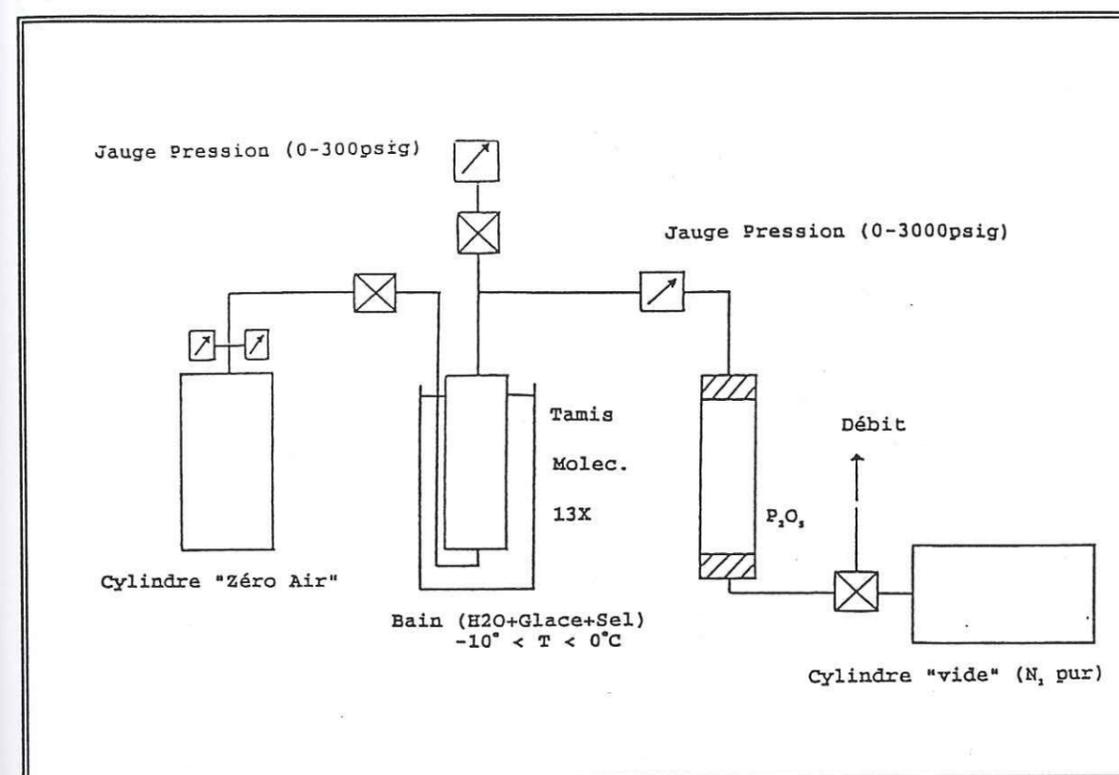


Figure III.2: Schéma du montage utilisé pour 1) l'élimination du N₂O contenu dans les mélanges "zéro air" et 2) le remplissage partiel des cylindres standards en fonction du facteur de dilution.

Le Tableau III.4 nous indique les pressions de "zéro air" introduites dans chacun des cylindres, ainsi que les teneurs finales en N₂O. La procédure utilisée a conduit à de très bons résultats: ces teneurs sont en effet inférieures à 10 ppbv. Le standard 1677 présente une concentration plus importante sans doute due à la saturation du tamis moléculaire lors du transfert du "zéro air". En effet, l'air des standards 1679 et 1677 a été transféré le même jour sans reconditionnement de la colonne entre les deux transferts.

Standard	1636	1612	1630	1677	1657	1679
P (psig)	0	100	200	1050	1400	750
[N ₂ O] (ppbv)	0	4	2	50	7	0

Tableau III.4: Pressions et concentrations en N₂O des mélanges "zéro air" introduits dans les cylindres standards.

II.3. Prélèvements d'air naturel à Cap Schanck:

La seconde étape de ce travail a consisté à compléter, par de l'air naturel, les cylindres déjà partiellement remplis par du "zéro air". Deux problèmes majeurs se sont posés ici:

- la contamination induite par le système de prélèvement utilisé,
- le choix d'un site de prélèvement présentant des concentrations atmosphériques en CO faibles.

La Figure III.3. nous décrit l'ensemble du montage utilisé pour les prélèvements d'air naturel. Le compresseur utilisé constitue la source potentielle de contamination la plus importante. Les prélèvements d'air n'ont, par conséquent, été effectués qu'après nous être assurés que le compresseur utilisé n'induisait pas de contamination en CO. De tels phénomènes sont, en effet, apparus dans le passé lors de prélèvements de routine. Depuis, des modifications ont été apportées au compresseur et les tests préliminaires effectués nous ont conduit à des résultats très satisfaisants. Un mélange standard de concentration en CO connue (160 ppbv) a été transféré dans un autre cylindre par l'intermédiaire du compresseur. Une évolution de seulement 3 ppbv par rapport à la teneur initiale a été enregistrée, ce qui reste tout à fait raisonnable pour la préparation de tels standards. Les valeurs "cibles" envisagées au départ peuvent, en effet, fluctuer de quelques pour-cent.

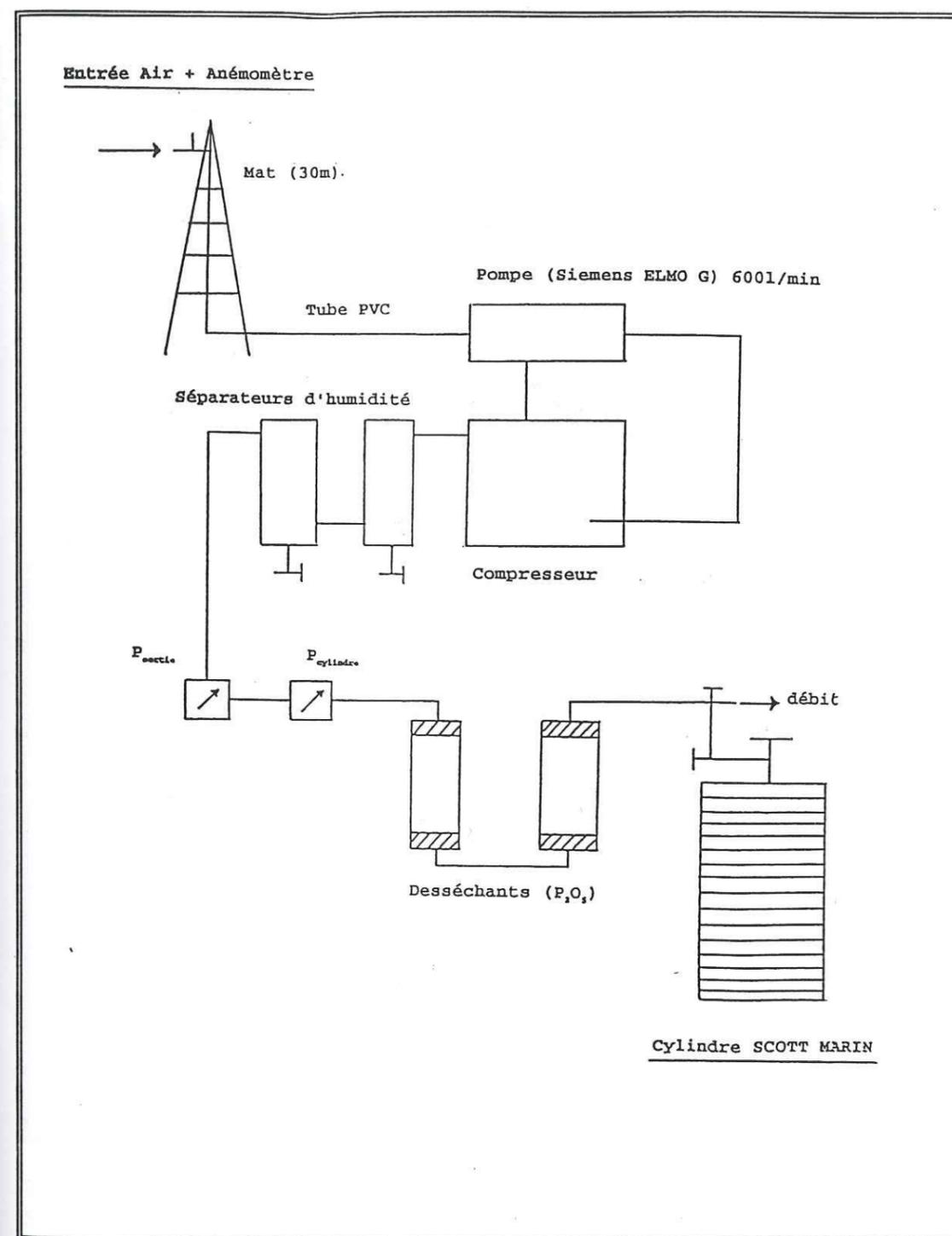


Figure III.3: Schéma de montage utilisé lors du prélèvement d'air à Cap Schanck.

L'air naturel nécessaire à la préparation des standards devait être le plus propre possible vu les très faibles teneurs en CO désirées. L'équipe du CSIRO dispose d'un site particulièrement approprié pour ce genre de prélèvements: Cap Schanck, dont les caractéristiques géographiques sont présentées dans la Figure III.4.

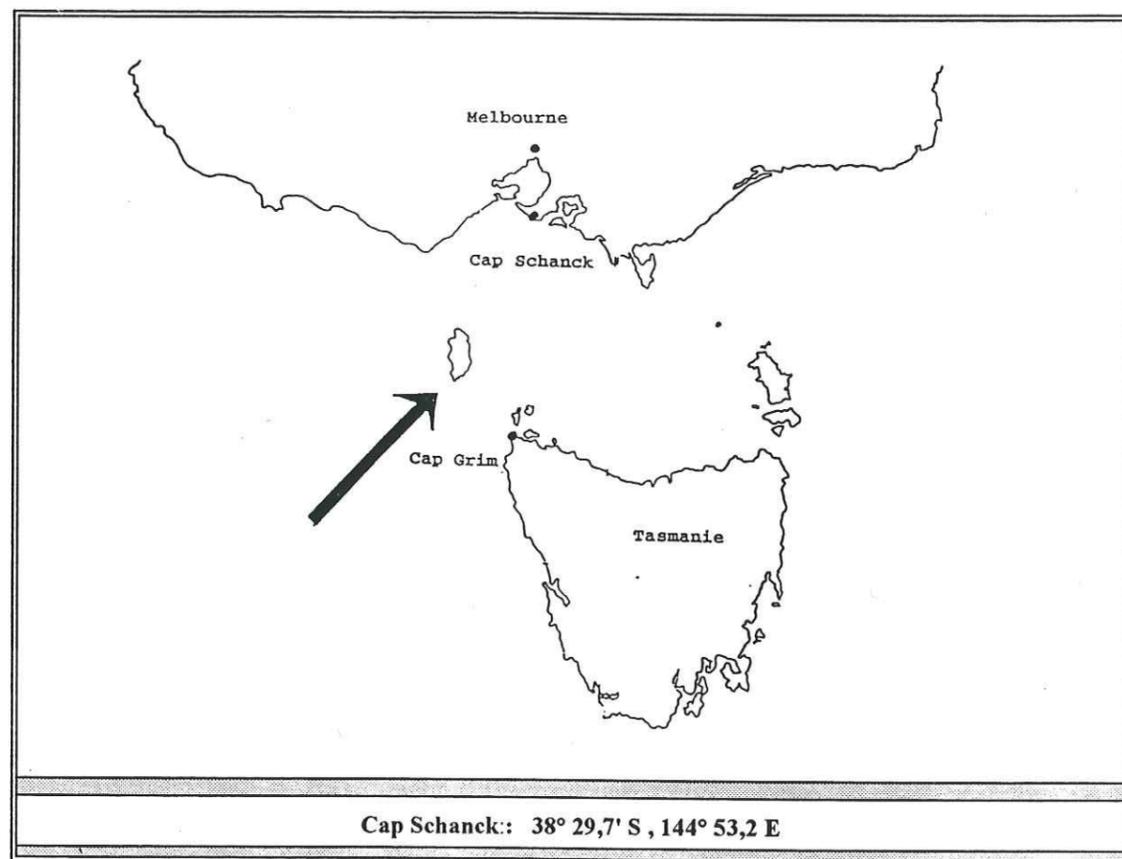


Figure III.4: Caractéristiques géographiques du site de prélèvement de Cap Schanck.

Nous constatons que pour des conditions de vents bien déterminées (Sud - Sud Ouest), l'air prélevé provient directement de l'océan circum-Antarctique. La présence de "Flinders Island" sur ce trajet constitue une source négligeable de CO. Le site de Cap Schanck est maintenant un site régulièrement utilisé par l'équipe du CSIRO, ces prélèvements venant compléter les mesures effectuées en continu à Cap Grim (Tasmanie).

Les prélèvements d'air effectués au cours de ce travail (mars 1995) dans des conditions

de vents idéales nous ont permis d'obtenir des teneurs en CO comprises entre 45 et 60 ppbv. Chaque standard a été pressurisé à 2000 psig environ. Les standards 1612, 1630, 1636 ont été préparés le même jour alors que les numéros 1677, 1657 et 1679 n'ont été remplis que deux jours après dans des conditions de vents similaires.

II.4. Analyse préliminaire des mélanges préparés:

Le Tableau III.5 fait apparaître la composition gazeuse des différents standards après les deux premières étapes de ce travail. Les concentrations obtenues pour le standard 1636 nous confirme que les prélèvements d'air ont été effectués dans des conditions "Baseline" tout à fait satisfaisantes.

N° standard	CO ₂ (ppbv)	CH ₄ (ppbv)	N ₂ O (ppbv)	CO (ppbv)	H ₂ (ppbv)
1636	355	1650	310	100	500
	360	1674	311	66	529
1612	337	1567	294	95	475
	338	1579	295	62	510
1630	319	1485	279	90	450
	320	1492	281	56	485
1677	280	660	280	40	200
	167	790	175	27	338
1657	190	330	190	20	100
	120	571	111	19	234
1679	280	1006	189	61	305
	224	1057	199	41	1140

Tableau III.5: Composition gazeuse des différents standards après les prélèvements d'air à Cap Schanck. Celle-ci est comparée à la composition théorique rappelée dans les cases foncées.

Les standards 1636 et 1630 ont été considérés comme terminés vu l'excellent accord existant entre les valeurs théoriques et les valeurs réelles obtenues pour le CO₂, le N₂O et le CH₄.

La concentration en CO du standard 1630 est finalement gardée, car elle correspond à des teneurs typiquement mesurées dans l'atmosphère antarctique actuelle. Les autres standards ont, par contre, nécessité un réajustement de leur composition. Le standard 1679 présente une teneur élevée en hydrogène laissant penser soit à une instabilité du mélange, soit à l'utilisation accidentelle de "zéro air" contaminé.

II.5. Réajustement de la composition gazeuse par ajouts de gaz purs:

Le réajustement de la composition gazeuse des standards 1612, 1677, 1657 et 1679 s'est avérée dangereuse vu les quantités très faibles de gaz purs qu'il a fallu injecter, notamment pour le CO (Tableau III.6).

1612	1677	Standards	1657	1679
	223,0	V (CO ₂) (ml)	472,0	274,0
	91,5	V (N ₂ O) (μl)	235,0	
120,0		V (CO) (μl)	35,0	

Tableau III.6: Volumes (V) de gaz purs injectés lors du réajustement des teneurs en CO, CO₂ et N₂O des standards 1612, 1677, 1657 et 1679.

La Figure III.5 décrit le schéma du montage par le biais duquel ont été réajustées les teneurs en CO₂, N₂O et CO de chacun des standards. Les gaz purs sont ajoutés par l'intermédiaire de seringues de précision introduites à travers un septum. Un mélange "zéro air" est utilisé comme gaz vecteur, la dilution engendrée dans ce cas reste négligeable. Par ailleurs, un sac plastique en "Tedlar" a été utilisé en tant que volume tampon afin de réguler la pression d'entrée du compresseur. Apparemment, ce sac n'a engendré aucune contamination. Le cas du standard 1657 est particulier, car sa teneur trop élevée en méthane a nécessité tout d'abord une dilution importante du mélange par du "zéro air". De l'air a été expulsé du cylindre jusqu'à atteindre une pression de 1200 psig et la pression a été ensuite ramenée à 2000 psig par ajout de "zéro air". Le

réajustement de la composition de ce mélange a été effectué lors de cette dilution.

Les résultats enregistrés sont très satisfaisants et aucune contamination ne semble être apparue au cours de ces expériences. La méthode semble très performante et très sensible malgré les quelques microlitres de CO pur injectés dans certains cas. Des teneurs en dioxyde de carbone toujours inférieures à celles attendues ont été observées au cours de chacune de ces expériences. L'origine exacte de ce phénomène n'a pas pu être déterminée.

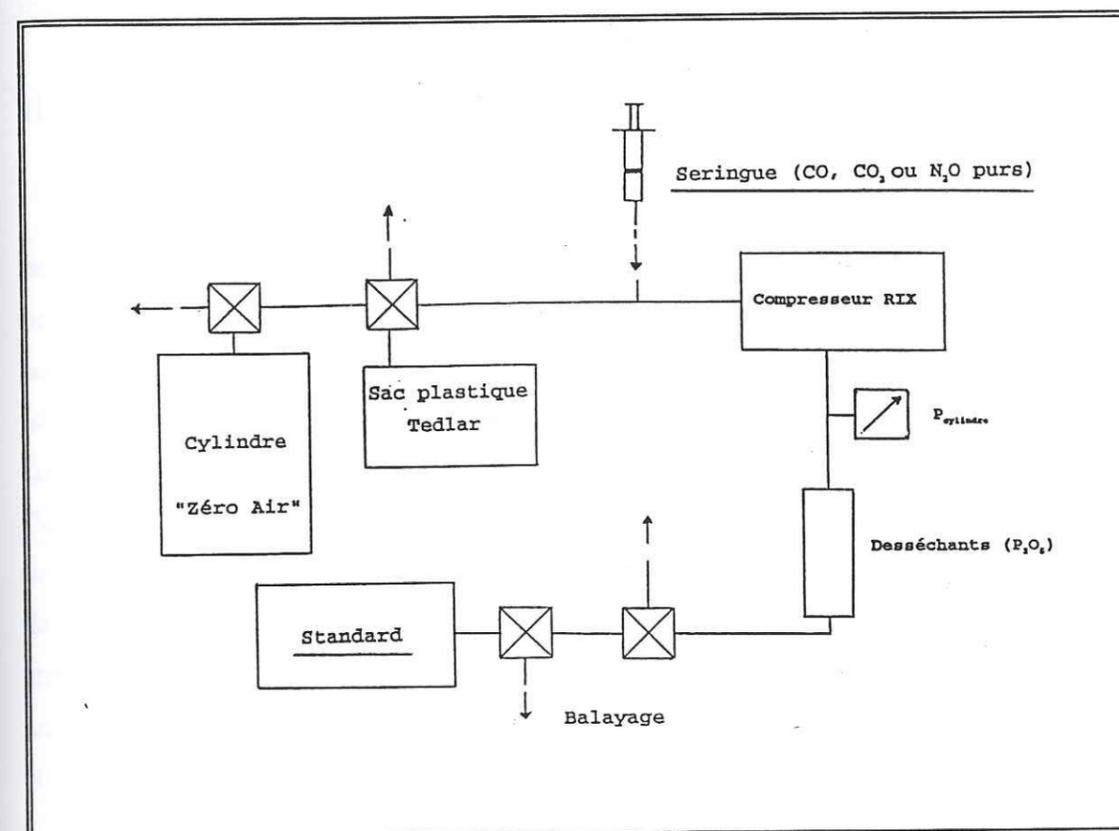


Figure III.5: Schéma du montage utilisé lors du réajustement des teneurs en CO, CO₂ et N₂O des différents standards.

II.6. Détermination de la composition finale de chacun des standards:

Le Tableau III.7 indique la composition finale respective des différents standards.

N° standard	CO ₂ (ppbv)	CH ₄ (ppbv)	N ₂ O (ppbv)	H ₂ (ppbv)	CO (ppbv)
1636	360,6	1679,0	311,0	528	<u>67,5</u>
1630	321,3	1498,5	279,2	525	<u>56,6</u>
1612	339,2	1583,9	294,3	498	<u>95,0</u>
1677	260,3	744,0	276,0	334	<u>36,0</u>
1657	171,8	391,9	191,7	177	<u>21,6</u>
1679	249,0	1046,0	212,0	> 4000	<u>39,0</u>

Tableau III.7: Compositions finales des standards déterminées par rapport aux échelles de calibration du CSIRO.

Quelques commentaires peuvent être faits à propos de ces résultats. Le standard 1679 doit malheureusement être considéré comme inutilisable compte tenu de sa teneur en hydrogène très importante. Celle-ci s'élève, en effet, à plus de 4000 ppbv. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées sur l'origine de cette contamination: un mauvais traitement de surface du cylindre ou bien l'utilisation d'un mélange "zéro air" contaminé. Cette dernière hypothèse semble la plus réaliste. Il a été décidé finalement de recommencer la préparation de ce standard depuis le début.

Au cours des différentes expériences réalisées, l'introduction de gaz sec dans les différents cylindres standards a été l'un de nos soucis majeurs. L'utilisation de desséchants tels que le P₂O₅ a conduit à de très bons résultats. Aucune interaction chimique ne semble avoir lieu entre ce composé et les diverses traces gazeuses de l'air prélevé. La stabilité des mélanges au sein des cylindres en aluminium est fonction de la teneur en vapeur d'eau. Des études effectuées par le CSIRO ont montré que de tels standards sont stables pour des teneurs en vapeur d'eau inférieures à 1 ppmv. Ceci n'est malheureusement pas le cas des standards 1677 et 1657. Par expérience, de tels mélanges peuvent être difficiles à analyser en CO₂ et N₂O. La vapeur d'eau semble, en effet, interagir avec le matériau interne du détendeur, entraînant, dans certains cas, une augmentation de 20 ppmv du niveau initial de CO₂ sur une période de quelques heures seulement (R. Langenfelds, communication personnelle). L'analyse de tels mélanges nécessite, dans ce cas, un balayage régulier du détendeur. L'étude préliminaire des standards 1677 et 1657 n'a pas révélé ce phénomène, ce qui est encourageant pour la suite de leur utilisation. L'équipe du CSIRO a

néanmoins décidé de poursuivre l'étude de la stabilité de ces deux mélanges, ce qui explique que nous n'ayons pas pu en disposer au cours de ce travail.

Le transport des standards de l'Australie vers la France a nécessité la déconnection de leurs détendeurs. Ces derniers ont donc dû être reconditionnés au laboratoire avant de démarrer les mesures. Cela consiste, tout d'abord, à balayer le détendeur plusieurs fois par jour tout en le maintenant sous pression le reste du temps. Cette opération est ensuite répétée de façon plus espacée, tous les jours, puis toutes les semaines.

III. Intercalibration avec le CSIRO:

Suite à la préparation de ces gaz étalons, une intercalibration a pu être effectuée entre ces nouveaux mélanges et notre gaz étalon. L'équipe du CSIRO est impliquée dans de nombreux programmes de mesures atmosphériques des traces gazeuses (CH₄, CO₂, N₂O, CO...) et fait aujourd'hui partie d'un réseau d'intercalibration qui se met lentement en place entre les différents laboratoires mondiaux (NOAA/CMDL, CSIRO, IFU...). Certaines de ces intercomparaisons ont fait l'objet de publications scientifiques récentes: Novelli et al., (1991) et Novelli et al., (1994). Cette collaboration a présenté un intérêt tout particulier, car elle nous a permis, non seulement de confirmer la concentration de notre gaz étalon, mais également de calibrer nos mesures de CO dans la glace par rapport à une échelle qui sera de plus en plus utilisée lors des futures mesures atmosphériques. L'intercalibration par rapport aux standards australiens a été réalisée environ 1 an après celle effectuée par rapport au standard de l'IFU, elle nous a donc permis d'étudier la stabilité du standard "Air Liquide" au cours du temps.

Disposant à présent de quatre standards, nous avons pu entreprendre des intercalibrations croisées. Ceci signifie que l'on choisit de façon aléatoire un mélange "référence" et que les trois autres standards sont ensuite calibrés par rapport à ce dernier. Cette manière de faire présente un grand intérêt lorsque l'on veut examiner la stabilité à long terme d'une gamme de gaz étalon.

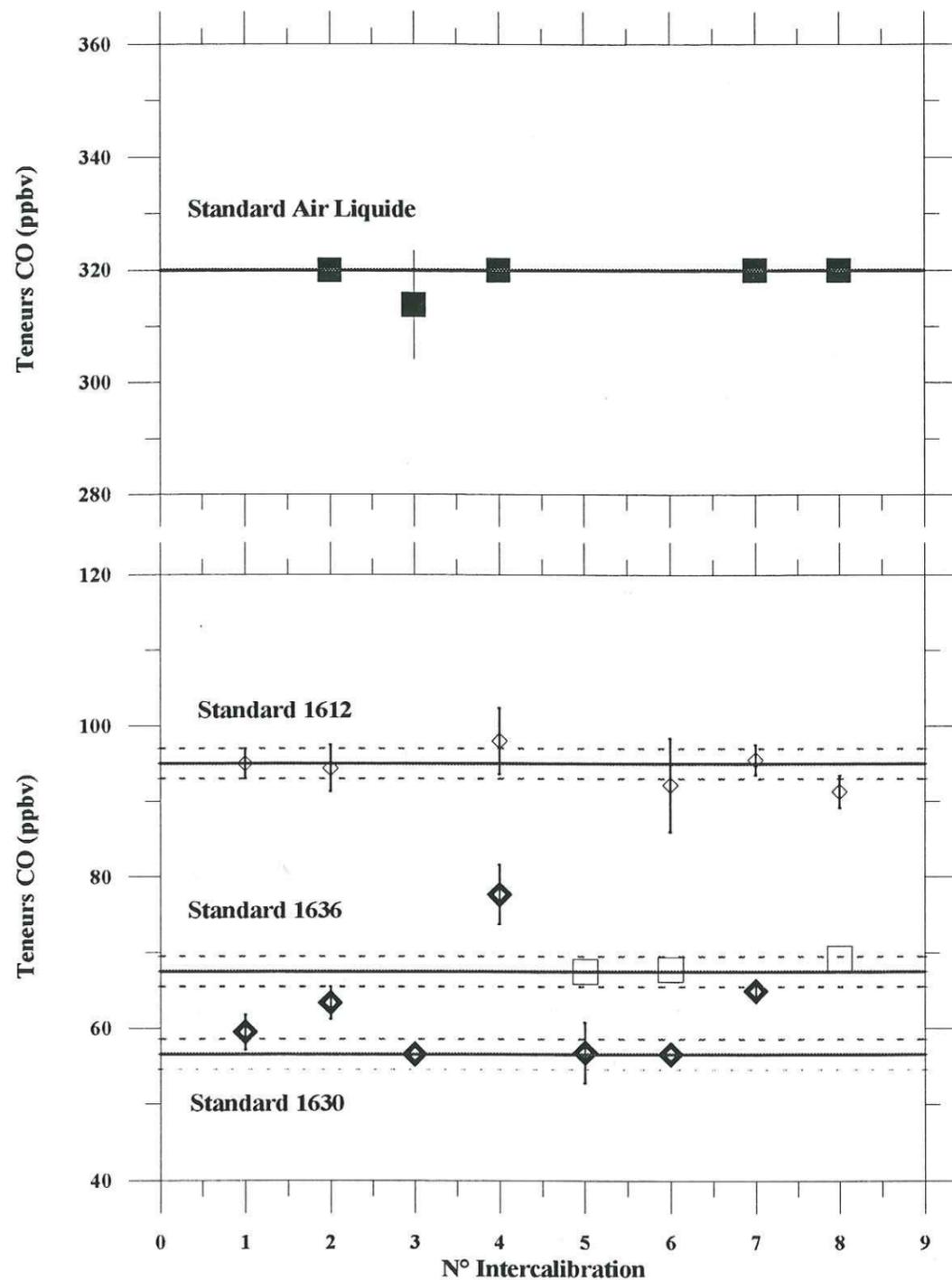


Figure III.6: Résultat des intercalibrations croisées effectuées entre les standards australiens 1612, 1630 et 1636 et le standard "Air Liquide". Les traits pleins et pointillés représentent respectivement les concentrations théoriques et l'incertitude sur ces mesures.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.6 et dans le Tableau III.8. Ces derniers font apparaître, dans l'ensemble, une bonne cohérence entre les teneurs théoriques et celles que nous avons enregistrées.

	Standard Air Liquide	Standard 1612	Standard 1630	Standard 1636
$[CO]_{initial}$ (ppbv)	320,0 +/- 10,0	95,0 +/- 2,0	56,6 +/- 2,0	67,5 +/- 2,0
Etalon Air liquide $C_{moyenné} +/- 2\sigma$ $(C_{grenoble} / C_{CSIRO} - 1) \cdot 100$		94,8 +/- 4,8 - 0,2%	64,3 +/- 2,2 + 13,2%	69,2 +/- 2,6 + 2,5%
Standard 1612 $C_{moyenné} +/- 2\sigma$ $(C_{grenoble} / C_{CSIRO} - 1) \cdot 100$			59,5 +/- 2,5 + 5,0%	68,4 +/- 2,8 + 1,3%
Standard 1630 $C_{moyenné} +/- 2\sigma$ $(C_{grenoble} / C_{CSIRO} - 1) \cdot 100$	313,9 +/- 9,7 - 1,9%	92,1 +/- 6,2 - 3,0%		67,8 +/- 3,0 + 0,4%
Standard 1636 $C_{moyenné} +/- 2\sigma$ $(C_{grenoble} / C_{CSIRO} - 1) \cdot 100$			56,8 +/- 4,7 + 0,3%	

Tableau III.8: Concentration en CO et rapport A: $[A = (C_{grenoble} / C_{standard} - 1) \cdot 100]$ enregistrés lors des intercalibrations croisées effectuées entre les différents standards australiens et le standard "Air Liquide".

L'examen approfondi des résultats obtenus révèle toutefois plusieurs caractéristiques intéressantes:

- la confirmation de la concentration du standard "Air Liquide". Ceci est a priori étonnant car, cela suggère que cette concentration n'a pas évolué au cours des 2 années écoulées,
- une reproductibilité très satisfaisante lors des intercalibrations réalisées entre les standards australiens,
- des résultats plus dispersés dans le cas d'une intercalibration entre le standard "Air Liquide" et les standards australiens. Ce phénomène est d'autant plus important que la teneur du standard australien analysé est faible. Rappelons que le même phénomène a été observé dans le cas des standards allemands,
- la précision expérimentale de nos analyses (2σ) se situe entre 2 et 5%; elle est donc

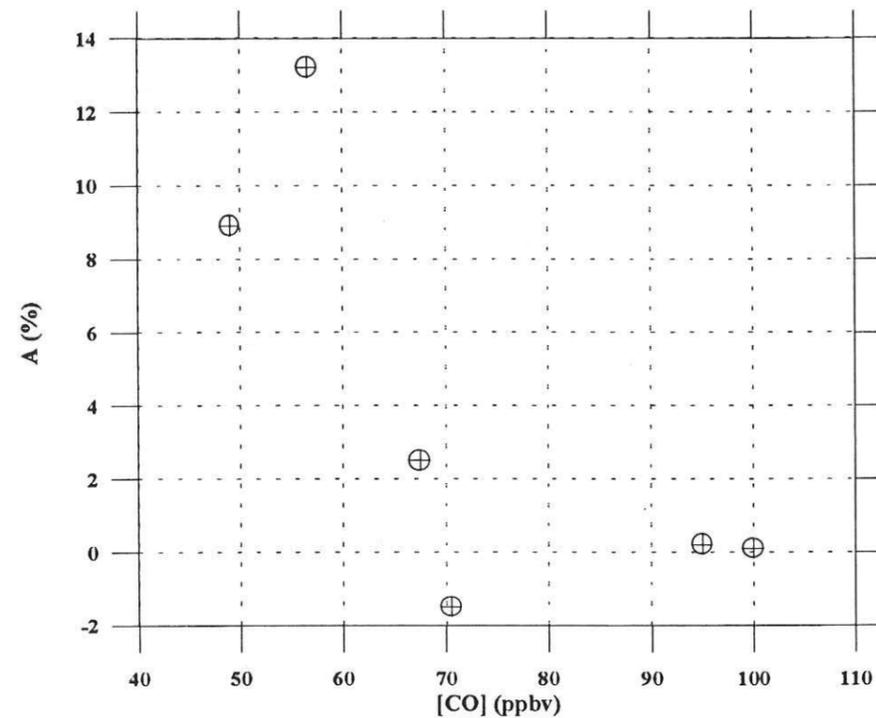


Figure III.7: Variation du rapport $A = (C_{\text{grenoble}} / C_{\text{standard}} - 1) \cdot 100$ en fonction de la concentration en CO du standard analysé. Dans tous les cas, le standard "Air Liquide" a été utilisé en tant que gaz étalon.

voisine de celle des deux laboratoires allemands et sensiblement supérieure à celle du CSIRO. Cette précision expérimentale est essentiellement liée à la qualité de l'étalonnage, elle-même très dépendante des conditions chromatographiques adoptées (Annexe A).

L'ensemble de ces observations met en évidence une non-linéarité de la réponse du détecteur. Pour illustrer ce phénomène, nous avons reporté sur la Figure III.7 l'évolution du rapport A défini par : $A = (C_{\text{grenoble}} / C_{\text{standard}} - 1) \cdot 100$ en fonction de la concentration initiale du gaz analysé et ceci dans le cas où l'étalon utilisé est le standard "Air Liquide". Il apparaît que l'analyse d'échantillons dont la concentration est comprise entre 70 et 100 ppbv présente un rapport A très bas et que ce dernier augmente ensuite rapidement pour des concentrations plus faibles.

Il ressort en définitive de cette étude, qu'à l'avenir, la stratégie à suivre consistera à utiliser les différents standards australiens en tant que gaz étalon et à choisir celui dont la concentration est la plus proche de la concentration attendue pour l'échantillon analysé. Nous améliorerons ainsi la précision de nos mesures. Cette stratégie est celle suivie par le CSIRO, qui dispose d'une large gamme de standards pour ses analyses. Notre gamme de standards se trouvera encore élargie après la réception des trois autres standards actuellement en fin de préparation au CSIRO. Cette gamme, plus large, devrait nous permettre de mieux évaluer la précision de nos mesures lorsque l'échantillon présente des teneurs comprises entre 20 et 100 ppbv.

CHAPITRE IV

*Mise au point d'une méthode d'extraction du
CO contenu dans la glace*

CHAPITRE IV

MISE AU POINT D'UNE METHODE D'EXTRACTION DU CO

CONTENU DANS LA GLACE

I. Introduction:

Il existe trois grands principes pour extraire le gaz emprisonné dans la glace: l'extraction "sèche" au cours de laquelle la glace est réduite en poudre, l'extraction "humide" pour laquelle l'échantillon est d'abord fondu puis lentement regelé, et enfin l'extraction par sublimation de la glace. Au laboratoire, la méthode par broyage (extraction sèche) a donné satisfaction dans le cas du CO₂ (Barnola, 1984) et du N₂O, alors que celle par fusion-regel (extraction humide) est bien adaptée aujourd'hui à l'extraction du méthane (Chappellaz, 1990).

Dans le cas du monoxyde de carbone, les études déjà effectuées au laboratoire (Polle, 1993) constituent un ensemble de résultats très intéressants, puisqu'ils ont permis de montrer que la méthode par fusion-regel est mieux appropriée à l'étude de ce gaz. L'accent a donc été porté sur l'amélioration de cette technique tout en vérifiant les mauvais résultats obtenus avec la méthode "sèche". Une intercomparaison sera faite entre ce travail et l'étude de Polle, (1993) afin de confirmer ou de mettre en doute certaines de ses conclusions.

Au cours de ce chapitre nous décrirons tout d'abord la contamination en CO enregistrée pour des tests "blancs" réalisés à l'aide de glace sans bulle, puis nous décrirons les différents tests qui ont été entrepris dans le but de déterminer l'origine de la contamination en CO observée. Ceci nous amènera finalement à définir un nouveau mode opératoire basé sur une décontamination de la surface des échantillons analysés. Nous verrons que des résultats très satisfaisants ont été obtenus, même s'ils n'apportent pas de réponses à toutes les questions soulevées au cours de l'ensemble de ces tests.

II. L'extraction "sèche":

II.1. Gros broyeur et cryopompage:

Une étude a été effectuée, au laboratoire, sur un broyeur constitué d'une cuve d'environ 12 litres munie d'une râpe en acier inoxydable. L'ensemble est placé dans une chambre froide à -20°C. Lors du broyage, la cuve tourne à 670 tours par minute autour d'un axe vertical. Le gaz extrait est recueilli dans une canne creuse d'environ 15 cm³ par cryopompage à l'hélium liquide. Un échantillon de glace naturelle provenant du forage D47 et situé à une profondeur de 311 mètres a été choisi pour cette étude. Quatre sous-échantillons ont pu être découpés dans cette carotte. Le gaz extrait de chacun d'eux a été analysé en CO₂, CH₄, N₂O et CO. Parallèlement, des échantillons correspondant à la même profondeur ont été analysés par fusion-regel dans le cas du monoxyde de carbone et du méthane et à l'aide d'un broyeur plus petit contenant des billes d'acier pour le CO₂ et le N₂O. Le Tableau IV.1 résume l'ensemble des résultats obtenus.

Prof. (m)	Masse (g)	[CO ₂] GB (ppmv)	[CO ₂] GB (ppmv)	[CO] GB (ppbv)	[CO] FR (ppbv)	[CH ₄] GB (ppbv)	[CH ₄] FR (ppbv)	[N ₂ O] GB (ppbv)	[N ₂ O] PB (ppbv)
311	398,53	283,5	282	329,2	90,9	1288,1	650	266,4	/
311	354,09	283,6	282	418,4	87,6	3669,8	650	252,6	277,4
311,5	420,9	286,7	284	293,5	81,2	1217	650	276	284,5
311,5	365,69	286,9	285	305,3	90,6	1208	650	268,8	273,8

Tableau IV.1: Influence des différentes techniques d'extraction sur l'analyse d'un échantillon de glace naturelle. GB: gros broyeur; PB: petit broyeur avec des billes d'acier; FR: Fusion regel.

Les teneurs en CO observées dans le cas d'une extraction par le gros broyeur sont très importantes comparées à celles obtenues par fusion-regel. Ceci est également le cas pour le méthane. De plus, aucune reproductibilité des résultats ne semble apparaître pour ces deux composés. Celle concernant le CO₂ est en revanche très satisfaisante, alors que les résultats sont légèrement plus dispersés pour le N₂O.

En conclusion, cette étude montre que l'extraction par voie sèche induit une trop forte contamination en CO et en méthane pour qu'elle puisse être appliquée à l'analyse de ces deux gaz dans la glace. Cette contamination est vraisemblablement liée au dégazage des parois internes (en acier inoxydable) de la gamelle qui se produit lors des chocs et des frottements inhérents au broyage de l'échantillon de glace. Il semble très difficile d'envisager de contrôler de tels paramètres, ces derniers restant très aléatoires d'une analyse à l'autre.

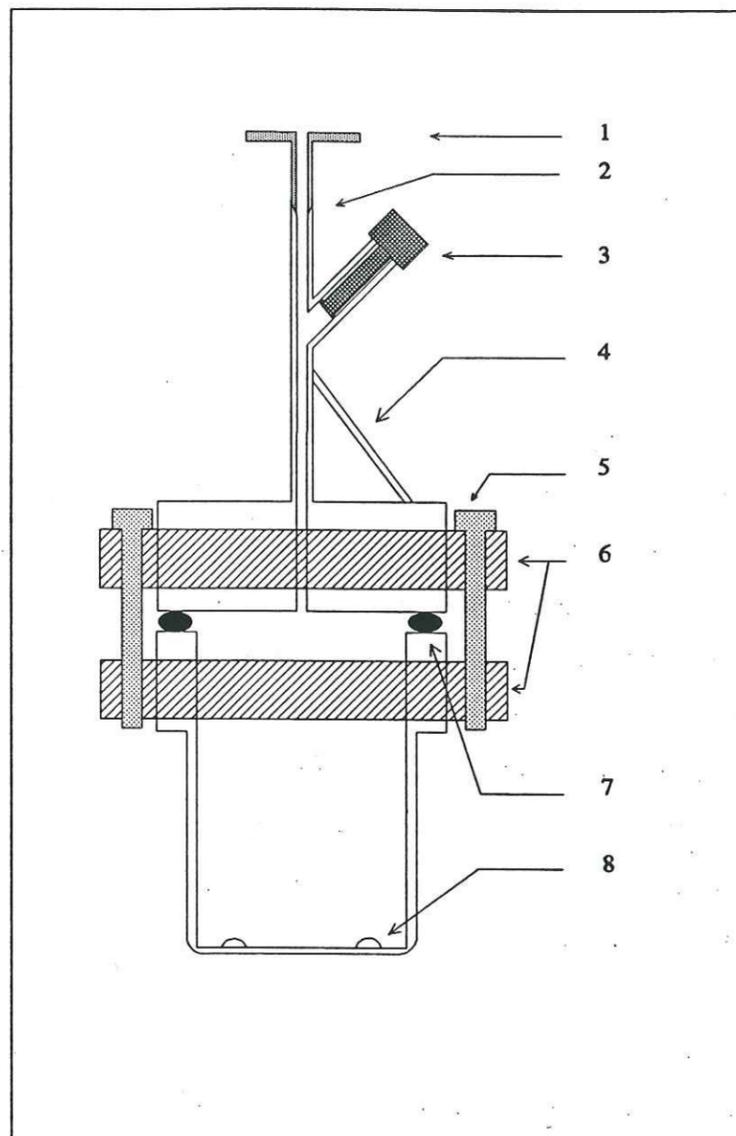
II.2. Broyage par chocs:

La méthode de broyage par chocs est utilisée au laboratoire pour la mesure du CO₂ et du N₂O. Elle consiste à broyer un échantillon de glace placé dans une gamelle en acier inoxydable d'environ 150 cm³ avec des billes en acier de différents diamètres. Un broyeur confère à la gamelle un mouvement de va-et-vient vertical très rapide, les chocs entre la paroi, les billes et la glace transformant cette dernière en poudre (Barnola, 1984). Cette technique n'a pas été approfondie au cours de ce travail vu les résultats obtenus dans le cas du gros broyeur et ceux obtenus dans le passé par Polle, (1993). Une contamination très variable en CO, allant de 25 à 90 ppbv, avait été alors observée. Nous nous heurtons là, à nouveau, aux problèmes liés au dégazage des parties en acier inox.

III. L'extraction "humide":

III.1. Description du protocole expérimental initial:

En chambre froide (-20°C), un échantillon de glace est découpé si possible dans la partie centrale d'une carotte à l'aide d'une scie à ruban. Sa masse varie entre 40 et 60 grammes. Cet échantillon est ensuite placé dans un récipient en verre que l'on referme à l'aide d'un couvercle en verre également (Figure IV.1). L'étanchéité du système est assurée par un joint d'indium placé sur la portée de la gamelle. Ce dernier est écrasé par serrage de deux brides. Afin de reproduire le même couple de serrage d'une analyse à l'autre, les écrous sont vissés à l'aide d'une clé dynamométrique nous assurant d'un couple de serrage de 0,3 m.kg. A l'extérieur de la chambre froide, la gamelle, entourée d'un isolant, est connectée à une ligne annexe de pompage.



- | | |
|---|--|
| 1 : raccord Leybold | 2 : raccord verre-métal |
| 3 : vanne d'arrêt SVT | 4 : barre de soutien en verre |
| 5 : écrou | 6 : bride de serrage |
| 7 : joint d'indium posé sur la portée de la cellule | 8 : dôme de verre isolant le cube de glace du fond de la cellule |

Figure IV.1: Schéma d'une cellule en verre utilisée pour l'extraction du monoxyde de carbone contenu dans la glace.

Elle est ensuite placée en contact avec un générateur de froid (frigatron à -45°C) ou partiellement immergée dans un bain d'alcool refroidi à l'azote liquide. Après 40 minutes de pompage et vérification de l'étanchéité assurée par le joint d'indium, la gamelle est refermée au niveau de la vanne SVT, puis connectée à la ligne d'analyse. Le système gamelle - glace est alors soumis à un bain-marie dont la température est voisine de 60°C . Il ne faut pas plus de dix minutes pour que l'échantillon soit complètement fondu. La gamelle est ensuite remise en contact avec le bain d'alcool afin de pouvoir amorcer le regel de l'échantillon. Cette opération nécessite environ 1 heure 30 si l'on souhaite obtenir une vitesse de regel raisonnable. Le gaz extrait de la glace se trouve dans le volume mort de la gamelle et, pour diminuer au maximum la quantité de vapeur d'eau présente, l'échantillon est encore refroidi pendant environ 20 minutes avant l'introduction du gaz par simple détente dans la boucle d'injection. Trois détentes sont effectuées pour chaque échantillon afin d'augmenter la précision expérimentale.

Cette description correspond au protocole expérimental mis au point au laboratoire pour le méthane (Chappellaz, 1990) et utilisé par Polle, (1993) pour l'étude du CO. Au cours de notre étude, des modifications ont été apportées à ce protocole. Ces dernières seront mentionnées tout au long des tests énumérés par la suite.

III.2. Mise en évidence des sources de contamination:

De nombreux tests ont été entrepris sur la méthode d'extraction par fusion- regel afin de déterminer dans quelle mesure cette technique introduit une contamination en CO. Nous allons, à présent, décrire chacun de ces tests.

III.2.1. Description d'un test "blanc" et des résultats obtenus:

Le moyen idéal pour évaluer l'influence de la méthode expérimentale sur la composition des bulles d'air dans la glace serait de disposer d'une glace artificielle renfermant de l'air de composition connue. Une telle glace est actuellement impossible à réaliser. La méthode que nous utilisons consiste donc à remplacer l'échantillon de glace naturelle par de la glace sans bulle au dessus de laquelle est ajouté du gaz étalon. L'ajout de ce gaz, en quantité voisine de celle

rencontrée pour un échantillon de glace naturelle, est effectué après la mise sous vide de la gamelle contenant l'échantillon de glace sans bulle. Le reste du protocole expérimental est conservé.

Deux types de glace sans bulle ont été utilisés lors de ces tests. Le premier correspond au regel lent d'eau ultrapure à l'air ambiant, le second provient d'un système plus sophistiqué mis au point au laboratoire et basé sur la croissance d'un monocristal de glace sous atmosphère inerte contrôlée. Aucune différence de comportement de ces deux glaces n'a été observée au cours des divers tests effectués.

Une importante série de tests "blancs", tous identiques, a été réalisée représentant au total 15 analyses. Le Tableau IV.2. présente l'ensemble des résultats obtenus.

Masse (g)	[CO] gaz étalon (ppbv)	[CO] _{finale} (ppbv)	Contamination CO (ppbv)
35,00	320 ± 10	342 ± 12	22
40,03	320	340 ± 14	20
40,00	320	340 ± 14	20
37,22	320	327 ± 13	7
34,93	320	338 ± 14	18
41,64	320	338 ± 15	18
42,35	320	343 ± 13	23
39,98	320	327 ± 13	7
36,92	320	338 ± 12	18
36,93	320	336 ± 15	16
42,51	320	332 ± 15	12
46,96	320	333 ± 14	13
42,59	320	339 ± 12	19
39,41	93	109 ± 5	16
43,17	101	123 ± 5	22

Tableau IV.2: Contamination en CO observée pour des tests "blancs".

Il apparaît **une contamination en CO reproductible d'un échantillon à un autre et dont la valeur est 17 ± 5 ppbv de CO**. Cette contamination ne semble pas liée à la concentration initiale en CO du gaz utilisé, comme l'indiquent les deux derniers tests effectués. La bonne reproductibilité de nos résultats montre, par ailleurs, que le protocole expérimental mis au point permet un contrôle rigoureux des paramètres intervenant dans les processus générateurs de CO mis en jeu. La contamination enregistrée par Polle, (1993), pour des tests identiques, se situe entre 36 et 63 ppbv.

Pour certains des tests présentés dans le tableau IV.2, un second cycle de fusion-regel a été entrepris afin de voir si la contamination en CO est semblable quelque soit le nombre de cycles effectués. Il semble que ce soit le cas, puisque la concentration finale en CO évolue, en moyenne, de 15 ± 5 ppbv au cours d'un second cycle. Cette valeur est très proche de celle obtenue auparavant.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de déterminer l'origine de cette contamination ou tout au moins d'apporter un élément de réponse au phénomène observé.

III.2.2. Influence des taux de fuite et de la solubilité du CO dans l'eau:

Le milieu extérieur peut constituer une source de contamination pour nos mesures dans le cas où l'étanchéité de la ligne d'extraction n'est pas suffisamment importante. Des mesures de taux de fuite ont été faites pour chacune des parties de la ligne. Pour cela chaque volume est laissé en vide statique pendant un temps t et le taux de fuite est alors déterminé de la façon suivante:

$$\tau = \frac{P_f V \cdot T_N}{t \cdot T_p \cdot P_{atm}}$$

avec P_f : pression finale lue au Barocel après le temps t (exprimé en secondes); V: volume (en cm^3) dans lequel est mesuré τ ; T_N et T_p : températures normales (273° K) et de la pièce (° K); P_{atm} : pression atmosphérique (1013 mb).

Dans la ligne d'extraction, le taux de fuite est compris entre 1 et $2 \cdot 10^{-7}$ atm. cm³ / s. Cette valeur est comparable à celle indiquée pour les joints Butyl des raccords Leybold. Le taux de fuite d'une gamelle en verre est du même ordre de grandeur ($2,5 \cdot 10^{-7}$ atm.cm³ /s). Considérons maintenant que l'échantillon de gaz extrait de la glace soit laissé en statique environ une minute dans le volume $V_1 + V_B + V_G$ (cf. Figure II.1, page 53) avant d'être injecté. Compte tenu du taux de fuite, le volume de gaz contaminant est d'environ $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm³. Si ce gaz est détendu dans la ligne et la gamelle contenant la glace, soit un volume de 70 cm³, nous aurons une pression due à la fuite P_f de $1,7 \cdot 10^{-4}$ mb et une pression partielle de CO: P_{fco} égale à $4,2 \cdot 10^{-11}$ mb (la teneur en CO de la pièce a été mesurée et estimée à 250 ppbv). Si, lors d'une analyse, la pression totale lue au Barocel est de 40 mb, la contamination en CO introduite par le taux de fuite sera de 0,001 ppbv. La gamme de concentrations mesurées étant de 50 à 100 ppbv, l'effet du taux de fuite de la ligne d'extraction sera par conséquent négligeable. Il faut toutefois considérer ce résultat avec réserve car, pour de tels taux de fuite, il est possible qu'il y ait un fractionnement qui se produise conduisant à une introduction plus massive de molécules de CO dans le système. Par ailleurs, la teneur en CO de la pièce doit sûrement présenter une variabilité temporelle non négligeable, ce qui peut modifier encore ce résultat.

Dans le cas d'un cycle complet de fusion regel, si nous considérons une durée moyenne de deux heures pendant laquelle l'échantillon est en statique à l'intérieur de la gamelle, compte tenu du taux de fuite de cette dernière et d'un volume mort de 50 cm³, un raisonnement identique à celui énoncé précédemment nous conduit à une contamination de 0,15 ppbv.

En définitive, **les différentes parties de la ligne impliquées dans l'extraction du gaz ne doivent pas introduire de contaminations significatives en CO**, celles-ci étant inférieures à la précision expérimentale de notre méthode analytique.

La solubilité du monoxyde de carbone dans l'eau, dans des conditions normales de température et de pression, est égale à $0,03516$ m³/m³ d'eau. Cette valeur est encadrée par les solubilités de l'oxygène et de l'azote (Encyclopédie des gaz, Air Liquide). Une extraction du gaz piégé dans la glace par fusion puis regel de l'échantillon peut donc être adaptée à la mesure du CO puisqu'elle n'induit pas de fractionnement de gaz dissous.

III.2.3. Les parois internes de la gamelle:

Nous avons observé, lors des premières utilisations de la gamelle, une mauvaise reproductibilité de nos mesures pour des tests identiques. Ce phénomène s'estompe ensuite au fil des utilisations de la gamelle. Comme le montre le Tableau IV.3, du gaz étalon ou du gaz vecteur introduits dans la gamelle et laissés en statique pendant environ 1 heure ont, tout d'abord, fait apparaître une importante évolution de leur concentration en CO avant de conduire, par la suite, à une contamination en CO nulle quel que soit le gaz utilisé.

Ce phénomène de "rodage" de la gamelle a déjà été observé par Polle, (1993), la contamination représentait alors également au départ près de 10% de la teneur initiale en CO du gaz introduit. Les tests, décrits dans le Tableau ci-dessus, ont été obtenus lorsque la gamelle était nettoyée à l'acétone après chaque utilisation. Nous avons remplacé ce solvant par de l'eau ultra-pure, ainsi la gamelle est rincée trois fois à l'eau puis essuyée soigneusement avec du papier absorbant. Cette modification a totalement fait disparaître le phénomène et les tests conduisent à des résultats immédiatement reproductibles

Utilisation de la gamelle	1	2 (*)	3	4 (*)
Contamination en CO (%)	+10,0 ± 3,0	+ 6,5 ± 3,0	0	+ 0,6 ± 3,0

Tableau IV.3: Evolution de la contamination en CO lors des 4 premières utilisations d'une gamelle dans laquelle de l'hélium N60 (*) ou du gaz étalon a été introduit et laissé en statique pendant 1 heure. La contamination est exprimée en pourcentage par rapport à la concentration initiale en CO du gaz introduit.

C'est vraisemblablement la surface interne de la gamelle qui est à l'origine de cette contamination à travers des processus de sorption-désorption. La présence de molécules de CO semble liée à la présence de molécules d'acétone sur les parois interne de la gamelle. Ce solvant

a la faculté de se décomposer photochimiquement en CO et en méthane. Si cette hypothèse s'applique au phénomène que nous avons observé, elle pourrait également expliquer la contamination reproductible en méthane déjà mise en évidence par Chappellaz, (1990) pour la même technique d'extraction. Nous reviendrons, dans la suite de ce chapitre, sur les mécanismes chimiques impliqués dans la production de composés carbonylés.

Nous avons envisagé d'autres façons de nettoyer la cellule notamment par l'utilisation d'un bain à ultra-son contenant de l'eau ultra pure. La contamination n'a cependant pas disparu dans ce cas. Cette technique a donc été laissée de côté même si l'on peut s'attendre à obtenir d'excellents résultats en l'optimisant.

A partir de l'ensemble de ces observations, plusieurs tests ont été réalisés afin d'évaluer les interactions entre le gaz et les parois internes de la gamelle. Nous avons, pour cela, introduit un gaz étalon dans la gamelle et laissé le système en statique dans des conditions opératoires très variées (température, durée du statique). Dans aucun des cas, une contamination significative en CO n'a pu être mise en évidence. **On peut donc, en conclusion, négliger les interactions entre le gaz et les parois internes de la gamelle en l'absence de glace ou d'eau de fusion.**

III.2.4. Les interactions glace-gamelle:

Deux expériences ont été réalisées en faisant fondre et regeler sous vide un cube de glace sans bulle en l'absence de gaz étalon. A l'ouverture de la vanne SVT, la vapeur d'eau détendue dans la ligne ne présente pas de CO détectable. Cependant, les très faibles pressions de gaz mises en jeu rendent très difficile l'évaluation d'une éventuelle contamination.

Un résultat plus étonnant est celui obtenu lorsque nous avons prolongé l'un de ces statiques en phase liquide pendant une nuit. Une contamination de 136 ± 16 ppbv a été observée. Un second statique effectué au cours de la nuit suivante, mais cette fois en maintenant l'échantillon à l'état solide (gamelle placée en chambre froide), a conduit, en revanche, à l'absence de toute contamination. Ce résultat est en accord avec les observations de Polle, (1993) qui est arrivée à la conclusion que la phase de fusion est l'étape où a lieu exclusivement la contamination en CO.

Notons que la même observation a été faite dans le cas du méthane (Chappellaz, 1990). Ce test suggère deux hypothèses:

- la contamination enregistrée provient d'interactions entre la surface interne de la gamelle et la phase de fusion,
- la contamination provient directement de la glace. Dans ce cas, la glace sans bulle contient-elle du CO dissous ou un autre composé susceptible d'en produire ? Doit-on incriminer la préparation de l'échantillon qui peut représenter une source importante de matière organique?

III.2.5. Interactions gaz-glace sans bulle-gamelle:

- Evolution de la contamination lors de statiques prolongés:

Afin d'apporter une réponse à ces questions, nous avons élargi notre champ d'investigation en considérant un système complet composé d'une gamelle dans laquelle se trouve une phase gazeuse (gaz étalon) et d'un échantillon de glace sans bulle. Nous avons soumis un tel système à plusieurs statiques au cours desquels les conditions opératoires ont été modifiées de la même manière que pour les tests précédents (phase solide ou liquide). Ce type de test nécessite l'analyse du gaz à des intervalles de temps réguliers. Dans ce contexte, nous n'avons effectué qu'une seule détente de gaz par analyse afin de préserver une pression convenable de gaz au sein de la gamelle.

Comme le montre la courbe 1 de la Figure IV.2, **l'évolution de la contamination est quasi-linéaire en fonction du temps lorsque la glace est à l'état liquide.** Elle représente environ 2-3 ppbv CO/heure. En revanche, **une contamination beaucoup plus faible apparaît lorsque le système est placé en chambre froide.** Celle-ci ne représente plus que le tiers de celle enregistrée à température ambiante (entre 0 et 1ppbv CO/heure). Notons qu'elle s'est avérée non significative pour deux autres tests identiques.

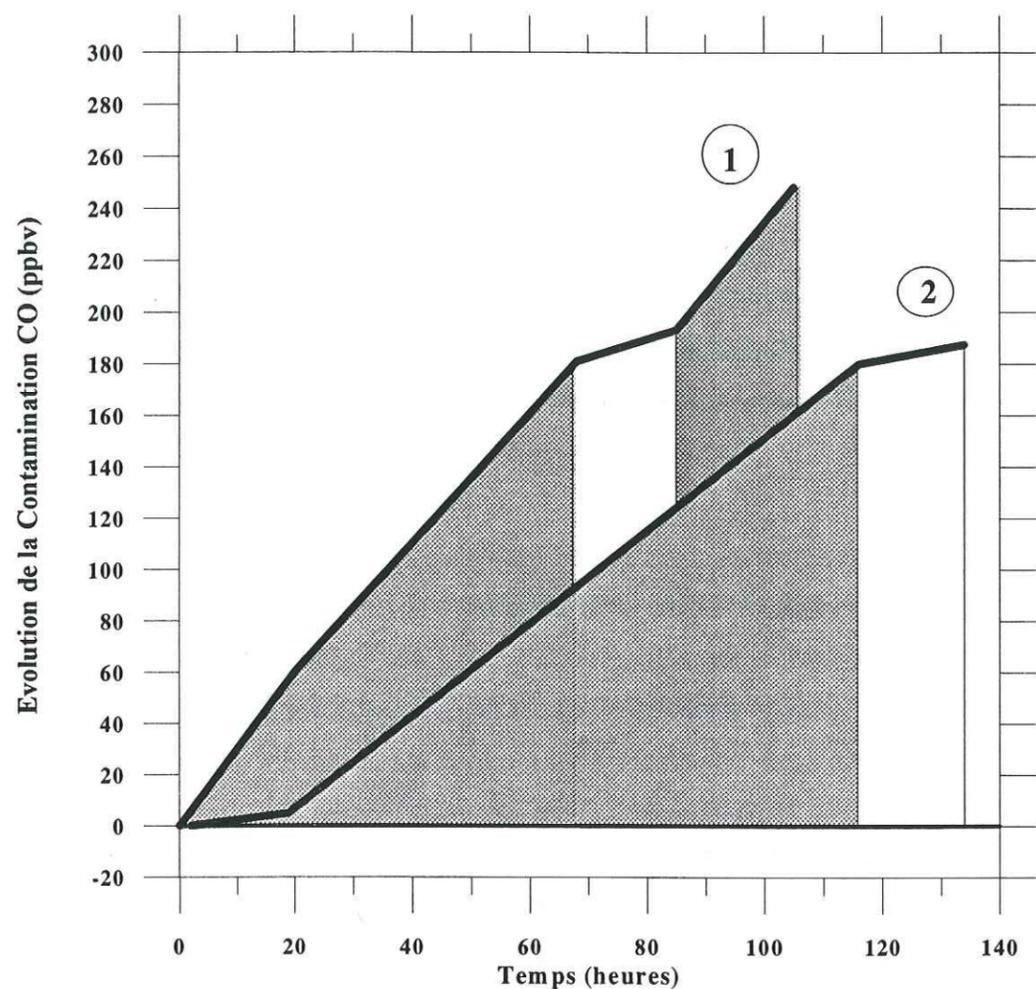


Figure IV.2: Evolution de la contamination en CO en fonction du temps pendant lequel un système gaz étalon - glace sans bulle est placé en statique. La glace est soit maintenue à l'état solide (zones claires) soit à l'état liquide (zones foncées). La courbe 1 correspond à une masse normale de glace de 45 g, la courbe 2 à un échantillon de masse réduite à 2g.

Les cinétiques de contamination mises en évidence au cours de ces tests sont très largement inférieures à celles enregistrées au cours d'un cycle de fusion-regel. Rappelons que la contamination, dans ce cas, est de l'ordre de 17 ± 5 ppbv pour un statique de seulement 1 heure 30. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence:

- le système subit des fluctuations de températures beaucoup plus importantes et beaucoup plus rapides au cours d'un cycle de fusion-regel que lors de statiques réalisés à température

ambiante où le système atteint lentement une température d'équilibre. Nul doute donc que des cinétiques différentes peuvent apparaître, pour un même mécanisme, dans les deux cas.

- Les mécanismes mis en évidence au cours d'un cycle de fusion-regel et au cours d'un statique prolongé sont différents. Les statiques prolongés pourraient faire davantage apparaître des mécanismes dont la cinétique est plus lente.

Bien que ces statiques ne semblent pas représentatifs de la contamination induite par la méthode d'extraction au cours d'un cycle de fusion-regel, ils confirment toutefois l'importance de la phase de fusion dans les mécanismes de contamination mis en jeu. Le dernier statique effectué en phase liquide indique une évolution de la contamination en CO très voisine de celle observée lors des deux premiers statiques. Comme nous l'avons déjà constaté lors de cycles successifs, il semble possible de réactiver les mécanismes mis en jeu dès que le système est replacé en présence d'une phase liquide. Il est toutefois étonnant que, lors de ces tests, nous n'ayons pas atteint un palier dû à la disparition d'un des composés responsables de la contamination.

- Influence du volume de phase liquide mis en jeu:

En marge de ces tests, nous avons effectués deux "blancs" identiques aux précédents faisant, cette fois, intervenir une faible quantité de glace sans bulle (environ 2g). Le Tableau IV.4 indique que la concentration finale en CO du gaz analysé devient négligeable dans ce cas. La glace joue donc un rôle primordial dans les mécanismes de contamination impliqués, notamment de par le volume de phase liquide qu'elle introduit dans le système lors de la fusion.

Masse glace (g)	[CO] _{initiale} (ppbv)	[CO] _{finale} (ppbv)
2,07	320	322 ± 12
2,15	320	322 ± 14

Tableau IV.4: Contamination en CO enregistrée lors d'un cycle de fusion-regel effectué avec une faible quantité de glace sans bulle.

Le second "blanc" a été poursuivi sous la forme de divers statiques afin de pouvoir reconstruire un profil d'évolution de la contamination en fonction du temps similaire à ceux des

tests précédents. Les teneurs enregistrées ont été corrigées d'un facteur de dilution lié au volume mort plus important induit par la taille de l'échantillon. Ces expériences montrent, qu'à température ambiante, la contamination évolue de façon plus lente (courbe 2, Figure IV.2). Il faut attendre, en effet, environ 20 heures avant d'observer l'apparition d'une contamination significative, celle-ci devient ensuite équivalente à celle observée dans le cas d'une masse de glace normale. Par ailleurs, le comportement du système est inchangé à basse température.

Il ressort de l'ensemble de ces tests qu'en **diminuant la masse de la glace, la contamination induite par un cycle de fusion-regel est réduite**. Si celle-ci provient d'interactions chimiques entre la phase liquide et la phase gazeuse ces résultats semblent cohérents puisque l'interface entre ces deux milieux a été réduite. Il en est de même si les interactions ont lieu entre la glace et les parois internes de la gamelle. Enfin, ces tests peuvent également vouloir dire que la contamination est liée à la surface de l'échantillon. L'apparition, au cours du temps, d'une production de CO suggère ici, à nouveau, que des statiques prolongés ne sont pas représentatifs des mécanismes mis en jeu au cours d'un cycle de fusion-regel.

III.3. Mise au point d'un protocole de décontamination de l'échantillon:

A l'issue de ces tests, il ne fait donc aucun doute que la glace joue un rôle important dans la contamination en CO observée. A partir de cette conclusion, nous avons supposé que l'origine de la contamination pourrait se situer dans l'apport de matière organique induit par la manipulation de l'échantillon. Dans cette optique, un soin tout particulier a été apporté à la préparation des échantillons de glace sans bulle.

Jusqu'à présent, l'échantillon était découpé à l'aide d'une scie à ruban, manipulé avec des gants non stériles et nettoyé à l'aide d'un pinceau dont la propreté n'est pas toujours vérifiée. Nous avons donc découpé l'échantillon grossièrement avec la scie à ruban, le volume du cube étant choisi volontairement plus grand que de coutume pour permettre un nettoyage plus approfondi du cube. L'échantillon de glace est ensuite placé dans une hotte à flux laminaire de classe 100 évitant le contact de l'échantillon avec les particules environnantes. Là, à l'aide d'un scalpel stérile et en utilisant des gants propres en polyéthylène, les six faces de l'échantillon sont grattées.

L'épaisseur de glace ôtée, lors d'une telle opération, est de 2 à 3 mm pour chaque face. Cette procédure est réitérée avec une autre lame de scalpel. L'échantillon, une fois pesé, est immédiatement placé dans la gamelle. La pesée de l'échantillon reste une étape difficile car elle implique une manutention supplémentaire de l'échantillon. Une feuille de "Parafilm" mise en place sur le plateau de la balance permet de réduire les risques de contamination.

Une nouvelle série de "blancs" a été réalisée à partir d'échantillons de glace sans bulle ayant subi ce protocole de décontamination. Le Tableau IV.5 montre que la contamination enregistrée lors d'un cycle de fusion-regel devient, dans ce cas, non significative. **La contamination en CO a donc été ramenée de 17 ppbv à "zéro" grâce à un traitement de surface de l'échantillon**. Signalons que ces résultats satisfaisants ont été confirmés par l'absence de contamination lors d'un second cycle de fusion-regel.

Masse échantillon (g)	[CO] _{initiale} (ppbv)	[CO] _{finale} (ppbv)
40	320 ± 10	320 ± 12
40,58	320	320 ± 14
35,56 (*)	320	321 ± 14
48,22	320	323 ± 13
51,02	320	320 ± 13
48.12	320	321 ± 14
52.16	320	322 ± 15

Tableau IV.5: Evolution de la concentration en CO enregistrée au cours d'un cycle de fusion regel (appliqué à un système glace sans bulle - gaz étalon) lorsque l'échantillon a été nettoyé au scalpel. Un second cycle de fusion-regel a été effectué dans le cas de l'échantillon (*).

Ces résultats constituent une avancée très importante pour l'analyse du CO dans la glace car ils montrent que la méthode d'extraction par fusion-regel peut être adaptée à l'étude de ce composé. Des sources potentielles de contamination existent mais il apparaît possible de s'en affranchir, au cours d'un cycle de fusion-regel, moyennant un protocole expérimental plus rigoureux. Ces résultats nous éclairent, par ailleurs, sur l'origine de la contamination observée au

cours des premiers "blancs" effectués. Les mécanismes mis en jeu impliquent vraisemblablement de la matière organique déposée à la surface de l'échantillon au cours de sa manipulation, celle-ci pourrait être ensuite oxydée en phase aqueuse et conduire, en partie, à du CO.

III.4. Extrapolation à la glace naturelle:

L'ensemble des tests décrits jusqu'à présent ne concerne que la glace sans bulle, l'étape suivante de cette étude a donc consisté à comparer le comportement de la glace artificielle avec celui de la glace naturelle. En effet, rien au départ ne prouve que les résultats enregistrés dans le cas de la glace sans bulle puissent être extrapolés à la glace naturelle. La composition chimique de ces deux types de glace peut être très différente, notamment dans le cas de la glace du Groenland qui contient davantage de matière organique. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre V.

Différents tests ont été envisagés afin de déterminer la représentativité de nos "blancs" vis à vis de l'analyse d'échantillons de glace naturelle.

III.4.1. La glace antarctique:

Après décontamination, un échantillon provenant de la carotte D15 (Antarctique), a été soumis à 3 cycles de fusion-regel afin d'extraire la totalité de l'air piégé initialement dans les bulles de l'échantillon. Une forme de glace proche de celle de la glace sans bulle a donc été obtenue. Du gaz étalon lui a été alors ajouté et un cycle de fusion-regel entrepris. Aucune contamination n'a pu être mise en évidence lors de ce test montrant que la glace antarctique n'induit pas de contamination supplémentaire au cours d'un cycle de fusion-regel.

D'autres échantillons D15 analysés, au départ, sans décontamination préalable de leurs surfaces ont été ré-analysés en accordant, cette fois, plus de rigueur à leur préparation. La Figure IV.3 présente les concentrations mesurées dans les deux cas. Nous constatons une différence systématique entre les résultats obtenus pour ces deux séries d'analyses. Celle-ci représente, en moyenne, 14 ± 2 ppbv, une valeur voisine de celle enregistrée dans le cas de la glace sans bulle (17 ± 5 ppbv).

Ces résultats sont très encourageants car ils semblent indiquer que **le comportement de la glace antarctique, au cours d'un cycle de fusion-regel, est très similaire à celui de la glace sans bulle.**

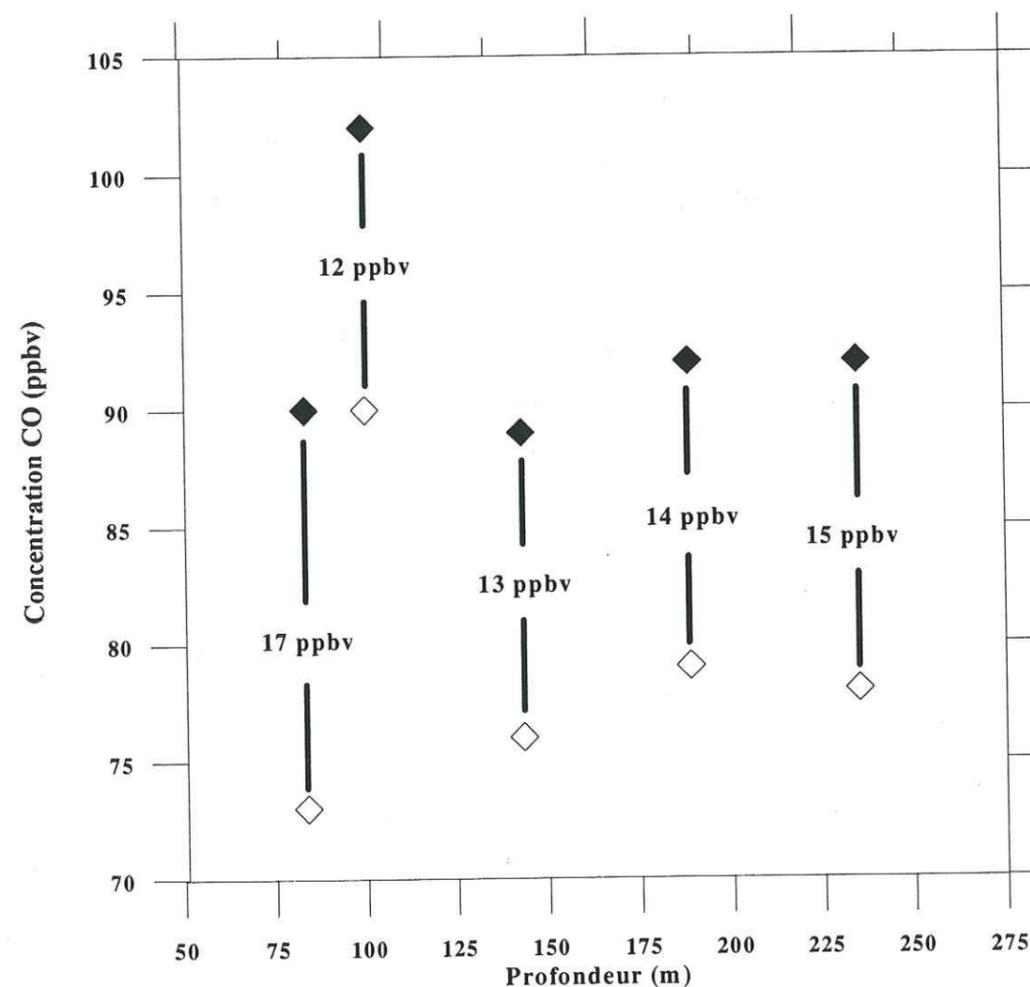


Figure IV.3: Concentrations en CO mesurées pour des échantillons D15 dont la surface a été décontaminée (losanges vides) ou non (losanges pleins). Le protocole expérimental reste le même par ailleurs dans les deux cas.

III.4.2. La glace du Groenland:

Peu de tests ont été réalisés dans le cas de la glace du Groenland. Le profil de concentration en CO obtenu à partir de la carotte Eurocore, et qui sera discuté dans le chapitre V, fait néanmoins apparaître plusieurs caractéristiques intéressantes sur ce type de glace:

-1) dans la partie haute de la carotte (entre 80 et 160 mètres), nous observons une très faible variabilité des concentrations enregistrées pour des niveaux voisins et une bonne cohérence en terme de signal atmosphérique,

-2) dans la partie basse de la carotte, nous observons une forte variabilité des concentrations qui sont, de plus, supérieures aux concentrations atmosphériques actuelles mesurées au Groenland.

Dans le cas 1) on peut penser que si nous avons une contamination en CO induite par la méthode d'extraction du gaz de la glace, celle-ci se caractériserait par une dispersion plus importante de nos résultats. Dans le cas 2), le profil de concentration obtenu suggère que le signal a pu être contaminé. Nous verrons dans le chapitre V que l'origine de cette contamination semble davantage se situer dans des mécanismes de production in situ que lors de l'extraction du gaz.

Afin d'illustrer la particularité de la partie basse de la carotte Eurocore, nous allons examiner l'évolution de la contamination en CO observée au cours de statiques réalisés à partir de deux échantillons situés dans cette partie de la carotte (Figure IV.4).

Nous observons une contamination en CO très importante lorsque l'échantillon est maintenu en phase liquide. Une cinétique d'environ 8 ppbv CO/heure apparaît en considérant une évolution linéaire de la contamination. Ceci nous conduit à une contamination d'environ 12 à 16 ppbv pour un cycle de fusion-regel, un résultat qu'il faut considérer avec beaucoup de réserve car nous avons montré que des statiques prolongés ne sont guère représentatifs de la contamination correspondant à un cycle de fusion-regel.

En ce qui concerne le second test, nous avons enregistré une augmentation très importante de la contamination après avoir irradié la phase liquide à l'aide de rayonnements UV ($\lambda = 360$ nm). Celle-ci représente plus de 135 ppbv de CO pour une expérience qui n'a duré que 1 heure 30 soit une cinétique de 90 ppbv CO /heure. Cette expérience, bien qu'elle ne soit pas du tout représentative des conditions normales d'extraction, montre que la glace du Groenland peut conduire à la production de quantités très importantes de CO et que les mécanismes impliqués sont partiellement ou totalement de nature photochimique.

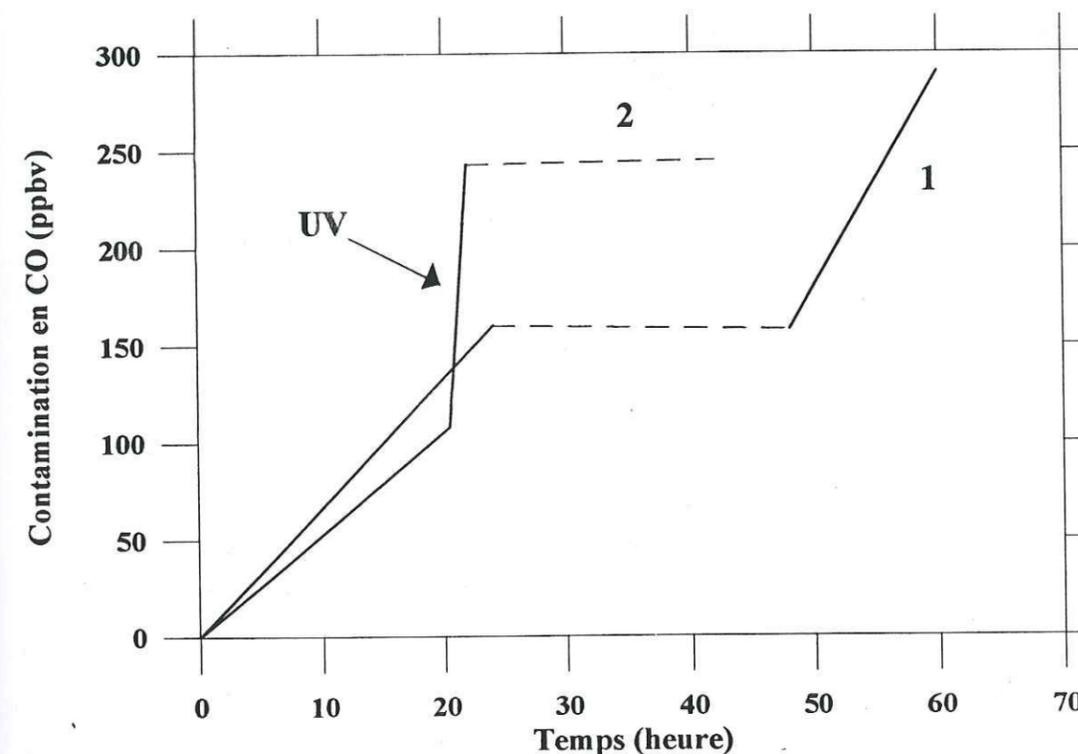


Figure IV.4: Contamination en CO enregistrée lors de statiques réalisés sur des échantillons Eurocore. Traits pleins: phase liquide, traits pointillés: glace maintenue à l'état solide
 Courbe 1: Echantillon Eurocore
 Courbe 2: idem test 1 excepté que l'échantillon a été irradié à l'aide d'UV pendant 1H30.

Nous avons montré, dans ce paragraphe, toute la difficulté d'extrapoler les résultats enregistrés à partir de la glace sans bulle à la glace naturelle. Toutefois, nous avons présenté les résultats de plusieurs tests qui montrent que cela est possible. En ce qui concerne la glace antarctique, nous avons vu que son comportement est similaire à celui de la glace sans bulle au

cours d'un cycle de fusion-regel. En ce qui concerne la glace du Groenland, la très faible variabilité des concentrations obtenues dans la partie haute de la carotte Eurocore suggère qu'aucune contamination supplémentaire n'est apparue au cours de l'analyse de ces échantillons. Cette caractéristique ne peut cependant pas être généralisée à l'ensemble des échantillons groenlandais. Nous verrons dans le chapitre V, qu'une production in-situ de CO pourrait se produire dans certains cas.

A l'avenir, des tests restent à faire tant sur la glace artificielle que sur la glace naturelle afin de mieux définir encore les caractéristiques respectives de ces différents types de glace. Un test intéressant consisterait à ajouter lors des tests "blanc", le gaz étalon par barbotage préliminaire dans l'eau de fusion. En effet, lors de l'extraction du gaz, ce dernier traverse, au préalable, la phase gazeuse avant de rejoindre le volume mort de la gamelle. Des interactions sont possibles entre les phases liquides et gazeuses. Un tel test nécessitera la mise au point d'une gamelle spéciale.

III.4.3. Mise en évidence d'autres sources de contamination:

Le nombre important d'échantillons analysés, au cours de ce travail, nous a permis de mettre en évidence l'importance de certains paramètres tels que le degré de fracturation de la carotte ou encore la présence, en quantité non négligeable, de fluide dans les carottes issues de forages humides.

Il ressort de ces analyses, qu'une augmentation importante des concentrations en CO a été observée dans le cas d'échantillons fracturés. Ceci est le cas pour les carottes D15 et D47 pour lesquelles une augmentation significative de 20 à 30 ppbv, par rapport au niveau moyen de CO enregistré pour des échantillons non fracturés, a été observée (Annexe D). En ce qui concerne l'influence du fluide de forage, une relation systématique a pu être mise en évidence entre la présence d'une odeur de kérosène à l'ouverture de la gamelle et des concentrations en CO importantes. Nous avons ainsi entrepris des tests de reproductibilité sur un barreau de 20 cm de la carotte Vostok 4G. La Figure IV.5 montre la variabilité importante des résultats lorsque des odeurs de fluides ont pu être décelées.

Les mécanismes mis en jeu au cours de cette contamination restent difficiles à expliquer car la composition chimique des fluides de forage utilisés et leur histoire restent mal connues. Nous savons cependant qu'ils se composent essentiellement d'hydrocarbures saturés et insaturés qui peuvent, par oxydation, conduire à la formation de CO.

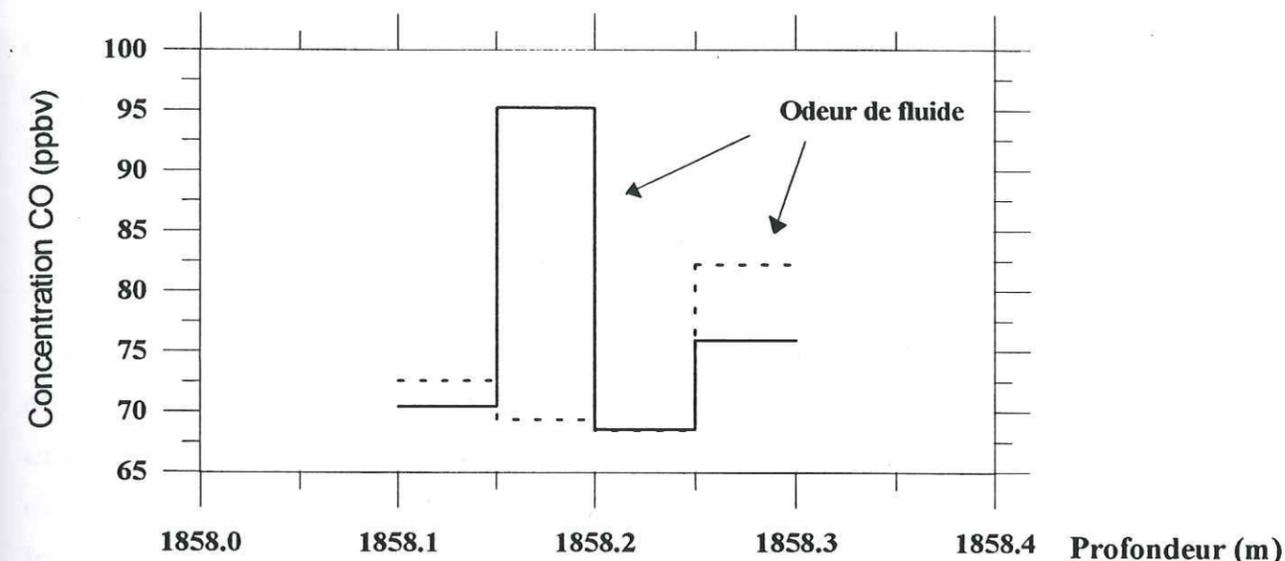


Figure IV.5: Contamination en CO induite par la présence de fluide dans le cadre de tests de reproductibilité effectués sur la carotte Vostok 4G.

Ces observations montrent que, malgré le protocole de décontamination mis au point, nous ne pouvons pas, dans le cas de tels échantillons, éliminer la totalité des sources de contamination en CO. Du fait de la présence de micro-fractures, du fluide peut, en effet, pénétrer plus en profondeur dans l'échantillon. A l'avenir, un examen plus minutieux des échantillons devra être entrepris afin de sélectionner des échantillons non fracturés. Il serait également judicieux de découper systématiquement ce genre d'échantillon au coeur de la carotte et non dans les zones périphériques où le fluide a plus de chance de s'être introduit. Enfin, nous envisageons d'associer notre protocole de décontamination à un rinçage de l'échantillon à l'eau ultra-pure.

III.5. Description de quelques mécanismes générateurs de CO:

L'ensemble des tests effectués au cours de cette étude nous ont permis de mettre en évidence plusieurs sources de contamination en CO: certaines apparaissent au cours de la

procédure d'extraction du gaz de la glace, d'autres sont davantage liées à la qualité de la glace et au type de forage utilisé. Dans le premier cas, les processus impliqués font intervenir des composés chimiques présents à la surface des échantillons et vraisemblablement introduits lors de leur manipulation. C'est essentiellement au cours du découpage du cube de glace que se situe cette étape cruciale. Les composés mis en cause pourraient être de la matière organique ou des microorganismes omniprésents sur notre peau, nos vêtements et les ustensiles de travail que nous utilisons (M. Handfield, communication personnelle).

III.5.1. Une production de CO liée à la présence de microorganismes:

La possibilité que des microorganismes soient impliqués dans ces processus est une hypothèse qui a déjà été avancée par Polle, (1993) en conclusion de ses travaux. Cependant, leur origine était recherchée dans la glace elle-même et non dans des apports extérieurs au cours de la manipulation de la glace. Nous savons que la glace naturelle ne présente pas de grandes quantités de microorganismes, notamment pour des sites réputés très froids comme l'Antarctique. Cela dit, même dans ces conditions climatiques extrêmes, certains organismes ont révélé une aptitude à survivre tout à fait exceptionnelle (Abysov, 1993). On peut remarquer qu'en ce qui concerne les poussières et les aérosols marins, les régions arides et semi-arides de l'hémisphère sud constituent, de par leur exposition aux vents, des sources potentielles de poussières en Antarctique. De tels éléments sont capables de transporter des microorganismes vers le continent blanc. Les concentrations en microorganismes peuvent donc, par conséquent, être relativement variables d'un site à un autre.

Par ailleurs, en milieu aqueux, des travaux portant sur la distribution verticale du CO dans les océans ont montré que des concentrations significatives en CO peuvent apparaître à des profondeurs supérieures à 100 mètres (Seiler and Schmidt, 1974; Conrad et al., 1982). Ce phénomène est généralement expliqué par la présence de bactéries capables de produire du CO dans l'obscurité (Junge et al., 1972).

Nous retiendrons de ces quelques études que l'origine de la contamination observée n'est vraisemblablement pas liée à la présence de microorganismes au sein des échantillons de glace

analysés. Il semble plus raisonnable de considérer que, si de tels éléments sont présents dans la gamelle, ces derniers ont été introduits par le manipulateur au cours de la préparation de l'échantillon. Cela dit, l'hypothèse que des microorganismes puissent être véritablement impliqués dans les mécanismes mis en évidence reste peu crédible et nécessiterait d'autres tests afin d'être confirmée ou rejetée (irradiation à l'aide de rayonnements γ ou UV à 254 nm). Notons que Chappellaz, (1990) accorde également peu de crédibilité à cette hypothèse en ce qui concerne l'origine de la contamination en méthane observée dans le cas de la même méthode d'extraction.

III.5.2. L'oxydation de la matière organique:

Les processus physico-chimiques impliqués lors des différents tests que nous venons de décrire semblent présenter des cinétiques bien déterminées, fonction de paramètres tels que la température, la lumière et bien sûr le temps. Nos expériences ne permettent pas, à l'heure actuelle, d'approfondir la reconnaissance de ces mécanismes. Cependant, la littérature nous renseigne sur l'existence de certains mécanismes générateurs de CO dans l'eau. La production de CO dans l'eau de mer est principalement engendrée par la photo-oxydation ou la dissociation de composés organiques dissous (Mopper, 1991). Valentine et Zepp, (1993) indiquent que la production de CO varie peu d'un type d'eau à un autre (marais, lacs, régions côtières...). Il en a été déduit que la fraction photo-réactive de la matière organique se comporte, en fait, comme un composé pur et que les réactions de photodégradation de la matière organique apparaissent principalement à des longueurs d'onde voisines de 350 nm, ce qui est en accord avec l'accélération de la production de CO que nous avons observée lorsqu'un échantillon Eurocore a été soumis à des rayonnements UV situés dans le proche visible.

Les océans sont supersaturés en CO (Linnenbom, 1973; Swinnerton et Lamontagne, 1974; Conrad et al., 1982). Ce phénomène semble directement lié aux radiations solaires puisque les teneurs les plus importantes ont été observées dans la zone euphotique lors d'excellentes conditions météorologiques et entre 12 et 16 heures, période où l'irradiation est maximale. Plusieurs composés organiques de faibles poids moléculaires ont déjà été mis en évidence dans l'eau de mer (Kieber et al., 1989). Citons l'exemple du formaldéhyde ou des α -céto-acides (Kieber et Mopper, 1987). Wilson et al., (1970) ont dissous, sous atmosphère totalement dépourvue de

CO, de la matière organique dans de l'eau ultra-pure préalablement stérilisée. Les échantillons ont été, ensuite, soit placés à l'obscurité soit exposés à la lumière du soleil. Aucune production de CO n'a pu être mise en évidence dans le premier cas alors que, dans le second, une augmentation progressive des concentrations en hydrocarbures insaturés et en CO a été observée. Depuis, Zika, (1981) a émis l'hypothèse que l'apparition de ces composés pourrait être due à la photolyse de composés carbonylés. Ainsi, dans un premier temps, ce type de réaction pourrait conduire à la formation de formaldéhyde qui, par la suite, se décompose en CO par photolyse.

La photolyse du formaldéhyde, déjà connue dans l'atmosphère (Mc Connel et al., 1971) comme étant une source de CO et d'hydrogène, semble donc également exister dans l'eau de mer. Redden et Gordon, (1982) ont démontré que du CO peut être produit par irradiation d'échantillons d'eau de mer stérilisée auxquels il a été ajouté des quantités connues d'aldéhydes à faibles poids moléculaires comme, par exemple, l'acétaldéhyde. La photolyse du formaldéhyde a été également avancée pour expliquer la supersaturation en CO observée au sein de gouttelettes de pluie (Galbally, 1972).

Les différentes étapes des mécanismes de photo-oxydation impliqués dans l'eau restent, aujourd'hui encore, très mal connus, nous n'allons donc pas rentrer dans le détail de ces processus. Néanmoins, il a été suggéré, par de nombreux auteurs, que les composés carbonylés de faibles poids moléculaires pourraient être produits par le biais d'un transfert d'énergie des molécules photo-sensibles vers des molécules d'oxygène. Cette étape conduirait à la formation d'oxygène singulet, connu pour être un oxydant très puissant et très réactif vis à vis des liaisons oléfiniques (Zafriou, 1983). D'autres mécanismes faisant intervenir un transfert intramoléculaire d'énergie ont également été proposés (Mopper et al., 1984; Ehrhardt et Petrick, 1984; Zepp et al., 1985). En marge de ces composés photo-sensibles, il existe une grande variété d'oxydants générés dans l'eau de mer ou provenant de l'atmosphère qui pourraient conduire à la production de composés carbonylés. Ces derniers incluent notamment le peroxyde d'hydrogène (Zika et al., 1985). D'après Mopper et Stahovec, (1986), il est raisonnable de penser que ces oxydants et les radicaux intermédiaires qu'ils génèrent interagissent de façon significative avec la matière organique dissoute dans l'eau de mer.

Nous nous sommes volontairement étendus sur l'ensemble des études qui ont été menées à propos de l'eau de mer car les expériences que nous avons décrites dans ce chapitre présentent de nombreuses similitudes avec ces dernières. Ces nombreux travaux nous montrent que du CO peut être effectivement généré au sein d'un système comprenant une phase aqueuse et certains éléments que l'on peut aisément y introduire lors de la manipulation de l'échantillon ou qui sont déjà présents dans la glace. Bien que nous ne soyons pas en mesure de décrire avec précision les véritables processus mis en jeu au sein de la phase de fusion, **nous avons des raisons de croire que du CO ait pu être produit, au cours des différents tests décrits dans ce chapitre, par un ou des mécanismes photochimiques impliquant de la matière organique.**

IV. Conclusions:

Nous avons cherché à démontrer, au cours de ce chapitre, que la méthode d'extraction par fusion-regel est adaptée à l'analyse du CO dans la glace. Après avoir mis en évidence différentes sources de contamination induites par cette technique, nous avons mis au point un protocole de décontamination de la surface des échantillons analysés. Ce dernier a conduit à des tests "blancs" exempts de toute contamination en CO. Ces résultats montrent clairement que la principale source de contamination induite par la méthode d'extraction est liée à l'oxydation de la matière organique présente à la surface de l'échantillon. La question s'est alors posée quant à la représentativité de ces tests vis à vis de la glace naturelle. Nous avons démontré que le comportement de la glace antarctique, au cours d'un cycle de fusion-regel, est similaire à celui de la glace sans bulle. Le cas de la glace du Groenland paraît plus complexe car celle-ci semble induire, dans certains cas, une contamination supplémentaire liée vraisemblablement à des processus in-situ de production de CO. Nous verrons dans le chapitre V que deux approches différentes ont été adoptées pour l'interprétation du profil de concentration obtenu dans la carotte Eurocore. La partie haute de cette carotte fait apparaître une variabilité très faible des concentrations enregistrées qui suggèrent que de tels phénomènes de contamination peuvent être négligés. A l'inverse, la très forte variabilité des concentrations enregistrées dans la partie basse de la carotte semble très clairement indiquer que ce signal a été contaminé. A l'exception de ces derniers résultats, l'ensemble des concentrations en CO mesurées dans la glace naturelle et discutées dans le chapitre suivant seront prises en compte, à l'état brut, sans considérer un quelconque facteur de correction.

CHAPITRE V

**Le monoxyde de carbone
dans les glaces polaires
au cours des 1000 dernières années:
Résultats et interprétation**

CHAPITRE V

LE MONOXYDE DE CARBONE DANS LES GLACES POLAIRES

AU COURS DES 1000 DERNIERES ANNEES:

RESULTATS ET INTERPRETATION

Introduction:

Au cours de ce travail, plusieurs carottes ont été analysées. Celles-ci ont été choisies en fonction de leur origine géographique (Antarctique ou Groenland), et de leur couverture temporelle. Le lecteur se reportera aux Figures 0.1 et 0.2, qui situent la position géographique des différents sites de prélèvement des carottes utilisées. Dans ce chapitre, après avoir rappelé les études antérieures réalisées dans la glace, nous décrivons l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail. Nous nous intéresserons ensuite au profil de concentrations obtenu dans la partie basse de la carotte Eurocore. Ce dernier présente une variabilité très importante qui ne peut pas être interprétée en terme de signal atmosphérique. Nous avancerons plusieurs hypothèses sur l'origine de cette contamination. La troisième partie de ce chapitre portera cette fois sur l'analyse en terme de signal atmosphérique des autres résultats enregistrés. Nous accorderons un large volet à la comparaison de nos résultats avec ceux calculés par les modèles, afin de préciser les nouvelles contraintes apportées par nos mesures pour les simulations futures. L'ensemble des données expérimentales (profondeurs, âges de la glace et de l'air, ainsi que les concentrations en CO) est présenté dans l'annexe D.

I. Etudes antérieures dans la glace:

Malgré l'importance des informations que peut apporter l'étude du CO dans la glace, très peu de travaux sur ce sujet sont parus dans la littérature. Une étude menée par Robbins et al., (1973) sur des carottes de Camp Century (Groenland) et Byrd (Antarctique) a révélé des teneurs

Site	Profondeur (m)	Age glace (an)	N (échantillons)	C +/- ΔC (ppbv)	Dispersion 2σ
Antarctique Byrd	NC	1300 AD	2	130-400	NC
		800 AD	2	120-280	
		-500 AD	1	150	
Groenland Camp Century	70	1850AD	5	220-450	NC
	85	1815AD	3	280-340	
	100	1780AD	1	260	

NC: valeurs non communiquées

B

Site	Profondeur (m)	Age air (an)	N (Echantillon)	C +/- ΔC (ppbv)	Dispersion 2σ						
Antarctique											
						D10	90	NC	1	50 +/- 3	NC
						D10	90	NC	6	85 +/- 8	36
						D47	132	1744 AD	4	46 +/- 9	27
						Vostok	1845	132000 BP	6	52 +/- 10	39
						Vostok	2157	172090 BP	4	62 +/- 13	45
Groenland											
						Eurocore	88,5	1911 AD	6	110 +/- 10	33
Eurocore	127	1741 AD	5	96 +/- 11	27						

Tableau V.1: Concentrations en CO enregistrées dans la glace respectivement par (A): Robbins et al., (1973) et (B): Polle, (1993).

en CO entre 120 et 450 ppbv pour la période de l'Holocène (Tableau V.1). Ces mesures ont été réalisées de la manière suivante: les échantillons de glace ont été placés dans un cylindre en verre de 4 litres. Ce container est muni d'une vanne d'arrêt à chaque extrémité, et d'un tube intérieur en verre surmonté d'un mince ballon de caoutchouc. Le récipient rempli de glace est fermé au moyen d'un joint de graisse silicone, puis vidé, pressurisé à l'hélium et revidé une dizaine de fois pour supprimer le gaz ambiant. Le container est ensuite chauffé tout en pompant sur l'échantillon afin de s'affranchir d'une éventuelle contamination à la surface de l'échantillon de glace. Une fois le récipient isolé, la glace est fondue à l'aide d'une lampe chauffante. Après fusion totale de l'échantillon, le container est pressurisé à la pression atmosphérique en remplissant d'hélium le ballon en caoutchouc, qui agit alors comme un piston. Le gaz extrait de la glace est recueilli à l'aide d'une seringue dont l'aiguille traverse un septum, puis injecté dans le chromatographe. En regard des concentrations élevées obtenues, les auteurs ont avancé l'hypothèse d'une contamination provenant de l'oxydation du méthane au sein du névé. L'analyse du méthane a, depuis, démontré que les concentrations mesurées dans la glace reflètent bien la teneur originelle en ce gaz (voir par exemple Chappellaz, 1990) ôtant toute crédibilité à cette hypothèse. Par ailleurs, Polle, (1993) a remis en cause la fiabilité du protocole expérimental utilisé lors de ces analyses: l'étanchéité du récipient contenant la glace est, en effet, assurée par de la graisse silicone, qui constitue une source potentielle importante de contamination en CO.

Rasmussen et al. (1982) ont remis en cause les résultats de ces travaux à partir de l'analyse du CO dans différents types de neige. Des échantillons de neige ont été prélevés à 2,5 cm de la surface du manteau neigeux au Mont Hood (Oregon, USA). Ces derniers ont été placés dans un container en acier inoxydable qui a été ensuite scellé hermétiquement. L'air environnant a été collecté dans des cylindres en acier electropolis et une partie a été utilisée pour pressuriser à environ 1,6 bar le récipient contenant la neige. Après fusion de l'échantillon, le container a été agité pour atteindre un état d'équilibre entre l'eau de fusion et l'air piégé dans le volume mort. Le gaz a été ensuite analysé par chromatographie. Cette étude a fait apparaître des teneurs en CO très importantes lors de l'analyse d'échantillons de neige fraîche. D'après Rasmussen et al., (1982) du CO pourrait être adsorbé par la neige et libéré lors de la fusion de l'échantillon effectuée pour le dosage. Ce résultat met fortement en doute la représentativité atmosphérique du signal CO susceptible d'être mesuré dans la glace. Polle, (1993) a néanmoins fait remarquer

que, dans toute l'épaisseur du névé, la neige est soumise à de nombreuses métamorphoses qui engendrent de multiples échanges glace/vapeur et vapeur/glace. Ainsi tout le CO adsorbé par les cristaux de neige fraîche pourrait être libéré avant la profondeur correspondant au "close off".

Les travaux de Polle, (1993) représentent les premières mesures de CO dans la glace obtenues au LGGE. Les concentrations obtenues (Tableau V.1), bien que nettement plus faibles que toutes les mesures déjà réalisées dans la glace et dans la neige, présentent néanmoins une dispersion encore très importante. Ce travail constitue la base de départ de notre étude. Les résultats obtenus par Polle, (1993) seront discutés par la suite lors de leur comparaison avec les nôtres. Notons simplement que ces mesures ont été effectuées par fusion et regel de l'échantillon, que les concentrations obtenues ont été corrigées d'une contamination moyenne déterminée à partir de "blancs", et qu'aucune décontamination de la surface des échantillons n'a été effectuée.

II. Description des carottes de glace étudiées et de leurs sites d'origine:

Nous allons, à présent, décrire chacune des carottes analysées au cours de cette étude. Nous précisons pour chacune d'elle les caractéristiques de leur site d'origine et le type de forage utilisé. Nous indiquerons ensuite la datation de l'air piégé dans ces carottes, dont le principe est décrit dans l'Annexe B.

II.1. Les carottes antarctiques:

a. Le site de D47:

D47 est un forage français situé à 47 km de la côte sur l'axe Dumont d'Urville - Dôme C (67°23'S, 138°43'E). L'altitude de ce site est de 1560 mètres, la température annuelle moyenne de -24,5°C et le taux d'accumulation de neige est de 25 à 27 g/cm².an (Ciais et al., 1994). Jusqu'à une profondeur de 87 mètres environ, la carotte a été extraite à l'aide d'un carottier électromécanique sec (trou non rempli de fluide). Par la suite, du kérosène (ou gasoil Arctique) a été utilisé, cette opération visant à éviter la fermeture du trou de forage du fait de la déformation de la glace. Une longueur totale de carotte de 870 mètres a été extraite, l'âge de la glace la plus

profonde correspondant environ à 7500 ans BP (Ciais et al., 1994). La partie haute de la carotte que nous avons étudiée nous a permis d'examiner la période 1860-1916 et la partie plus profonde celle de l'Holocène pré-industriel. La datation du gaz adoptée est celle de Barnola et al., (1995).

b. Le site de D15:

Le site de D15 est un site plus côtier. Il se situe à 8,5 kilomètres de la côte sur l'axe Dumont d'Urville-Dôme C (66°42'S-139°46'E). Son altitude est de 296 mètres, la température moyenne annuelle de -16,2°C et l'accumulation de 43 g/cm².an (Ciais et al., 1994). Une carotte de 345 mètres a été extraite de la manière suivante:

- forage électromécanique (sans fluide) jusqu'à 150 mètres,
- carottage thermique (sans fluide) jusqu'à 280 mètres,
- plus en profondeur, forage avec carottier thermique et électromécanique immergés dans un fluide.

Aucun fluide n'a été utilisé jusqu'à une profondeur de 280m. Le fluide utilisé ensuite est similaire à celui décrit pour la carotte D47. Nous disposons donc là d'une carotte de 280m exempte de toute source de contamination éventuelle liée à l'utilisation d'un fluide.

La datation de cette carotte reste relativement imprécise comme la plupart de celles des sites côtiers. La carotte D15 couvre environ les 9600 dernières années (Ciais et al., 1994). Plusieurs scénarios de modélisation ont été envisagés pour la datation de cette carotte (Ciais, 1991). La relation Age = f (profondeur) obtenue dans chacun des cas diffère de façon très importante notamment aux niveaux les plus profonds.

c. Le site de Vostok:

La station de Vostok est située sur le plateau Antarctique de l'Est (78°28'S, 106°48'E) à une altitude de 3488 mètres. Les moyennes annuelles de température et d'accumulation de neige sont respectivement de -55,5°C et 2,2 à 2,5 g/cm² (Lorius et al., 1985). Trois carottes différentes

ont été étudiées dans le cas de ce site: la première correspond au forage profond Vostok 4G (forage immergé); les deux autres: Vostok BH3 et BH5 proviennent de forages annexes (forages secs) effectués non loin de la station jusqu'à des profondeurs voisines de 200 mètres. Une datation identique a été adoptée pour l'ensemble de ces échantillons. La partie profonde de la carotte a permis d'étudier les variations du niveau de CO au cours de l'avant-dernière transition glaciaire-interglaciaire. Les deux autres carottes étudiées couvrent, quant à elles, une période plus récente comprise entre environ 230 B.C. et 1375 A.D.

d. Le site de DE08:

Nous avons aussi analysé quelques échantillons de la carotte franco-australienne DE08 longue de 242 mètres. Celle-ci provient d'un site côtier situé sur le versant Est du Law Dome (66°43'S, 113°11'E) à une altitude de 1250 mètres. Aucun fluide n'a été utilisé au cours de ce forage. La température moyenne annuelle du site est de -19°C. La très forte accumulation de ce site (1,2 m/an) confère à cette carotte une résolution temporelle exceptionnelle. La carotte DE08 couvre la période des 150 dernières années. La datation adoptée du gaz analysé est celle donnée par Etheridge et al., (1992).

II.2. Groenland: le site de Summit, les carottes Eurocore et GRIP:

En 1989, dans le cadre d'un projet européen, une carotte longue de 304 mètres a été extraite, à l'aide d'un carottier électromécanique, sur le site de Summit (Figure 0.2) dans la partie centrale du Groenland (72,58°N, 37,64°W). Les moyennes annuelles de la température et de l'accumulation y sont respectivement de -32°C et 20,9 g/cm² (Barnola et al., 1995; Blunier et al., 1993). L'âge de la glace a été daté avec une précision de ± 2 ans par le comptage des couches annuelles et l'utilisation d'horizons volcaniques. L'âge du gaz au moment de la fermeture des bulles a été calculé à l'aide d'un modèle de diffusion et vérifié par l'examen des profils de concentration en certaines traces gazeuses au sein du névé (Schwander et al., 1993). Le gaz est isolé de l'atmosphère à la profondeur de 70m, où la glace est vieille de 220 ans. A cette profondeur, du fait de la diffusion moléculaire au sein du névé, l'air est déjà vieux d'environ 10 ans. Ainsi, la différence d'âge entre l'air contenu dans une bulle et la glace qui l'entoure est

d'environ 210 ans. La distribution en âge pour chacun des échantillons analysés est d'environ 15 ans. Nous évaluons l'incertitude sur l'âge moyen de l'air analysé dans cette carotte comme étant inférieure à 10 ans.

Afin d'étendre aux deux derniers millénaires le profil de CO déjà obtenu par le biais de la carotte Eurocore, quelques échantillons provenant de la carotte GRIP (GREENLAND ICE CORE PROJECT) ont été analysés. Cette carotte longue de 3028,8 mètres a été extraite à partir du site de Summit entre 1990 et 1992. Notons qu'à la différence de la carotte Eurocore, un fluide a été utilisé au cours du forage de cette carotte. Sa datation est similaire à celle d'Eurocore.

Avant d'aborder le second volet de ce chapitre, il nous a semblé bon de récapituler dans le Tableau V.2, le type de forage utilisé pour chacune des carottes que nous venons de décrire. Cette caractéristique est, en effet, une composante importante lors de la comparaison des résultats que nous avons obtenus pour chacune des carottes étudiées.

Carottes considérées	Forage sec		Forage immergé	
	Thermique	Mécanique	Thermique	Mécanique
D47		< 87	> 87 m	
D15	> 150m	< 150 m		
Vostok 4G			< 2380 m	>2380 m
Vostok BH3 et BH5				
DE08				
Eurocore				
GRIP				

Tableau V.2: Type de forage utilisé (partie claire) lors de l'extraction des carottes analysées au cours de ce travail.

Nous allons, à présent, décrire et discuter l'ensemble des résultats CO obtenus au cours de ce travail. Nous présenterons, tout d'abord, les différents profils de concentration obtenus dans la glace de l'Antarctique et du Groenland. Le premier volet de notre discussion portera ensuite

sur la représentativité atmosphérique des mesures de CO dans la glace. Nous soulignerons la particularité des profils de concentration obtenus dans la partie basse de la carotte Eurocore et pour les échantillons GRIP. Ces derniers font apparaître un signal CO dont l'origine n'est vraisemblablement pas purement atmosphérique. Plusieurs sources potentielles de contamination seront proposées. Le second volet portera sur l'interprétation en terme de signal atmosphérique des autres résultats obtenus et nous tenterons de définir les implications de ces résultats pour le cycle atmosphérique du CO.

III. REPRESENTATIVITE ATMOSPHERIQUE DES MESURES CO DANS LA GLACE:

III.1. Présentation des résultats:

Nous présentons dans ce paragraphe l'ensemble des résultats qui seront discutés dans les parties III et IV de ce chapitre. La majeure partie des concentrations en CO rapportées ici a été déterminée par rapport à une échelle de calibration unique décrite dans le chapitre III. Nos résultats peuvent donc être directement comparés les uns aux autres. Quelques mesures annexes ont été calibrées à l'aide d'une échelle de calibration différente basée sur le standard "Air Liquide" (voir Chapitre III). Cette particularité sera précisée lorsque nous aborderons la description de ces mesures.

III.1.1. Présentation des résultats Eurocore et GRIP :

a. La carotte Eurocore:

Au total, 48 échantillons Eurocore ont été analysés. Ces échantillons, situés à des profondeurs comprises entre 77 et 270 mètres, couvrent la période 1000 A.D.-1950 A.D. La Figure V.1 nous présente l'ensemble du profil de concentrations en CO obtenu.

Plusieurs échantillons se situant entre 77 et 80 mètres de profondeur ont été

Chapitre V: Le CO dans les glaces polaires au cours des 1000 dernières années: résultats et interprétation.

volontairement écartés du profil. Ils se situent, en effet, très près de la profondeur correspondant à la fermeture totale des pores ("close-off"). La détermination de la teneur en air de chacun de ces échantillons a permis de montrer que, pour une grande majorité d'entre eux, la fermeture des pores n'avait été que partielle, les teneurs en air enregistrées pouvant descendre jusqu'à 0.045 cm³ d'air par gramme de glace. En outre, les teneurs correspondantes en CO présentent dans cette zone une grande variabilité, qui peut aller jusqu'à des différences de 100 ppbv entre deux échantillons voisins, ce qui laisse penser que certains de ces échantillons ont pu être contaminés par de l'air ambiant.

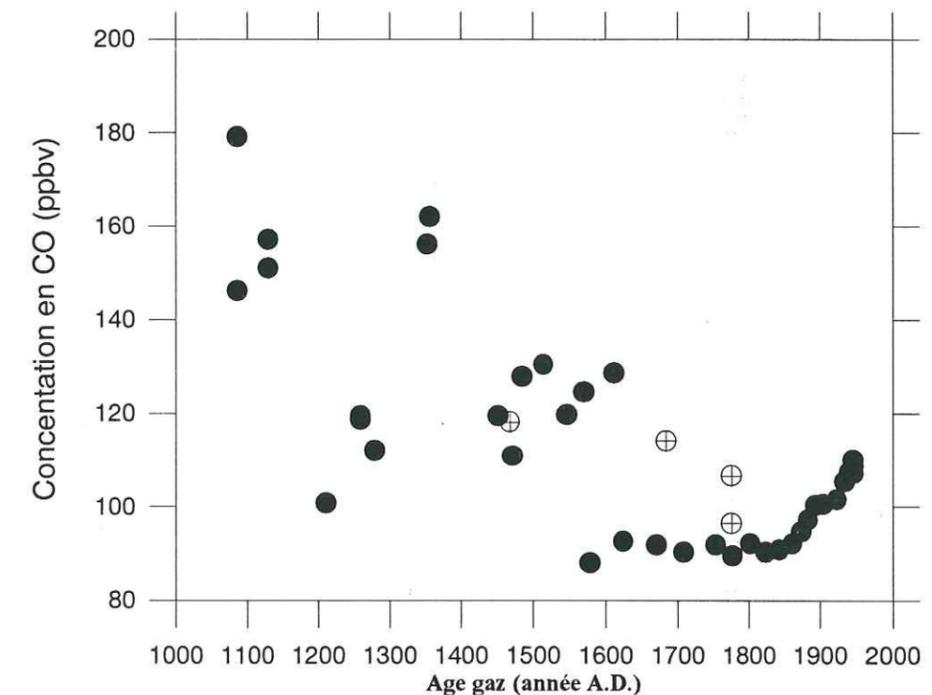


Figure V.1: Profil de concentrations en CO obtenu dans le cas de la carotte Eurocore pour la période 1100 A.D. - 1950 A.D. Sont également indiquées, les teneurs en CO enregistrées pour 4 échantillons GRIP.

L'examen général de ce profil fait apparaître trois périodes bien distinctes. La première se situe entre 1000 et 1600 A. D. environ, la seconde entre 1600 et 1850 A.D. et la troisième entre 1850 et 1950 A.D.

Chapitre V: Le CO dans les glaces polaires au cours des 1000 dernières années: résultats et interprétation.

La période 1000 - 1600 A.D se caractérise par des concentrations en CO particulièrement élevées comprises entre 100 et 180 ppbv environ. Le profil de concentration sur cette période présente, par ailleurs, une variabilité très importante. Ainsi, l'analyse de niveaux identiques ou très voisins a fait apparaître une différence pouvant atteindre 25 ppbv dans un cas.

A l'opposé, la période 1600-1850 A.D. se caractérise par une grande stabilité des teneurs en CO qui se situent en moyenne autour de 90 ppbv.

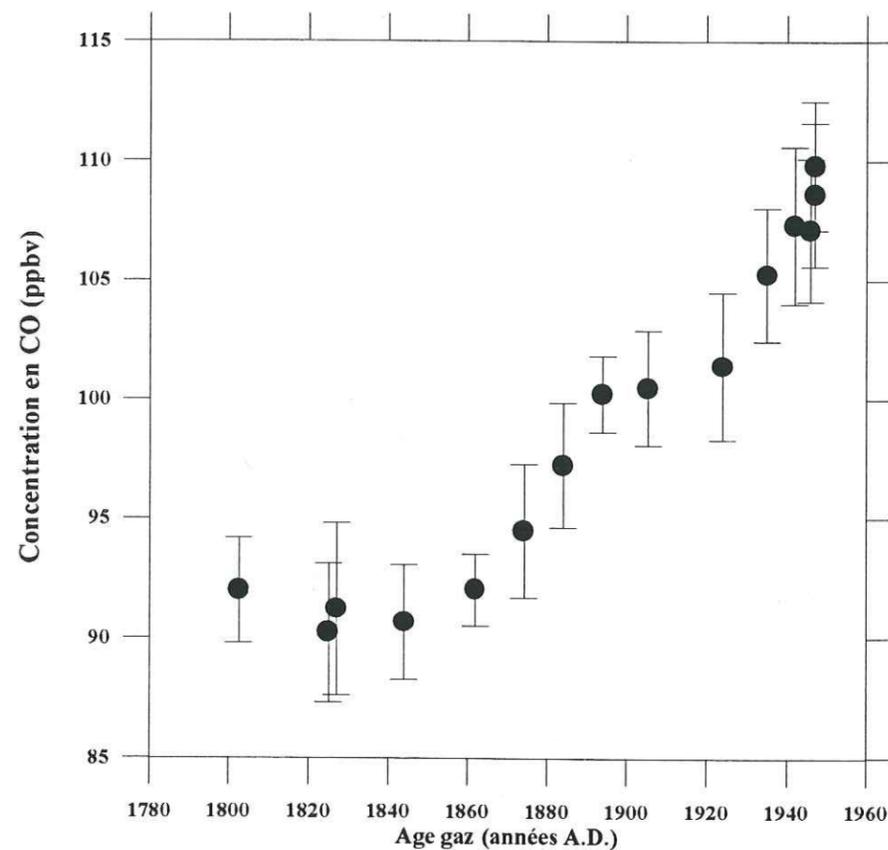


Figure V.2: Description détaillée du profil de concentration en CO présenté dans la Figure V.1 pour la période 1800-1950 A.D. Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% (2σ).

La concentration en CO présente une augmentation très significative au cours de la

période 1850-1950 A.D. Celle-ci est d'environ 19 ppbv entre 1802 A.D, où la concentration mesurée est de 91 ± 3 ppbv, et 1947 A.D, où elle atteint 110 ± 3 ppbv. Malgré un échantillonnage relativement limité, trois phases se dessinent au cours de cette période (Figure V.2). Entre 1850 et 1895 A.D. environ nous observons une augmentation moyenne annuelle de 0,25 ppbv des concentrations en CO. Ces dernières semblent ensuite se stabiliser entre 1900 et 1925 A.D. La période restante: 1925-1947 A.D, se caractérise en revanche par une nouvelle augmentation, dont le taux est comparable à celle de la première observée (0,35 ppbv/an). La dispersion des mesures pour des échantillons identiques ou très proches est très faible dans cette partie de la carotte.

Une variabilité beaucoup plus importante avait été observée par Polle, (1993), lors de tests de reproductibilité effectués sur des échantillons Eurocore situés à 88,5 mètres de profondeur. Bien que la valeur moyenne alors enregistrée (110 ± 10 ppbv) ne soit pas significativement différente de celle que nous observons pour des niveaux voisins (environ 100 ± 3 ppbv), les valeurs individuelles mesurées par Polle, (1993) se situent entre 84 et 129 ppbv. Cette variabilité importante a pu être causée par l'absence de décontamination de la surface des échantillons, pouvant conduire à la présence de quantités variables de matière organique et donc à une production plus ou moins importante de CO (voir chapitre IV).

b. La carotte GRIP:

Parallèlement à l'étude de la carotte Eurocore, 12 échantillons provenant de la carotte GRIP ont été analysés (Figure V.3). Ces échantillons se situent à une profondeur comprise entre 121 et 540 mètres, offrant une couverture temporelle allant d'environ 250 B.C. à 1750 A.D. Les concentrations en CO enregistrées présentent une variabilité très importante, similaire à celle observée dans la partie profonde de la carotte Eurocore. Les teneurs en CO se situent entre 96 et 220 ppbv environ.

Seuls quatre échantillons GRIP ont pu être analysés sur la période couverte par la carotte Eurocore (voir Figure V.1), il est donc difficile d'établir clairement un lien entre ces deux séries de mesures. On notera simplement que les teneurs en CO enregistrées pour ces 4 échantillons sont supérieures à celles obtenues pour la carotte Eurocore. Cette différence pourrait provenir de la

présence de fluide dans le cas de la carotte GRIP.

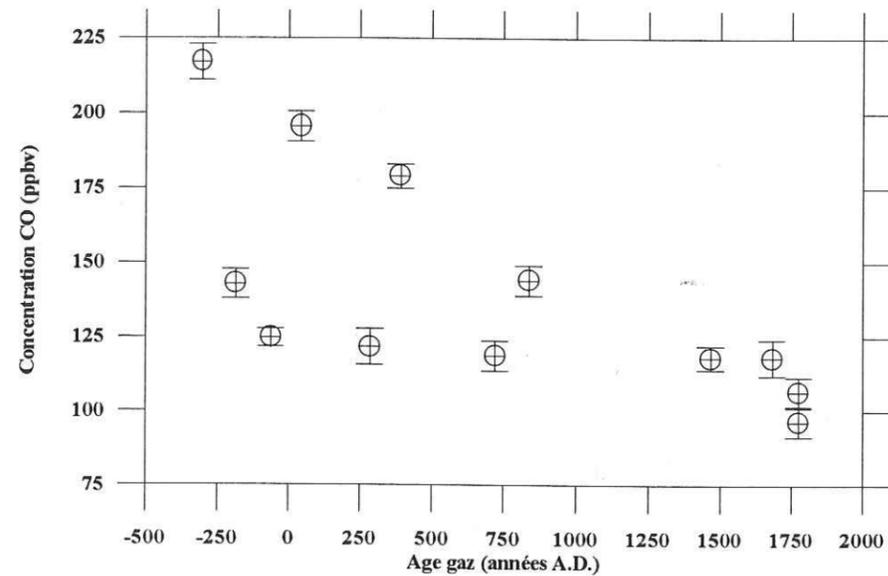


Figure V.3: Concentrations enregistrées dans la carotte GRIP pour la période 250 B.C. -1750 A.D. Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% (2σ).

III.1.2. Résultats obtenus sur les carottes antarctiques:

a. Carotte D47:

Nous avons analysé 8 échantillons dans la partie haute de la carotte D47 (70-86 m). Ces échantillons couvrent la période 1860-1920 A.D. Les concentrations en CO enregistrées sont très différentes de celles observées pour le Groenland (Figure V.5). Celles-ci ne semblent pas évoluer de façon très significative au cours de la période 1860-1920 A.D, les huit niveaux analysés conduisant à une concentration moyenne de 57 ± 2 ppbv. On notera toutefois qu'il est possible, à partir des barres d'incertitudes correspondant à nos mesures, de faire apparaître deux tendances extrêmes représentant respectivement $+0,1$ et $-0,1$ ppbv/an pour la période 1860-1920 A.D.

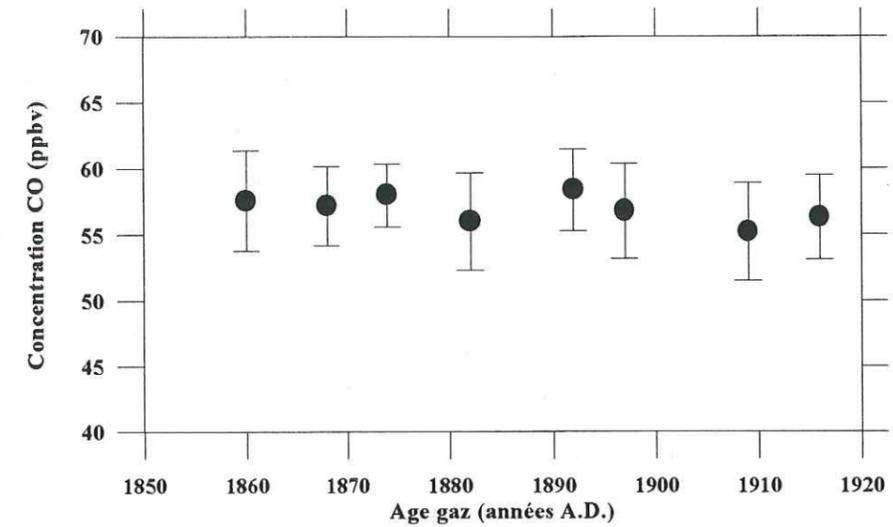


Figure V.4: Concentrations en CO mesurées dans la carotte D47 au cours de la période 1860-1920 A.D. Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% (2σ).

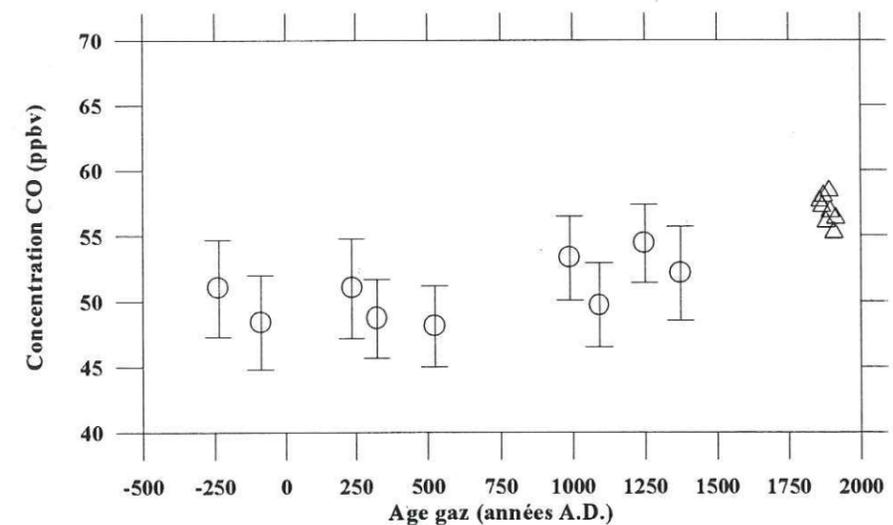


Figure V.5: Concentrations en CO mesurées dans les carottes Vostok BH3 et BH5 au cours de la période 500 B.C. - 1500 A.D. Nous avons reporté les teneurs en CO obtenues dans la carotte D47 (triangles). Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% (2σ).

b. Carottes BH3 et BH5 de Vostok :

Tout comme pour la carotte D47, 8 échantillons des carottes BH3 et BH5 ont été analysés. La Figure V.5 fait apparaître un profil de concentrations en CO relativement stable entre 230 B.C. et 1300 A.D. environ, dont la teneur moyenne est de 50 ± 2 ppbv. Comme nous l'avons fait dans le cas de la carotte D47, nous pouvons faire apparaître deux tendances extrêmes sur ce profil de concentrations: celles-ci représentent respectivement -1 et +9 ppbv sur les 1500 ans considérés. On notera, par ailleurs, qu'une différence de 5 à 10 ppbv sépare la teneur moyenne observée sur le profil D47 de celle correspondant au profil Vostok.

c. Autres carottes antarctiques (D15, DE08 et Vostok 4G):

Dans le cadre de cette étude, trois autres carottes ont été étudiées: celles de D15, de DE08 et de Vostok 4G. Nous ne ferons qu'une brève description des résultats obtenus à partir de ces carottes, puisque ces derniers ne seront pas pris en compte au cours de notre interprétation. A cela plusieurs raisons: il faut tout d'abord souligner que l'analyse de ces carottes a été réalisée à l'aide du standard "Air Liquide". Nous avons montré dans le chapitre III la grande difficulté de comparer des résultats obtenus à partir d'échelles de calibration très différentes. Il est également apparu que de larges incertitudes subsistent concernant la précision de nos mesures lorsque l'on utilise un standard de concentration en CO très supérieure à celle analysée. De plus, dans le cas de la carotte profonde Vostok 4G, l'utilisation d'un fluide au cours du forage introduit une incertitude supplémentaire qui est également difficile à chiffrer (voir Chap. IV).

Au total, 7 échantillons DE08 décontaminés, couvrant la période 1930-1960 A.D., ont été analysés, conduisant à une concentration moyenne de 74 ± 4 ppbv. Dans le cas de la carotte D15, 15 échantillons non décontaminés et 22 échantillons décontaminés ont été analysés, ces derniers couvrent la période s'étalant entre environ 30 et 1750 A.D. Ces deux séries de mesures ont conduit respectivement à des concentrations moyennes de 77 ± 6 ppbv (après correction de la contamination) et 76 ± 5 ppbv. Enfin, au total 24 échantillons Vostok 4G décontaminés ont été analysés. Ces derniers se situent dans l'avant-dernière période glaciaire et le précédent stade interglaciaire. Ces mesures indiquent des concentrations en CO analogues au cours de ces deux

périodes, avec une teneur moyenne de 75 ± 5 ppbv.

Au terme de la description de ces résultats, on notera que des concentrations très voisines ont été observées dans chacune de ces trois carottes. Cela confirme-t-il la stabilité des teneurs en CO suggérée par les profils D47 et Vostok BH3 et BH5 ? Il est très difficile de répondre à cette question compte tenu des incertitudes sur ces résultats annexes. D'autres mesures devront être effectuées pour ces carottes à l'aide, cette fois, d'une échelle de calibration basée sur les standards australiens.

III.2. Analyse du profil CO obtenu dans la partie profonde de la carotte Eurocore (160-270 m):

III.2.1. Mise en évidence d'un signal CO contaminé:

La caractéristique la plus frappante du profil de concentrations en CO obtenu pour la carotte Eurocore réside dans la différence marquée de la distribution des concentrations en CO avant et après 1600 A.D. environ. Cette transition se situe à une profondeur voisine de 160 mètres.

La période 1000-1600 A.D. fait apparaître une dispersion importante des concentrations en CO, qui dépassent, dans la plupart des cas, les teneurs enregistrées dans la glace pour la période industrielle (jusqu'en 1950 A.D.) et aussi celles mesurées, en moyenne, dans l'atmosphère actuelle du Groenland (Novelli et al., 1992, Corazza et Tési, 1995).

La forte variabilité de nos mesures met clairement en doute la représentativité atmosphérique des teneurs en CO mesurées dans la partie profonde de la carotte Eurocore. Plusieurs échantillons, situés à des profondeurs supérieures à 165 mètres, ont été analysés à deux reprises (Figure V.6). Ainsi, à 232 mètres de profondeur, une bonne reproductibilité de nos mesures est observée, alors que les échantillons situés à 259 et 269 mètres indiquent une variabilité significative des concentrations en CO. Ces résultats suggèrent une augmentation de la variabilité de nos mesures avec la profondeur. Dans le cas du dernier niveau cité, une différence

très importante de 25 ppbv environ sépare les deux mesures, ce qui d'un point de vue atmosphérique semble irréaliste pour deux échantillons situés au même niveau et dont la distribution en âge ne représente que 15 ans environ. De plus, cette différence est supérieure à l'augmentation de 19 ppbv de la concentration en CO enregistrée au cours de la période industrielle 1850-1950A.D.

D'autres tests de ce type doivent être réitérés à l'avenir, afin que la reproductibilité de nos mesures puisse être déterminée de manière plus représentative d'un point de vue statistique.

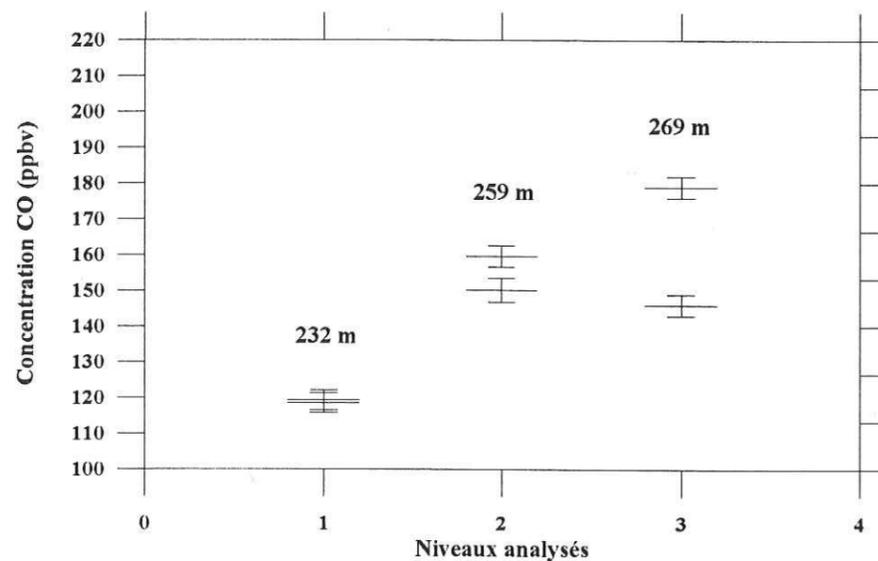


Figure V.6: Variabilité de la concentration en CO observée à différents niveaux de la carotte Eurocore.

Les échantillons GRIP analysés confirment l'importante variabilité des concentrations observée pour la carotte Eurocore entre 1000 et 1600 A.D. Ces résultats suggèrent de plus que le phénomène s'accroît dans la glace du Groenland pour des profondeurs supérieures à 300 mètres. La comparaison entre ces deux carottes reste toutefois difficile, car le forage GRIP est un forage immergé, ce qui introduit une source de contamination en CO supplémentaire.

Nous allons, à présent, lister et discuter quelques hypothèses qui pourraient expliquer le phénomène observé dans la glace du Groenland.

III.2.2. Sources de contamination du signal CO dans la glace:

III.2.2.1. Etat de la carotte Eurocore:

La carotte Eurocore présente plusieurs zones où la glace est en très mauvais état (215-230m; 270-300m). On peut estimer à environ 10 bars, la pression de gaz au sein des pores de la glace à 160 mètres de profondeur. L'extraction de la carotte induit donc un changement brutal d'environnement pour la glace, pouvant aisément conduire à l'apparition de fractures. Nous savons qu'au cours du forage Eurocore, la carotte a été extraite en plusieurs morceaux à partir de 180 mètres de profondeur (J. Schwander, communication personnelle), une fracturation de la carotte a donc pu apparaître à des profondeurs voisines. Des mesures réalisées sur les carottes D15, D47 et Vostok nous ont permis de mettre clairement en évidence l'influence des fractures sur les teneurs en CO mesurées dans la glace (Chap.IV).

Au cours de cette étude, chaque échantillon a été sélectionné dans les meilleures parties de la carotte Eurocore et aucune fracturation particulière n'a pu être mise en évidence au cours de leur préparation. La qualité de la glace ne semble donc pas pouvoir être remise en cause pour l'étude du CO, même si nous ne disposons pas, à l'heure actuelle, d'assez de recul pour être en mesure d'affirmer qu'un simple examen visuel des échantillons permet de suffisamment apprécier le degré de micro-fracturation de la glace.

Les mesures de concentrations en CO réalisées au sein du névé sur le site alpin du col du Dôme (Annexe B) ont montré que la fusion de la neige en surface peut perturber notablement la signature atmosphérique de certaines traces gazeuses diffusant dans le névé. Dans le cas de Summit, il semble que cet effet puisse être totalement négligé. En effet, le site de Summit est un site froid dont la température moyenne annuelle est de -32°C . La fusion de la neige de surface est, par conséquent, un phénomène rare. Une seule couche de fusion a été observée à 38 mètres de profondeur dans la carotte Eurocore (Schwander et al., 1993).

III.2.2.2. Contamination en CO induite par la procédure d'extraction du gaz:

La procédure d'extraction utilisée au cours de cette étude consiste à faire fondre l'échantillon de glace puis à le faire regeler lentement afin de concentrer le gaz dans le volume mort de la cellule. Nous avons montré dans le cas de "blancs" (chap. IV) que cette méthode n'induit pas de contamination en CO au cours d'un cycle de fusion-regel, mais il était nécessaire, dans le cas de la partie profonde de la carotte Eurocore, de vérifier cette propriété.

Nous avons montré, dans le cas de deux échantillons Eurocore situés dans la partie basse de la carotte, que la méthode d'extraction utilisée pourrait avoir induit la production de 12 ppbv au cours d'un cycle de fusion-regel (voir Figure IV.4, page 104), ce qui suggère que la composition de la glace dans cette partie de la carotte est très différente de celle de la glace sans bulle. Bien que nous ayons émis des réserves sur ce résultat, car il a été déduit de tests statiques réalisés pendant de longues durées, il n'en demeure pas moins que cette contribution reste trop faible pour que la procédure d'extraction soit la seule origine des teneurs importantes en CO enregistrées dans la partie profonde de la carotte Eurocore. Ceci suggère que d'autres sources de contamination sont mises en jeu.

III.2.2.3. Une production in situ de CO:

Nous allons à présent nous placer dans l'hypothèse où du CO pourrait avoir été produit soit dans la glace, soit dans le névé. Si une production de CO s'est produite au sein de la glace, ceci implique, à une profondeur de 160 mètres environ, soit l'apparition d'un ou de plusieurs composés chimiques jusque là absents ou présents en concentrations insuffisantes et pouvant par la suite conduire à du CO, soit l'apparition d'un processus physico-chimique générateur de CO. Dans ce cas, sa cinétique pourrait être très lente, ou son déclenchement pourrait être fonction notamment des caractéristiques évolutives de la glace. Dans le cas d'une production au sein du névé, celle-ci pourrait enrichir en CO la base du névé et influencer directement sur la composition en CO de l'air piégé dans la glace. Avant d'aborder chacune de ces possibilités, nous allons tenter de mieux définir la nature des composés chimiques présents dans la glace et susceptibles de conduire à du CO.

a. Nature des composés chimiques mis en jeu:

L'identification des composés organiques pouvant être impliqués dans ce type de production reste difficile pour plusieurs raisons. La fraction représentée par les composés organiques actuellement mesurés dans la glace ne représente qu'environ 10% de la totalité des composés organiques dissous, et moins encore si nous considérons les composés organiques présents à l'état gazeux (M. Legrand, communication personnelle). La glace du Groenland contient des quantités importantes de matière organique. Nous avons reporté dans le Tableau V.3 les teneurs en certains composés organiques mesurées dans la glace du Groenland et de l'Antarctique. Il apparaît très clairement que la glace du Groenland représente un réservoir de matière organique très important. Nous avons converti ces concentrations en équivalent de CO afin d'estimer le réservoir potentiel total de CO représenté par ces composés. Il est bien évident que cette estimation n'est pas réaliste, mais elle permet toutefois de faire apparaître que ce réservoir est énorme comparé aux teneurs en CO observées dans la partie basse de la carotte Eurocore.

Composés chimiques	Concentration dans glace du Groenland (ng/glace)	Teneur équivalente en CO (ppmv)	Concentration dans glace d'Antarctique (ng/glace)	Teneur équivalente en CO (ppmv)
Acides organiques				
CH ₃ COO ⁻	10	37	1	4
HCOO ⁻	10	49	1	5
CH ₃ SO ₃ ⁻	3	7	5	12
C ₃ O ₄ ²⁻	1	7	0	0
Formaldéhyde	HCHO	5	37	1

Tableau V.3: Inventaire de différents composés organiques étudiés dans la glace de l'Antarctique et du Groenland (M. Legrand, communication personnelle). Leurs concentrations ont été converties en équivalent CO dans l'hypothèse où ces derniers seraient totalement transformés en CO.

La concentration moyenne enregistrée dans cette partie de la carotte représente environ 130 ppbv, soit une différence d'environ 40 ppbv par rapport aux teneurs en CO observées pour la période 1600-1800 A.D. Dans l'hypothèse d'une production in situ de CO et en ne tenant compte d'aucun rapport stœchiométrique entre les différents composés impliqués, la concentration de matière organique nécessaire pour induire la production d'une telle quantité de CO ne représente que 0,01 ppb environ. Quatre ordres de grandeur séparent donc cette valeur de celle calculée précédemment (près de 140 ppb), ce qui suggère qu'une production in situ de CO est tout à fait envisageable.

Au regard de ces résultats, il paraît très difficile de pouvoir identifier clairement les composés à l'origine de la production de CO observée dans la carotte Eurocore. En effet, les quantités mises en jeu sont largement inférieures aux seuils de détection des mesures actuelles de composés organiques dans la glace, nous ne pourrions donc pas établir de corrélation directe entre le profil de CO et ceux d'autres composés organiques présents dans la glace. L'étude des profils de concentrations en certains composés organiques obtenus à partir de la carotte Eurocore peut néanmoins nous permettre d'isoler les parties de la carotte qui sont particulièrement enrichies en matière organique.

On connaît les principales fonctions chimiques représentées dans la glace du Groenland. Une étude réalisée sur la composition chimique de l'aérosol polaire (Clain, 1995) nous apprend que cet aérosol se compose essentiellement d'esters (35%), de cétones (27%) et d'alcools (18%). On trouve ensuite en proportions plus faibles les acides organiques. Le degré d'oxydation élevé de ces fonctions chimiques montre que l'aérosol polaire a subi des transformations très importantes au cours de son transport.

Peu de mécanismes générateurs de CO sont décrits dans la littérature. Certains acides organiques peuvent faire l'objet d'une décarbonylation conduisant à la production de CO. C'est le cas des acides formique, oxalique et des α -céto-acides. Cependant ces réactions se produisent dans des conditions très différentes de celles que nous rencontrons dans la glace. Il en est de même pour les α -céto-esters qui, par chauffage (400-500°C), peuvent conduire à du CO. Les exemples de ce type ne manquent pas, on peut citer encore la thermolyse de certaines cétones et

de certains aldéhydes.

Aucun de ces mécanismes ne semble pouvoir se produire au sein de la glace. Les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été observés sont, en effet, très différentes de celles que l'on rencontre dans la glace. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que le facteur temps n'est pas un paramètre limitant dans le cas de la glace du Groenland et que, par conséquent, des cinétiques extrêmement lentes peuvent produire un effet à long terme significatif.

La chimie de l'atmosphère met également en évidence plusieurs types de réactions d'oxydation. Parmi celles-ci, on trouve l'oxydation du méthane et de tout un ensemble d'hydrocarbures non méthaniques (voir Chap.I). Une production de CO par oxydation du méthane au sein des bulles d'air piégées dans la glace est une hypothèse que nous rejetons, car le profil de concentrations en méthane obtenu pour la carotte Eurocore ne présente aucune particularité vis-à-vis du profil CO (Blunier et al., 1993). La photolyse du formaldéhyde représente, par contre, une hypothèse intéressante. Nous verrons par la suite qu'il peut représenter un élément de réponse au phénomène observé dans la glace du Groenland.

Enfin, en ce qui concerne l'eau de mer nous avons montré dans le chapitre IV que la chimie des couches océaniques superficielles génère également du CO. Il semble clairement établi que les mécanismes mis en jeu sont avant tout de nature photochimique. La photolyse de composés carbonylés peut conduire à la formation de formaldéhyde et d'alcènes, puis à celle de CO par photolyse du formaldéhyde. Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en évidence une contamination importante en CO lors des premières utilisations d'une gamelle en verre nettoyée au préalable par de l'acétone. Nous renvoyons le lecteur à la discussion du chapitre IV, où plusieurs mécanismes générateurs de CO sont décrits. Rappelons simplement qu'il ressort de cette discussion que le CO est principalement produit par oxydation de la matière organique par voie photochimique.

b. Une production de CO dans la glace:

Les feux de forêts représentent une source importante de matière organique. Associés aux

ions ammonium (NH_4^+), les ions formiate (HCOO^-) constituent l'une des principales signatures chimiques des feux. L'étude des variations de la concentration en ions formiate dans la glace permet donc de retracer l'histoire des feux de forêts boréales (Legrand et al., 1992; Legrand et De Angéllis, 1995 et 1996).

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au profil de concentration en formiate obtenu, à partir de la carotte Eurocore, par Savarino, (1996). Nous considérons, en effet, qu'il peut exister une covariance entre les quantités des différents composés organiques présents dans la glace et que, par conséquent, l'histoire des feux peut nous permettre dans un premier temps d'isoler des parties de la carotte particulièrement enrichies en matière organique, puis de déterminer s'il existe un lien entre elles et les teneurs élevées en CO enregistrées.

Dans l'hypothèse d'une production de CO dans la glace, nous devons distinguer deux cas: d'une part, la production de CO au sein des bulles d'air piégées dans la glace et, d'autre part, les mécanismes mis en jeu au sein de la matrice. Nous allons, dans un premier temps, axer notre discussion sur la matrice.

Il faut pour cela que nous comparions les profils de concentrations en CO et en formiate en fonction de la profondeur. Nous avons reporté dans la Figure V.7, les teneurs en CO et en formiate mesurées pour des profondeurs identiques. Aucune corrélation ne semble apparaître dans ce cas; des teneurs élevées en CO sont en effet observées lorsque les teneurs en formiate se situent dans le bruit de fond. On peut toutefois noter que le niveau de CO le plus élevé correspond à un événement de feux important. Nous avons par ailleurs comparé notre profil de CO avec le profil brut de formiate représentant l'ensemble des niveaux analysés, afin de voir si des pics de formiate apparaissent à des profondeurs voisines de celles pour lesquelles des concentrations élevées en CO sont observées. Là encore, aucun lien systématique ne peut être clairement établi.

En définitive, aucune corrélation n'apparaît entre les profils de concentrations en CO et en formiate lorsque nous nous basons sur la profondeur des échantillons analysés. Ceci met en doute l'hypothèse d'une production de CO à partir de l'oxydation de composés organiques

dissous dans la matrice. Cependant, nous ne pouvons pas totalement exclure cette hypothèse, car hormis les feux, d'autres sources de matière organique existent dans l'atmosphère pour lesquelles le formiate n'est pas forcément un bon indicateur.

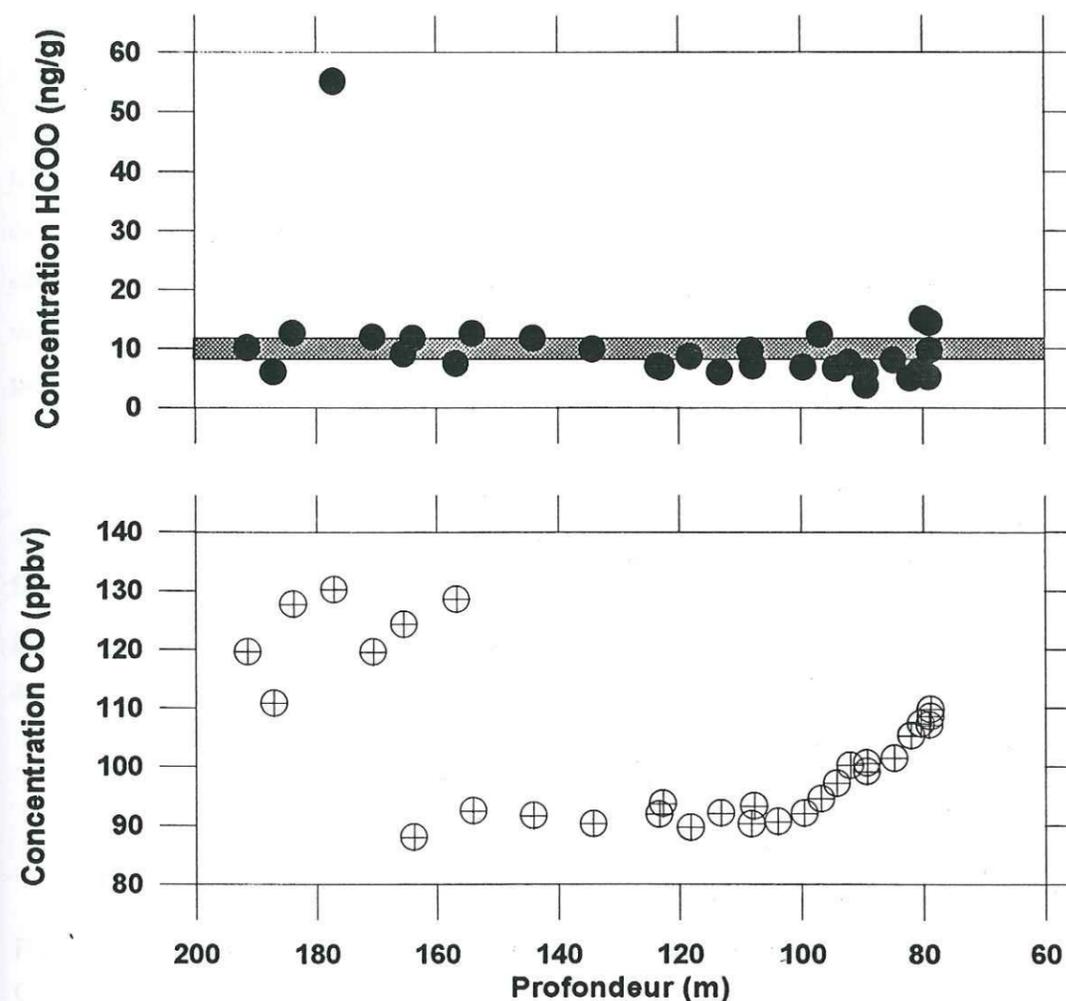


Figure V.7: Comparaison entre les concentrations en formiate et en CO enregistrées dans la carotte Eurocore pour des profondeurs identiques. La partie colorée représente le niveau moyen du bruit de fond de formiate (8-12 ng/g), ceci signifie que les teneurs supérieures à ce seuil peuvent correspondre à des feux (à partir de 15 ng/g).

D'autre part, des observations intéressantes ont été faites à propos du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) contenu dans la glace. Une étude détaillée des variations des teneurs en H_2O_2 dans la carotte Eurocore réalisée par Sigg et Neftel, (1991) a montré une relative stabilité de ce composé au cours de la période 1300-1600 A.D. Führer et al., (1993), ont néanmoins constaté

que H_2O_2 n'est préservé dans la glace que lorsque celle-ci contient peu d'impuretés. Dans le cas de la carotte GRIP, il existe une anti corrélation entre les teneurs en H_2O_2 et celles des cations calcium (Ca^{2+}). Ces ions sont de bons indicateurs de la présence de poussières au sein de la glace, parce qu'ils sont transportés vers les régions polaires par des aérosols. Les variations des teneurs en H_2O_2 dans la glace restent inexplicées, mais elles semblent indiquer une décomposition de ce composé au sein de la matrice. D'après Neftel et al., (1986), il est probable que cette réaction se déroule par voie catalytique à la surface de micro-particules, ce que l'on sait en tout cas, est que la décomposition de H_2O_2 nécessite la présence de cations H^+ .

L'instabilité de H_2O_2 dans la matrice montre que des réactions chimiques peuvent se produire dans la glace. Nous avons vu dans le chapitre IV, que ce composé est fortement impliqué dans les mécanismes générateurs de composés carbonylés. Ceci nous ramène à l'hypothèse initiale selon laquelle des réactions d'oxydation de la matière organique pourraient exister au sein même de la matrice.

Plusieurs travaux ont proposé l'existence d'un "film quasi-liquide" au niveau des joints de grains de la glace. Ce film ne traduit pas l'existence d'une nouvelle phase, mais seulement la présence de zones interfaciales présentant des caractéristiques particulières. Leurs origines sont principalement dues au désordre moléculaire induit par la présence des joints de grains. L'épaisseur de ces zones pourrait représenter une à plusieurs centaines de couches moléculaires en fonction de la température de la glace et de la propriété physico-chimique étudiée (Conklin et Bales, 1993). La plupart des impuretés contenues dans la glace sont exclues de la matrice et accumulées au niveau des joints de grains où elles acquièrent une mobilité plus importante. On peut donc considérer que des réactions chimiques sont susceptibles de se produire dans ces zones interfaciales.

Bien que la majeure partie de la matière organique et des composés oxydants dissous dans la glace soit supposée uniformément répartie dans la matrice (Sigg et al., 1992), on peut concevoir qu'une très faible fraction soit localisée au niveau des joints de grains, rendant possible l'apparition de réactions d'oxydation. Si cette hypothèse est vraie, on peut alors se demander, d'une part, si l'exclusion partielle de la matrice de ces composés est un processus suffisamment

lent pour n'apparaître qu'à une profondeur de 160 mètres ou bien, d'autre part, si le phénomène est dû à des cinétiques de réaction extrêmement lentes.

En marge de cette hypothèse, on notera que des observations intéressantes ont été faites à propos de l'acide sulfurique. Mulvaney et al., (1988) ont trouvé dans le cas de la glace de l'Antarctique que cet acide est en grande partie exclu de la matrice et concentré au niveau des jonctions triples des joints de grains. Compte tenu du diagramme d'équilibre entre H_2SO_4 et H_2O , ce phénomène implique l'apparition d'une phase liquide qui, au fur et à mesure, va se concentrer en acide. On peut là encore imaginer que des composés organiques présents aux joints de grains vont se dissoudre dans cette nouvelle phase et participer à des réactions chimiques. Ce phénomène pourrait avoir également une incidence sur la décomposition de H_2O_2 .

L'exemple de l'acide sulfurique n'est vraisemblablement pas un cas isolé. On peut penser que d'autres acides tels que HCl ou HNO_3 peuvent présenter des comportements analogues. Il faut toutefois savoir que les connaissances actuelles sur les diagrammes d'équilibre solide-liquide-gaz sont encore très mal connues. Par conséquent, il faut considérer l'ensemble des hypothèses avancées avec beaucoup de réserve.

c. Une production de CO au sein du névé

En comparant les profils de CO et de formiate en nous rapportant uniquement à la profondeur des échantillons analysés, nous avons fait abstraction d'une éventuelle production de CO au sein du névé ou encore au sein des bulles d'air piégées dans la glace. En effet, les feux représentent également une source importante de composés organiques gazeux susceptibles, au cours ou après leur piégeage dans la glace, d'être oxydés en CO. Dans cette optique, nous avons comparé les profils de CO et de formiate en considérant cette fois respectivement l'âge du gaz pour le CO et l'âge de la glace pour le formiate. Le mode de piégeage de ces deux composés est en effet différent. Ces profils confirment les conclusions des comparaisons précédentes, à savoir qu'aucune corrélation évidente n'apparaît dans ce cas. Ceci semble donc exclure une production de CO à partir de matière organique au sein des bulles de gaz ou au sein du névé.

Intéressons-nous toutefois aux réactions chimiques pouvant apparaître au sein du névé. La Figure V.8 présente un scénario possible de production de CO au sein du névé. Plusieurs observations intéressantes ont été rapportées par Staffelbach et al. (1991) à propos du formaldéhyde. Ces derniers ont analysé la concentration en formaldéhyde d'échantillons de neige prélevés au Groenland dans les premiers mètres du névé. Les teneurs enregistrées à la surface pour de la neige fraîche sont comprises entre 5 et 15 ppb. Cette concentration diminue ensuite très rapidement entre 5 et 15 cm de profondeur où elle ne représente plus que 1 ppb, puis elle se stabilise pour des profondeurs plus importantes. D'après Staffelbach et al., une partie du formaldéhyde absorbé ou incorporé dans la neige pourrait être photodégradé. Le flux de lumière est très fortement atténué par la neige, ce qui pourrait expliquer que le phénomène observé n'apparaît que dans les couches proches de la surface du névé.

La dégradation photochimique du formaldéhyde conduit à du CO et du H₂, les variations de concentrations en HCHO suggèrent donc que des quantités importantes de CO et de H₂ peuvent être produites au sein de la couche de surface du névé. On peut penser qu'une partie du gaz produit est rapidement échangée avec l'atmosphère, mais que la fraction restante pourrait diffuser au sein du névé ou bien s'adsorber sur la neige. Dans les deux cas, cela pourrait entraîner un enrichissement non négligeable en ces composés de la base du névé. On notera toutefois, dans le cas de l'hydrogène, que le profil de concentrations obtenu dans la partie basse de la carotte Eurocore, se caractérise par une grande stabilité (Annexe C). Ceci remet en cause la validité de notre hypothèse, même si l'on peut considérer que le comportement de ces deux gaz peut être très différent au sein du névé. Cette hypothèse soulève par ailleurs une question importante, à savoir: quel peut être l'impact d'une telle production de CO et de H₂ à proximité de la surface du névé sur la composition de l'air piégé au bas du névé?

Il est difficile d'apporter une réponse précise à cette question, néanmoins on peut penser que l'impact peut être important. Savarino, (1996) a déterminé, à partir du profil de concentrations en formiate, un index de paléofeux couvrant le dernier millénaire. Cet index met en évidence trois périodes au cours desquelles les feux ont été importants. Deux de ces périodes, situées entre 1200 et 1600 A.D., se caractérisent par une fréquence de feux élevée. On sait que le formaldéhyde est l'un des composés organiques présent dans le panache d'un feu. Ceci suggère

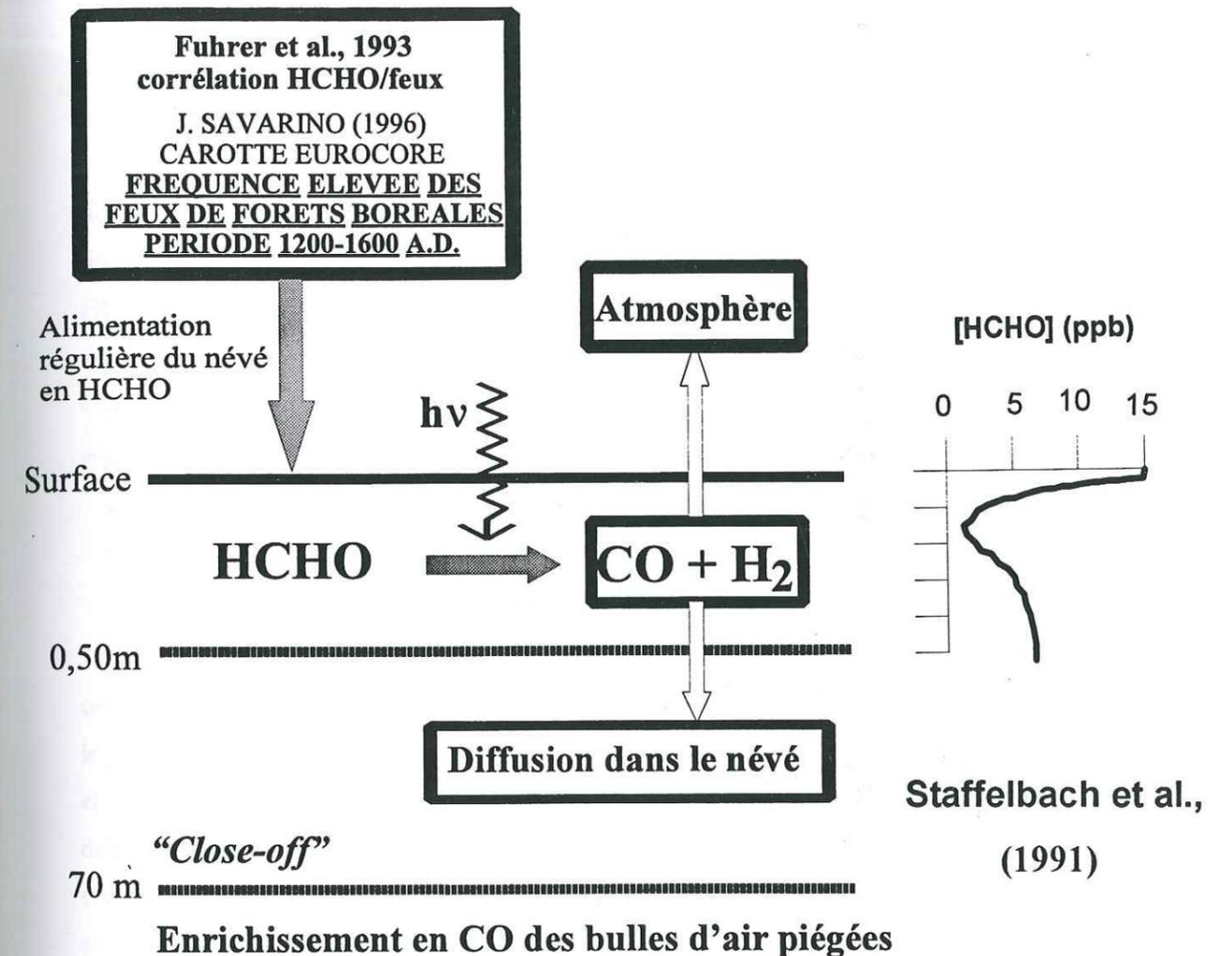


Figure V.8: Production de CO au sein du névé liée à la photolyse du formaldéhyde dans les couches superficielles de ce dernier.

donc que des quantités importantes de HCHO pourraient avoir été fréquemment déposées à la surface du névé au cours de cette période, alimentant ainsi régulièrement le névé de quantités importantes de CO. Notons que, même si les feux peuvent représenter une source importante de CO, on peut exclure que des émissions directes de CO liées aux feux aient pu entraîner l'apparition d'une augmentation des teneurs atmosphériques en CO telle que nous l'observons dans la glace pour la période 1000-1600 A.D.

A l'avenir, il sera nécessaire d'effectuer des tests à partir d'un modèle de diffusion capable de reconstituer les différents mécanismes mis en jeu au sein du névé. Nous disposons d'un tel modèle au LGGE, mais nous sommes dans l'attente d'une version plus évoluée mise au point par le CSIRO. Ce type d'expérience devrait se dérouler de la manière suivante: nous comptons, tout d'abord, imposer à la surface du névé une concentration donnée en CO, puis faire tourner le modèle jusqu'à l'équilibre. Nous introduirons alors, à la surface, une teneur en CO plus importante, pouvant correspondre à la photodégradation de composés organiques dans les couches superficielles du névé. Nous pourrions par ailleurs réitérer cette opération afin de retranscrire une fréquence plus ou moins élevée des apports en ces composés à la surface du névé. Finalement l'analyse de la teneur en CO à la base du névé devrait nous permettre d'évaluer l'impact d'une production importante de CO à la surface du névé sur les teneurs mesurées dans la glace.

En conclusion, il apparaît que seules des hypothèses ont pu être avancées pour expliquer le profil de concentration en CO obtenu dans la partie basse de la carotte. Nous avons montré que la glace du Groenland contient des quantités importantes de matière organique et de composés oxydants. Ceci représentent un réservoir de CO très largement supérieur aux concentrations en CO observées dans la partie basse de la carotte Eurocore. On ne peut donc pas exclure que des processus d'oxydation puissent apparaître dans la glace et induire du CO. On notera que nous n'avons pas discuté le cas d'une production de CO dans la glace au cours de son stockage. Cette hypothèse semble également plausible, dans le sens où des réactions photochimiques peuvent apparaître dans ce cas. L'identification de ces mécanismes s'avère très difficile, du fait des très faibles quantités de matière organique ou de composés oxydants qui doivent être mises en jeu pour expliquer le profil de CO. Nous verrons, par la suite, la similitude des profils de CO et de

CO₂ obtenus dans la partie basse de la carotte Eurocore, qui suggère à nouveau la participation de la matière organique à des processus d'oxydation au sein de la glace.

Il faudra, à l'avenir, étudier une autre carotte groenlandaise afin de voir si une forte variabilité des teneurs en CO réapparaît à la même profondeur ou pour le même âge du gaz. Ceci nous permettra de trancher entre les différentes hypothèses que nous avons avancées. Par ailleurs, nous envisageons d'entreprendre plusieurs tests consistant à soumettre des échantillons de glace du Groenland et de l'Antarctique à des cycles de fusion-regel en présence de quantités données de composés organiques et d'oxydants puissants. Ces derniers pourraient être par exemple: H₂O₂, HNO₃, ou encore H₂SO₄. Une gamelle spécialement conçue à cet effet permettra d'introduire ces derniers, sous vide, par le biais d'un septum. L'ensemble de ces tests devraient permettre de confirmer ou d'infirmer l'existence possible d'une contamination in-situ en CO et si le premier cas se vérifie, d'identifier certains des composés chimiques impliqués dans cette contamination.

III.2.3. Comparaison des signaux CO et CO₂ de la carotte Eurocore:

Si les concentrations en méthane mesurées dans la carotte Eurocore (Blunier et al., 1993) ont confirmé que cette dernière est parfaitement adaptée à l'analyse de certaines traces gazeuses, le profil de concentrations obtenu dans le cas du dioxyde de carbone (Anklin et al., 1995; Barnola et al., 1995) révèle, en revanche, une grande variabilité dont l'interprétation atmosphérique reste difficile. Anklin et al., (1995), ont montré en effet, que sur la période 1000-1600 A.D., les concentrations en CO₂ enregistrées dans la glace du Groenland conduisent à un gradient interhémisphérique pouvant représenter jusqu'à 20 ppmv (Figure V.9). D'après les connaissances actuelles sur le cycle global du carbone, ce gradient ne devrait pas dépasser 5 ppmv. Ceci suggère que le signal de CO₂ dans la glace du Groenland a pu être contaminé.

Bien que la corrélation, point par point, entre ce profil et celui du CO ne puisse pas être faite car dans les deux cas des niveaux différents ont été analysés, ces deux composés présentent un comportement analogue dans la partie profonde de la carotte Eurocore.

Dans leur interprétation du profil de concentration en CO₂, Anklin et al., (1995) se sont

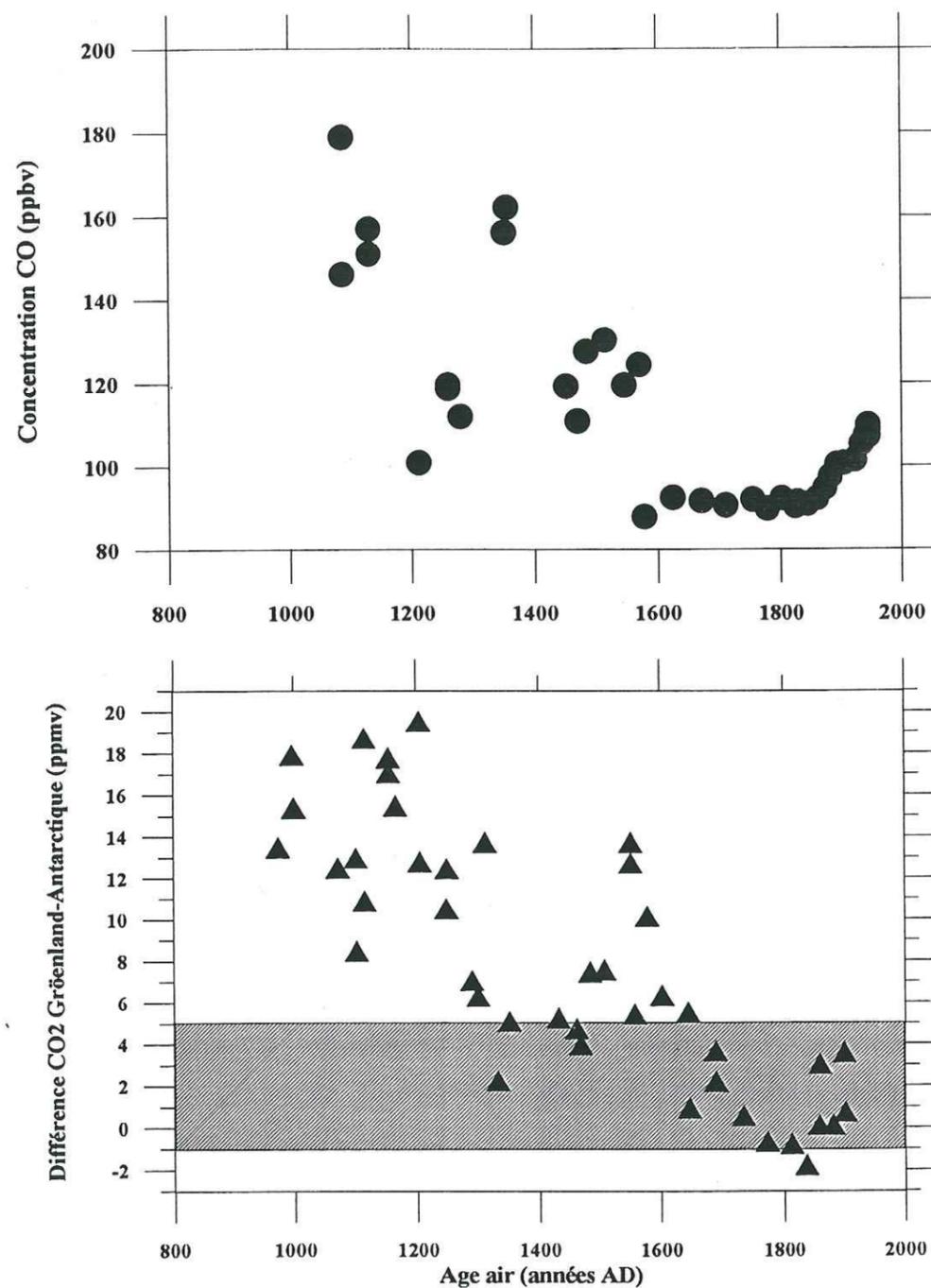


Figure V.9: Comparaison des profils CO et CO₂ obtenus à partir de la carotte Eurocore. Les triangles (extraits de Anklin et al., 1995) représentent la différence interhémisphérique du niveau de CO₂ au cours du dernier millénaire déduite des analyses de carottes. La partie hachurée correspond aux limites pour lesquelles ce gradient peut être expliqué en terme de signal atmosphérique. Les cercles pleins représentent les teneurs en CO observées dans la carotte Eurocore.

Chapitre V: Le CO dans les glaces polaires au cours des 1000 dernières années: résultats et interprétation.

également basés, au départ, sur le fait que la glace du Groenland ne contient pas les mêmes quantités d'espèces organiques que la glace de l'Antarctique. Tout comme pour le CO, la glace du Groenland représente un réservoir potentiel de CO₂ supérieur, d'un ordre de grandeur environ, à celui de la glace de l'Antarctique (voir Tableau V.3).

Dans le cas du dioxyde de carbone, deux hypothèses semblent avoir été retenues quant aux origines possibles de cette contamination: la première est basée sur la réaction entre les ions carbonate (CO₃²⁻) et H⁺, et la seconde sur l'oxydation de composés organiques (Delmas, 1993, Anklin et al., 1995). Anklin et al., (1995) ont estimé que les carbonates représentent un réservoir de CO₂ compris entre 15 et 150 ppmv dans le cas de la glace du Groenland et de l'ordre de 6 ppmv environ pour la glace de l'Antarctique (Tableau V.4).

Composés chimiques		Concentration dans glace du Groenland	Teneur équivalente en CO	Concentration dans glace d'Antarctique	Teneur équivalente en CO
Dioxyde de carbone	CO ₂	280 ppmv		280 ppmv	
Carbonates (estimés par Ca ²⁺)	CO ₃ ²⁻	0,1-1 μmol/l	15-150 ppmv	0,04 μmol/l	6 ppmv

Tableau V.4: Estimation des teneurs en carbonates dans la glace du Groenland et de l'Antarctique. Conversion de ces teneurs en équivalent CO₂ dans l'hypothèse où la totalité des ions carbonates serait transformée en CO₂ (d'après Anklin et al., 1995).

Bien qu'il n'existe pas de technique de mesure directe de la concentration des ions carbonates dans la glace, Anklin et al., (1995) ont tenté d'en faire une estimation en comparant les teneurs en CO₂, enregistrées respectivement par une méthode "sèche" (broyage) et une méthode "humide" (fusion-regel). En effet, si la glace du Groenland présente des quantités d'ions carbonate supérieures à celles de la glace Antarctique, des concentrations en CO₂ plus élevées devraient apparaître lors de l'extraction du gaz par fusion et regel de l'échantillon groenlandais, car la réaction entre les ions carbonate et H⁺ a lieu dans la phase de fusion. Une différence significative de 60 ± 30 ppmv en moyenne a été mise en évidence dans le cas de la carotte Eurocore, alors que la carotte D47 (Antarctique) n'a révélé aucune modification significative des teneurs en CO₂ enregistrées. Ces résultats suggèrent donc que la glace du Groenland contiendrait

Chapitre V: Le CO dans les glaces polaires au cours des 1000 dernières années: résultats et interprétation.

davantage d'ions carbonate que la glace d'Antarctique même si on ne peut pas exclure que d'autres processus générateurs de CO_2 ont pu avoir été impliqués au sein de la phase de fusion au cours de ces expériences.

La réaction chimique impliquant les ions carbonate constitue une source potentielle de contamination en CO_2 , mais elle ne peut pas induire du CO. Or la similitude des profils de concentration en ces deux composés suggère que des processus générateurs à la fois de CO et de CO_2 pourraient également exister dans la glace. Ceci ne remet pas complètement en cause le rôle joué par les carbonates vis-à-vis du CO_2 étant donné que les concentrations en CO_2 sont supérieures, de trois ordres de grandeur, à celles en CO. Nous avons vu, dans le chapitre IV, que les réactions d'oxydation de la matière organique peuvent générer du CO, mais ces dernières peuvent également conduire à du CO_2 lorsque la réaction d'oxydation est complète.

En conclusion, l'étude sur le CO semble indiquer que l'origine des fortes teneurs en CO_2 observées dans la carotte Eurocore entre 160 et 270 mètres de profondeur doit être recherchée, au moins partiellement, dans des mécanismes d'oxydation de la matière organique présente dans la glace.

III.3. Conclusions:

Au terme de cette première partie, il apparaît que le profil de concentrations en CO obtenu dans la partie basse de la carotte Eurocore n'est vraisemblablement pas un signal atmosphérique. Nous avons avancé plusieurs arguments qui le prouvent: tout d'abord la forte variabilité des teneurs en CO observées dans cette partie du profil, ainsi que leurs valeurs absolues qui dépassent largement celles des teneurs en CO mesurées actuellement aux hautes latitudes nord. Nous avons fait également le parallèle avec le profil de CO_2 obtenu pour la même carotte et qui montre une tendance similaire à celle du profil CO. Les résultats CO_2 pourraient aussi s'expliquer par une contamination liée à l'oxydation de la matière organique présente dans la glace.

A partir de là, nous avons avancé plusieurs hypothèses sur l'origine de cette contamination, mais aucune d'entre elles ne semble cependant pouvoir clairement l'expliquer.

Dans une deuxième partie, nous allons montrer que d'autres sections de carottes groenlandaises ou antarctiques contiennent vraisemblablement un signal atmosphérique en CO. Nous verrons ainsi que les concentrations en CO enregistrées sont en accord avec celles observées dans l'atmosphère actuelle et que leurs variations au cours de la période industrielle peuvent être corrélées à celles des sources anthropiques de CO. A ces arguments se greffe celui concernant le CO_2 , à savoir que malgré les problèmes qui subsistent dans la partie basse de la carotte Eurocore, la représentativité des teneurs en CO_2 mesurées dans les autres carottes a été largement démontrée dans la littérature.

IV. IMPLICATIONS POUR LE CYCLE ATMOSPHERIQUE DU CO:

La seconde partie de ce chapitre va être subdivisée en trois parties distinctes. Nous aborderons, dans un premier temps, l'interprétation du profil CO obtenu dans la partie haute de la carotte Eurocore; nous tenterons pour cela de corréler les variations observées avec celles des sources anthropiques de CO. Nous opposerons ensuite à ce profil ceux obtenus dans des carottes antarctiques, dans le but de mettre en évidence l'évolution très différente des concentrations en CO dans l'atmosphère des deux régions polaires au cours du dernier millénaire et surtout au cours de la période industrielle. Finalement, nous terminerons ce chapitre par une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par des modèles de chimie atmosphérique. Ceci nous permettra de définir les implications concrètes de nos résultats pour la compréhension du cycle naturel du CO atmosphérique.

IV.1. Interprétation atmosphérique du profil Eurocore entre 1600 et 1950 A.D.:

La période 1600-1950 A.D. se caractérise, nous l'avons vu, par une période de grande stabilité des concentrations en CO mesurées dans la carotte Eurocore, suivie par une augmentation significative de ces concentrations à partir de 1850 A.D.

La stabilité de la concentration atmosphérique en CO au cours de la période 1600-1850 A.D. n'est a priori pas étonnante. On peut en effet supposer que les sources de CO ont peu varié

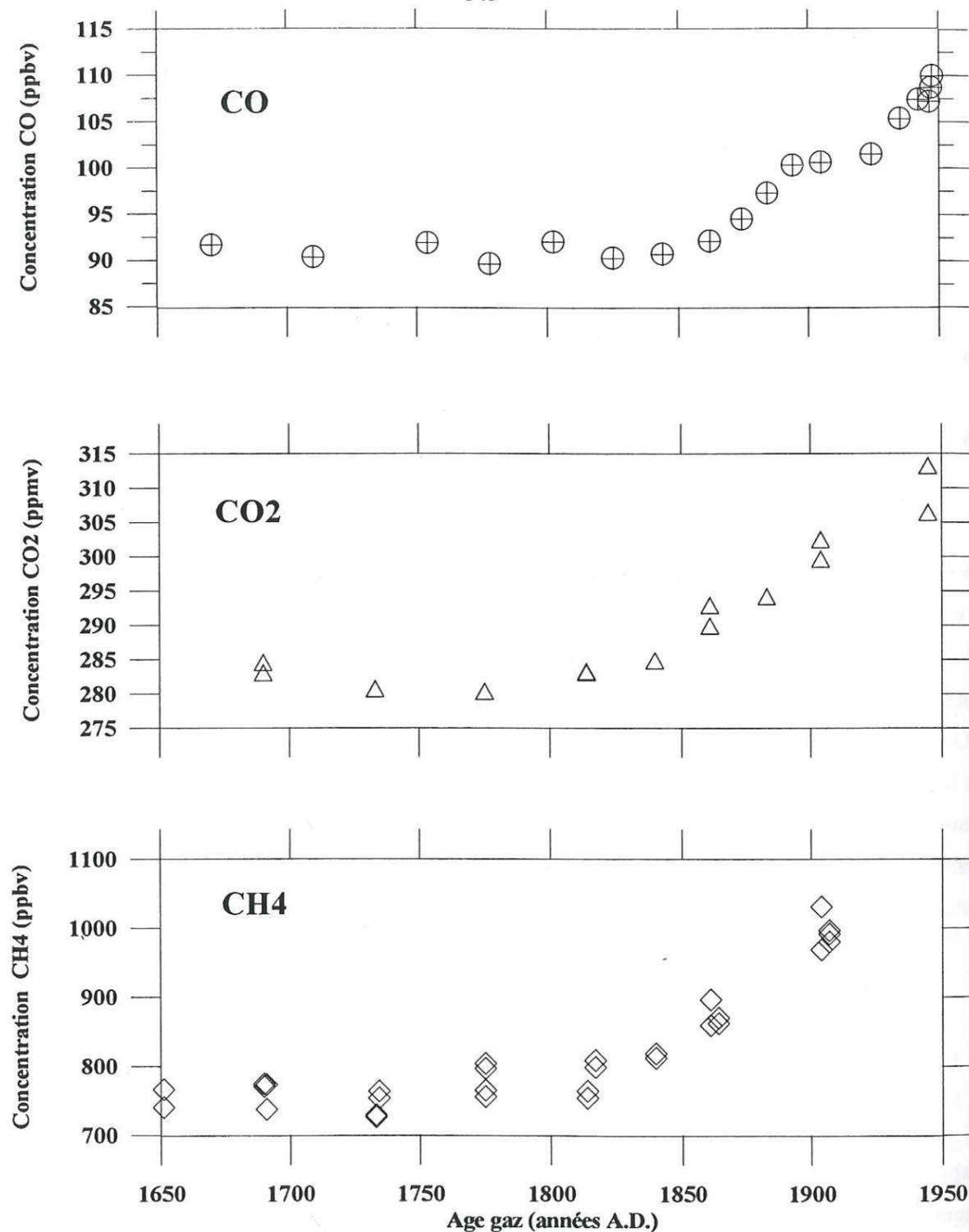


Figure V.10: Profils de concentration en CO, CO₂ et CH₄ enregistrés dans la carotte Eurocore pour la période 1650-1980 A.D. (d'après Barnola et al., (1995) pour CO₂; Blunier et al., (1993) pour CH₄).

au cours de ces deux siècles et demi, l'avènement des sources industrielles s'étant produit plus tard et les sources d'origine naturelle ayant vraisemblablement peu évolué. Nous discuterons davantage cette partie du profil lorsque nous comparerons nos données aux résultats issus de modèles de chimie atmosphérique.

La Figure V.10 montre que l'augmentation de la concentration en CO débute entre 1840 et 1850 A.D. En comparaison, Blunier et al., (1993) situent celle du méthane entre 1750 et 1800 A.D. et Barnola et al., (1995) celle du CO₂ autour de 1800 A.D.

Dans le cas du méthane, les causes de son augmentation sont tout d'abord agricoles. Ainsi, il a été suggéré que les variations du niveau de méthane au cours des deux derniers siècles suivent étroitement celles de la population chinoise (Khalil et Rasmussen, 1985; Blunier et al., 1993). Le développement de la culture du riz engendré par l'augmentation de la population chinoise à partir de 1700 A.D. a constitué une source importante de méthane. Khalil et al., (1993) ont estimé que 50% des variations du niveau de méthane entre la période pré-industrielle et la période récente sont dus à l'extension des rizières et à l'intensification de l'élevage de ruminants. L'augmentation du méthane au cours de la période 1750-1800 A.D. reste très faible, il est donc difficile d'établir clairement si le profil de concentration en CO est déphasé par rapport à celui du méthane.

En ce qui concerne le dioxyde de carbone, l'augmentation de sa concentration dans la première partie du XIX^{ème} siècle est principalement attribuée à l'impact de l'homme sur la biosphère (Neftel et al., 1985; Siegenthaler et Oeschger, 1987). Ainsi, à partir du début du XIX^{ème} siècle, une déforestation massive liée à l'intensification de l'agriculture est apparue, entraînant l'émission de quantités importantes de CO₂ dans l'atmosphère par des combustions de la biomasse. Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène lorsque seront comparés nos résultats avec ceux calculés par les modèles. D'autres sources de CO₂, liées à l'utilisation des combustibles fossiles, sont ensuite apparues de façon significative à partir de 1850 A.D.

On peut s'étonner du déphasage introduit entre l'augmentation du CO₂ et celle du CO. En effet, les feux de biomasse constituent également une source importante de CO. Là encore, le déphasage pourrait s'expliquer par le fait que l'échantillonnage dans le cas des mesures CO et

CO₂ est faible et qu'il est par conséquent, difficile de déterminer, avec précision, le début de l'augmentation des teneurs en ces deux composés.

Au cours de la période 1850-1950 A.D., nous avons souligné que le profil de concentrations en CO présente trois phases bien distinctes. Afin de corrélérer ces dernières à des fluctuations des sources de CO, nous nous sommes intéressés aux différents composés déjà analysés dans la glace du Groenland et dont le profil de concentration est connu sur la même période que la nôtre. La Figure V.10 nous montre que ni le méthane, ni le CO₂ ne semblent faire apparaître un profil voisin de celui du CO au cours de cette période. Par contre, la Figure V.11 montre une corrélation intéressante entre nos résultats et ceux obtenus dans le cas du plomb (Murozumi, 1969; Candelone et al., 1995).

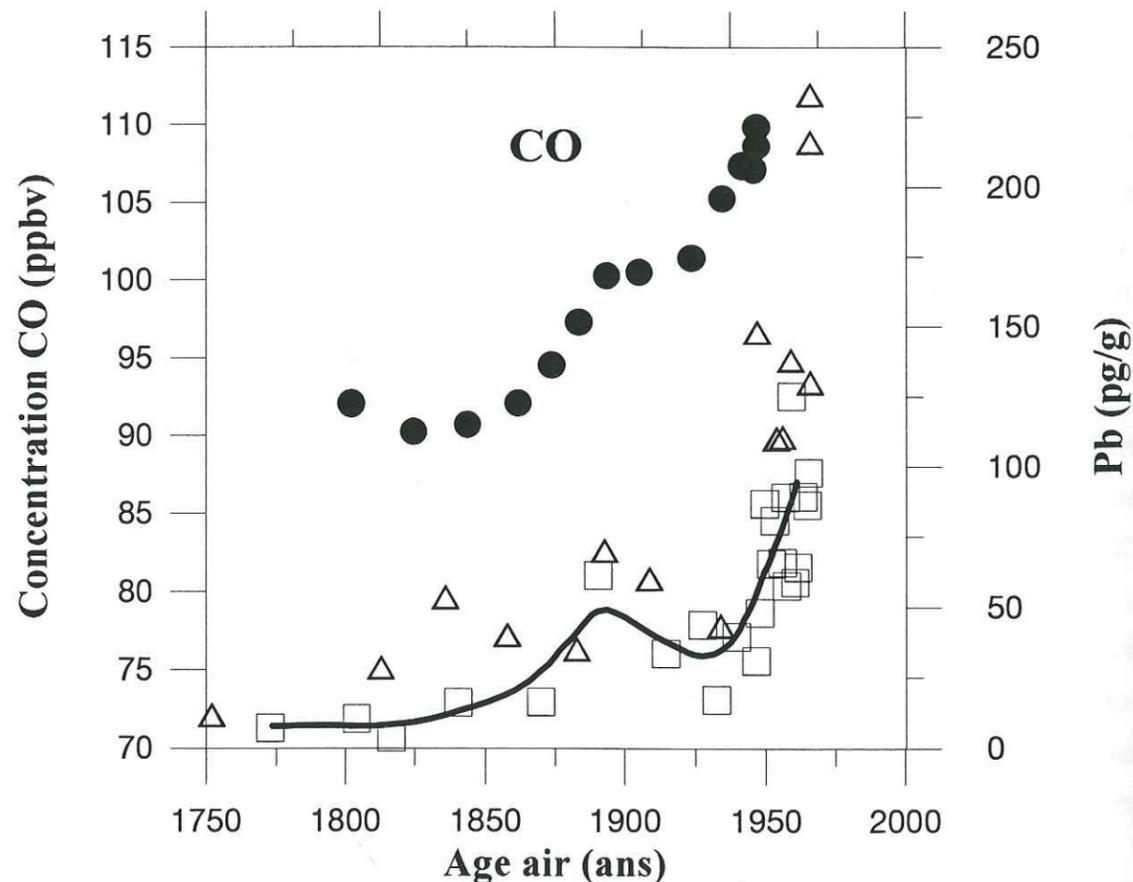


Figure V.11: Comparaison entre les profils de concentrations en CO et en Pb obtenus à partir de la carotte Eurocore. Les triangles représentent les mesures de Pb effectuées par Murozumi (1969) et les carrés représentent celles rapportées par Candelone et al. (1995) dont la tendance générale est décrite par la courbe en trait plein.

Bien que le transport de ces composés, à partir des moyennes latitudes nord jusqu'au Groenland, ne mette pas en jeu les mêmes processus, il semble que leurs variations soient néanmoins directement liées à l'évolution de certaines de leurs sources d'origine anthropique.

Ainsi le Tableau V.5 nous montre que le CO et le plomb sont tous deux notamment émis aux cours des combustions du charbon, et du pétrole (carburants) et lors de la production de l'acier. La première augmentation du niveau de CO observée entre 1850 A.D. et la fin du XIX^{ème} siècle pourrait donc refléter l'évolution de ces sources (excepté le pétrole qui est apparu plus tard). Nous avons vu dans le chapitre I, qu'une combustion dite "complète" conduit à du CO₂ et à de la vapeur d'eau, mais que dans le cas contraire du CO est émis. Les divers processus de combustion utilisés à l'époque devaient, sans nul doute, être moins optimisés donc plus incomplets.

Sources	Production CO(%)	Production Pb(%)
Combustions:		
- Charbon	4,5	3,1
- Pétrole (carburants inclus)	22,4	60,8
- Lignite	0,3	/
- Gaz	< 0,05	/
- Bois (émissions anthropiques)	58,8	1
Industries des métaux:		
Mines, métaux non ferreux	/	1,9
Production métaux non ferreux primaires	/	17
Production métaux non ferreux secondaires	/	0,2
Production acier, fer et fonte	8,6	11,2
Applications industrielles (Ammoniac, noir de carbone, fertilisants..)		
	3,7	1,6
Incinération déchets		
	1,7	2
Autres sources		
	/	1,2
Total	100	100

Tableau V.5: Inventaire et répartition des sources de CO et de plomb d'origine anthropique. Les données sont extraites pour le CO de Logan et al. (1981) et pour le plomb de Nriagu, (1979). Ces estimations correspondent aux années 1975-1980.

Le Tableau V.6 décrit ce phénomène en montrant les estimations du facteur d'émission de CO par gramme de charbon consommé entre 1870 et 1980 A.D.

Années	Facteur d'émission (g gaz émis / g charbon consommé)	
	CO ₂	CO
1870	2,30	0,045
1890	2,36	0,024
1920	2,43	0,012
1950	2,68	0,007
1980	2,71	0,001

Tableau V.6: Evolution, au cours du dernier siècle, des facteurs d'émission de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone lors de la combustion du charbon (d'après Pacyna, 1994).

A l'aide de ces données et de celles concernant l'évolution des émissions de CO₂ liées à la consommation du charbon (Figure V.12), nous avons pu, dans un premier temps, déterminer l'évolution de la consommation de charbon au cours de la période 1860-1950 A.D. Nous avons ensuite estimé les émissions de CO liées à l'utilisation du charbon à partir des facteurs d'émission mentionnés dans le Tableau ci-dessus. La Figure V.12 nous présente une reconstruction grossière de l'évolution des émissions de CO induites par la combustion du charbon au cours de la période étudiée. Signalons que des données similaires de facteurs d'émission existent également pour la période plus récente 1950-1980 A.D. (Cullis et Hirschler, 1989; Cullis et Hirschler, 1990).

Il apparaît dans cette Figure que les émissions de CO provenant du charbon ont atteint un maximum au début du XX^{ème} siècle pour ensuite décroître de façon régulière jusqu'à nos jours. Parallèlement, les émissions de CO₂ n'ont cessé de croître. La production de charbon se concentrait au début du XIX^{ème} siècle exclusivement en Europe (notamment en Grande-Bretagne), cette activité industrielle n'étant apparue aux Etats-Unis qu'à partir de 1850 A.D. (Figure V.13).

Par ailleurs, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux d'un autre composé issu de la combustion du charbon: le SO₂. Möller, (1984) a montré que l'augmentation de son niveau global entre 1860 et 1910 A.D. a été principalement causé par l'emploi massif du charbon.

Néanmoins, cette augmentation apparaît plus tardivement (autour de 1900 A.D.) dans le cas des ions sulfates (SO₄²⁻), dont le profil de concentration a été déterminé dans la glace du Groenland pour les deux derniers siècles (Legrand et De Angelis, 1996).

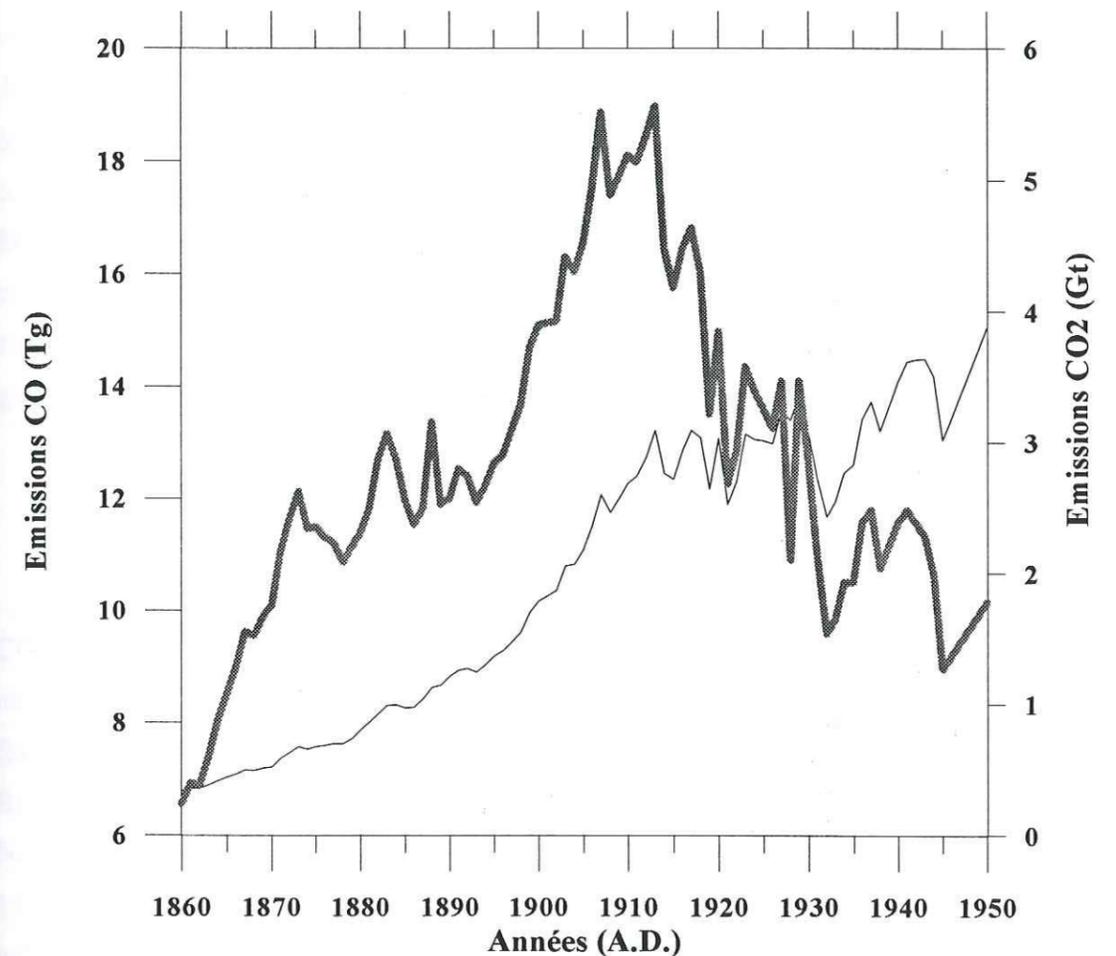


Figure V.12: Evolution des émissions de CO (trait plein) et de dioxyde de carbone (trait fin) issues de la combustion du charbon au cours de la période 1860-1950 A.D. Les données concernant le CO₂ sont extraites de Keeling, (1994).

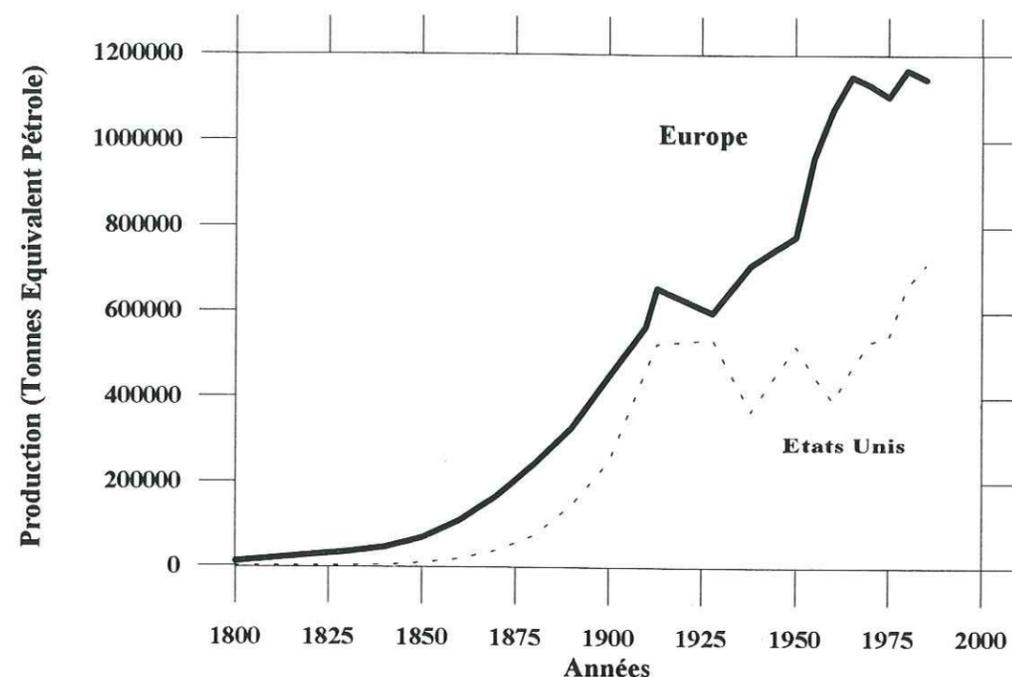


Figure V.13: Evolution de la production de charbon en Europe et aux Etats-Unis au cours de la période 1800-1985 A.D. (Extrait de Etemad et Luciani, 1991).

Legrand et De Angelis ont aussi déterminé les variations des teneurs en ions oxalate ($C_2O_4^{2-}$), dont la présence dans l'atmosphère est principalement due à des processus de combustion de la biomasse. Au cours des 200 dernières années, le niveau de base de ce composé est resté significatif (entre 0.1 et 0.8 ng/g), les valeurs les plus fortes se situant au cours de la période 1870-1950 A.D. Une tendance similaire a également été observée dans le cas du carbone suie, un autre traceur atmosphérique des processus de combustion (Pertuisot et al., sous presse).

L'amélioration des rendements de combustion pourrait être la raison principale de la stabilisation de la concentration en CO observée entre 1895 et 1925 A.D. A cela se greffe vraisemblablement une diminution des émissions de CO due au ralentissement de l'activité économique au cours du premier conflit mondial. En ce qui concerne le plomb, cette stabilisation n'a pas encore été vraiment expliquée (Candelone et al., 1995).

La seconde augmentation de la concentration en CO observée à partir de la carotte

Eurocore commence au cours des années 1920-1930 A.D. Elle correspond à l'avènement de l'automobile et à l'augmentation de la consommation d'essence (essentiellement aux Etats-Unis). De plus, l'introduction, en 1923, d'additifs à base de plomb dans l'essence a pu être mise en évidence par les mesures de plomb et de composés organo-plombés: Et_3Pb^+ et Et_2Pb^{++} dans la glace du Groenland (Lobinski et al., 1994). Ces derniers n'ont aucune origine naturelle, ils constituent des traceurs uniques pour l'étude de la pollution engendrée par l'utilisation des carburants liquides. Au cours des années 1975-1980, les émissions de CO issues de l'utilisation des carburants représentaient environ 52% de celles engendrées par l'ensemble des utilisations de combustibles fossiles (Logan et al., 1981). Il est donc raisonnable de considérer que la consommation grandissante de carburants qui est apparue au cours des années 1930 A.D. aux Etats-Unis a contribué à accroître de façon significative la concentration en CO dans l'hémisphère nord. Malgré l'échantillonnage limité, notons que les concentrations en CO correspondant aux années 1942 et 1946 A.D. sont quasi-identiques. Est-ce là une manifestation de la deuxième guerre mondiale ? Celle-ci a pu engendrer une diminution des émissions de CO.

IV.1.1. Evolution atmosphérique des teneurs en CO au cours des 50 dernières années:

Nous avons vu, dans le chapitre I, que deux campagnes de mesures des concentrations en CO ont été réalisées sur le site même de Summit (Corazza et Tesi, 1995). Les concentrations moyennes en CO mesurées au cours des étés 1991 et 1992 ont été respectivement de 114 ppbv (juin-juillet) et 107 ppbv (juin). Des valeurs similaires ont été enregistrées à la station de Point Barrow au cours des étés 1988, 1989 et 1990 (Novelli et al., 1992). Les teneurs enregistrées par Novelli et al., (1992) ont été les suivantes: 89 ppbv (juillet 1988), 120 et 94 ppbv (juin et juillet 1989), 115 et 102 ppbv (juin et juillet 1990). Nous ne disposons malheureusement d'aucune information à propos de l'intercomparaison des échelles de calibration utilisées au cours de ces deux études. La teneur moyenne annuelle en CO observée à Point Barrow a été de 154 ppbv entre 1988 et 1990.

Si nous supposons, à présent, que l'amplitude des variations saisonnières du niveau de CO à Summit peut être proche de celle observée à Point Barrow, alors nous pouvons en déduire que le niveau moyen annuel de CO à Summit a été de 150 ppbv environ en 1991 et 1992. Par

comparaison avec nos résultats glace, ceci représenterait une augmentation moyenne annuelle d'environ 0,9 ppbv CO/an entre 1947 et 1991. Cette valeur est nettement supérieure aux variations de la concentration en CO enregistrées dans la glace pour la période 1850-1950 A.D., ce qui est en bon accord avec l'accroissement des sources anthropiques qui s'est produit au sein de l'hémisphère nord au cours des cinquante dernières années.

La comparaison des concentrations en CO mesurées par spectroscopie infrarouge à la station Jungfraujoch (47°N, Suisse) au cours des périodes 1950-1951 et 1985-1987 a permis de mettre en évidence une augmentation moyenne annuelle de $0,53 \pm 0,03$ ppbv ($0,8 \pm 0,2$ %) sur cet intervalle de temps (Zander et al., 1989). Ces mesures récentes correspondent à une latitude différente de celle de Summit et doivent donc être considérées avec prudence, dans toute comparaison, du fait de l'influence possible de sources locales. D'autres campagnes de mesures effectuées sur différents sites mondiaux durant les années 1980 ont révélé une tendance allant également dans le sens d'une augmentation globale du CO. Ainsi pour le site de Point Barrow, Khalil et Rasmussen, (1988) ont enregistré une augmentation moyenne annuelle de 0,5 à 0,6 ppbv CO/an entre 1980 et 1988.

En conclusion de cette étude, plusieurs remarques peuvent être faites : la première concerne la représentativité atmosphérique de notre profil de concentrations. Nous avons montré qu'il était possible d'établir une corrélation étroite entre l'apparition et l'évolution de certaines sources de CO, telles que l'utilisation du charbon et du pétrole, et les variations de notre signal CO. La seconde remarque concerne ces sources: nous confirmons l'importance des sources anthropiques de CO et leur impact important sur les teneurs atmosphériques en CO observées aux hautes latitudes nord. L'extrapolation de nos résultats aux cinquante dernières années conduit à une augmentation moyenne annuelle des teneurs en CO comparable à celle que l'on trouve dans la littérature.

IV.2. Interprétation atmosphérique des profils antarctiques de CO:

IV.2.1. Etude de la période 230 B.C.- 1920 A.D. :

Les profils de CO obtenus respectivement pour les carottes Vostok BH3 et BH5 d'une part et D47 d'autre part font apparaître une relative stabilité des concentrations en CO au cours des périodes 230 B.C.- 1300 A.D. et 1860 - 1920 A.D. (Figures V.4 et V.5). Rappelons qu'en tenant compte des incertitudes sur nos mesures, il est toutefois possible de faire apparaître deux tendances extrêmes dans chacun des cas (voir III.1.2). Les concentrations moyennes enregistrées au cours de ces deux périodes sont très proches: elles sont respectivement égales à 57 ± 2 ppbv et 50 ± 2 ppbv. Ceci suggère que les teneurs en CO ont peu évolué au cours de la période 230 B.C. - 1920 A.D.

Ce résultat n'est a priori pas vraiment étonnant, si l'on considère la répartition spatiale actuelle des sources de CO: celles-ci se situent essentiellement dans les régions continentales (Khalil et Rasmussen, 1990). Or l'hémisphère sud présente une superficie continentale beaucoup plus faible que son homologue du nord et se caractérise, par conséquent, par la prédominance de sources naturelles. Ce phénomène s'accroît lorsque l'on se déplace vers les hautes latitudes sud. En effet, aux latitudes supérieures à 40°S, les régions continentales se limitent au sud de la Patagonie, à la Tasmanie et au sud de la Nouvelle Zélande qui sont, de surcroît, très peu peuplées. Au sein de l'hémisphère sud extratropical, la répartition spatiale des sources de CO est supposée relativement homogène (Seiler et al, 1984). Par ailleurs, du fait des concentrations importantes en radicaux OH au sein des tropiques, le transport du CO d'un hémisphère à l'autre semble peu important. Les sources majeures de CO dans l'hémisphère sud se composent donc: de l'oxydation du méthane et des hydrocarbures non méthaniques (HCNM), des émissions de CO liées aux feux de biomasse se produisant essentiellement dans les régions tropicales, et enfin des émissions d'origine océanique.

La stabilité des concentrations en CO observée au cours de la période 230 B.C. - 1920 A.D. suggère deux hypothèses: la première consiste à dire que les sources et les puits de CO n'ont pas évolué de façon significative au cours de cette période, la seconde que ces derniers ont pu

changer, mais que leurs variations respectives ont été simultanées et de même amplitude et donc que leurs effets sur la teneur en CO atmosphérique se sont trouvés annulés.

Intéressons nous, dans un premier temps, à la source de CO constituée par l'oxydation du méthane. Nous savons, à partir de l'analyse des carottes polaires, que les teneurs en méthane ont peu varié au cours de la période pré-industrielle (Blunier et al., 1993; Blunier et al., 1995). Ceci suggère qu'il en a été de même de la contribution du méthane au budget du CO au cours de cette période, ce qui est en accord avec la stabilité du CO observée dans la glace. La concentration atmosphérique du méthane a, par contre, augmenté de manière significative à partir de 1800 A.D. L'analyse de la carotte antarctique DE08 a montré que le méthane a augmenté de 140 ppbv entre 1840 et 1916 A.D. (Etheridge et al., 1992).

Grâce à la collaboration de Patricia Martinerie du LGGE, nous avons pu, au cours de cette étude, réaliser plusieurs simulations à l'aide d'un modèle 2D de chimie atmosphérique (Martinerie et al. 1995; voir aussi paragraphe IV.3.1) en vue de quantifier l'impact des variations du méthane sur les teneurs en CO enregistrées aux hautes latitudes. Quatre simulations ont été effectuées, consistant à contraindre le modèle par les teneurs en méthane correspondant respectivement aux années 1850, 1916, 1950 et 1990 A.D. Nous avons évalué l'effet du méthane sur les teneurs en CO de deux manières différentes:

- en regardant les modifications obtenues sur la concentration totale en CO. De cette manière, on tend à surestimer la quantité de CO produite du fait de la rétroaction liée à l'impact de CO sur la teneur en radicaux OH,

- en introduisant un traceur passif dans le modèle: le CO produit par le méthane (ce traceur a pour seule source la production chimique par oxydation du méthane, son puits est sa destruction par OH, mais son impact n'est pas répercuté dans le bilan de OH). De cette manière, on tend à sous-estimer la quantité de CO produite: en effet, ce traceur passif présente des gradients méridiens plus faibles que ceux du CO total, d'où une sous-estimation du transport méridien vers les hautes latitudes.

Les résultats sont présentés dans le Tableau V.7 et les Figures V.14 et V.15.

	1916-1850	1950-1916	1990-1950
$\Delta [\text{CH}_4]$	135 ppbv	190 ppbv	465 ppbv
$\Delta [\text{CO}]$ h ^{te} latitude	2 ppbv	3 ppbv	10 ppbv

Tableau V.7: Effet de l'augmentation de la concentration atmosphérique en méthane sur la concentration en CO aux hautes latitudes (moyenne des 2 méthodes d'estimation).

La Figure VI.14 montre les concentrations en CO produit par le méthane en 1850 et en 1916 A.D. Remarquons que le maximum de concentration est obtenu dans les tropiques où le puits photochimique de méthane est maximum. L'augmentation de la teneur en CO au dessus de l'Antarctique, induite par le changement de concentration en méthane entre 1850 et 1916 A.D., n'est que de 2 ppbv environ. Ce résultat est en accord avec la stabilité du CO en Antarctique au cours de cette période.

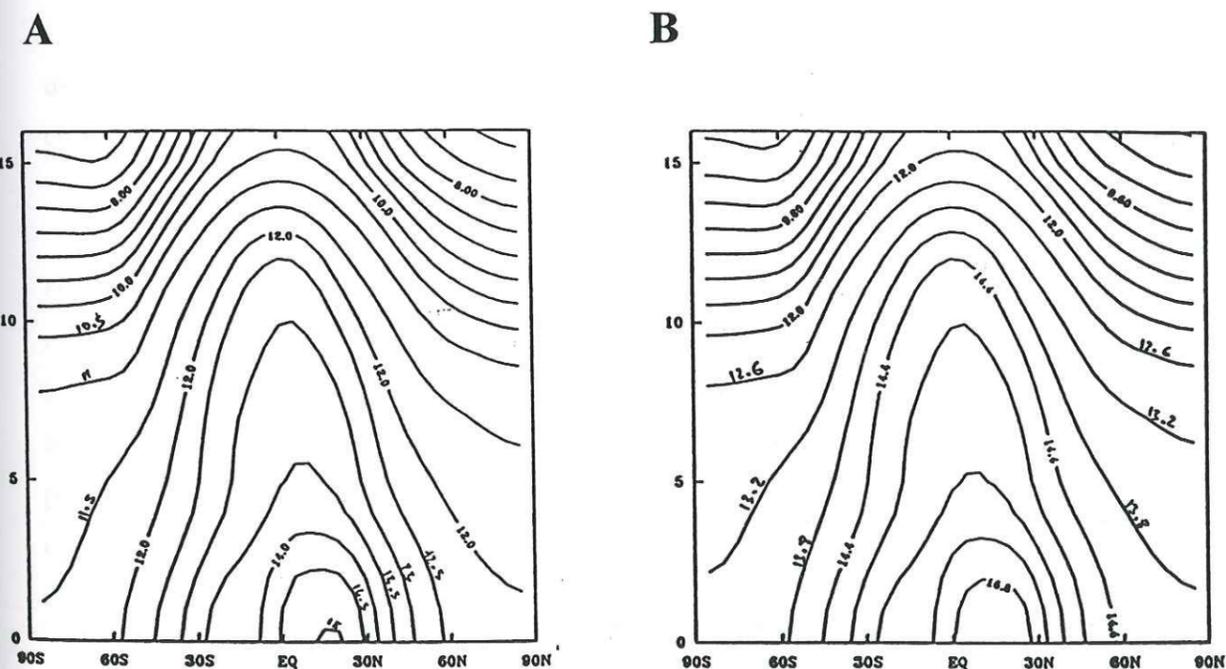


Figure V.14: Concentrations en CO issues de l'oxydation du méthane calculées à l'aide d'un modèle 2D pour les années 1850 (A) et 1916 A.D. (B).

Cette conclusion semble pouvoir également s'appliquer aux émissions océaniques de CO et de HCNM. Bien que leurs estimations aux hautes latitudes sud restent aujourd'hui encore très mal déterminées, on peut supposer qu'au cours de l'Holocène, les émissions océaniques ont peu fluctué du fait de conditions climatiques relativement stables. D'après Thompson et al., (1993) ces émissions pourraient représenter environ 10 à 15% des émissions naturelles de CO.

Il est difficile de déterminer l'impact des feux de biomasse apparaissant dans les régions tropicales sur les teneurs en CO enregistrées dans l'atmosphère antarctique. On sait aujourd'hui que ces feux constituent une source importante de CO, jugée équivalente à celle liée à l'utilisation des combustibles fossiles dans l'hémisphère nord (Tableau I.2), mais ce phénomène est cependant très récent (Reichle et al., 1990) et ne concerne pas la période étudiée. En ce qui concerne les feux d'origine naturelle, ces derniers représentent aujourd'hui seulement 10% environ des émissions totales de CO provenant des feux de biomasse (Crutzen et Andreae, 1990), leur contribution a donc pu être faible au cours de la période considérée, ceci d'autant plus qu'ils constituent une source continentale de CO très éloignée du continent antarctique.

Au terme de cette discussion, il semble donc que la stabilité des concentrations en CO observée dans la glace au cours de la période 230 B.C. - 1920 A.D. puisse être interprétée d'un point de vue atmosphérique. Nous avons en effet montré que les sources de CO susceptibles de modifier les teneurs en CO dans l'atmosphère antarctique ont vraisemblablement peu varié au cours de cette période. Nous allons, à présent, comparer les teneurs les plus récentes du profil D47 avec celles obtenues dans l'atmosphère antarctique actuelle.

IV.2.2. Comparaison des résultats antarctiques couvrant l'ère industrielle avec les mesures atmosphériques actuelles:

Nous disposons pour l'Antarctique de plusieurs séries de mesures atmosphériques de CO. Sans reprendre l'ensemble de ces études, que nous avons décrites dans le chapitre I (Tableau I.1), nous retiendrons que la teneur atmosphérique moyenne en CO se situe actuellement autour de 50 ± 5 ppbv en Antarctique. Au vu des résultats enregistrés dans les carottes D47 et Vostok BH3 et BH5, ceci suggère que la concentration en CO, dans l'atmosphère antarctique a peu ou pas

évolué au cours du XX^{ème} siècle

Cette hypothèse semble en accord avec les résultats de quelques études portant sur l'évolution des concentrations en CO dans l'hémisphère sud au cours des 15 dernières années. Ainsi, aucune augmentation significative n'a pu être mise en évidence à partir des sites de Cap Grim, Mawson, et Pôle Sud (Fraser et al., 1986; Scheel et al., 1989; Brunke et al., 1990). Dans ce dernier cas, une augmentation non significative de 0,1 à 0,2 ppbv/an a été observée entre 1979 et 1987 (Khalil et Rasmussen, 1988). Notons que ces faibles taux de croissance suffiraient à induire une augmentation de 7 à 15 ppbv entre les années 1916 et 1990. Par ailleurs, Brunke et al., (1990) ont fait apparaître une bonne reproductibilité annuelle des variations saisonnières du niveau de CO à Cape Point (34°S) au cours de la même période, ce qui suggère que les intensités respectives des sources et des puits de CO au sein de l'hémisphère sud ont peu évolué au cours de cette période.

Bien que tous les arguments de cette discussion semblent montrer que la composition en CO de l'atmosphère antarctique a été peu sensible à l'évolution au cours du temps des sources de CO, celle-ci paraît néanmoins surprenante pour la période la plus récente, où la concentration en méthane et les feux de biomasse ont notamment augmenté de façon considérable.

L'augmentation de la concentration en méthane représente environ 500 ppbv entre 1950 et aujourd'hui. Outre la production directe de CO par oxydation du méthane, dans un environnement pauvre en oxydes d'azote, comme c'est le cas aux hautes latitudes sud, l'augmentation du méthane devrait avoir engendré une diminution des radicaux OH et donc une augmentation du niveau de CO (Crutzen et Zimmermann, 1991). Le modèle 2D décrit précédemment (IV.2.1) indique dans le cas de deux simulations correspondant aux années 1950 et 1990 A.D., une augmentation de la concentration en CO d'environ 10 ppbv en Antarctique du fait de l'augmentation du méthane (Figure V.15).

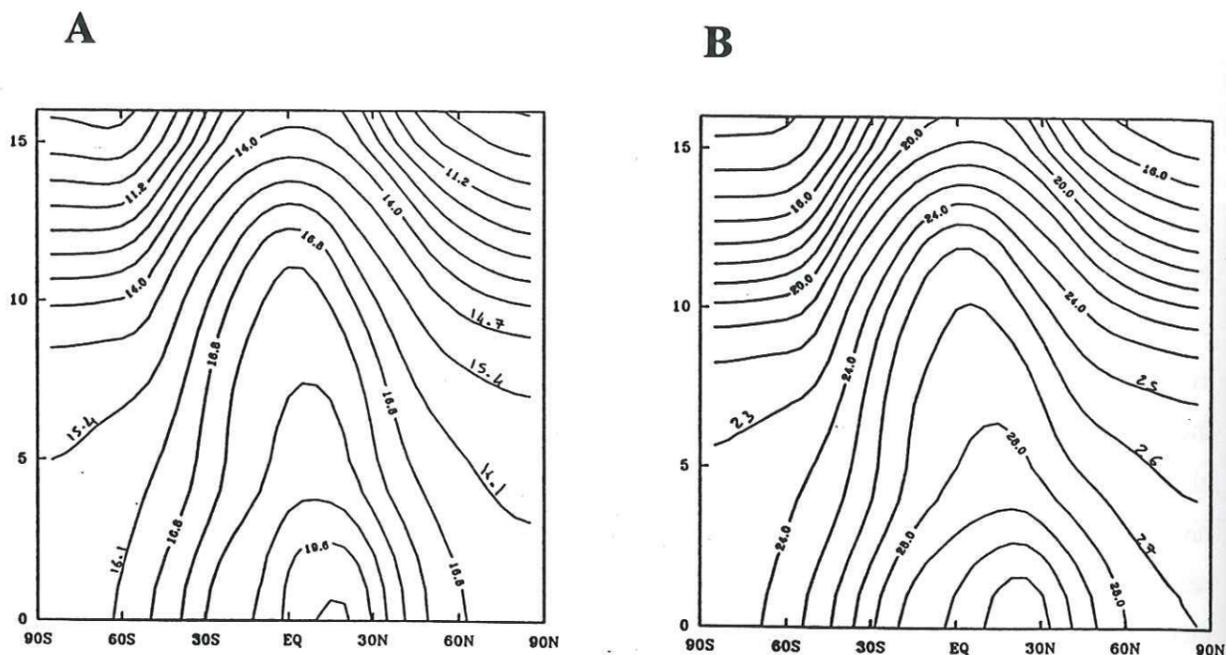


Figure V.15: Concentrations en CO issues de l'oxydation du méthane calculées à l'aide d'un modèle 2D pour les années 1950 (A) et 1990 (B).

Comment alors expliquer le fait que la concentration atmosphérique en CO mesurée dans la carotte D47 soit voisine des teneurs atmosphériques actuelles ? Plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

Tout d'abord, les connaissances actuelles à propos de la stabilité du CO au sein de la glace restent très superficielles. Nous ne pouvons pas exclure une production in situ de CO au cours des processus de densification du névé ou au sein même des bulles d'air piégées dans la glace. La détermination du profil de concentrations en CO au sein du névé est une étape nécessaire (mais non suffisante) si l'on veut apporter une première réponse à cette question. A l'heure actuelle, les premiers résultats obtenus au sein du névé à Vostok montrent que des améliorations techniques doivent tout d'abord être apportées à notre système de prélèvement d'air (Annexe B), avant d'être en mesure de reconstruire un profil de concentrations en CO en fonction de la profondeur dans le névé. Nous avons vu également à propos de la carotte Eurocore que des processus de production in situ de CO pourraient avoir lieu au sein de la glace, nous ne pouvons donc pas

totalemment l'exclure non plus dans le cas de la glace de l'Antarctique. Dans l'état actuel des connaissances sur la stabilité du CO dans la glace, nous ne disposons pas de suffisamment de recul pour approfondir cette discussion.

Notre seconde hypothèse se base sur la photochimie aux hautes latitudes sud. La durée de vie du CO dans l'atmosphère antarctique est largement supérieure à celle dans les tropiques, ce qui indique une photochimie très peu active aux hautes latitudes sud. Par conséquent, les concentrations en CO observées en Antarctique pourraient surtout refléter le transport de masses d'air des faibles et moyennes latitudes sud vers l'Antarctique. Elles pourraient donc avoir été influencées par des changements de la circulation atmosphérique ou de la chimie au sein de l'hémisphère sud tout entier.

Bien que, jusqu'à présent, aucune différence systématique n'ait pu être mise en évidence entre les teneurs atmosphériques en CO observées sur le continent et les côtes antarctiques, nous ne pouvons pas non plus exclure l'influence de sources locales de CO, ayant pu augmenter la concentration en ce composé sur le site de D47. L'Antarctique est entouré d'océans qui constituent une source de CO et de HCNM non négligeable (Bonsang, 1993). La durée de vie de certains alcènes légers ne dépasse pas quelques jours aux latitudes inférieures à 45°S, le transport de ces composés, à partir des faibles latitudes sud, ne peut donc pas expliquer leur présence en quantités importantes dans l'atmosphère antarctique.

Rudolph et al., (1989) ont montré que les teneurs en éthylène (C_2H_4) enregistrées au cours des étés austraux 1982-1985 à la station côtière allemande de "Georg von Neumayer" ont été supérieures d'un facteur 4 à 5 à celles observées à Pôle Sud au cours des étés 1979-1985 (Khalil et Rasmussen, 1986). Du fait de leur réactivité photochimique importante, les alcènes tiennent une place importante au sein des cycles photochimiques qui ont lieu aux hautes latitudes et peuvent avoir un impact non négligeable sur les teneurs en CO observées pour ces deux stations. Nous allons, à l'aide d'un simple calcul, le démontrer.

Nous allons nous baser, pour cela, sur le raisonnement suivi par Bonsang et al. (1990) qui, à partir de mesures d'alcènes légers, ont déterminé la fréquence de réaction entre ces composés

et les radicaux OH. La fréquence de réaction est définie par la grandeur suivante (exprimée en s^{-1}):

$$1/[OH] \cdot d[OH]/dt = \sum_i k_i \cdot C_i$$

où k_i représente la constante cinétique de réaction de l'alcène considéré avec les radicaux OH et C_i la concentration atmosphérique de cet alcène. Cette équation ne prend en compte que la vitesse de disparition des radicaux OH par réaction avec des alcènes (C_i), et donc pas la formation de radicaux OH par le biais de réactions secondaires. Appliquons à présent cette équation au cas particulier de l'éthylène et du propylène déjà observés en Antarctique. Le Tableau V.8 donne la fréquence de réaction de l'éthylène, du propylène (C_3H_6), du CO et du méthane vis-à-vis des radicaux OH pour les deux sites antarctiques considérés.

Espèce chimique	Concentration	k_{OH} ($mol^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1}$)	Fréquence de réaction avec OH (s^{-1})
Ethylène			
Georg von Neumayer	360 ppt	8,39. 10^{-12}	8.12. 10^{-2} 1,66. 10^{-2}
Pôle Sud	74 ppt		
Propylène			
Georg von Neumayer	210 ppt	29,1 10^{-12}	16. 10^{-2}
CO	50 ppbv	2,40 10^{-13}	32. 10^{-2}
Méthane	1600 ppbv	3,62 . 10^{-15}	15. 10^{-2}

Tableau V.8: Fréquence de réaction de l'éthylène, du propylène, du CO et du méthane vis à vis des radicaux OH. Les constantes cinétiques sont extraites de De More et al., (1994) pour CO et CH_4 et de Atkinson et al., (1989) pour C_2H_4 et C_3H_6 .

Notre calcul indique une faible contribution de l'éthylène à la perte de radicaux OH à la station de Pôle Sud. Les données de concentrations en propylène nécessaires à ce calcul ne sont

pas disponibles pour la station Pôle Sud, mais la forte réactivité de C_3H_6 avec OH laisse penser que ce composé sera encore plus difficilement transporté vers l'intérieur du continent antarctique que l'éthylène. En revanche, la contribution des alcènes légers à la perte des radicaux OH est très importante en région cotière antarctique. Celle-ci dépasse celle du méthane et représente près de 75% de celle du CO.

Compte tenu des faibles teneurs en radicaux OH aux hautes latitudes sud, il est difficile d'estimer l'impact indirect de ces alcènes sur les teneurs locales en CO, d'autant plus que la chimie de ces composés ne se limite pas seulement à leur réactivité vis-à-vis des OH, mais également à celle par rapport à l'ozone. On retiendra toutefois que cet effet n'est vraisemblablement pas négligeable en région cotière. Par ailleurs, l'oxydation de ces composés conduit également à une production de CO. Le site de D47 pourrait donc présenter des teneurs locales en CO sensiblement différentes de celles d'un site plus continental comme Pôle Sud.

Les observations faites récemment par Corazza et Tési, (1995) semblent confirmer cette conclusion. Elles ont en effet montré que les concentrations moyennes en CO observées à la station cotière italienne de Terra Nova Bay sont fonction de la direction du vent au moment des mesures. Ainsi 63 ± 8 ppbv ont été enregistrés en moyenne pour des vents d'origine océanique et seulement 51 ± 2 ppbv pour des vents continentaux (voir Chap I).

Parmi les autres paramètres ayant pu modifier la photochimie en Antarctique se trouvent les changements de l'albedo et plus récemment l'apparition du "trou d'ozone" aux hautes latitudes sud. Le trou d'ozone apparu récemment dans la stratosphère antarctique a pu induire un flux de rayonnements ultra violets plus important à travers la troposphère et par conséquent diminuer la concentration en CO du fait de l'augmentation des radicaux OH. Ce phénomène n'est cependant pas clairement établi. En effet, ce raisonnement s'applique aux hautes altitudes alors qu'aux basses altitudes, beaucoup de rayonnements UV ont été consommés lors de leur traversée de la troposphère, ralentissant par conséquent la production photochimique des radicaux OH. D'autre part, au printemps (septembre-octobre), de forts courants verticaux descendent de la tropopause, amenant ainsi l'ozone stratosphérique aux basses altitudes. Au niveau du sol, la présence du trou d'ozone peut entraîner un manque en ozone disponible et donc une diminution de la production

de radicaux OH. Finalement, les effets combinés de ces deux phénomènes peuvent engendrer une augmentation du niveau de CO en Antarctique. Au terme de cette discussion, il semble difficile de faire clairement apparaître l'impact du trou d'ozone sur la photochimie de l'atmosphère antarctique. Le premier scénario suggère, en effet, que l'augmentation récente des teneurs en CO en Antarctique ait pu être contrebalancée par une augmentation des OH, alors que le second suggère plutôt l'inverse.

Au terme de cette discussion portant sur l'interprétation de nos résultats antarctiques, il ressort une bonne cohérence de ces derniers d'un point de vue atmosphérique. Nos résultats suggèrent que la concentration en CO a très peu varié, aux hautes latitudes, au cours des deux derniers millénaires. L'interprétation de cette stabilité est fonction, nous l'avons vu, de la période considérée. Pour ce qui est de l'Holocène pré-industriel, nous avons montré que les sources naturelles de CO présentes en Antarctique ont vraisemblablement peu évolué. La stabilité du CO au cours de la période industrielle et notamment celle couvrant les cinquante dernières années est en revanche plus surprenant, bien que personne n'ait, jusqu'à présent, clairement établi de façon directe une augmentation récente des teneurs en CO dans l'atmosphère antarctique.

Nos résultats de simulation numérique suggèrent une augmentation du CO d'environ 10 ppbv entre 1916 et 1990, résultant de l'oxydation du méthane d'origine anthropique. Une telle augmentation semble contradictoire avec une comparaison directe de nos mesures et de celles réalisées dans l'atmosphère antarctique. Cette contradiction pourrait résulter d'un biais sur les mesures (échelles de calibration différentes, production de CO dans le névé ou la glace que nous ne sommes pas en mesure d'exclure totalement) ou de la non-prise en compte d'un phénomène atmosphérique susceptible de compenser l'effet de l'augmentation du méthane (changement des émissions océaniques ou du transport vers l'Antarctique des alcènes légers, impact du trou d'ozone sur la chimie troposphérique, etc...).

IV.3. Comparaison de nos résultats avec des résultats de modèles

Nous avons vu au début de ce chapitre qu'il n'existait, avant cette étude, aucune mesure cohérente de CO pré-industriel obtenue à partir de carottes polaires. Plusieurs modèles de chimie

atmosphérique calculent par contre des teneurs en CO passées. Ces travaux se basent sur des hypothèses qui, jusqu'à présent, n'ont pas pu être vérifiées faute de données. Nos résultats constituent donc une nouvelle contrainte pour les simulations de modèles pour laquelle nous allons tenter de définir les implications concrètes pour les simulations futures. Nous allons débiter cette discussion par une description générale des modèles de chimie atmosphérique avant d'aborder leurs résultats en terme de CO atmosphérique.

IV.3.1. Description générale du fonctionnement des modèles:

Afin de comprendre l'évolution de plusieurs composés clé de la chimie atmosphérique tels que OH, O₃, CH₄ et CO, différents modèles ont été mis au point. Ces derniers calculent la dégradation chimique et photochimique des principales espèces trace dans l'atmosphère. Pour ce faire, ils doivent être contraints par plusieurs paramètres importants, en particulier une condition à la limite inférieure (concentration au sol ou flux nul d'émission à la surface), ainsi que l'état thermique et dynamique de l'atmosphère.

De façon générale, les modèles prennent en compte 20 à 30 espèces chimiques avec notamment les composés oxygénés (O₃, O(³P), O(¹D)), azotés (NO, NO₂, NO₃, HNO₃, N₂O₅...), hydrogénés (H, OH, HO₂, H₂O₂), des composés organiques (CH₄, CO, C₂H₆ etc.) ainsi que leurs produits d'oxydation.

La plupart des simulations que nous allons mentionner par la suite ont été réalisées dans le but de déterminer l'évolution du puits de méthane depuis l'époque pré-industrielle. L'analyse des carottes polaires a, en effet, permis de reconstruire les variations passées de la concentration atmosphérique en ce composé et de quantifier ses sources au cours du temps. A partir de là, ces estimations ont permis de contraindre les modèles en vue de mieux définir le puits chimique du méthane. Mais de telles simulations ont, bien sûr, nécessité l'introduction dans le modèle d'autres données, comme celles sur l'évolution des sources de CO et de NO_x au cours du passé. Nous avons vu en effet dans le chapitre I que le CO, le méthane et les radicaux OH sont fortement couplés, une bonne simulation du puits de méthane ne peut donc pas se faire sans ces données.

Les sources de CO sont généralement estimées pour l'Holocène pré-industriel en modifiant les sources globales établies par différents auteurs pour l'époque actuelle (Tableau I.2) soit par la suppression, soit par la diminution des émissions anthropiques (Thompson et al., 1992). Ceci concerne également les émissions liées aux feux de biomasse (Pinto et Khalil, 1991; Crutzen et Zimmermann, 1991). Une autre approche a consisté à utiliser une teneur globale pré-industrielle en CO égale à celle mesurée actuellement aux hautes latitudes sud (Law et Pyle, 1991). Il est clair que ces estimations demeurent très imprécises, car elles se basent d'une part sur une estimation des sources actuelles, qui, nous l'avons vu (Chap. I), est encore entâchée de larges incertitudes, et d'autre part sur une réduction très simpliste des sources actuelles de CO pour quantifier celles de la période pré-industrielle.

IV.3.2. Description des teneurs en CO calculées par les modèles aux hautes latitudes:

Nous avons reporté dans le Tableau V.9 les teneurs atmosphériques en CO calculées par différents modèles pour les périodes suivantes: le dernier maximum glaciaire (DMG), la période pré-industrielle et enfin la période actuelle. Nous focaliserons notre discussion sur les deux dernières périodes citées en considérant, lorsque cela est possible, les concentrations en CO calculées par les modèles aux latitudes et aux altitudes correspondantes aux sites de Summit et de D47, ceci afin de pouvoir mieux comparer ces résultats avec ceux que nous avons obtenus dans la glace.

Les teneurs calculées par les modèles pour la période actuelle se situent entre 80 et 180 ppbv de CO pour le site de Summit et entre 40 et 80 ppbv pour celui de D47. Celles calculées pour la période pré-industrielle sont comprises respectivement entre 10 et 55 ppbv et entre 15 et 50 ppbv. La première remarque que suggèrent ces résultats porte sur leur dispersion très importante. Il faut rappeler ici que les scénarios utilisés par chacun de ces modèles n'ont pas été affinés aux hautes latitudes, car ceci ne présente qu'un intérêt mineur pour l'étude du méthane. Il n'est donc pas étonnant d'observer une disparité importante des résultats obtenus pour le CO dans ces régions.

References Type de modèle	Concentration CO (ppbv)		
	DMG	Période pré-industrielle	Période actuelle
Crutzen & Zimmermann, (1991) (3D)	/	40-45 (a) 35-40 (b)	105 (a) 70-75 (b)
Muller, (1993) (3D)	/	35-40 (a) 35-40 (b)	80 (a) 60-80 (b)
Hauglustaine et al., (1994) (2D)	/	10-15 (a) 25-30 (b)	180 (a) 40-60 (b)
Valentin, (1990) (3D)	15-20 (a) 10-15 (b)	30-35 (a) 15-35 (b)	100-150 (a) 40-80 (b)
Martinerie et al., (1995) (2D)	25-30 (a) 15 (b)	55 (a) 45-50 (b)	110 (a) 70 (b)
Law et Pyle, (1991) (2D)	/	50 (d)	150 (d)
Pinto et Khalil, (1991) (1D)	28 (c)	57 (d)	110 (d)
Thompson et al., (1993) (1D multi)	23 (c)	36 (d)	120 (d)
Crutzen et Brühl, (1993) (1D)	/	77 (e) 41 (f)	125 (e) 74 (f)
A partir de carottes Notre étude	/	91(a) 57 (b) 50 (c)	/

Tableau V.9: Concentrations moyennes de monoxyde de carbone d'après différents modèles. Les résultats correspondent respectivement à la période du dernier maximum glaciaire (DMG), la période pré-industrielle et la période actuelle. (a): Concentration enregistrée à 71°N et 3240 m d'altitude (Summit); (b): 67°S et 1550 m (D47); (c): 72°S et 3460 m (Vostok); (d): Concentration moyenne globale; (e) et (f): Teneur moyenne respectivement dans l'hémisphère nord et sud.

Malgré cette forte dispersion des résultats, il semble par contre y avoir consensus entre les modèles au sujet de l'augmentation de la concentration en CO depuis la révolution industrielle. Ainsi, Thompson et Cicerone, (1986) ont suggéré, par le biais d'un modèle 1D, que la teneur en CO aux moyennes latitudes nord a doublé voire triplé au cours de la période 1860-1985 A.D. Cette étude a consisté à prendre en compte le bilan actuel des sources et des puits de CO déterminé par Logan et al., (1981). Leur évolution au cours de la période étudiée a tenu compte des variations de la consommation des hydrocarbures fossiles, de l'évolution de la population et de la stabilité des sources naturelles. Les teneurs en méthane ont été contraintes par les mesures faites à partir des carottes polaires.

La comparaison entre les teneurs en CO calculées par les modèles et celles que nous observons dans la glace fait apparaître plusieurs différences intéressantes. La première concerne les valeurs absolues obtenues dans chacun des cas. Nous constatons que les concentrations mesurées dans la glace du Groenland au cours de la période 1600-1850 A.D. sont largement supérieures à celles calculées par les modèles pour la même période. La seconde observation porte sur l'absence d'une dissymétrie des concentrations observées dans les deux régions polaires. Celle-ci est en effet importante dans le cas de nos mesures, mais n'apparaît pas dans les simulations réalisées par les modèles.

Ces différences suggèrent que les modèles ont pu sous-estimer l'importance de certaines sources de CO dans l'hémisphère nord pour la période pré-industrielle. Les deux augmentations successives des teneurs en CO observées dans la glace au cours de la période industrielle semblent même indiquer que ceci pourrait être également le cas pour la période industrielle. Nous avons vu, en effet, que la concentration en CO a augmenté d'environ 0,2-0,25 ppbv/an entre 1850 et 1900 A.D. et d'environ 0,3-0,35 ppbv/an au cours de la période 1920-1950 A.D. L'accroissement de la concentration en CO est très voisin pour ces deux périodes, alors que l'on pourrait s'attendre à une augmentation moyenne annuelle plus importante au cours de la seconde période, du fait de l'apparition de nouvelles sources anthropiques telles que celles liées au pétrole. Si nous partons de l'hypothèse que les sources naturelles de CO ont peu ou pas évolué au cours des derniers siècles, nous arrivons à la conclusion qu'une ou plusieurs sources anthropiques de CO ont déjà pu exister au cours de la période pré-industrielle.

L'utilisation du bois en tant que source d'énergie pourrait être l'une de ces sources au même titre que les feux de biomasse et l'élimination des déchets agricoles. Nous allons, dans la suite de cette discussion, tenter d'évaluer l'importance de chacune de ces sources. Pour cela, nous nous baserons sur la période 1850-1950 A.D. pour laquelle nous disposons des mesures glace et de données sur la consommation des combustibles fossiles. Nous proposerons, dans un premier temps, un scénario sur l'évolution possible des sources liées à l'utilisation des combustibles fossiles au cours de cette période, puis nous le comparerons à nos mesures glace. Ceci nous permettra de déterminer si d'autres sources doivent être prises en compte pour accorder ce scénario à nos mesures.

IV.3.3. Elaboration d'un scénario d'évolution des sources de CO:

a. Sources liées à l'utilisation des combustibles fossiles:

L'évolution passée de la production et de la consommation des combustibles fossiles est relativement bien documentée. Cela s'explique essentiellement par le fait que les combustibles fossiles sont restés sous le contrôle d'un petit nombre d'organisations (gouvernements et corporations) et par l'intérêt de ces données pour les problèmes de consommation énergétique et d'émission de CO₂. Malgré le nombre restreint des sources anthropiques considérées, on peut estimer que le pétrole et le charbon sont très représentatifs de l'évolution des sources anthropiques de CO au cours de la période 1850-1950 A.D.

Les émissions de CO par le charbon ont été discutées au paragraphe IV.1; les données du Tableau V.10 sont basées sur la Figure V.12. La reconstitution des émissions de CO liées au pétrole a été obtenue à l'aide d'un facteur d'émission unique: nous avons déterminé un rapport d'émission CO₂/CO à partir des estimations faites par Logan et al., (1981) sur les émissions de CO et de CO₂ générées par l'utilisation des combustibles liquides au cours de l'année 1976. Ceci nous a permis d'estimer les émissions de CO liées à l'utilisation du pétrole au cours de la période 1850-1950 A.D., à partir d'une reconstitution des émissions de CO₂ liées elles aussi au pétrole, pour la même période (Keeling, 1994).

L'ensemble de ces données a permis d'établir une estimation des émissions de CO, liées à l'utilisation du charbon et du pétrole, pour la période 1850-1950 A.D. Le Tableau V.10 fait un bilan des résultats obtenus respectivement pour les années 1850, 1900, 1920 et 1950 A.D.

Notre scénario d'évolution des sources anthropiques de CO suggère que les émissions de CO ont été environ trois à cinq fois plus importantes au cours de la période 1920-1950 A.D. qu'entre 1850 et 1900 A.D. Ceci n'apparaît pas clairement dans le profil de concentration obtenu dans la glace du Groenland. Nous avons, en effet, estimé à 0,25 ppbv/an l'augmentation moyenne annuelle de la concentration en CO au cours de la période 1850-1900 A.D. et à seulement 0,35 ppbv/an celle correspondant à la période 1920-1950 A.D. On pourrait donc s'attendre, au regard des résultats obtenus pour ce scénario, à une augmentation moyenne annuelle beaucoup plus forte au cours de la période 1920-1950 A.D. Il faut noter toutefois que nous nous basons là sur l'hypothèse que la relation entre les teneurs en CO mesurées dans la glace du Groenland et l'évolution des sources anthropiques de CO aux moyennes et hautes latitudes nord est linéaire, ce qui n'est pas forcément le cas.

Sources	Emissions de CO (en Tg/an)			
	1850	1895-1900	1920	1950
Charbon	6	12-14	12-13	10
Pétrole	0	1-2	5	43
Bilan	6	13-16	17-18	53
Bilan/période	+ (7-10)		+ (35-36)	
Bois				
- Etats Unis	16	17	14	10
- France	1	0,5	0,5	0,5
- URSS	6	10	11	6
Bilan	23	27	25	16
Bilan/période	+ (4)		- (9)	

Tableau V.10: Scénario de l'évolution des deux principales sources anthropiques de CO (charbon, pétrole) au cours de la période 1850-1950 A.D. Comparaison avec une estimation des émissions de CO liées à l'utilisation du bois en tant que combustible.

Pour établir ce scénario, nous avons bien sûr été amenés à faire des approximations. Nous avons vu que la plupart de nos estimations ont été réalisées de manière indirecte: nous nous sommes basés sur les émissions de CO₂ et les facteurs d'émission de CO par rapport à CO₂ dont l'évolution au cours du XX^{ème} siècle est mal connue. Cela dit, on peut considérer que les différences d'émissions de CO enregistrées au cours des deux périodes étudiées sont très significatives. On peut, à ce propos, estimer que si les émissions de CO liées au charbon correspondant à la période 1850-1900 A.D. sont représentatives de l'importance des émissions anthropiques de CO au cours de cette période, celles liées au charbon et au pétrole pour la période 1920-1950 A.D. représentent vraisemblablement une sous-estimation des émissions anthropiques. D'autres sources technologiques de CO sont en effet apparues à cette période, ce qui amplifie d'autant plus la différence entre les émissions de CO apparues au cours de ces deux périodes.

Pour établir un scénario en accord avec les tendances dessinées par notre profil de concentrations en CO, il nous faut donc considérer l'existence d'autres sources anthropiques de CO au cours de la période 1850-1900 A.D. Trois sources d'émissions de CO ont été, jusqu'à présent, négligées dans notre scénario: l'utilisation du bois en tant que combustible, l'élimination des déchets agricoles et les feux de biomasse. Le bilan de notre scénario suggère que ces sources pourraient avoir représentées environ 15 à 20 TgCO/an au cours de la période 1850-1900 A.D. Ceci représente une émission de CO, deux à trois fois supérieure à celle liée au charbon pour la même période.

b Autres émissions:

- Description des données "bois" disponibles dans la littérature:

Il existe relativement peu de données sur la consommation de bois des pays situés aux moyennes et hautes latitudes nord pour les derniers siècles écoulés. Nous avons pu néanmoins disposer, grâce à la collaboration du Professeur P. Raimon de l'I.E.P.E. (Institut d'Economie et de Politique de l'Energie, CNRS, Saint Martin d'Hères), d'une base de données concernant l'utilisation des sources d'énergie au cours des deux derniers siècles en France et aux Etats-Unis

(Martin, 1988). Dans le cas du bois, les données disponibles sont exprimées en kilo tonnes équivalent pétrole (ktep), qu'il a fallu tout d'abord convertir en volume de bois brut puis en masse de bois. Nous avons pour cela considéré une masse spécifique du bois d'environ $0,73\text{g/cm}^3$ (Seiler et Crutzen, 1980). Nous avons ensuite déterminé les émissions de CO induites par les quantités de bois consommées en considérant un facteur d'émission de CO pour la combustion du bois de $0,06\text{ kgCO/kg bois}$ (Logan et al., 1981).

Afin d'affiner notre scénario, nous avons cherché, par ailleurs, des données historiques sur la consommation de bois de l'ex-URSS. Certaines données existent notamment celles rapportées par Melillo et al., (1988) et décrites dans la Figure V.16. On remarque sur cette Figure, qu'en 1850 A.D., le bois coupé était exclusivement utilisé comme combustible, alors que par la suite, la part représentée par les utilisations industrielles du bois est devenue largement majoritaire.

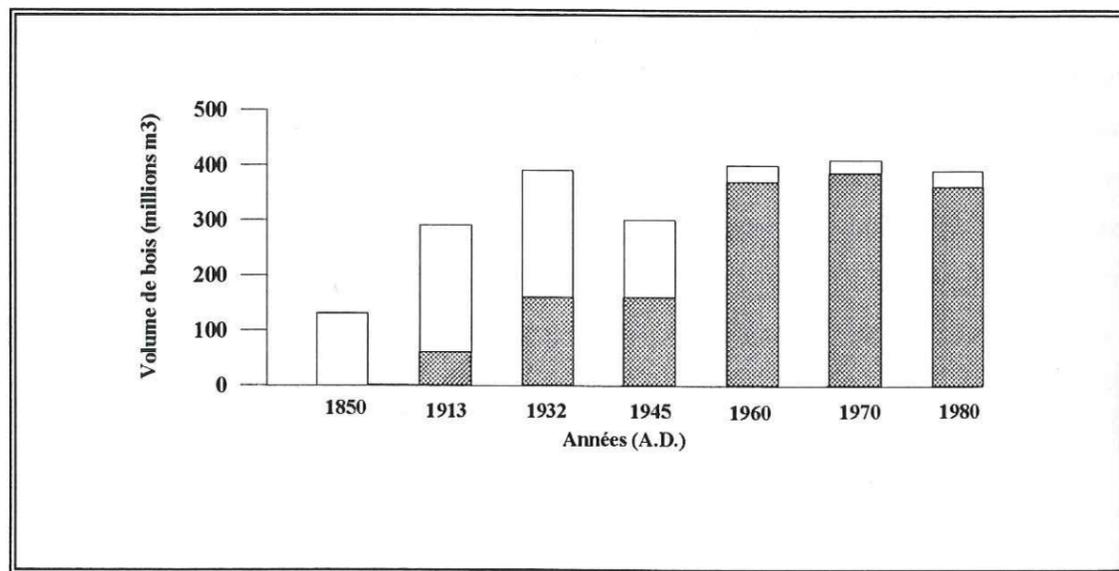


Figure V.16: Estimation des volumes de bois coupés en URSS au cours de la période 1850-1980 A.D. Les parties colorées correspondent aux volumes de bois à usage industriel, les autres aux volumes de bois utilisés en tant que combustible (d'après Melillo et al., 1988).

- Estimation des émissions de CO liées à l'utilisation du bois:

Les estimations faites à partir de l'ensemble de ces données (Tableau V.10) font tout d'abord apparaître l'importance des émissions de CO liées à l'utilisation du bois par rapport à celles engendrées par le charbon. Ainsi en 1850 A.D, le bois représente une source 4 fois supérieure à celle du charbon et le rapport d'émission entre ces deux sources est encore de 2 à la fin du XIX^{ème} siècle. L'origine de ce déséquilibre se situe principalement dans la politique énergétique adoptée par le continent nord américain au cours du XIX^{ème} siècle. Les Etats-Unis ont en effet continué d'utiliser massivement le bois au cours de cette période alors que l'Europe avait déjà adopté le charbon. Des quantités très importantes de bois ont été brûlées aux Etats-Unis pour le fonctionnement de l'industrie (P. Romain, communication personnelle). Par la suite, on constate que les émissions de CO liées à l'utilisation du charbon sont devenues petit à petit majoritaires, ce qui est en accord avec le remplacement progressif du combustible "bois" par le charbon.

Bien que le cycle atmosphérique du CO₂ soit différent de celui du CO, il nous a semblé intéressant de rappeler quelques conclusions issues de plusieurs études réalisées sur l'évolution des émissions de CO₂ au cours des deux derniers siècles. L'analyse des carottes de glace polaire a clairement montré que les concentrations atmosphériques en CO₂ ont augmenté de façon significative à partir de la période 1750-1800 A.D. (Barnola et al., 1995; Etheridge et al., 1996). Cette augmentation apparaît avant que la consommation des combustibles fossiles ne soit devenue une source significative de CO₂, ce qui suggère que des quantités importantes de CO₂ ont été émises dans l'atmosphère au cours de cette période à partir d'autres sources liées probablement à la déforestation et aux changements d'utilisation des sols.

Afin de quantifier les émissions de CO₂ dues à ces activités, plusieurs auteurs ont cherché à déconvoluer les enregistrements en CO₂ issus des carottes polaires en utilisant des modèles basés sur le cycle global du carbone. Les résultats obtenus (Figure V.17) indiquent que le déboisement a joué un rôle historique important dans la tendance des émissions de CO₂ au cours des XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles. Aujourd'hui, le taux de rejet du CO₂ provenant de la déforestation et des changements d'utilisation des sols représente environ 1/5 des émissions de CO₂ dues à l'utilisation des combustibles fossiles. Cependant, depuis 1860 A.D., on estime qu'environ 60 gigatonnes de carbone (GtC) ont été rejetées dans l'atmosphère à la suite du déboisement et à des fins agricoles, soit à peu près la moitié des 150 GtC liées à l'ensemble du déboisement et des 190

GtC émises à partir de l'activité humaine (Berger, 1992).

Il est difficile de déterminer l'impact de cette déforestation massive sur les concentrations en CO mesurées dans la glace du Groenland. Le CO₂ n'est sensible en effet qu'aux déforestations irréversibles et ceci n'est pas le cas du CO. De plus, du fait de la courte durée de vie du CO, les concentrations observées au Groenland n'ont pu être que peu influencées par une modification des forêts à basse latitude.

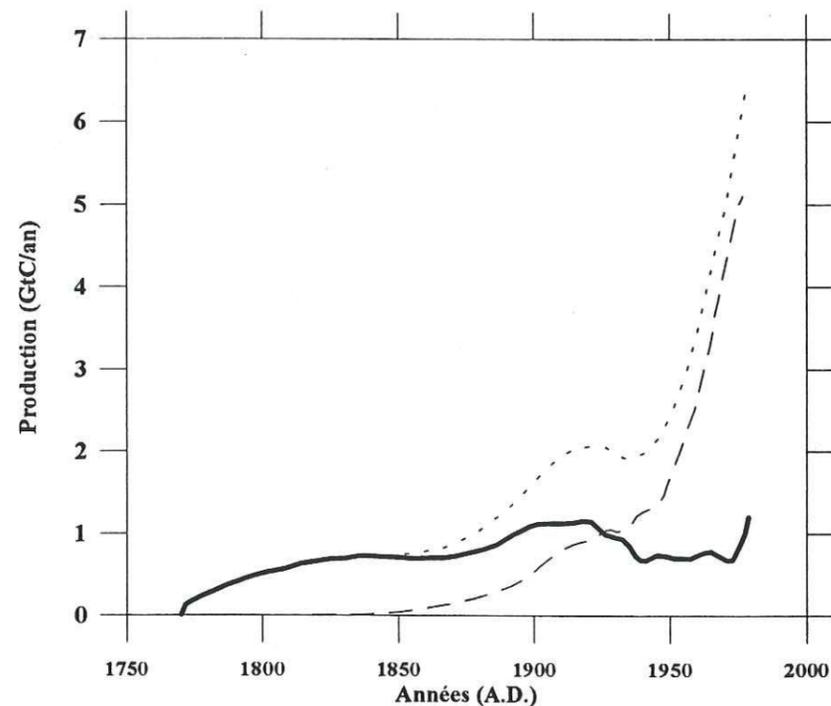


Figure V.17: Emissions de carbone dues à la déforestation et au changement d'utilisation des sols (courbe en trait plein) et à l'utilisation de combustibles fossiles (tirets longs). La courbe en tirets courts donne la production totale de CO₂ depuis 1760 jusqu'en 1990 en GtC/an. D'après Berger et références incluses, (1992).

L'augmentation des émissions de CO liées à l'utilisation du bois et calculées pour la période 1850-1900 A.D. (environ 4 Tg CO) paraissent relativement faibles par rapport aux 15 à 20 Tg CO manquants dans le bilan de notre scénario pour cette période. Tout d'abord, les incertitudes dont souffrent nos estimations sont très difficiles à quantifier pour ce qui est des données brutes disponibles dans la littérature, car leurs origines et les retraitements qu'elles ont successivement subies sont, en général, décrits de façon très sommaires. De plus, la consommation de bois est un paramètre très difficile à estimer, car elle est liée à la vie quotidienne

de la population, qui ne comptabilise bien sûr jamais les quantités de biomasse brûlées. Les quantités de bois utilisées par personne peuvent être très variables d'une région à une autre. Nous avons vu dans le chapitre I que leurs estimations peuvent varier du simple au triple suivant les auteurs. On comprend alors que les estimations finales soient plus ou moins précises.

Une autre source importante d'erreur réside dans la conversion de ces données brutes en émissions de CO. Nous avons utilisé pour cela des facteurs d'émission déterminés pour des feux se produisant à l'air libre (Logan et al., 1981). Ce type de feu n'est vraisemblablement pas représentatif des modes de combustion utilisés au cours des siècles passés. L'observation des pratiques agricoles et énergétiques actuelles des populations des pays sous-développés constitue un excellent moyen de se représenter celles des populations des siècles précédents. Le bois est utilisé à 50% environ pour les tâches culinaires, à 30% pour le chauffage et à 20% pour d'autres activités telles que le travail des métaux et la poterie (Andreae, 1991). Ces pourcentages varient, bien sûr, de façon très significative suivant que l'on considère les pratiques des populations des régions tropicales ou des hautes latitudes, car leurs besoins respectifs en chauffage ne sont pas les mêmes. Une partie du bois utilisé comme combustible (6 à 40%) est d'abord converti en charbon de bois. Or nous avons vu dans le chapitre I que du CO est produit en quantités beaucoup plus importantes lors de combustions lentes réalisées en présence de faibles quantités d'oxygène, ce qui est le cas lors de la fabrication du charbon de bois. Une étude récente s'est intéressée aux concentrations en CO observées dans une habitation en fonction du combustible brûlé (Kandpal et al., 1995). Celle-ci a montré qu'outre le charbon de bois, l'utilisation de bouses séchées constitue une autre source de CO bien plus importante que le bois brut. On peut considérer que ces deux types de combustible ont été largement utilisés au cours des siècles précédents et que par conséquent les émissions de CO liées à l'utilisation du bois en tant que combustible ont été largement sous-estimés dans notre scénario.

Compte tenu des incertitudes que nous venons de rappeler, nous retiendrons que l'estimation que nous avons faite des émissions de CO liées à l'utilisation du bois en tant que combustible a pu être sous-estimée. De plus, cette estimation n'a pas pris en compte les émissions de CO dues aux feux de forêts et à l'élimination des déchets agricoles. Nous allons voir que ces dernières ont pu être non négligeables au cours de la période 1850-1900 A.D.

- Contribution des émissions de CO liées aux feux de forêts:

L'écologie des forêts constitue un domaine complexe dans lequel les feux jouent un rôle important: ces derniers permettent une élimination naturelle de la matière organique accumulée au sol. Nous allons, dans ce présent sous-chapitre, focaliser notre discussion sur les forêts boréales, qui constituent vraisemblablement l'origine principale des feux visibles dans la glace du Groenland. Le lecteur pourra se reporter au Chapitre I pour une description plus détaillée de cet écosystème.

Peu d'études ont, jusqu'à présent, porté sur les émissions de carbone à partir des feux de forêts boréales. Stocks, (1991) a néanmoins compilé un ensemble de données statistiques provenant des forêts d'Alaska, de la Scandinavie et de l'URSS. L'auteur a estimé à 6,3 Tg/an les émissions de CO dues aux feux de forêts boréales au cours des années 1980. Une autre étude portant sur les feux de forêts en URSS (Krankina, 1991), a conduit à une estimation des émissions de carbone comprise entre 13 et 208 Tg C/an pour la période récente. Si l'on considère que le facteur d'émission CO/CO₂ pour ce type de feux est d'environ 10% (voir Chap. I), ceci nous conduit à une estimation des émissions de CO comprise entre 1 et 20 TgCO/an. L'importance de ce résultat par rapport à celui rapporté par Stocks, (1991) peut s'expliquer en partie par le fait que l'étude de Krankina inclue également des émissions des forêts tempérées.

Ces deux études montrent que les émissions de CO liées aux feux de forêts boréales sont importantes et qu'elles ne peuvent pas être négligées dans notre scénario de sources. On peut même penser que les émissions, au cours des siècles précédents, ont été supérieures à ces estimations. Plusieurs indices semblent l'indiquer: Stocks, (1991) a montré que les moyens mis en oeuvre pour combattre le feu sont aujourd'hui efficaces et modifient considérablement la distribution en taille des feux. Ces moyens ont largement fait défaut au cours des siècles précédents, entraînant une extension plus importante des feux. A l'heure actuelle, près de 40% des feux de forêts se produisant dans la zone boréale sont dus à la foudre, mais en raison de l'isolement des régions dans lesquelles ils se produisent, la foudre est à l'origine de pas moins de 80% des surfaces brûlées. Les zones boréales sont des régions qui se sont très lentement peuplées, l'impact de la foudre a donc dû être encore plus important par le passé.

A partir des mesures de la concentration en formiate dans la glace (voir III.2.2.3), Savarino, (1996) a déterminé un index de paléofeux pour la période couvrant le dernier millénaire. Le Tableau V.11 résume les différents événements de feux qui semblent avoir marqué cette période. Celle entre 1830-1930 A.D. a été particulièrement active en feux: elle se caractérise par une faible fréquence des feux, mais par une forte intensité de ces derniers. En revanche, la période 1600-1830 A.D. semble avoir été peu marquée par les feux.

	Période (A.D.)	Temps moyen séparant deux feux consécutifs (Années/feu)
Zone I	1200-1350	6,8
Inter-zone	1350-1500	21,4
Zone II	1500-1600	5,3
Inter-zone	1600-1830	25,5
Zone III	1830-1930	11,1

Tableau V.11: Fréquence des feux de forêts boréales au cours de la période 1200-1930 A.D. (D'après Savarino, 1996).

Ces résultats confirment que les feux de forêt boréales doivent être pris en compte dans le bilan des sources de CO au cours de la période pré-industrielle, ainsi que pour les deux derniers siècles. En regard des estimations faites par Stocks, (1991) pour l'époque actuelle, une émission moyenne de CO d'environ 10 Tg semble donc raisonnable pour la période 1850-1900 A.D. Cette estimation, équivalente, voire même supérieure à celle du charbon pour la même période, suggère que les feux de forêts boréales ont pu avoir un impact significatif sur les teneurs atmosphériques en CO au Groenland.

- L'élimination des déchets agricoles:

L'agriculture génère de nombreux déchets que l'homme doit éliminer ou recycler. On

considère que 30% de la biomasse se situe dans les racines des plantes cultivées et que 40% est utilisé en tant que nourriture, les déchets agricoles représentent donc environ 30% de la biomasse cultivée. Leur élimination se fait principalement par le feu. Des études récentes ont montré que 80% des déchets agricoles sont éliminés dans les pays en voie de développement, ce qui pourrait représenter 10 à 30% du carbone émis dans les tropiques par les feux de biomasse (Crutzen et Andreae, 1990). Dans ces pays, ces feux constituent une source complémentaire d'énergie (Andreae, 1991).

Seiler et Crutzen, (1981) ont estimé à 1700-2100 Tg/an la quantité totale de matière sèche brûlée provenant de déchets agricoles. Plus récemment, Andreae, (1991) a rapporté le chiffre de 2020 Tg de matière sèche brûlée. Si l'on considère que ces feux se produisent à ciel ouvert en présence de grande quantité d'oxygène, on peut considérer que le facteur d'émission CO/CO₂ est en moyenne égal à 5%. En se basant sur une teneur en carbone de 0,45g/g matière sèche et un taux de combustion de 90%, on peut estimer la quantité globale de CO émise par la combustion des déchets agricoles à environ 40TgCO/an.

Il est difficile, à partir de ce chiffre global, d'estimer la part représentée par les régions des moyennes et hautes latitudes nord, et cette difficulté s'accroît lorsque l'on tente d'estimer les émissions de CO liées à cette activité au cours des derniers siècles. Cependant, nul doute que du fait de l'augmentation de la population et de l'apparition d'une agriculture extensive et intensive, cette source de CO a pu influencer les teneurs atmosphériques en CO au Groenland au cours des derniers siècles. Nous n'avons trouvé aucune donnée historique à propos de l'élimination de ces déchets, il est d'ailleurs fort probable qu'il n'en existe pas. On peut néanmoins considérer que cette source a pu représenter quelques terragrammes de CO par an au cours de la période 1850-1900 A.D.

c. Conclusions:

Au cours des paragraphes précédents, nous avons tenté de définir un scénario d'évolution des sources de CO pour la période 1850-1950 A.D., afin de mieux comprendre l'origine du signal CO observé dans la glace.

Dans un premier temps, nous avons basé notre raisonnement uniquement sur les émissions anthropiques de CO liées aux utilisations du charbon et du pétrole. Nous sommes rapidement arrivés à la conclusion que d'autres sources anthropiques de CO doivent être prises en compte pour que le bilan de notre scénario soit compatible avec les tendances dessinées par notre profil de concentrations. Notons que nous n'avons pas envisagé, dans cette discussion, une augmentation des puits de CO au cours de la période 1900-1950 A.D., qui aurait pu diminuer l'effet de l'augmentation des sources anthropiques de CO au cours de cette période. Si cette hypothèse peut être exclue dans le cas du puits de CO lié au radicaux OH, nous pouvons l'envisager dans le cas des sols. L'apparition d'une agriculture intensive pourrait en effet avoir modifié de façon considérable ce puits.

Trois sources ont été considérées: la combustion du bois, les feux de forêts boréales et l'élimination des déchets agricoles. Nous avons, dans chacun des cas, tenté de donner une estimation des émissions de CO pour la période 1850-1950 A.D. Il ressort que l'effet cumulé de ces trois sources peut accorder un scénario de sources aux résultats enregistrés dans la glace.

Ce résultat présente des implications importantes pour la compréhension du cycle du CO. Nous avons en effet montré que les modèles n'observent pas de dissymétrie entre les concentrations en CO calculées pour chaque hémisphère pour la période pré-industrielle. Ceci est en grande partie lié au fait que les modèles ont, jusqu'à présent, considéré que les sources de CO en 1850 A.D. étaient exclusivement d'origine naturelle et au fait que l'impact des feux de forêts tempérées et boréales a pu être sous-estimé. Nos résultats combinés à notre scénario montrent qu'il n'en est rien et que des sources anthropiques de CO doivent être prises en compte pour les futures simulations de l'époque pré-industrielle. Un travail de modélisation est maintenant entrepris au LGGE par Patricia Martinerie en collaboration avec Maria Kanakidou (LMCE). L'utilisation du modèle 3D MOGUNTIA (Crutzen, 1995) devrait permettre de mieux quantifier l'impact des utilisations de bois aux moyennes et hautes latitudes nord sur les teneurs en CO mesurées dans la glace du Groenland.

Conclusions et perspectives

Ce mémoire présente une des rares études concernant le monoxyde de carbone dans la glace des régions polaires. Elle constitue une avancée certaine dans la compréhension des processus de contamination en CO induits par la méthode d'extraction utilisée. Ainsi, par rapport à la méthode expérimentale mise au point par Polle, (1993), nous retiendrons deux améliorations significatives:

- l'acquisition d'une gamme de gaz étalon: ces mélanges nous permettent, à présent, de déterminer nos mesures glace par rapport à une échelle de calibration internationale; leurs concentrations en CO proches de celles que nous mesurons dans la glace confèrent, par ailleurs, une précision satisfaisante à notre méthode analytique;

- une meilleure compréhension des sources de contamination induites par la méthode d'extraction par fusion-regel. Nous avons montré que la matière organique présente à la surface de la glace constitue la source majeure de contamination en CO au cours de l'extraction du gaz et cette contamination a pu être éliminée grâce à une préparation plus rigoureuse des échantillons analysés.

Cette méthode expérimentale a été appliquée à un nombre important d'échantillons (au total 150 environ) provenant de carottes antarctiques et groenlandaises. Pour la première fois, nous avons pu proposer une interprétation en terme de signal atmosphérique sur les deux derniers siècles. On remarque en particulier la bonne cohérence de ces résultats avec les mesures atmosphériques actuelles.

Ainsi, l'analyse des carottes Eurocore (Groenland) et D47 (Antarctique) nous a permis de retracer l'évolution au cours de la période 1800-1950 de la concentration en CO aux hautes latitudes. Il apparaît une augmentation d'environ 20% des teneurs en CO au cours de cette période, dans l'hémisphère nord, en phase avec l'évolution des sources anthropiques de monoxyde de carbone telles que la combustion du charbon et la consommation des carburants liquides. Au cours de la période 1850-1916, l'Antarctique se caractérise en revanche par une relative stabilité des teneurs en CO, qui suggère que les hautes latitudes sud sont restées marquées, pendant au moins la première partie de l'ère industrielle, par la prédominance de sources naturelles de CO.

A partir d'un scénario d'évolution des sources, nous avons montré que ces résultats présentent des implications importantes dans la compréhension du cycle du CO. Jusqu'à présent, les modèles ont considéré que les sources de CO en 1850 A.D. étaient exclusivement d'origine naturelle. Mais nos résultats suggèrent que des sources anthropiques de CO doivent être prises en compte pour les futures simulations de l'époque pré-industrielle.

Par contre, l'étude de la partie basse de la carotte Eurocore suggère la possibilité d'interactions physico-chimiques au sein de la glace pouvant modifier le signal atmosphérique originel. Le profil de concentration en CO présente en effet dans cette partie de la carotte, une variabilité importante qui ne peut pas être a priori expliquée par la modification des sources et des puits de CO. L'existence de mécanismes d'oxydation de la matière organique contenue dans la glace pourrait être à l'origine des variations observées sur ces niveaux. Nous avons de plus souligné la similitude de ce profil avec celui du CO₂ obtenu pour la même carotte.

Au stade de l'interprétation où nous nous trouvons, il apparaît désormais nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie des mécanismes mis en oeuvre au sein de la glace. Il faudra, dans un premier temps, mieux établir la corrélation pouvant exister entre les profils de CO₂ et de CO, en réalisant de nouvelles mesures sur des échantillons de la carotte Eurocore. Par ailleurs, l'extension du profil sur l'ensemble de l'Holocène à partir de la carotte GRIP nous permettra de vérifier si le phénomène observé dans la glace du Groenland persiste à des profondeurs plus importantes. Il faut souligner que ceci ne semble pas être le cas dans la glace antarctique. Il est par ailleurs indispensable de développer l'identification des composés organiques présents dans la glace. L'étude de la chimie de la glace a récemment porté sur certains composants de la matière organique dans la glace du Groenland, dont les hydrocarbures aromatiques (Jaffrezo et al., 1993 ; Hoyau et al., 1996), les acides carboxyliques légers (Staffelbach et al., 1991), le carbone suie et le carbone total (Legrand et al., 1995 ; Pertuisot et al., 1994 ; Cachier, 1995).

Au cours de ce travail, l'étude du CO a porté sur la période couvrant les deux derniers millénaires, il est à présent nécessaire d'étendre cette étude à l'échelle de l'Holocène et des grands changements climatiques (glaciaires et interglaciaires). Les premiers résultats que nous avons obtenus à partir de la carotte Vostok ont fait apparaître une contamination possible des teneurs

en CO observées, due à l'utilisation de fluide au cours de l'extraction de la carotte. De tels échantillons nécessitent vraisemblablement une préparation particulière qu'il nous faudra déterminer. Il est certain que l'étude de cette carotte devrait nous permettre de mieux comprendre le couplage CO-CH₄ et son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère. Nous devrions également obtenir des informations très intéressantes sur la variabilité des sources de CO liée aux grands changements climatiques. Une autre approche en terme de compréhension du cycle naturel du CO serait la comparaison avec la carotte GRIP qui, elle aussi, couvre le dernier cycle climatique. L'étude simultanée du méthane, du CO et des acides organiques durant la dernière transition glaciaire-interglaciaire en Antarctique comme au Groenland apportera des informations importantes sur le rôle des émissions biogéniques sur le budget de CO.

Parallèlement à ces mesures, un travail de modélisation devra être entrepris afin de procéder à des analyses de sensibilité relatives aux différents acteurs jouant un rôle dans le cycle du CO, et visant à une interprétation des budgets et des flux sur les 200 dernières années.

ANNEXES

ANNEXE A

CALCUL DE LA CONCENTRATION EN CO DES BULLES D'AIR PIEGEES DANS LA GLACE

Lors d'une analyse, la pression P_i de gaz détendu dans la boucle d'injection est lue au capteur Barocel, et la surface A_i du pic correspondant est donnée par l'intégrateur. Un logiciel nous permet de retraiter chaque chromatogramme. La courbe d'étalonnage associée à la surface A_i la pression $P_{ét}$ du gaz étalon de concentration $C_{ét}$ (Figure A.1). La teneur en CO (C) de l'échantillon est alors:

$$C = \frac{P_{ét}}{P_i} \cdot C_{ét}$$

et l'erreur expérimentale sur C (ΔC) s'écrit:

$$\Delta C = \left(\frac{\Delta P_{ét}}{P_{ét}} + \frac{\Delta P_i}{P_i} + \frac{\Delta C_{ét}}{C_{ét}} \right) \cdot C$$

ΔP_i est l'erreur faite sur la lecture de la pression totale. $\Delta C_{ét}$ correspond à l'incertitude sur la valeur absolue de $C_{ét}$ et à l'effet d'éventuelles microfuites dans la ligne du gaz étalon. C'est une erreur systématique qui n'augmente pas la dispersion des points de l'étalonnage, et n'influe pas sur la précision expérimentale. $\Delta P_{ét}$ est l'erreur provenant de l'étalonnage et de la mesure de la surface du pic CO.

Avant chaque analyse, un étalonnage associé à la pression P de gaz étalon une surface A du pic de CO. La réponse du détecteur est considérée comme étant linéaire dans la gamme réduite

de pressions (10-100 Torr) où nous travaillons (Figure A.1). Ceci n'est pas le cas pour des intervalles de pression plus importants.

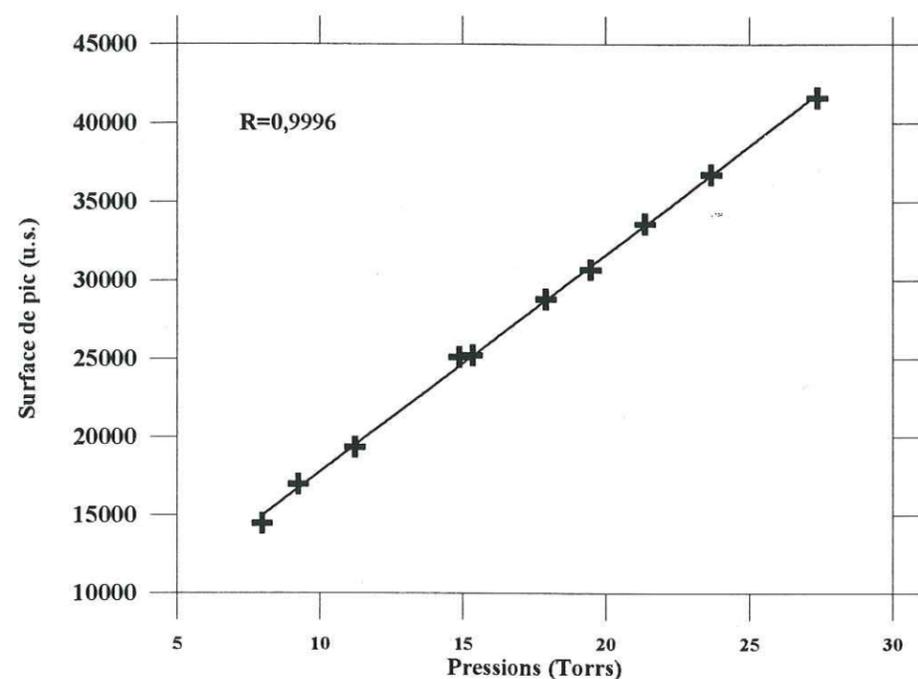


Figure A.1: Exemple de courbe d'étalonnage obtenue au cours de l'analyse du CO.

Nous pouvons calculer la régression linéaire du premier degré suivante: $A = a \cdot P + b$

ou encore $A = a \cdot (P - P^*) + A^*$

$$\text{avec } P^* = \frac{\sum P_j}{N}, \quad A^* = \frac{\sum A_j}{N}, \quad a = \frac{\sum (P_j - P^*) \cdot (A_j - A^*)}{\sum (P_j - P^*)^2}$$

N étant le nombre d'injections.

L'erreur $\Delta P_{\text{ét}}$ est estimée par la méthode de Student (CETAMA, 1969) en faisant les hypothèses suivantes:

- La pression de gaz étalon injectée est connue exactement. Ceci n'est pas le cas, mais

l'erreur sur la pression P introduit une erreur sur la surface A du pic CO qui est prise en compte.

- La variation de A à P fixée suit une loi normale.
- La variance résiduelle de A est indépendante de P. Cette condition est assurée car nous travaillons dans des gammes réduites de pression.
- La moyenne de A à P fixée est une fonction linéaire de P. Cette hypothèse de linéarité de l'étalonnage est vérifiée dans la gamme restreinte de pression où nous travaillons.

Compte tenu de ces hypothèses, la méthode de Student nous dit que la variance résiduelle de A autour de la droite de régression s'écrit:

$$S_2^2 = \frac{\sum (A_j - A^*)^2 - a^2 \cdot \sum (P_j - P^*)^2}{N - 2}$$

Par ailleurs, la variance de la pression déduite de l'étalonnage s'exprime par:

$$S_p^2 = \frac{S_2^2}{a^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{N} + \frac{(P_{\text{ét}} - P^*)^2}{\sum (P_j - P^*)^2} \right)$$

et l'intervalle de confiance sur $P_{\text{ét}}$ est:

$$\Delta P_{\text{ét}} = S_p \cdot t_{1-\alpha/2}^{N-2}$$

où $t_{1-\alpha/2}^{N-2}$ est la variable de Student à N-2 degrés de liberté au niveau de confiance 95%.

L'erreur expérimentale faite sur la mesure est alors:

$$\Delta C = \left(\frac{S_p \cdot t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{P_{\text{ét}}} + \frac{\Delta P_i}{P_i} \right) \cdot C$$

L'erreur faite sur la lecture de la pression totale (ΔP_i) est de 0,02 mm Hg. P_i est comprise entre 10 et 100 mm Hg. Nous avons donc $\Delta P_i/P_i < 0,2\%$, et ce terme est négligé devant le premier terme qui se chiffre à plus de 2%. On obtient donc en définitive:

$$\Delta C \sim C \cdot \frac{S_p \cdot t_1^{N-2}}{P_{ét}}$$

ANNEXE B

PRELEVEMENTS D'AIR DANS LE NEVE:

I. La densification du névé:

Le névé est caractérisé par une porosité ouverte non nulle, ce qui signifie que des échanges, plus ou moins lents, se produisent encore entre l'air présent au sein du névé et l'atmosphère à sa surface. Par le tassement des couches de neige déposées chaque année, cette porosité ouverte a tendance à diminuer progressivement au fur et à mesure que la densité du névé augmente. A une certaine profondeur, qui est fonction de la température et de l'accumulation moyenne de neige, apparaît la transition névé-glace ; les bulles d'air sont alors complètement isolées de l'atmosphère: c'est le "close off". Celui-ci se situe à une profondeur comprise entre 50 et 100 mètres, l'air au bas du névé est alors vieux de quelques dizaines d'années.

La datation d'une carotte nécessite la connaissance précise de la différence d'âge entre l'air contenu dans la glace et l'atmosphère prévalant au moment du "close off". Pour estimer cette grandeur, une première approche consiste à déterminer la profondeur correspondant au "close off" à partir du profil de densité de la glace (celle du "close off" est voisine de $0,83 \text{ g/cm}^3$), puis à utiliser un modèle tenant compte de la diffusion moléculaire au sein du névé (Schwander et Stauffer, 1984; Schwander et al., 1988). Une autre approche consiste à analyser la composition gazeuse d'échantillons prélevés à différentes profondeurs du névé (Schwander et al., 1993). Cette opération consiste à introduire dans le trou de forage et à la profondeur désirée un manchon. Ce dernier est gonflé avec de l'air afin d'isoler le trou de l'atmosphère. L'air contenu dans les pores situés dans le fond du trou est ensuite pompé et stocké dans des bouteilles en verre ou en inox. De grandes quantités de gaz sont ainsi récupérées ce qui permet d'analyser de nombreuses traces gazeuses. L'air du névé est ensuite daté en fonction de la profondeur à partir des profils de concentrations obtenus.

Durant ce travail, deux séries d'échantillons d'air prélevés au sein de névés ont pu être

analysées. La première provient du carottage réalisé au col du Dôme par le LGGE (Juin 1994), et la deuxième d'un forage réalisé à la station Vostok (Antarctique) en décembre 1995.

II. Prélèvements d'air au col du Dôme:

Au cours d'un des deux forages effectués au col du Dôme, des prélèvements d'air ont été effectués dans le névé à 5 profondeurs différentes ainsi qu'à la surface. Deux types d'ampoule ont été utilisés pour cet échantillonnage : pour chaque profondeur, une ampoule en verre et une autre en inox ont été remplies. Cette opération a pour but d'étudier la stabilité de la composition gazeuse des mélanges prélevés en fonction du matériau utilisé. La Figure B.1 montre les teneurs enregistrées en CO dans les deux cas.

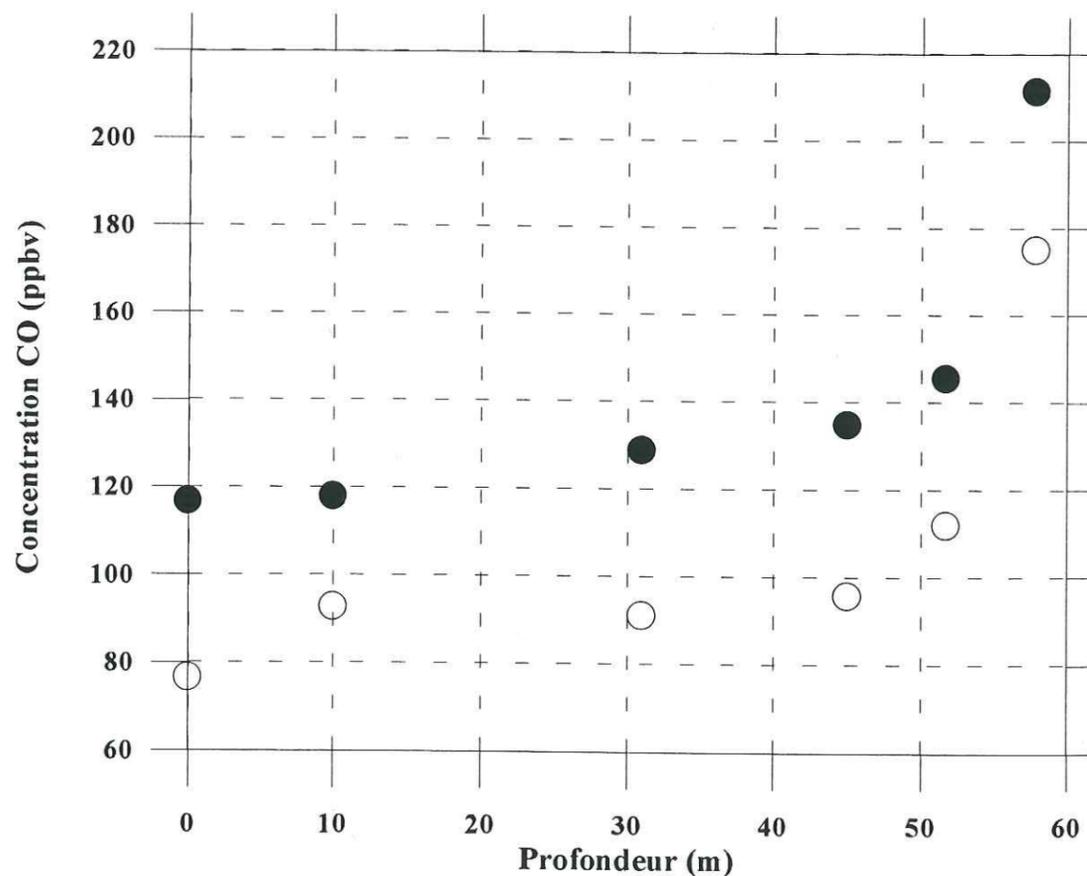


Figure B.1: Teneurs en CO mesurées au sein du névé au col du Dôme. 1) stockage dans des ampoules en verre: cercles vides ; 2) stockage dans des ampoules en inox: cercles pleins.

Un décalage important et reproductible apparaît pour l'ensemble des échantillons, les teneurs enregistrées dans le cas des ampoules en inox étant systématiquement supérieures de 35 à 40 ppbv de CO à celles obtenues pour les ampoules en verre. Ce phénomène peut s'expliquer par la préparation plus minutieuse accordée à ces dernières. Les ampoules en verre ont été, en effet, préalablement conditionnées au CSIRO par un balayage de vapeur d'eau utilisant de l'oxygène pur en tant que gaz vecteur. Une étude plus approfondie a été menée en ce qui concerne la stabilité dans le temps des échantillons contenus dans les ampoules en verre. Le Tableau B.1 et la Figure B.2 indiquent que l'évolution de ces mélanges est tout à fait raisonnable au cours du temps. Celle-ci représente environ 2 ppbv de CO par mois, ce qui est conforme à la contamination annoncée par le CSIRO lors du stockage d'air dans ce genre de récipients. Ces résultats nous amènent à deux conclusions:

- 1) les teneurs en CO très élevées enregistrées au sein du névé ne sont pas le fruit de contaminations liées au stockage,
- 2) leur véritable origine est liée soit au système de pompage de l'air utilisé, soit à l'existence de processus physico-chimiques au sein du névé.

Les ampoules en verre ont été également analysées par le CSIRO. Des différences significatives ont été enregistrées par rapport à nos mesures. La similitude des profils suggère que ce décalage quasi systématique pourrait provenir d'une différence dans les échelles de calibration utilisées. A l'heure actuelle, cette hypothèse n'a pu être confirmée, car les intercalibrations effectuées entre les deux laboratoires (Chap. III) ont conduit à des résultats satisfaisants.

Le site d'échantillonnage du col du Dôme se situe à 4200 mètres d'altitude à proximité de la vallée de Chamonix dont la pollution industrielle et automobile est importante. La teneur en CO mesurée à la surface de ce site (74 ppbv) est proche de celle enregistrée lors de prélèvements atmosphériques que nous avons effectués sur un autre glacier alpin: celui de la Girose dans le massif de l'Oisans (environ 76 ppbv). Bien que l'altitude du site soit élevée, de nombreuses couches de fusion sont visibles sur la carotte extraite au col du Dôme qui prouvent que les températures estivales peuvent être supérieures à zéro degré. Le profil de concentrations en fonction de la profondeur est très surprenant. La teneur en CO augmente en effet régulièrement lorsque la profondeur augmente. Nous avons observé un profil similaire dans les cas du CO₂ et

du N₂O, alors que celui du méthane décrit une tendance inverse et plus conforme à la logique.

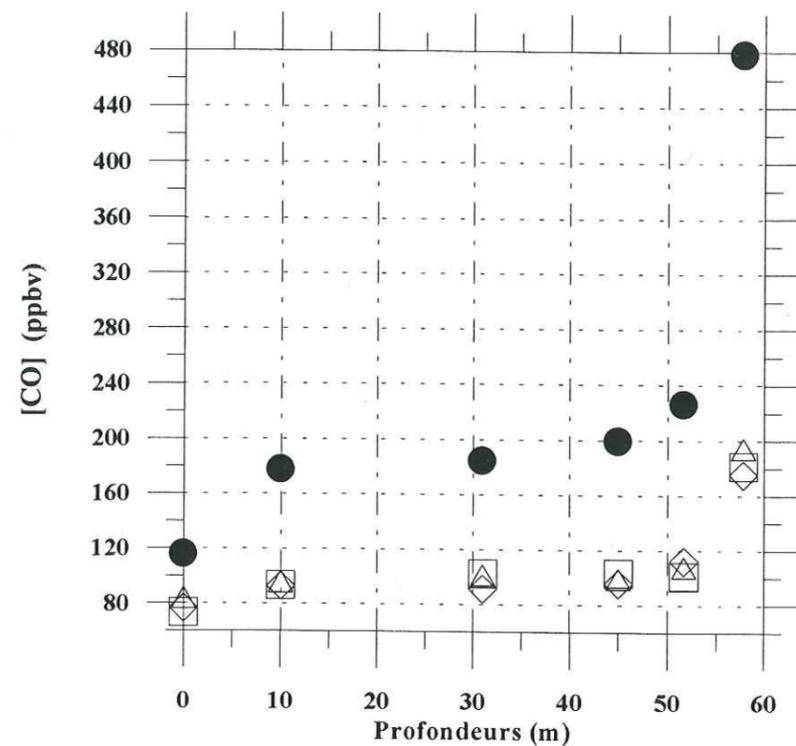


Figure B.2: Stabilité dans le temps de la concentration en CO des échantillons stockés dans des ampoules en verre. Les carrés, triangles et losanges représentent respectivement les concentrations mesurées le 16.06.94, le 19.07.94 et le 17.08.94. Les cercles pleins correspondent aux teneurs mesurées par le CSIRO.

Profondeurs (m)	[CO] ppbv (16.06.94)	[CO] ppbv (19.07.94)	[CO] ppbv (17.08.94)	[CO] ppbv (CSIRO)
0	760	73,2	810	115.5
10.00	930	92,7	930	177.7
31.00	91.1	102,6	98.6	184.0
45.00	95.6	103,0	96.2	198.7
51.65	111.9	100,9	104.8	225.6
57.83	174.9	181,3	191.6	478.0

Tableau B.1: Récapitulatif de l'ensemble des résultats numériques obtenus.

Si l'on suppose qu'aucune fuite n'est apparue lors du prélèvement des échantillons, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer de telles tendances: la première concerne le site qui est soumis à un apport non négligeable de poussières et de suies provenant des industries situées dans la vallée de Chamonix; celles-ci pourraient modifier la chimie au sein du névé et induire la production de CO et d'autres traces gazeuses. Nous avons vu dans le chapitre IV que du CO peut être produit au sein d'une phase aqueuse en présence de lumière et de matière organique. Tous ces éléments semblent pouvoir être réunis sur le site du col du Dôme. On peut imaginer que du CO soit produit au sein de la phase de fusion de la neige de surface, une partie de ce gaz serait alors libérée dans l'atmosphère jusqu'à obtention d'un équilibre. Le CO dissous restant pourrait être libéré par la suite au cours de la densification du névé et ainsi enrichir la base du névé en CO. Le profil obtenu pour le CO₂ semble renforcer cette hypothèse, car l'oxydation de la matière organique peut conduire également à du CO₂.

III. Prélèvements d'air à Vostok :

Dans le cadre d'un forage réalisé au cours de l'été austral 1995-1996 à la station antarctique de Vostok, des échantillons d'air ont été collectés à différentes profondeurs comprises entre la surface et 100 mètres environ. Le système d'extraction du gaz utilisé est identique au précédent et l'air collecté a été stocké dans des ampoules en verre. Celles-ci n'ont subi aucun traitement de surface particulier au préalable. La Figure B.3 montre les teneurs en CO mesurées pour chacun de ces échantillons. Ces mesures ont été réalisées 45 jours environ après la collecte des échantillons.

Le profil de concentrations obtenu fait apparaître une teneur en CO à la surface de l'ordre de 45 ppbv, conforme aux teneurs enregistrées actuellement en Antarctique au cours de l'été. Des teneurs similaires apparaissent à 40 m et entre 85 et 100 mètres de profondeur. Plusieurs échantillons ont conduit cependant à des teneurs en CO très importantes pouvant atteindre 140 ppbv. Pour chacun de ces échantillons, les mesures ont été réitérées et toutes ont confirmé cette forte variabilité.

Là encore, des problèmes de contamination semblent se poser. Les caractéristiques du site de Vostok sont très différentes de celles du col du Dôme de par notamment les températures beaucoup plus froides qui y règnent. Celles-ci, en moyenne égales à -55°C , excluent toute possibilité de fusion de la glace à la surface du névé. Nos résultats semblent donc plutôt faire apparaître une contamination au cours de l'extraction de l'air ou au cours de son stockage.

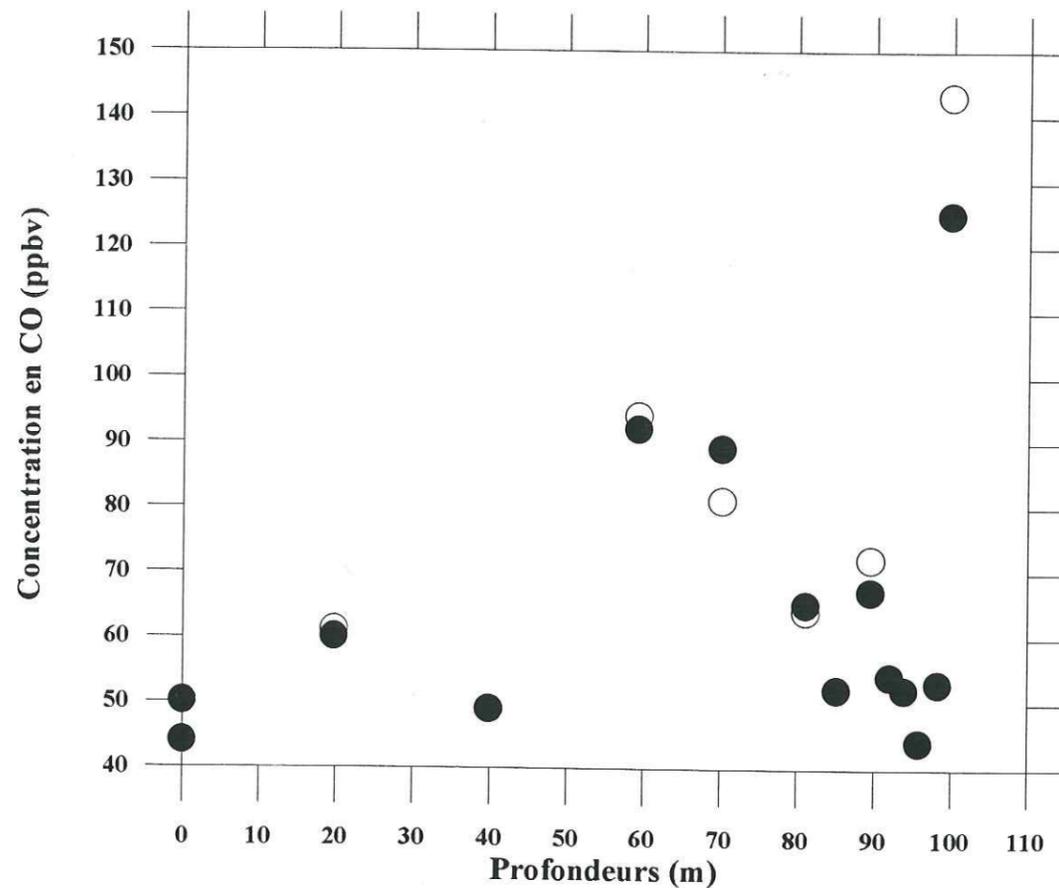


Figure B.3: Profil de concentration en CO en fonction de la profondeur dans le névé du site de Vostok. Certains échantillons ont été analysés une seconde fois (cercles vides) afin de confirmer les premiers résultats enregistrés (cercles pleins).

Les prélèvements d'air réalisés au col du Dôme ont montré que les ampoules en verre n'induisent pas de contamination significative en CO au cours du temps. En supposant que les

ampoules en verre utilisées à Vostok présentent les mêmes caractéristiques, il semble donc que la contamination observée apparaisse exclusivement au cours de la phase d'extraction de l'air.

IV. Conclusions:

L'étude décrite dans cette annexe constitue une étape préliminaire dans la compréhension des mécanismes mis en jeu au sein du névé. Elle semble néanmoins déjà indiquer que les glaciers tempérés ne sont pas des sites adaptés à l'étude du CO. En ce qui concerne des sites plus froids, les résultats enregistrés dans le névé de Vostok font apparaître, dans certains cas, des teneurs en CO vraisemblablement contaminées lors de l'extraction de l'air. L'origine de ce phénomène reste cependant encore inexplicée. Nul doute que ce type d'expérience devra être réitéré, à l'avenir, afin de mieux définir les sources potentielles de contamination inhérentes au système d'extraction de l'air du névé utilisé.

Aucune conclusion ne peut être tirée de ces premiers résultats quant à la stabilité du CO au sein du névé. A ce propos, signalons qu'une étude similaire a été réalisée à Pôle Sud (1995) et que les résultats semblent être très encourageants (M. Bender, communication personnelle).

ANNEXE C

MESURES DE LA CONCENTRATION EN HYDROGENE DE L'AIR EXTRAIT DE LA GLACE

I. Introduction:

En marge des mesures CO présentées dans ce manuscrit, nous avons pu estimer la teneur en hydrogène du gaz extrait de la glace. Le détecteur à base d'oxyde mercurique permet, en effet, de quantifier ce composé.

La concentration atmosphérique actuelle en hydrogène est d'environ 500 ppbv. A partir des estimations du budget global de l'hydrogène, certains auteurs ont proposé une teneur pré-industrielle comprise entre 200 et 300 ppbv (Brasseur et Solomon, 1986; Khalil et Rasmussen, 1990) suggérant que les teneurs en hydrogène ont doublé depuis le début de l'ère industrielle. Par comparaison avec ces estimations, il apparaît très clairement que les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude ne représentent pas un signal atmosphérique.

Le but de cette annexe est, par conséquent, de mieux déterminer l'origine du signal enregistré. Nous allons montrer que des phénomènes de diffusion moléculaire à travers la glace peuvent être un élément de réponse à l'interprétation des profils de concentrations obtenus.

II. Présentation des résultats:

Par l'intermédiaire du CSIRO, il nous a été possible d'obtenir une estimation des teneurs en hydrogène des standards australiens utilisés pour l'analyse du CO (Chap. III, Tableau III.7). La précision avec laquelle l'équipe du CSIRO a déterminé ces teneurs est d'environ $\pm 10\%$. A partir de ces standards, nous avons pu montrer qu'un étalonnage basé sur la hauteur du pic chromatographique de l'hydrogène en fonction de la pression totale de gaz injectée est plus précis

que celui prenant en compte la surface du pic. Nous estimons à environ $\pm 10\%$ la précision de nos mesures.

Les Figures C.1 et C.2 présentent les profils de concentration en hydrogène obtenus en fonction de la profondeur dans le cas des carottes antarctiques: D47 et Vostok (BH3 et BH5) et des carottes groenlandaises: Eurocore et GRIP. L'examen de chacun de ces profils fait apparaître plusieurs caractéristiques intéressantes:

- 1) une diminution systématique des teneurs en hydrogène lorsque la profondeur augmente. Dans le cas de la carotte GRIP, cette tendance s'inverse à partir d'une profondeur voisine de 400 mètres,

- 2) les concentrations obtenues, en général, dans la partie haute de chacune des carottes sont largement supérieures à celles observées actuellement dans l'atmosphère. Le rapport entre ces concentrations est de 4 dans le cas de la carotte Eurocore,

- 3) les teneurs enregistrées pour des échantillons situés à des profondeurs plus importantes sont toutefois plus raisonnables, notamment pour la carotte Eurocore, où nous enregistrons des teneurs de l'ordre de 200 à 300 ppbv pour un âge du gaz correspondant à la période pré-industrielle.

III. Interprétation:

Pendant le stockage et le découpage d'un échantillon de glace, des phénomènes de diffusion et d'échange avec l'air ambiant peuvent apparaître, ceci d'autant plus que les carottes qui remontent en surface sont en déséquilibre important avec l'atmosphère. Une étude réalisée sur des échantillons de la carotte Vostok a suggéré une perte en hélium comprise entre 27 et 42% de la teneur initialement présente dans la glace (Jean-Baptiste et al., 1993). En considérant une carotte de glace typique de diamètre 100 mm remontant d'une profondeur voisine de 700 mètres, Jean-Baptiste et al., (1993) ont montré à l'aide d'une résolution numérique aux différences finies de la loi de Fick qu'il ne faut pas plus de 7 jours pour que la partie centrale de la carotte soit déjà affectée par des phénomènes de diffusion. Par ailleurs, un second schéma numérique, analogue au précédent, a permis de montrer l'influence significative du pompage lors de la mise sous vide

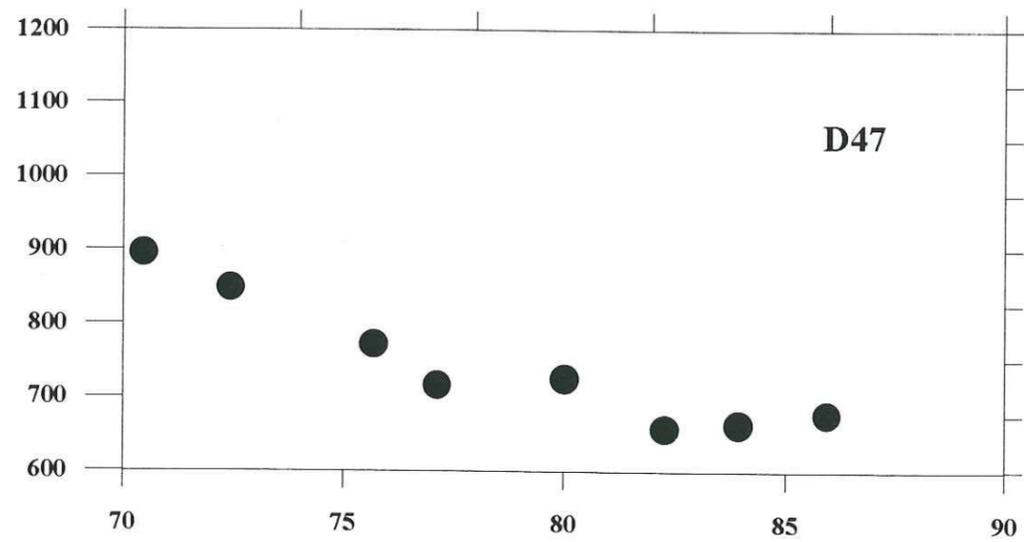
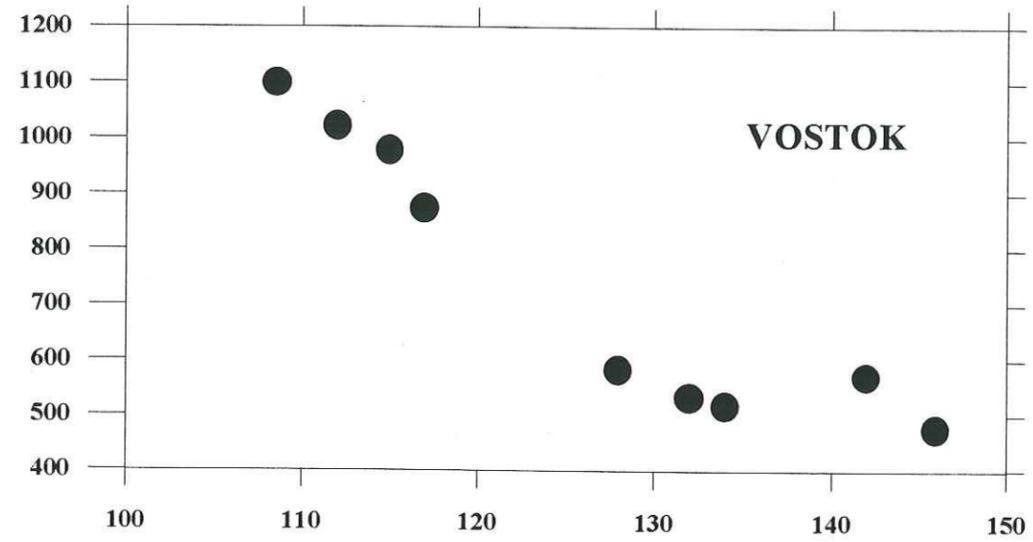


Figure C.1: Profils de concentrations en hydrogène en fonction de la profondeur obtenus pour les carottes antarctiques D47 et Vostok (BH3 et BH5).

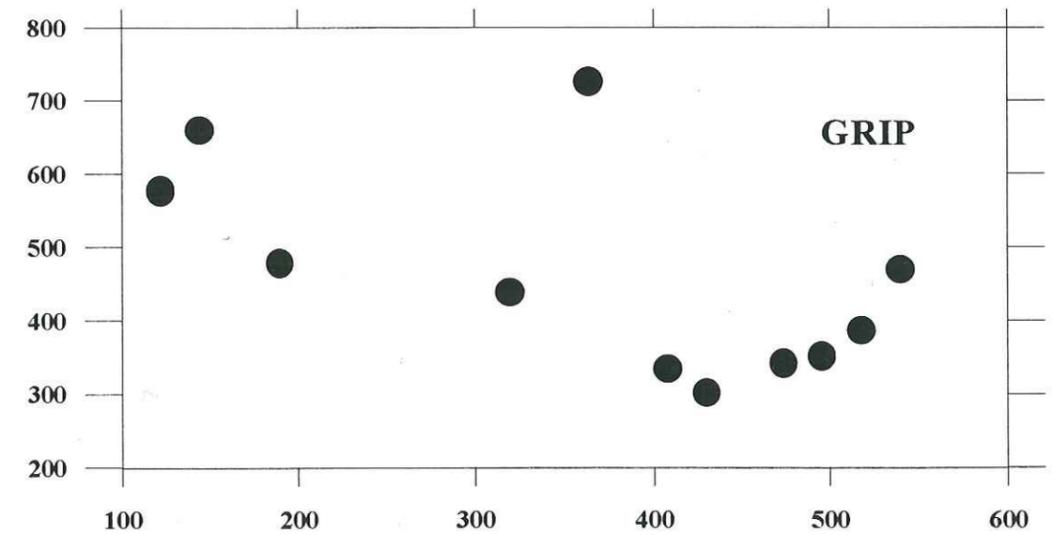
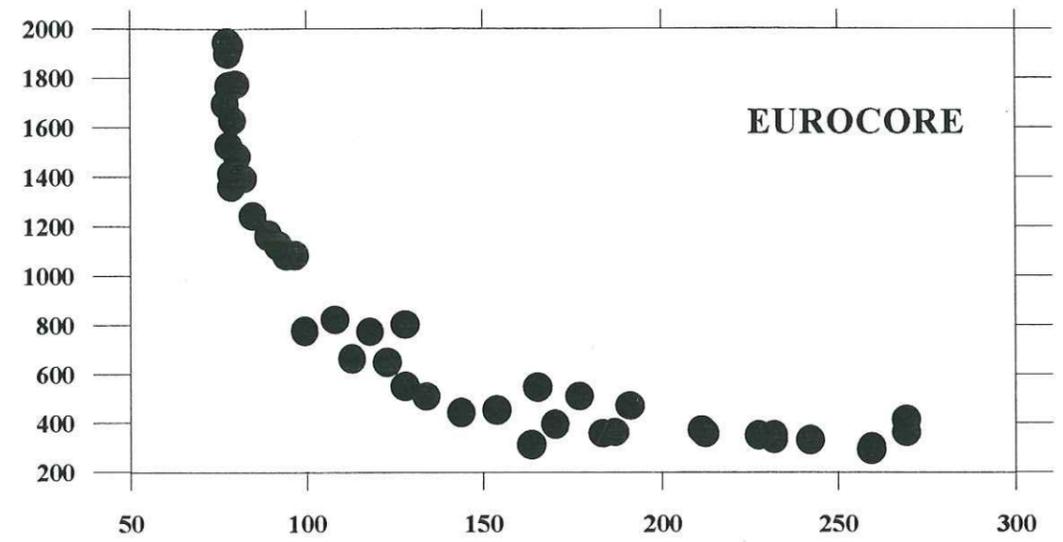


Figure C.2: Profils de concentrations en fonction de la profondeur obtenus dans le cas des carottes groenlandaises: GRIP et Eurocore.

de l'échantillon. Ainsi, une perte d'hélium de 10 à 16% a été mise en évidence pour un temps de pompage égal à 3 minutes seulement.

La molécule d'hydrogène, de par sa taille, est connue pour sa constante de diffusion élevée dans de nombreux matériaux, au même titre que l'hélium. A notre connaissance, aucune étude n'a jusqu'à présent été réalisée sur la diffusion de l'hydrogène dans la glace. Quelques données existent, par contre, en ce qui concerne celle de l'hélium: dans la gamme de température -10/-50°C qui nous intéresse, le coefficient de diffusion est compris entre 10^{-6} et $2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

En vue de mettre en évidence pour l'hydrogène des phénomènes de diffusion similaires à ceux décrits ci-dessus, nous avons effectué un prélèvement d'air ambiant de la chambre froide dans laquelle est stocké l'ensemble des carottes du LGGE. Une teneur en hydrogène égale à 1529 ± 63 ppbv a été enregistrée. Cette concentration, largement supérieure à celle typiquement observée dans l'atmosphère actuelle, suggère qu'une diffusion d'hydrogène peut se produire au sein des carottes. Ce phénomène est dicté ici par la différence entre la pression partielle en hydrogène dans l'air de la chambre froide et celle au sein des pores de la glace. Compte tenu du temps de stockage des carottes étudiées au cours de cette étude, on peut estimer que ces phénomènes de diffusion ont atteint leur état d'équilibre.

Si nous partons, à présent, de l'hypothèse que la teneur en hydrogène de l'atmosphère prévalant au moment de la fermeture des pores, pour des échantillons situés dans la partie haute des carottes étudiées, est égale à environ 500 ppbv (teneur atmosphérique actuelle), une diffusion d'hydrogène devrait se produire jusqu'à une pression d'environ 3 bars au sein des pores. La Figure C.3 décrit l'évolution de la pression au sein des pores de la glace en fonction de la profondeur et du site. Une pression de 3 bars apparaît dans les pores, respectivement à 90-95 mètres pour la carotte D47, 110-115 mètres pour Eurocore et 140 mètres pour la carotte Vostok.

En comparaison, les profils de concentrations en hydrogène (Figures C.1 et C.2) font apparaître une relative stabilisation pour des profondeurs respectivement égales à 80-85 mètres pour la carotte D47, 110-120 mètres pour Eurocore et environ 130 mètres dans le cas de la carotte Vostok. Malgré des incertitudes importantes sur la variabilité temporelle des teneurs en

hydrogène de l'air ambiant de la chambre froide et sur la composition originelle de l'air piégé dans la glace, ces résultats semblent valider notre hypothèse de départ suggérant que l'échantillon de glace pourrait avoir été contaminé par une diffusion moléculaire de l'hydrogène de l'atmosphère ambiant dans la glace.

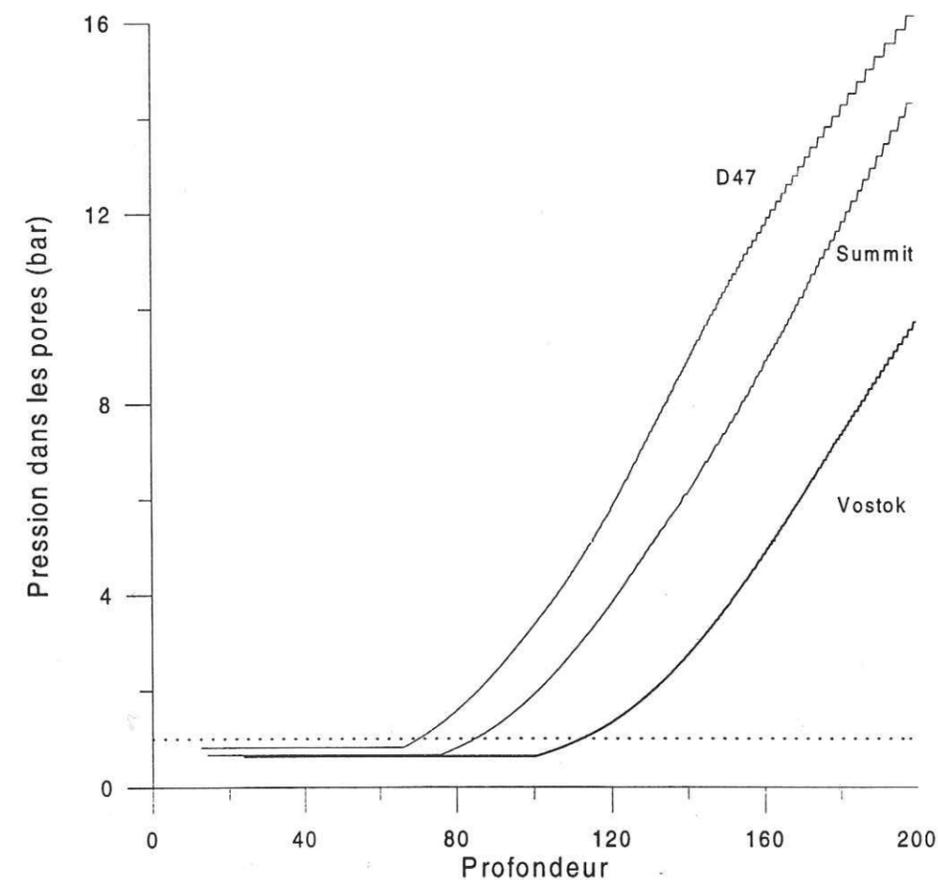


Figure C.3: Evolution de la pression au sein des pores de la glace en fonction de la profondeur et de la carotte considérée. Les profils de pression ont été déterminés à partir d'un modèle de densité (Barnola et al., 1991) en faisant intervenir les paramètres: pression atmosphérique et profondeur au "close off".

Ce phénomène semble relativement reproductible d'une carotte à une autre. La Figure C.4 montre, en effet, que la diminution des concentrations en hydrogène observée en fonction de la pression au sein des pores peut être approximée par une relation linéaire pour chacune des carottes. Les droites correspondantes présentent des pentes voisines dans le cas des carottes

Eurocore et Vostok alors que celle pour la carotte D47 est plus faible.

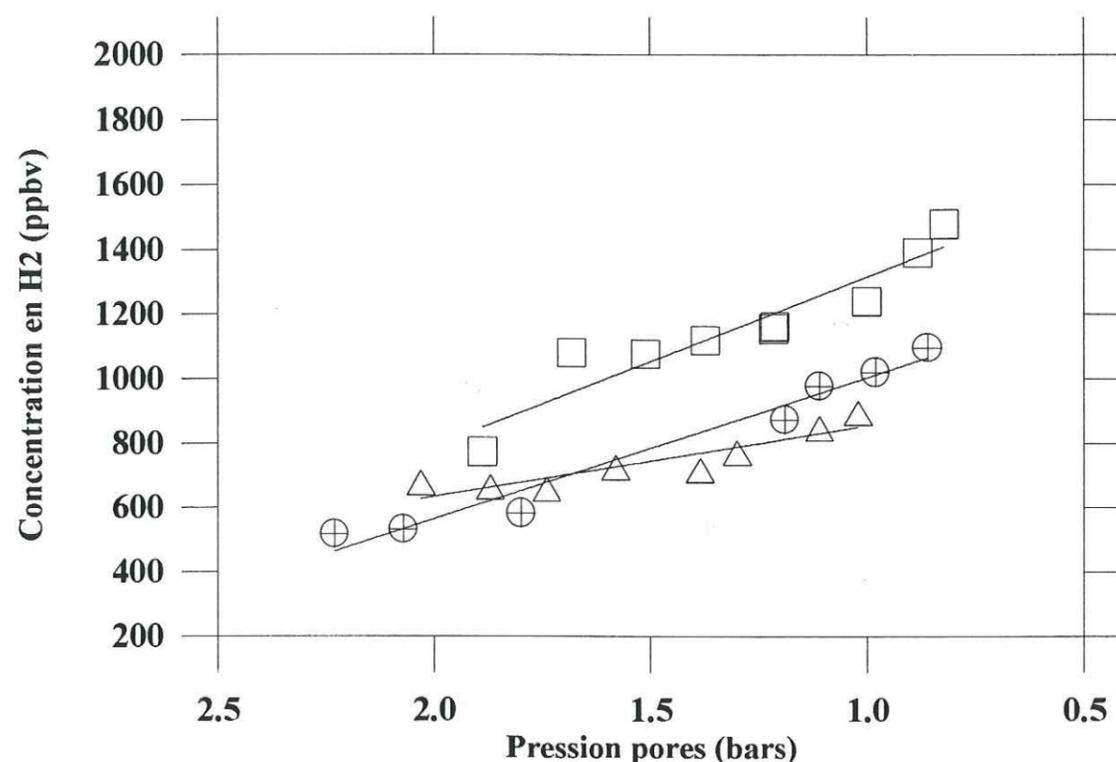


Figure C.4: Profils de concentrations en hydrogène pour une pression au sein des pores comprise entre 0,5 et 2,5 bars. Les carrés correspondent à la carotte Eurocore, les triangles à la carotte D47 et les cercles aux carottes Vostok BH3 et BH5. Les lignes en trait continu représentent la tendance moyenne pour chaque ensemble de points.

Cette hypothèse implique toutefois que des échanges par diffusion moléculaire apparaissent également entre la glace et l'air ambiant lorsque la pression partielle d'hydrogène au sein de la glace dépasse celle de l'air ambiant. Ce phénomène devrait induire un appauvrissement des pores en hydrogène. Or nous n'observons pas ce phénomène pour des profondeurs plus importantes. Dans le cas de la carotte Eurocore, la concentration en hydrogène semble diminuer très lentement et même quasiment se stabiliser à une valeur voisine de 300 ppbv. Notons que cette concentration est similaire à celle calculée par les modèles pour la période pré-industrielle. Un phénomène inverse apparaît dans le cas de la carotte GRIP.

Nous pensons que l'interprétation des profils de concentration obtenus à des profondeurs plus importantes ne peut pas être uniquement basée sur un phénomène de simple diffusion à travers la glace. En effet, d'autres processus peuvent intervenir, notamment :

- l'apparition de micro-fractures au sein de la glace suite à la relaxation de cette dernière. Ce phénomène peut induire des modifications structurelles de la glace pouvant rendre le phénomène de diffusion beaucoup plus complexe. Les profils de pression au sein des pores que nous avons présentés dans la Figure C.3 ne tiennent pas compte de la relaxation de la carotte. Il est vraisemblable que l'augmentation de la pression a été surestimée pour ces profils lorsque les profondeurs deviennent importantes.

- la quantité d'hydrogène dissous dans la matrice de la glace. La relaxation de la carotte peut modifier les équilibres de phase au sein de la glace et induire un appauvrissement ou un enrichissement en hydrogène de la glace.

IV. Conclusions:

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'existence de phénomènes de diffusion moléculaire au sein de la glace. Ce processus apparaît après l'extraction de la carotte. Nous avons montré que, du fait de la différence de pression partielle d'hydrogène au sein des pores de la glace et dans l'atmosphère environnante, un enrichissement en hydrogène apparaît dans la partie haute de chacune des carottes étudiées. L'intensité du phénomène de diffusion impliqué semble relativement analogue d'une carotte à une autre.

L'interprétation des profils de concentration en hydrogène obtenus pour des profondeurs plus importantes semble plus difficile, car l'influence d'autres paramètres tels que la relaxation de la carotte peuvent intervenir de façon significative. Une acquisition de données supplémentaires est nécessaire pour des carottes profondes afin de pouvoir mieux mettre en évidence des tendances systématiques.

En définitive, il ressort de cette étude que l'analyse des carottes polaires ne permettra pas d'étudier un jour les variations passées de la teneur en hydrogène. Nous ne faisons ici que confirmer une caractéristique qui ne faisait jusque là aucun doute.

ANNEXE D

RECAPITULATIF DES RESULTATS NUMERIQUES

Cette annexe présente l'ensemble des résultats numériques obtenus au cours de ce travail. Pour chaque échantillon analysé sont décrits les paramètres suivants: la profondeur, l'âge du gaz, la masse de l'échantillon, la concentration en CO mesurée, la teneur en air et enfin la concentration en hydrogène. Plusieurs échantillons n'ont pas pu être pesés à la suite de problèmes de fonctionnement de la balance.

I. Résultats obtenus dans le cas de la carotte Eurocore:

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age Air (ans)	C _{co} +/- ΔC _{co} (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _[H₂] +/- ΔC (ppbv)
142	77,07	1952	161,4 +/- 5,2	43,63	0,064	1692 +/- 138
143	77,58	1950,8	208,1 +/- 4,4	47,58	0,078	1941 +/- 142
143	77,63	1950,7	112,4 +/- 3,0	/	/	1894 +/- 139
144	78,03	1949,5	165,3 +/- 4,1	51,75	0,06	1908 +/- 141
144	78,08	1949,3	113,2 +/- 1,8	/	/	1523 +/- 111
144	78,13	1949,2	117,6 +/- 2,2	51,93	0,073	1765 +/- 128
144	78,18	1949,06	118,7 +/- 3,0	51,86	0,06	1928 +/- 173
146	78,78	1947,25	109,8 +/- 2,7	44,49	0,089	1355 +/- 107
146	78,83	1947,1	108,6 +/- 3,0	/	/	1411 +/- 111
146	79,08	1946,3	107,1 +/- 3,0	47,59	0,084	1625 +/- 117
148	79,87	1944	230,0 +/- 6,0	45,01	0,045	1771 +/- 162
149	80,43	1942	107,3 +/- 3,3	/	/	1479 +/- 112
151	82,03	1935	105,2 +/- 2,8	/	/	1391 +/- 103
157	84,83	1924	101,4 +/- 3,1	/	/	1240 +/- 101
165	89,23	1905,6	99,1 +/- 3,2	/	/	1163 +/- 92
165	89,28	1905,4	100,5 +/- 2,4	48,01	0,091	1156 +/- 91
166	92,02	1894	100,2 +/- 1,6	/	/	1119 +/- 88

176	94,29	1884	97,2 +/- 2,6	/	/	1077 +/- 89
180	96,83	1874	94,5 +/- 2,8	51,83	0,084	1081 +/- 85
182	99,64	1862	92,0 +/- 1,5	/	/	773 +/- 80
189	103,93	1844	90,6 +/- 2,4	48,37	/	501 +/- 38
197	107,83	1827	93,2 +/- 3,6	/	/	537 +/- 58
197	108,31	1825	90,2 +/- 2,9	/	/	820 +/- 78
206	113,3	1802	92,0 +/- 2,2	/	/	660 +/- 72
215	118,23	1778	89,6 +/- 2,4	/	/	770 +/- 63
224	122,69	1756	93,6 +/- 3,9	/	/	519 +/- 52
224	123,23	1754	91,9 +/- 2,5	47,52	0,103	646 +/- 68
245	134,23	1710	90,3 +/- 3,2	/	/	506 +/- 66
264	144,08	1671	91,6 +/- 3,6	/	/	440 +/- 83
281	154,03	1625	92,4 +/- 3,2	/	/	450 +/- 59
284	156,68	1612	128,6 +/- 4,4	/	/	426 +/- 65
297	163,84	1579	87,9 +/- 3,7	/	/	309 +/- 68
300	165,48	1571	124,3 +/- 2,3	52,12	0,095	543 +/- 63
311	170,53	1546	119,5 +/- 4,5	54,04	0,093	392 +/- 35
323	177,13	1515	130,2 +/- 2,9	/	/	505 +/- 66
335	183,73	1486	127,6 +/- 2,6	57,9	0,087	356 +/- 39
341	187,03	1471	110,8 +/- 2,7	52,36	0,09	361 +/- 40
348	191,38	1452	119,6 +/- 2,9	/	/	468 +/- 55
387	211,35	1357	162,0 +/- 3,6	51,09	/	369 +/- 66
389	212,43	1353	156,3 +/- 6,5	44,1	/	354 +/- 99
415	227,73	1280	111,9 +/- 2,6	54,64	0,091	347 +/- 48
422	232,03	1260	119,4 +/- 2,7	/	/	351 +/- 53
422	232,08	1260	118,6 +/- 2,8	/	/	332 +/- 49
441	242,36	1212	100,8 +/- 2,9	/	/	327 +/- 49
473	259,68	1130,4	150,2 +/- 3,3	45,98	0,088	290 +/- 64
473	259,73	1130,3	157,0 +/- 5,0	46	0,106	298 +/- 38
490	269,48	1086,5	146,0 +/- 6,0	51,02	0,094	361 +/- 50
490	269,53	1086,1	179,0 +/- 5,0	45,01	0,095	410 +/- 90

L'ensemble des échantillons analysés a été décontaminé en surface.

II. Résultats obtenus dans le cas de la carotte GRIP:

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age Gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _[H₂] +/- ΔC (ppbv)
222	121,97	1776	96,4	47,32	0,135	659 +/- 83
222 (*)	121,93	1776	106,6	42	0,134	575 +/- 71
262	144	1684	118	48,1	0,103	659 +/- 65
345	189,7	1468	118	47,48	0,111	475 +/- 65
582	320,1	838	143,9	44,03	0,109	440 +/- 79
662	364,05	721	118,6	44,16	0,122	729 +/- 61
742 (*)	408,03	390	179	47,62	0,123	333 +/- 84
782	430,07	285	121,7	42,69	0,114	300 +/- 85
862	474,1	42	195,5	50,70	0,125	341 +/- 73
902	495,65	-62	124,7	47,46	0,120	350 +/- 72
942	518,05	-186	142,5	42,05	0,115	385 +/- 82
982	540,05	-304	217	39,15	0,130	468 +/- 80

* Mise en évidence d'une odeur de kérosène à l'ouverture de la gamelle

III. Résultats obtenus dans le cas de la carotte D15:

III.1. Echantillons non décontaminés en surface:

Les teneurs en CO indiquées ont été corrigées de 17 ppbv afin de tenir compte de la contamination induite par la méthode d'extraction lorsque l'échantillon n'a pas été décontaminé.

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age Gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _[H₂] +/- ΔC (ppbv)
149	83,64	1755	87,0 +/- 3,8	36,72	0,138	996 +/- 70
149	83,64	1755	72,1 +/- 3,8	39,43	0,138	993 +/- 78
149	83,68	1755	74,0 +/- 2,0	47,48	0,136	1086 +/- 76

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

149	83,68	1755	73,0 +/- 2,7	42,57	0,136	995 +/- 73
174	100,32	1700	87,0 +/- 3,8	43,36	0,110	1292 +/- 94
174	100,32	1700	88,0 +/- 3,3	35,13	0,121	1191 +/- 86
174	100,32	1700	82,0 +/- 4,7	34,93	0,094	1169 +/- 77
252	143,33	1486	66,0 +/- 2,4	39,37	0,117	744 +/- 60
252	143,36	1486	74,0 +/- 1,8	35,57	0,122	773 +/- 79
252	143,36	1486	73,4 +/- 1,8	42,88	0,118	755 +/- 70
345	188,82	1008	73,4 +/- 4,7	41,81	0,108	805 +/- 69
345 (1)	188,84	1008	122,0 +/- 14,0	24,80	/	2727 +/- 246
345	188,84	1008	76,8 +/- 3,6	44,67	0,110	956 +/- 73
451	235,92	28	72,5 +/- 2,7	44,03	0,118	742 +/- 54
451	235,92	28	76,7 +/- 5,6	43,59	0,121	965 +/- 69

(1): Extraction du gaz effectuée à l'aide d'une gamelle en céramique.

Datation d'après Ciais, (1991).

III.2. Echantillons décontaminés en surface:

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age Gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _[H₂] +/- ΔC (ppbv)
143	80,67	1764	78,6 +/- 4,8	/	/	514 +/- 43
143	80,67	1764	81,6 +/- 3,6	50,40	0,146	569 +/- 44
149	83,69	1755	72,9 +/- 1,8	56,20	0,149	505 +/- 39
155	88,06	1755	77,0 +/- 2,0	54,96	0,140	600 +/- 53
167	95,87	1715	68,1 +/- 3,7	52,82	0,122	690 +/- 56
167	95,87	1715	66,8 +/- 5,0	/	/	665 +/- 52
172	98,82	1705	75,4 +/- 5,3	/	/	590 +/- 44
174	100,32	1700	90,7 +/- 2,3	41,20	0,125	1144 +/- 78

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

179	102,96	1690	76,0 +/- 5,0	40,12	0,124	1049 +/- 73
185	106,28	1678	76,6 +/- 2,0	48,65	0,112	656 +/- 51
185	106,28	1678	76,9 +/- 2,7	47,46	0,118	826 +/- 62
185	106,28	1678	72,8 +/- 2,1	46,14	0,116	568 +/- 53
185	106,28	1678	77,6 +/- 2,0	48,08	0,121	653 +/- 48
196	113,31	1650	78,6 +/- 2,0	45,88	0,132	694 +/- 51
217	125,76	1591	78,9 +/- 1,2	46,55	0,126	590 +/- 42
217	125,76	1592	76,1 +/- 11,6	45,40	0,124	639 +/- 48
252	143,36	1486	76,0 +/- 2,9	40,02	0,113	1081 +/- 79
345	188,94	1008	92,6 +/- 2,7	41,79	0,110	870 +/- 64
345	188,94	1008	79,4 +/- 1,7	40,47	0,109	890 +/- 67
451	235,92	28	77,8 +/- 2,3	41,93	0,128	717 +/- 53
526 (3)	268,80	-1063	101,3 +/- 3,1	45,84	0,096	748 +/- 57
559 (3)	287,05	-1988	98,2 +/- 2,2	46,48	0,087	909 +/- 66

(3): Echantillon fracturé.

IV. Résultats obtenus dans le cas de la carotte D47:

IV.1. Cas du forage profond effectué à l'aide de fluide:

IV.1.1. Echantillons non décontaminés en surface:

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H2} +/- ΔC (ppbv)
273 (2; 3)	273	1049	110,8 +/- 2,9	38,49	0,115	738 +/- 65
273 (2)	273	1049	106,0 +/- 2,0	/	/	/
311	311	787	71,0 +/- 2,9	38,74	0,107	645 +/- 55
311	311	787	74,0 +/- 2,7	42,14	0,107	760 +/- 63

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

IV.1.2. Echantillons décontaminés en surface:

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H2} +/- ΔC (ppbv)
163	163	1629	79,0 +/- 2,5	/	/	709 +/- 76
163 (2)	163	1629	133,0 +/- 2,3	/	/	860 +/- 65
190	190	1558	79,2 +/- 3,2	40,07	0,113	433 +/- 66
260 (2)	260	1136	100,4 +/- 3,4	40,40	0,085	636 +/- 67
311	311	787	81,0 +/- 1,3	50,05	0,107	569 +/- 45

(2): Mise en évidence d'une forte odeur de kérosène à l'ouverture de la gamelle.

(3): Echantillon fracturé.

IV.2. Partie de la carotte extraite sans fluide

Profondeur (m)	Age gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H2} +/- ΔC (ppbv)
70,48	1916	56,3 +/- 3,2	47,22	0,155	894 +/- 64
72,47	1909	55,2 +/- 3,6	44,87	0,166	847 +/- 64
75,70	1897	56,8 +/- 3,6	46,22	0,157	770 +/- 58
77,15	1892	58,4 +/- 3,1	44,96	0,147	715 +/- 56
80,03	1882	56,0 +/- 3,7	46,40	0,137	724 +/- 56
82,31	1874	58,0 +/- 2,4	48,31	0,135	656 +/- 49
83,96	1868	57,2 +/- 3,0	46,75	0,153	662 +/- 54
85,95	1860	57,6 +/- 3,8	45,27	0,151	676 +/- 51

L'ensemble des échantillons a été décontaminé en surface.

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

V. Résultats obtenus dans le cas des carottes Vostok:

V.1. Cas de la carotte extraite lors du forage 4G (utilisation de fluide):

N° Echantillon	Profondeur (m)	Age gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H₂} +/- ΔC (ppbv)
1852 (2)	1852,90	129453	80,8 +/- 1,5	45,73	0,085	627 +/- 63
1852 (2)	1852,90	129453	72,2 +/- 1,05	48,41	0,084	473 +/- 49
1858	1858,10	129753	72,5 +/- 2,5	53,00	0,087	400 +/- 49
1858	1858,10	129753	70,4 +/- 3,4	/	/	275 +/- 60
1858	1858,15	129756	69,3 +/- 3,2	/	/	382 +/- 50
1858 (2)	1858,15	129756	95,2 +/- 1,5	/	/	325 +/- 71
1858	1858,20	129759	68,4 +/- 1,3	/	/	349 +/- 50
1858	1858,20	129759	68,5 +/- 1,5	/	/	301 +/- 43
1858	1858,25	129762	82,2 +/- 1,8	/	/	359 +/- 52
1858	1858,25	129762	75,9 +/- 3,4	/	/	391 +/- 51
1862	1861,23	129930	79,7 +/- 3,8	48,72	0,081	1992 +/- 182
1862	1861,23	129930	83,2 +/- 4,1	42,32	0,082	2375 +/- 196
1862	1861,27	129933	81,2 +/- 3,3	50,86	0,083	2205 +/- 221
1862	1861,27	129933	70,1 +/- 3,9	47,11	0,063	2300 +/- 200
1862	1861,32	129935	71,3 +/- 2,0	45,76	0,083	1501 +/- 123
2054	2054,53	147125	66,4 +/- 1,7	47,82	0,092	277 +/- 64
2054	2053,53	147125	66,8 +/- 1,8	46,16	0,094	356 +/- 52
2054	2053,58	147131	76,8 +/- 1,7	47,86	0,093	405 +/- 45
2054	2053,63	147137	78,8 +/- 2,9	52,47	0,092	345 +/- 51
2054	2053,63	147137	79,0 +/- 2,8	48,77	0,090	402 +/- 44
2054	2053,68	147143	79,2 +/- 2,2	53,00	0,090	338 +/- 50
2054	2053,68	147143	76,6 +/- 2,0	48,81	0,093	240 +/- 53
2069	2069,65	149147	80,5 +/- 1,6	38,98	0,089	487 +/- 72
2069 (2)	2069,65	149147	106,4 +/- 1,7	43,86	0,095	587 +/- 64

(2): Mise en évidence de légères ou de fortes odeurs de kérosène à l'ouverture de la gamelle.

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

V.2. Cas des carottes BH3 et BH5 (carottage électromécanique):

Profondeur (m)	Age gaz (ans)	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H₂} +/- ΔC (ppbv)
108,6	1375	52,1 +/- 3,6	46,19	0,088	1097 +/- 83
112,0	1250	54,4 +/- 3,0	41,38	0,100	1020 +/- 70
115,0	1093	49,7 +/- 3,2	48,07	0,114	977 +/- 74
117,0	991	53,3 +/- 3,2	44,08	0,125	873 +/- 74
128,0	523	48,1 +/- 3,1	47,00	0,119	582 +/- 69
132,0	323	48,7 +/- 3,0	48,24	0,103	532 +/- 59
134,0	235	51,0 +/- 3,8	49,93	0,103	517 +/- 45
142,0	-89	48,4 +/- 3,6	44,88	0,117	570 +/- 74
146,0	-237	51,0 +/- 3,7	49,43	0,104	475 +/- 64

VI. Résultats obtenus dans le cas de la carotte DE08:

L'ensemble des échantillons DE08 a été décontaminé en surface.

Profondeur (m)	Age gaz (ans) *	C _{co} +/- ΔC (ppbv)	Masse (g)	Teneur en air (cm ³ /g)	C _{H₂} +/- ΔC (ppbv)
104,79	1957	77,5 +/- 3,3	45,20	0,115	729 +/- 55
109,58	1953	75,3 +/- 2,5	53,21	0,121	679 +/- 55
115,23	1951	67,7 +/- 3,4	55,94	0,121	545 +/- 39
115,23	1951	66,2 +/- 2,4	52,20	0,118	543 +/- 40
120,69	1943	78,1 +/- 3,2	43,25	0,121	911 +/- 66
129,78	1937	78,5 +/- 2,3	43,21	0,123	1027 +/- 75
135,10	1932	78,9 +/- 2,3	45,51	0,124	967 +/- 72

* Datation d'après Etheridge et al., (1992).

ANNEXE D : Récapitulatif des résultats numériques

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Abysov S.S., (1993).

Microorganisms in the Antarctic ice. *Antarctic Microbiology*, 265-285.

Andreae M.O., (1991)

Biomass burning : its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In *Global biomass burning : atmospheric, climatic, and biospheric implications*. Edited by Joel S. Levine, 1-21.

Altkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. Jr, Kerr J.A., Troe J., (1989).

Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement III. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 881-1097.

Anklin M., Barnola J.M., Schwander J., Stauffer B., Raynaud D., (1995).

Processes affecting the CO₂ concentrations measured in Greenland ice. *Tellus*, 47B, 461-470.

B

Barnola J.M., (1984).

Etude des variations passées du CO₂ atmosphérique à partir de l'air piégé dans la glace. *Thèse de 3^{ième} cycle*, Université Scientifique Technique et Médicale de Grenoble.

Barnola J.M., Pimienta P., Raynaud D., Korotkevich Y.S., (1991).

Climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating. *Tellus*, 43B, 83-90.

Barnola J.M., Anklin M., Porcheron J., Raynaud D., Schwander J., Stauffer B., (1995).

CO₂ evolution during the last millennium as recorded by Antarctic and Greenland ice. *Tellus*, 47B, 264-272.

Bauer K., Seiler W., Giehl H., (1979).

CO-Produktion hoherer Pflanzen an natürlichen Standorten. *Z. Pflanzenphysiol.*, 94, 210-230.

Bekki S., Law K.S., Pyle J.A., (1994).

Effect of ozone depletion on atmospheric CH₄ and CO concentrations. *Nature*, 371, 595-597.

Benesche W., Migeotte M., (1953).

Investigation of atmospheric CO at the Jungfraujoch, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 1119-1123.

Berger A., (1992).

Le climat de la Terre. Un passé pour quel avenir ? De Boeck Université (Editeur).

Blunier T., Chappellaz J.A., Schwander J., Barnola J.M., Despertis T., Stauffer B., Raynaud D., (1993).

Atmospheric methane, record from a Greenland ice core over the last 1000 year. *Geophysical Research Letters*, 20, N°20, 2219-2222.

- Blunier T., Chappellaz J., Schwander J., Stauffer B., Raynaud D., (1995).**
Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch. *Nature*, **374**, 46-49.
- Bonsang B., Kanakidou M., Lambert G., Monfray P., (1988).**
The marine source of C₂-C₆ aliphatic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **6**, 3-20.
- Bonsang B., Kanakidou M., Lambert G., (1990).**
NMHC in the marine atmosphere : preliminary results of monitoring at Amsterdam Island. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **11**, 169-178.
- Bonsang B., Polle C., Lambert G., (1992)**
Evidence for marine production of isoprene. *Geophysical Research Letters*, **11**, 1129-1132.
- Bonsang B., (1993)**
Hydrocarbons emission from the ocean. NATO ASI Series Vol.17, *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions*. Edited by H. Niki and H. Becker.
- Brasseur G., Salomon S., (1986).**
In *Aeronomie of the middle atmosphere*. Second Edition. Atmospheric Science Library, D. Ridel Publishing Company, 235-239.
- Brenninkmeijer, C.A.M., Manning M.R., Lowe D.C., Wallace G., Sparks R.J., Volz-Thomas A., (1992).**
Interhemispheric asymmetry in OH distribution inferred from measurements of atmospheric ¹⁴CO. *Nature*, **356**, 50-52.
- Brenninkmeijer C., (1993).**
Measurement of the abundance of ¹⁴CO in the atmosphere and the ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O ratio of atmospheric CO with applications in New Zealand and Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, **98**, N°D6, 10,595-10,614.
- Brenninkmeijer C.A.M., Lowe D.C., Manning M.R., Sparks R.J., Van Velthoven P.F.J., (1995).**
The ¹³C, ¹⁴C, and ¹⁸C isotopic composition of CO, CH₄, and CO₂ in the higher southern latitudes lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **100**, N°D12, 26,163-26,172.
- Brock C. A., Radke L. F., Lyons J. H., Hobbs, P. V., (1989).**
Arctic hazes in summer over Greenland and the North American Arctic. I: Incidence and origins. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **9**, 129-148.
- Brunke E.G., Scheel H.E., Seiler W., (1990).**
Trends of atmospheric CO, N₂O, and CH₄ as observed at Cape Point, South Africa. *Atmospheric Environment*, **24A**, N°3, 585-595.
- C**
- Cachier H., (1995).**
Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere: Implications for the ice core studies. In "Ice core studies of global biogeochemical cycles", R.J. Delmas (Ed.), NATO ASI Series, I 30, 313-346.
- Candelone J.P., Hong S., Pellone C., Boutron C.F., (1995).**
Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemispheric by heavy

- metals as documented in central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research*, **100**, N°D8, 16605-16616.
- CETAMA, (1969).**
Estimation de l'étalonnage d'une méthode d'analyse. "Méthodes statistiques en chimie analytique", vol IV, édité par Dunod, Paris, 35 pp.
- Chameides W.L., Cicerone R.L., (1978).**
Effects of nonmethane hydrocarbons in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **83**, 947-952.
- Chappellaz J., (1990).**
Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace. *Thèse de 3^{ème} cycle*, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Ciais P., (1991).**
Forages profonds et sites côtiers en Antarctique : données isotopiques et climat des 15000 dernières années. *Thèse de doctorat*, Université de Paris V.
- Ciais P., Jouzel J., Petit J.R., Lipenkov V., White J.W.C., (1994).**
Holocene temperature variations inferred from six Antarctic ice cores. *Annals of glaciology*, **20**, 427-436.
- Cicerone R.J., (1988).**
How has the atmospheric concentration of CO change? *The changing atmosphere; Eds F.S. Rowland and I.S.A. Isaken*, 49-61.
- Clain M-P., (1995).**
Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique. *Thèse de doctorat*, Université de Savoie.
- Cofer W. R., Levine J.S., Sebacher D.I., Winstead E.L., Riggan P.J., Stocks B.J., Brass J.A., Ambrosia V.G., Boston P.J., (1989).**
Trace gas emission from Chaparral and Boreal forest fires. *Journal of Geophysical Research*, **94**, N°D2, 2255-2259.
- Conklin M.H., Bales R.C., (1993).**
SO₂ uptake on ice spheres: liquid nature of the ice-air interface. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 16851-16855.
- Conrad R., Seiler W., (1982).**
Arid soils as a source of atmospheric carbon monoxide. *Geophysical Research Letters*, **9**, 1353-1356.
- Conrad R., Seiler, W., Bunse, G., Giehl, H., (1982).**
Carbon monoxide in Seawater (Atlantic Ocean)., *Journal of Geophysical Research*, **87**, N°C11, 8839-8852.
- Conrad R., Seiler W., (1985).**
Influence of temperature, moisture and organic carbon on the flux of H₂ and CO between soil and atmosphere: Field studies in subtropical regions. *Journal of Geophysical Research*, **90**, N° D3, 5699-5709.
- Conway T. J., Raatz W. E., Gammon R. H., (1985).**
Airborne CO₂ measurements in the Arctic during spring 1983. *Atmospheric Environment*, **19**, 2195-2201.
- Conway T. J., Steele L. P., Novelli P. C., (1993).**
Correlations among atmospheric CO₂, CH₄ and CO in the Arctic, March 1989. *Atmospheric Environment*, **27A**, N° 17/18, 2881-2894.
- Corazza E., Tesi G., (1991).**

Carbon monoxide and hydrogen in antarctic atmosphere. *Annali di chimica by Chimica Italiana*, 439-451.

Corazza E., Tesi G., (1995).

Tropospheric hydrogen and carbon oxides in Antarctica and in Greenland. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 803-809.

Crutzen P. J., (1973).

The Geophysiology of Amazonia. In *Vegetation and climate interactions*, 107-132.

Crutzen P.J., Heidt L.E., Krasnec J.P., Pollock W.H., Seiler W., (1979).

Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS. *Nature*, 282, 253-256.

Crutzen P.J., (1987).

Role of the tropics in atmospheric chemistry. In *The Geophysiology of Amazonia* (ed. R.E. Dickinson, John Wiley, New-York, 107-130.

Crutzen P. J., Andreae M. O., (1990).

Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, 250, 1669-1678.

Crutzen P.J., Zimmermann P.H., (1991).

The changing photochemistry of the troposphere. *Tellus*, 43AB, 136-151.

Crutzen P.J., Brühl C., (1993).

A model study of atmospheric temperatures and the concentrations of ozone, hydroxyl, and some other photochemically active gases during the glacial, the pre-industrial holocene and the present. *Geophysical Research Letters*, 20, N°11, 1047-1050.

Crutzen P.J., (1995).

Ozone in the troposphere. In *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, H.B. Singh (Ed.), Van Nostrand Reinold Publ., New-York, 349-393.

Culis C.F., Hirschler M.M., (1989).

Man's emission of carbon monoxide and hydrocarbons into the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 23, 1195-1203.

Culis C.F., Hirschler M.M., (1990).

A simple model for estimating emissions of carbon monoxide and hydrocarbons from the combustion of coal. *Atmospheric Environment*, 24A, N°5, 1153-1160

D

Delmas R., (1993).

A natural artefact in Greenland ice-core CO₂ measurements. *Tellus*, 45B, 391-396.

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Molina M.J., Hampson R.F., Ravishankara A.R. (1994).

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation, N° 11, *JPL publ. 94-26*, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif.

Dianov-Klokov V. I., Fokeyeva YE. V., Yurganov L. N., (1979).

A study of the carbon monoxide content of the atmosphere. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Fiz. Atmosfer. i Okeana*, 14, N° 4, 263-270.

Dianov-Klokov V.I., Yurganov L.N., Grechko E.I., Dzhola A.V., (1989).

Spectroscopic measurements of atmospheric carbon monoxide and methane. 1: Latitudinal distribution. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8, 139-151.

Donahue N.M., Prinn R.G., (1990).

Nonmethane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 95, N°D11, 18387-18411.

E

Ehhalt D. H., Heidt L. E., Lueb L. H., Martell, E. A., (1975).

Concentrations of CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O and N₂O in the upper Stratosphere. *Journal of Atmospheric Science*, 32, 163-169.

Ehrhardt M., Petrick G., (1984).

On the sensitized photo-oxidation of alkylbenzenes in seawater. *Marine Chemistry*, 15, 47-58.

Etemad B., Luciani J., (1991).

World energy production 1800-1895, Librairie Droz, Genève.

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.

Etheridge D.M., Steele L.P., Langenfelds R.L., Francey R.J., Barnola J-M, Morgan V.I., (1996).

Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research*, 101, D2, 4115-4128.

F

Farmer C. B., (1974).

Infrared measurements of stratospheric composition. *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 1544-1559.

Fraser P.J., Hyson P., Rasmussen R.A., Crawford A.J., Khalil M.A.K., (1986).

Methane, carbon monoxide and methylchloroform in the Southern Hemisphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 3-42.

Fuhrer K., Neftel A., Anclin M., Maggi V., (1993).

Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new grip ice core from Summit, central Groenland. *Atmospheric Environment*, 27A, N°12, 1873-1880.

G

Galbally I. E., (1972).

Production of carbon monoxide in rain water. *Journal of Geophysical Research*, 77, 7129-7132.

Greenberg J. P., Zimmerman P. R., Heidt L., Pollock W., (1984).

Hydrocarbon and Carbon monoxide emissions from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research*, 89, 1350-1354.

H

Halter B. C. and Harris J. M., (1983).

On the variability of atmospheric carbon dioxide concentration at Point Barrow, Alaska, during winter. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 6858-6864.

Halter B. C., Harris J. M., Rahn K. A., (1985).

A study of winter variability in carbon dioxide and Arctic haze aerosols at Barrow, Alaska. *Atmospheric Environment*, **19**, 2033-2037.

Hameed S., Pinto J. P., Stewart R. W., (1979).

Sensitivity of the predicted CO-OH-CH₄ perturbation to tropospheric NO_x concentrations. *Journal of Geophysical Research*, **84**, 763-768.

Harriss R.C., Sachse G.W., Hill G.F., Wade L., Bartlett K.B., Collins J.E., Steele L.P., Novelli P.C., (1992).

Carbon monoxide and methane in the North American Arctic and Subarctic troposphere: July-August 1988. *Journal of Geophysical Research*, **97**, N° D15, 16589-16599.

Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T. and Akimoto H., (1989).

Reactions of ozone with alpha-pinene and beta-pinene in air: Yields of gaseous and particulate products. *Journal of Geophysical Research*, **94**, N°D10, 13013-13024.

Hauglustaine D., (1993).

Modélisation de l'évolution de la composition chimique atmosphérique et du climat : approches uni- et bi-dimensionnelles. *Thèse de doctorat*, Université de Liège.

Hauglustaine D.A., Granier C., Brasseur G.P., Mégie G., (1994).

The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *Journal of Geophysical Research*, **99**, N°D1, 1173-1186.

Hoell J.M., (1985).

An intercomparison of carbon monoxide measurement techniques. *Journal of Geophysical Research*, **90**, N°D7, 12.881-12.889.

Hoyau V., Legrand M., Jaffrezo J.L., Masclet P., (1996).

Presence of PAH in polar atmosphere, snow and ice of Greenland. Paper submitted for publication in the forthcoming special compilation of PAC (Polycyclic Aromatic Compounds) devoted to the 15th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (I.S.P.A.C.), Chemistry, Biology and Environmental Impact. Hotel Villa Carlotta, Belgirate (Novara) Italy, 19-20 September 1995.

Hurst D. F., Griffith D. W. T., Cardas J.N., Williams D. J., Fraser P. J., (1994).

Measurements of trace gases emitted by Australian Savanna fires during the 1990 dry season. *Journal of Geophysical Research*, **18**, 33-56.

I

IPCC : "Climate Change 1994, Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios." Edited by Houghton J.T., Meira Filho L.G., Bruce J., Hoesung Lee, Callander B.A., Haites E., Harris N., Maskell K. Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change,

Cambridge University Press.

J

Jacob D. J. and Wofsy S. C., (1990).

Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons and ozone over the Amazon forest during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, **95**, N°D10, 16737-16754.

Jaffe L.S., (1973).

Carbon monoxide in the biosphere : sources, distribution and concentrations. *Journal of Geophysical Research*, **78**, 5293-5305.

Jaffrezo J.L., Clain M.P., Masclet (1994).

Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment*, **28**, N°6, 1139-1145.

Jean-Baptiste P., Raynaud D., Mantsi F., Sowers T., Barkov N., (1993).

Analyse des isotopes de l'hélium dans la calotte polaire antarctique : résultats préliminaires au site Vostok. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. **316**, Série II, 491-497.

Junge C., Seiler W., Schmidt U., Bock R., Greese K.D., Radler F., Rüger H.J., (1972).

Kohlenmonoxid und Wasserstoffproduktion mariner Mikroorganismen im Nährmedium mit synthetischem Seewasser. *Naturwissenschaften*, **59**, 514-515.

K

Kanakidou M., Bonsang B., Le Rouley J.C., Lambert G., Martin D., Sennequier G., (1988).

Marine source of atmospheric acetylene. *Nature*, **333**, 51-52.

Kandpal J.B., Maheshwari R.C., Kandpal Tara Chandra, (1995).

Indoor air pollution from combustion of wood and dung cake and their processed fuels in domestic cookstoves. *Energy Convers. Mgmt*, **36**, N°11, 1073-1079.

Keeling C.D., (1994).

Global historical CO₂ emissions. In T.A. Boden, D.P. Kaiser, R.J. Sepanski, and F.W. Stoss (Editors), *Trends'93 : A Compendium of Data on Global Change*. pp 501-504. ORNL/CDIAC-65. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA.

Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1984).

Carbon monoxide in the earth's atmosphere : increasing trend. *Science*, **224**, 54 -56.

Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1984).

Variability of methane and carbon monoxide at the South Pole. *Antarctic Journal*, **19**, 204-206

Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1985).

Causes of increasing atmospheric methane : depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. *Atmospheric Environment*, **19**, N°3, 397-407.

Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1986).

Temporal variability of C₂-hydrocarbons at the South Pole : Seasonal cycles and the possible effects of El-Nino. *Antarctic Journal*, **21**, N°5, 244-245.

- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1988).**
Carbon monoxide in the earth's atmosphere : indications of a global increase. *Nature*, **333**, 242-245.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1989).**
Seasonal cycles of hydrogen and carbon monoxide in the polar regions: Opposite-phase relationship. *Antarctic Journal*, 238-239.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1990).**
The global cycle of carbon monoxide : trends and mass balance. *Chemosphere*, **20**, N° 1-2, 227-242.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1990).**
Global increase of atmospheric molecular hydrogen. *Nature*, **347**, N° 6295, 743-745.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., (1990).**
Atmospheric carbon monoxide : latitudinal distribution of sources. *Geophysical Research Letters*, **17**, N° 11, 1913-1916.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R. A., (1994).**
Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration. *Nature*, **370**, 639-641.
- Khalil M.A.K., (1995).**
Decline in atmospheric carbon monoxide raises questions about its cause. *EOS, Transactions, American Geophysical Union*, **76**, N° 36, 353-354.
- Kieber D.J., Mopper K., (1987).**
Photochemical formation of glyoxylic and pyruvic acids in seawater. *Marine Chemistry*, **21**, 135-149.
- Kieber D.J., Mc Daniel J., Mopper K., (1989).**
Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling. *Nature*, **341**, 637-639.
- Krankina O.N., (1991).**
Forest fires in the former Soviet Union : past, present and future greenhouse gas contribution to the atmosphere. *Proceedings of the International Workshop on Carbon cycling in boreal forest and sub-arctic ecosystems*. Edited by T.S. Vinson and T.P. Kolchugina, Department of Civil Engineering, Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- L**
- Lamontagne R.A., Swinnerton J.W., Linnenbom W.J., (1974).**
C₂-C₄ hydrocarbons in the North and South Pacific. *Tellus*, **26**, 71-77.
- Larson R. E., Lamontagne R. A. and Wilkniss P. E., (1972).**
Radon-222, CO, CH₄ and Continental dust over the Greenland and Norwegian Seas. *Nature*, **240**, 345-347.
- Law K.S., Pyle J.A., (1991).**
Modelling the response of tropospheric trace species to changing source gas concentrations. *Atmospheric Environment*, **25A**, N° 9, 1863-1871.
- Legrand M., De Angelis M., Staffelbach T., Neftel A., Stauffer B., (1992).**
Large perturbations of ammonium and organic acids content in the Summit-Greenland ice core: Fingerprint from forest fires? *Geophysical Research Letters*, **19**, 473-475.
- Legrand M., De Angelis M. (1995).**

- Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitations. *Journal of Geophysical Research*, **100**, N° D1, 1445-1462.
- Legrand M., De Angelis M. (1996).**
Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone. *Journal of Geophysical Research*, **101**, N° D2, 4129-4145.
- Levine J.S., (1990).**
Global biomass burning: atmospheric, climatic and biospheric implications. *EOS* (Septembre 90).
- Linnenbom V.J., Swinnerton J.W., Lamontagne R.A., (1973).**
The ocean as a source for atmospheric carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research*, **78**, N° 24, 5333-5340.
- Lobinski R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J., Adams F.C., (1994).**
Present century snow core record of organolead pollution in Greenland. *Environment Science and Technology*, **28**, 1467-1471.
- Lobinski R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J., Adams F.C., (1994).**
Northern hemispheric organic lead emissions in fresh Greenland snow. *Environment Science and Technology*, **28**, 1459-1466.
- Logan J.A., Prather M. J. , Wofsy S. C., McElroy, M. B., (1981).**
Tropospheric chemistry: A global prospective. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 7210-7254.
- Lorius C., Jouzel J., Ritz C., Merlivat L., Barkov N.I., Korotkevich Y.S., Kotlyakov V.M., (1985).**
A 150,000-year climatic record from antarctic ice. *Nature*, **316**, 591-596.
- Louisnard N., Lado-Bordovski O., (1983).**
Spectroscopic measurements of carbon monoxide in the Stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **88**, N° C6, 3789-3797.
- Lowe D.C., Brenninkmeijer C.A.M., Brailsford G.W., Lassey K.R., Gomez A.J., Nisbet E.G., (1994)**
Concentration and ¹³C records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources. *Journal of Geophysical Research*, **99**, D8, 16,913-16,925.
- M**
- Mc Connell J.C., Mc Elroy M.B., (1971).**
Natural sources of atmospheric CO. *Nature*, **233**, 187-188.
- Machado Echalar F.A., (1995).**
Caractérisation de la fraction minérale des particules émises par les feux de végétation tropicale. *Thèse de doctorat*, Université Paris 12.
- Mak J.E., (1992).**
Evidence for a missing carbon monoxide sink based on tropospheric measurements of CO. *Geophysical Research Letters*, **19**, N° 14, 1467-1470.
- Marenco A., Delaunay J.C., (1980).**
Experimental evidence of natural sources of CO from measurements in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, **85**, 5599-5613.
- Marenco A., Macaigne M., Prieur S., (1989).**

Meridional and vertical CO and CH₄ distributions in the background Troposphere (70°N- 60°S; 0-12 Km altitude) from scientific aircraft measurements during the Stratoz III experiment (June 1984). *Atmospheric Environment*, **23**, N°1, 185-200.

Martin J.-M., (1988).

L'intensité énergétique de l'activité économique dans les pays industrialisés : les évolutions de très longue période livrent-elles des enseignements utiles ? In *Economies et Sociétés*, Série EN (4), 9-27.

Martinerie P., Brasseur G.P., Granier C., (1995).

The chemical composition of ancient atmospheres : A model study constrained by ice core data. *Journal of Geophysical Research*, **100**, N°D7, 14291-14304.

Melillo J.M., Fruct J.R., Houghton R.A., Moore B., Skole D.L., (1988).

Land-use change in the Soviet Union between 1850 and 1980 : causes of a net release of CO₂ to the atmosphere. *Tellus*, **40B**, 116-128.

Möller D., (1984).

Estimation of the global man-made sulphur emission. *Atmospheric Environment*, **18**, 19-27.

Mopper K., Stahovec W.L., Zika R.G., (1984).

Production of low molecular weight carbonyls by photochemical oxidation : possible role of photo sensitizers. In : L. Newman (Editor), *Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters*. Brookhaven National Laboratory Report 51757, Upton, New-York.

Mopper K., Stahovec W.L., (1986).

Sources and sinks of low molecular weight organic carbonyl compounds in seawater. *Marine Chemistry*, **19**, 305-321.

Mopper K., Zhou X., Kieber R.J., Kieger D.J., Sikorski R.J., Jones R.D., (1991).

Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, **353**, 60-62.

Müller J.F., (1993).

Modélisation tri-dimensionnelle globale de la chimie et du transport des gaz en trace dans la Troposphère. *Thèse de doctorat*, Université Libre de Bruxelles.

Mulvaney R., Wolff E.W., Oates K., (1988).

Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature*, **331**, 247-249.

Murozumi M., Chow T. J. and Patterson C., (1969).

Chemical concentrations of pollutant lead aerosol, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, **33**, 1247-1294.

N

Neftel A., Moor E., Oeschger H., Stauffer B., (1985).

Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature*, **315**, 45-47.

Neftel A., Beer J. Oeschger H., Zürcher F., Finkel R.C., (1985).

Sulphate and nitrate concentrations in snow from South Greenland 1895-1978. *Nature*, **314**, N°6012, 611-613.

Neftel A., Oeschger H., Staffelbach, Stauffer B., (1988).

CO₂ record in the Byrd ice core 50,000-5000 years before present. *Nature*, **331**, 609-611.

Newell R.E., Boer Jr, G. J., Kidson, J. W. (1974).

An estimate of the interhemispheric transfer of carbon monoxide from Tropical General Circulation Data. *Tellus*, **26**, 103-107

Newell R. E., (1977).

One dimensional models: A critical comment and their application to carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research*, **82**, 1449-1450.

Newell R. E., Gauntner D. J., (1979).

Experimental evidence of interhemispheric transport from Airborn carbon monoxide measurement. *J. Appl. Meteorol.*, **18**, 696-699.

Newell R., Reichle H., Seiler W., (1989).

Le monoxide de carbone dans l'Atmosphère. *Pour la science*, **146**, 24-30.

Niki H.P., Makar P.D., Savage C.M., Breitenbach L.P., (1978).

Mechanisms for hydroxyl radical initiated oxidation of olefin-nitric oxide mixtures in parts per million concentrations. *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 135-137.

Novelli P.C., Elkins J.W., Steele P. C. (1991).

The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research*, **96**, N°D7, 13109-13121.

Novelli P., Steele P., Tans P., (1992).

Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, **97**, N°D18, 20.731-20.750.

Novelli P. C., Collins J. E., Myers R. C., Sachse G. W., Scheel H. E., (1994).

Reevaluation of the NOAA/CMDL carbon monoxide reference scale and comparisons with CO reference gases at NASA. Langley and the Fraunhofer Institut. *Journal of Geophysical Research*, **99**, N°D6, 12,833-12,839.

Novelli P. C., Masarie K. A., Tans P. P., Lang P. M., (1994).

Recent changes in atmospheric carbon monoxide. *Science*, **263**, 1587-1590.

Nriagu J.O., (1979)

Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals in atmosphere. *Nature*, **279**, 409-411.

P

Pacyna J.M. (1994).

In Topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry (Ed. C.F. Boutron), Les éditions de physique, Les Ullis, 135-159.

Pertuisot M.H., Cachier H., Maupetit F., Legrand M., Delmas R., (1994).

Particulate carbon in a 200-year Summit (central Groenland) ice core, paper presented at the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, T./ Novakov and J. Penner, Berkeley, Calif., August 23-26.

Pinto J.P. and Khalil M.A.K., (1991).

The stability of tropospheric OH during ice ages, interglacial epochs and modern times. *Tellus*, **43B**, 347-352.

Plass C., Koppmann R., Rudolph J., (1991).

Light hydrocarbons in the surface water of the mid-atlantic. *Journal of Atmospheric Chemistry*.

Polle C., (1993).

Contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques. *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*.

Prinn R., Cumold D., Simmonds P., Alyea F., Baldi R. Crawford A., Fraser P. J., Gutzler D., Hartley D., Rosen R., Rasmussen R., (1992).

Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (Methyl chloroform). *Journal of Geophysical Research*, **97**, 2445-2462.

R

Rasmussen R.A., Khalil M.A.K., Hoyt S.D., (1982).

Methane and carbon monoxide in snow. *A P C A Journal*, **32**, N°2, 176-178.

Rasmussen R.A., Khalil M.A.K., (1988).

Isoprene over the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 1417-1422.

Redden G.D., Gordon L.I., (1982).

Characteristics of photochemical production of carbon monoxide in seawater. *Trans. Am. Geophys. Union*, **63**, 909.

Reichle H.G., Connors V.S., Holland J.A., Sherrill R.T., Wallio H.A., Casas J.C., Codon E.P., Gormsen B.B., Seiler W., (1990).

The distribution of middle tropospheric carbon monoxide during early October 1984. *Journal of Geophysical Research*, **95**, N°D7, 9845-9856.

Rinsland C.P., Levine J.S., (1985).

Free tropospheric carbon monoxide concentrations in 1950 and 1951 deduced from infrared total column amount measurements. *Nature*, **318**, 250-254.

Ritter J. A., Barrick J. D. W., Sachse G. W., Gregory G. L., Woerner M. A., Watson C. E., Hill G. F., Collins Jr, J. E., (1992).

Airborne flux measurements of trace species in an arctic boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 16,601-16,626.

Ritter J. A., Barrick J. D. W., Watson C. E., Sachse G. W., Gregory G. L., Anderson B. E., Woerner M. A., Collin Jr, J. E., (1994).

Airborne Boundary layer flux measurements of trace species over Canadian Boreal forest and northern wetland regions. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 1671-1686.

Robbins R. C., Borg K. M., Robinson E., (1968).

Carbon monoxide in the Atmosphere. *J. Air. Poll. Cont. Assoc.*, **18**, 106-110.

Robbins R. C., Cavanagh L. A., Salas J., Robinson E., (1973).

Analysis of ancient atmospheres. *Journal of Geophysical Research*, **78**, N°24, pp 5341- 5344.

Robinson E., Clarck D., Seiler W., (1984).

The latitudinal distribution of CO across the pacific from California to Antarctica. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1**, 137-149.

Robinson E., Bamesberger W.L., Menzia F.A., Waylett A.S., Waylett S.F., (1984).

Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station, Antarctica : 1982-83. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2**, 65-81.

Rudolph J., Ehhalt D.H., (1981).

Measurements of C₂-C₅ hydrocarbons over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **86**, N°C12, 11959-11964.

Rudolph J., Khedim A., Wagenbach D., (1989).

The seasonal variation of light nonmethane hydrocarbons in the Antarctic Troposphere. *Journal of Geophysical Research*, **94**, N°D10, 13029-13044.

S

Sanhueza E., Donoso L., Scharffe D., Crutzen P.J., (1994).

Carbon monoxide fluxes from natural, managed, or cultivated savannah grasslands. *Journal of Geophysical Research*, **99**, N°D8, 16421-16427.

Sanhueza E., Cardenas L., Donoso L. and Santana M., (1994).

Effect of plowing on CO₂, CO, CH₄, N₂O and NO fluxes from tropical savannah soils. *Journal of Geophysical Research*, **99**, N°D8, 16429-16434.

Savarino J. (1996).

Chimie de la carotte Eurocore (Groenland central): variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire. *Thèse de doctorat*, Université Joseph Fourier-Grenoble I.

Scharffe D., Hao W.M., Donoso L., Crutzen P.J., Sanhuesa E., (1990).

Soil fluxes and atmospheric concentration of CO and CH₄ in the northern part of the Guayana shield, Venezuela. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 22475-22480.

Scheel H.E., Brunke E.G., Seiler W., (1990).

Trace gas measurements at the monitoring station Cape Point, South Africa between 1978 and 1988. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **11**, 197-210.

Schwander J., Stauffer B., (1984).

Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles. *Nature*, **311**, 45-47.

Schwander J., Stauffer B., Sigg A., (1988).

Air mixing in firn and the age of the air at the pore close-off. *Annals of Glaciology*, **10**, 141-145.

Schwander J., Barnola J.M., Andrié C., Leuenberger M., Ludin A., Raynaud D., Stauffer B., (1993).

The age of air in the firn and the ice at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research*, **98**, N°D2, 2831-2838.

Seiler W., Junge C., (1970).

Carbon monoxide in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **75**, N°12, 2217-2226.

Seiler W., (1974).

The cycle of atmospheric CO. *Tellus*, **XXVI**, 116-135.

Seiler W., Giehl H., Bunse G. (1978).

The influence of plants on atmospheric carbon monoxide and dinitrogen oxide. *Pure Applied Geophysics*, 116, 439-451.

Seiler W., Crutzen P.J., (1980).

Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. In *Climatic Change 2*, D. Reidel Publishing Company, 207-247.

Seiler W., Giehl H., Brunke E.G., Halliday E., (1984).

The seasonality of abundance in the southern hemisphere. *Tellus*, 36B, 219-231.

Seiler W., Conrad R., (1987).

Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially CH₄, H₂, CO, and N₂O. *The Geophysiology of Amazonia: vegetation and climate interactions*, 9, 133-163.

Siegenthaler U., Oeschger H., (1987).

Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by deconvolution of ice core data. *Tellus*, 39B, 140-154.

Sigg A., Neftel A., (1991).

Evidence for a 50% increase H₂O₂ over the past 200 years from a Greenland ice core. *Nature*, 351, 557-559.

Sigg A., Staffelbach T., Neftel A., (1992).

Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 223-232.

Spivakovski C. M. I., Yevich R., Logan J. L., Wofsy M. B., McElroy M. B. and Prather M. J., (1990).

Tropospheric OH in a three-dimensional chemical tracer model: an assessment based on observations of CH₃CCl₃. *Journal of Geophysical Research*, 95, 18,441-18,472.

Staffelbach T., Neftel A., Stauffer B., Jacob D., (1991).

A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores. *Nature*, 349, 603-605.

Stocks B.J., (1991).

The extent and impact of forest fires in northern circumpolar countries. In "Global Biomass Burning", Levine J.S., Ed. MIT Press, 197-202.

Swinnerton J.W., Lamontagne R.A., Linnenbom V.J., (1971).

Carbon monoxide in rain water. *Science*, 172, 943-945.

Swinnerton J. W. and Lamontagne R. A., (1974).

Carbon monoxide in the Southern Pacific ocean. *Tellus*, 26, 136-142

Swinnerton J. W., Lamontagne R. A. and Bunt J. S., (1977).

Field study of carbon monoxide and light hydrocarbon production related to natural biological processes. *NRL Rep. 8099*, Naval Research Laboratory, Washington, D. C..

T

Tarr M. A., Miller W. L., Zepp R. G., (1993).

Carbon monoxide photoproduction from plant matter. Implications for global climate change. *EOS Trans. AGU*, 74, 162.

Thompson A.M., Cicerone R.J., (1986).

Perturbations possible to atmospheric CO, CH₄, and OH. *Journal of Geophysical Research*, 91, D10, 10853-10864.

Thompson A.M., (1992).

The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: probable past and future changes. *Science*, 256, 1157-1165.

Thompson A.M., Chappellaz J., Fung I.Y., Kucsera T.L., (1993).

The atmospheric CH₄ increase since the last glacial maximum. Interaction with oxidants. *Tellus* 45B, 242-257.

V

Valentin K.M., (1990).

Numerical modeling of the climatological and anthropogenic influences on the chemical composition of the troposphere since the last glacial maximum. *Thèse*, Université Johannes-Gutenberg, Mainz. RFA.

Valentine R. L. and Zepp R. G., (1993).

Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters. *Environment Science and Technology*, 27, N°2, 409-412.

Voltz A., Ehhalt H. and Derwent R. G., (1981).

Seasonal and latitudinal variation of ¹⁴CO and the tropospheric concentration of OH radicals. *Journal of Geophysical Research*, 86, N° C6, 5163-5171.

W

Weeks I. A., Galbally I. E., Fraser P. J., Matthews G., (1989).

Comparison of the carbon monoxide standards used at Cape Grim and Aspendale, in *Baseline Atmospheric Program 1987*, edited by Forgan B. W. and Ayers G. P., 21-25, Australian Government Department of Science and Technology, Canberra, Australia, 1989.

Weinstock B., (1969).

Carbon monoxide: Residence time in the atmosphere. *Science*, 166, 224-225.

Weinstock B., Niki H., (1972).

CO balance in nature. *Science*, 176, 290-292.

Wilkniss P. E., Swinnerton J.W., Bressan D.J., Lamontagne R.A., Larson R.E., (1975).

CO, CCl₄, Freon-11, CH₄ and RN-222 concentrations at low altitude over the Arctic Ocean in January 1974. *Journal of Atmospheric Sciences*, 32, 158-162.

Wilson D.F., Swinnerton J.W., Lamontagne R.A., (1970).

Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater: relation to dissolved organic carbon. *Science*, 168, 1577-1579.

WMO: World Meteorological Organization

Global Ozone Research and Monitoring Project, Report N°37, page 2.25

Y

Yurganov L. N., Grechko E. I., Dzhola A. V., (1995).

Carbon monoxide and total ozone in Arctic and Antarctic regions: seasonal variations, long-term trends and relationship. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 831-840.

Z

Zafiriou O.C., (1983).

Natural water photochemistry. In : J.P. Riley and R. Chester (Editors), *Chemical Oceanography*, 2nd edition. Academic Press, London, 8, 339-379.

Zander R., Leclercq H., (1981).

Concentration of carbon monoxide in the upper stratosphere. *Geophysical Research Letters.*, 8, N°4, 365-368.

Zander R., Demoulin P., Ehhalt D.H., Schmidt U., Rinsland C.P., (1989).

Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950. *Journal of Geophysical Research*, 94, N°D8, 11021-11028.

Zepp R.G., Schlotzhauer P.F., Sink R.M., (1985).

Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of Humic Substances. *Environmental Science and Technology*, 19, N°1, 74-81.

Zika R.G., (1981).

Marine organic photochemistry. In: E. K. Duursma and R. Dawson (Editors), *Marine Organic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 299-325.

Zika R.G., Moffett J.W., Petasne R.G., Cooper W.J., Saltzman E.S., (1985).

Spatial and temporal variations of hydrogen peroxide in Gulf of Mexico waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1173-1184.

Zimmerman P. R., Chatfield R., Fisman J., Crutzen P.J., Hanst ., (1978).

Estimation of CO and H₂ production from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophysical Research Letters*, 5, 679-682.

Zimmerman P.R., Greenberg J.P., Westberg C.E., (1988).

Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the amazon boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 93, 1407-1416.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LE CYCLE ATMOSPHERIQUE DU CO	9
I. La distribution atmosphérique du monoxyde de carbone	11
I.1. Les teneurs en CO au voisinage du sol.....	11
I.2. Profil de concentration en fonction de l'altitude.....	14
I.3. Temps de séjour et variations saisonnières.....	15
I.4. Le monoxyde de carbone dans les régions polaires.....	16
<i>I.4.1. Les mesures atmosphériques réalisées en Antarctique</i>	<i>17</i>
<i>I.4.2. Les mesures atmosphériques réalisées au Groenland..</i>	<i>17</i>
I.5. L'évolution récente du CO atmosphérique.....	20
II. Description des puits de monoxyde de carbone	22
II.1. L'oxydation du monoxyde de carbone par les radicaux OH.....	22
II.2. Les sols.....	27
III. Description des sources de CO	27
III.1. Les combustions.....	28
<i>III.1.1. Définition de quelques grandeurs utiles.....</i>	<i>28</i>
- Combustion complète et incomplète.....	29
- Le facteur d'émission.....	29
- Le rapport d'émission $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$	29
<i>III.1.2. La combustion des hydrocarbures fossiles.....</i>	<i>30</i>
<i>III.1.3. Les feux de biomasse.....</i>	<i>31</i>
a. La déforestation dans les régions tropicales.....	32
b. L'utilisation du bois et l'élimination des déchets agricoles.....	33
c. Quantification des émissions de CO.....	34

<i>d. Le cas particulier des forêts boréales.....</i>	35
III.2. Les réactions d'oxydation.....	36
<i>III.2.1 L'oxydation des hydrocarbures non méthaniques....</i>	37
<i>III.2.2 L'oxydation du méthane.....</i>	40
III.3 Les autres sources de CO.....	43
<i>III.3.1. Les océans.....</i>	43
<i>III.3.2. La végétation</i>	
IV. Conclusions	44
CHAPITRE II : LE DOSAGE DU MONOXYDE DE CARBONE	47
I. Aperçu des différentes techniques d'analyse du CO	48
II. Description de la ligne d'analyse du CO	50
II.1. Le groupe de pompage.....	50
II.2. Les capteurs de pression.....	50
II.3. La boucle d'injection.....	52
II.4. Volumes respectifs des différentes parties de la ligne.....	52
II.5. Le gaz vecteur et les filtres.....	53
II.6. Les vannes six voies.....	54
II.7. Le chromatographe.....	54
II.8. Le détecteur utilisé.....	56
II.9. L'acquisition des données.....	58
II.10. Mise en place d'un système "back flush".....	58
<i>II.10.1. Equilibrage des pertes de charge</i>	<i>59</i>
<i>II.10.2 Détermination des temps de rétention.....</i>	<i>60</i>
- Le monoxyde de carbone.....	60
- L'hydrogène et l'air.....	60
- Le dioxyde de carbone.....	61
CHAPITRE III: PREPARATION DE STANDARDS ET INTERCALIBRATIONS 63	
I. Intercalibrations avec deux laboratoires allemands	65
I.1. Intercalibration avec le laboratoire de Jülich.....	65
I.2. Intercalibration avec un standard de l'IFU.....	68

II. Préparation d'une gamme de standards CO	69
II.1. Description du projet.....	69
II.2. Le transfert de "zéro air" dans les cylindres.....	71
II.3. Prélèvements d'air naturel à Cap Schanck.....	73
II.4. Analyse préliminaire des mélanges préparés.....	76
II.5. Réajustement de la composition gazeuse par ajouts de gaz purs	77
II.6. La composition finale de chacun des standards.....	78
III. Intercalibration avec le CSIRO	80
CHAPITRE IV : MISE AU POINT D'UNE METHODE D'EXTRACTION	
DU CO CONTENU DANS LA GLACE	85
I. Introduction	86
II. L'extraction "sèche"	87
II.1. Gros broyeur et cryopompage.....	87
II.2. Broyage par chocs.....	88
III. L'extraction "humide"	88
III.1. Description du protocole expérimental initial.....	88
III.2. Mise en évidence des sources de contamination.....	90
<i>III.2.1. Description d'un test "blanc" et des résultats obtenus</i>	<i>90</i>
<i>III.2.2. Influence des taux de fuite et de la solubilité du</i>	
<i>CO dans l'eau.....</i>	<i>92</i>
<i>III.2.3. Les parois internes de la gamelle.....</i>	<i>94</i>
<i>III.2.4. Les interactions glace-gamelle.....</i>	<i>95</i>
<i>III.2.5. Interactions gaz-glace sans bulle-gamelle.....</i>	<i>96</i>
III.3. Mise au point d'un protocole de décontamination de	
l'échantillon.....	99
III.4. Extrapolation à la glace naturelle.....	101
<i>III.4.1. La glace antarctique.....</i>	<i>101</i>
<i>III.4.2. La glace du Groenland.....</i>	<i>103</i>
<i>III.4.3 Mise en évidence d'autres sources de contamination</i>	<i>105</i>
III.5. Description de quelques mécanismes générateurs de CO.....	106

III.5.1. Une production de CO liée à la présence de microorganismes.....	107
III.5.2. L'oxydation de la matière organique.....	108
IV. Conclusions	110
 CHAPITRE V : LE MONOXYDE DE CARBONE DANS LES GLACES POLAIRES AU COURS DES 1000 DERNIERES ANNEES	
Introduction	111
I. Etudes antérieures dans la glace	112
II. Description des carottes de glace étudiées et de leurs sites d'origine	115
II.1. Les carottes antarctiques	
a. Le site de D47.....	115
b. Le site de D15.....	116
c. Le site de Vostok.....	116
d. Le site de DE08.....	117
II.2 Groenland: le site de Summit, les carottes Eurocore et GRIP	117
III. Représentativité atmosphérique des mesures CO dans la glace...	119
III.1. Présentation des résultats.....	119
III.1.1. Présentation des résultats Eurocore et GRIP.....	119
a. La carotte Eurocore.....	119
b. La carotte GRIP.....	122
III.1.2. Résultats obtenus sur les carottes antarctiques...	123
a. Carotte D47.....	123
b. Carottes BH3 et BH5 de Vostok.....	125
c. Autres carottes antarctiques.....	125
III.2. Analyse du profil CO obtenu dans la partie profonde de la carotte Eurocore (160-270 m).....	126
III.2.1. Mise en évidence d'un signal CO contaminé.....	126
III.2.2. Sources de contamination du signal CO.....	128
III.2.2.1. Etat de la carotte Eurocore.....	128

III.2.2.2. Contamination en CO induite par la procédure d'extraction du gaz.....	129
III.2.2.3. Une production in situ de CO.....	129
III.2.3. Comparaison des signaux CO et CO ₂ de la carotte Eurocore.....	140
III.3. Conclusions.....	143
IV. Implications pour le cycle atmosphérique du CO	144
IV.1. Interprétation atmosphérique du profil Eurocore entre 1600 et 1950 A.D.....	144
Evolution atmosphérique des teneurs en CO au cours des 50 dernières années.....	152
IV.2. Interprétation atmosphérique des profils antarctiques de CO	154
IV.2.1. Etude de la période 230 B.C- 1920 A.D.....	154
IV.2.2. Comparaison des résultats antarctiques couvrant l'ère industrielle avec les mesures atmosphériques actuelles....	157
IV.3. Comparaison de nos résultats avec des résultats de modèles	163
IV.3.1. Description du fonctionnement des modèles.....	164
IV.3.2. Description des teneurs en CO calculées par les modèles aux hautes latitudes.....	165
IV.3.3. Elaboration d'un scénario d'évolution des sources de CO.....	168
CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES	179
ANNEXES	183
 ANNEXE A: CALCUL DE LA CONCENTRATION EN CO DES BULLES D'AIR PIEGEES DANS LA GLACE	
	184
 ANNEXE B: PRELEVEMENTS D'AIR DANS LE NEVE	
	188
I. La densification du névé	188
II. Prélèvements d'air au col du Dôme	189

III. Prélèvements d'air à Vostok	192
IV. Conclusions	194
ANNEXE C : MESURES DE LA CONCENTRATION EN	
HYDROGENE DE L'AIR EXTRAIT DE LA GLACE	195
I. Introduction	195
II. Présentation des résultats	195
III. Interprétation	196
IV. Conclusions	202
ANNEXE D : RECAPITULATIF DES RESULTATS NUMERIQUES	203
I. Résultats obtenus dans le cas de la carotte Eurocore	203
II. Résultats obtenus dans le cas de la carotte GRIP	205
III. Résultats obtenus dans le cas de la carotte D15	205
III.1. Echantillons non décontaminés en surface.....	205
III.2. Echantillons décontaminés en surface.....	206
IV. Résultats obtenus dans le cas de la carotte D47	207
IV.1. Cas du forage profond effectué à l'aide de fluide	207
IV.1.1. Echantillons non décontaminés en surface.....	207
IV.1.2. Echantillons décontaminés en surface.....	208
IV.2. Partie de la carotte extraite sans fluide.....	209
V. Résultats obtenus dans le cas des carottes Vostok	209
V.1. Cas de la carotte extraite lors du forage 4G.....	209
V.2. Cas des carottes BH3 et BH5	210
VI. Résultats obtenus dans le cas de la carotte DE08	210
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	211
TABLE DES MATIERES	228