



**HAL**  
open science

# Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des régions cotières antarctiques (station française de Dumont d'Urville)- Antarctique

François Ducroz

► **To cite this version:**

François Ducroz. Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des régions cotières antarctiques (station française de Dumont d'Urville)- Antarctique. Ingénierie de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT : . tel-00766849

**HAL Id: tel-00766849**

**<https://theses.hal.science/tel-00766849>**

Submitted on 19 Dec 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.

TS 96/GRE1/0042/D  
(double)

TS 96 / GREI / 0 0 4 2 88P

**DOUBLE**

**CAS**



ONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



---

**Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des  
régions côtières antarctiques  
(station française de Dumont d'Urville).**

---

**François Ducroz**

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

Spécialité : Géophysique, Géochimique et Géomécanique

Date de la soutenance : 15 mars 1996

Composition du jury :

M. Guy Perrier	Président
M. Eric Wolff	Rapporteur
M. Nikolas Mihalopoulos	Rapporteur
M. Dietmar Wagenbach	Examineur
M. Michel Legrand	Examineur

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



TS 96 / GREI / 0 0 4 2

DOUBLE

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



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

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



---

**Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des  
régions côtières antarctiques  
(station française de Dumont d'Urville).**

---

**François Ducroz**

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

Spécialité : Géophysique, Géochimie et Géomécanique

Date de la soutenance : 15 mars 1996

Composition du jury :

M. Guy Perrier	Président
M. Eric Wolff	Rapporteur
M. Nikolas Mihalopoulos	Rapporteur
M. Dietmar Wagenbach	Examinateur
M. Michel Legrand	Examinateur

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



10 152 883

## AVANT - PROPOS :

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement sous la direction de Michel Legrand. Je veux le remercier de bien avoir voulu d'un "non chimiste" dans son équipe et surtout de m'avoir donné la possibilité d'aller à Dumont d'Urville en 1991 et 1993.

Je tiens à remercier Monsieur Eric Wolff et Monsieur Nikolas Mihalopoulos qui, en acceptant d'être rapporteurs, ont ainsi montré l'intérêt qu'ils ont porté sur ce travail. Un "merci" tout particulier à Eric Wolff qui, en un temps record, a lu ces trois cents pages de (mauvais ?!) français

Ce travail n'aurait pu voir le jour sans le concours des "VAT Glacio" qui ont prélevés, souvent dans des conditions difficiles, l'ensemble des échantillons. Un grand merci donc à Francis, Robert, Christophe, Laurent Tim et Manu.

Je tiens a remercier Guy Marec pour son aide précieuse sur le terrain et sans qui la manip du Gouverneur n'aurait pu se réaliser.

Un merci tout particulier à Laurent Hulot : "le Héros Polaire de la TA 44" pour son aide sur le terrain et lors du traitement statistique de l'ensemble des données.

Je voudrais ici exprimer mon amitié à l'ensemble de la TA 41 et en particulier à Stef, Philippe, Raf, Christophe, Pascal et Fabrice, en souvenir des nombreuses soirées passées au "Ginette's Bar"...

Une mention spéciale à Adeline et aux autres "F.A.D.A" (Denis et Alex) pour m'avoir supporté pendant ces trois années de thèse : à 4 dans un 10 mètre carré, ils ont eu bien du courage et de la patience!!!

Enfin, un salut amical au "Mimi's team" (Martine, Jo, Anne et Manu), l'équipe de "choc" du L.G.G.E .

## RÉSUMÉ

L'atmosphère des régions polaires peut être considérée comme une atmosphère de "bruit de fond" à l'échelle d'un hémisphère, et constitue, de ce fait, un terrain privilégié pour appréhender la réponse de l'atmosphère à des phénomènes naturels globaux. Les régions côtières antarctiques sont, elles, particulièrement bien adaptées à l'étude des émissions en provenance de l'océan Austral. Un programme d'étude de la chimie de la troposphère a donc débuté à Dumont d'Urville (66°40'Sud, 140°01'Est) fin 1990. Des prélèvements atmosphériques effectués simultanément à Dumont d'Urville et sur une île éloignée de la station ont montré que les activités humaines sur la base n'influençaient pas de manière significative la collecte atmosphérique. En revanche, la présence d'une avifaune abondante perturbe les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

L'étude des composés soufrés atmosphériques (acide méthanesulfonique et sulfate) a mis en évidence l'existence d'un fractionnement du au gel de l'aérosol marin durant l'hiver. Ce fractionnement se traduit par un déficit de sulfate et une augmentation du rapport  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ . Nous avons pu mettre en évidence la présence d'une perturbation en sulfate durant l'été 1991-1992 dans la troposphère des régions côtières antarctiques. Cette perturbation est provoquée par la sédimentation du nuage volcanique émis lors de l'éruption du Cerro Hudson (15 août 1991). Par ailleurs, nous avons montré que le cycle saisonnier de ces composés soufrés est corrélé aux variations saisonnières de l'activité phytoplanctonique dans l'Océan Austral. De plus, la variabilité géographique des concentrations atmosphériques peut être expliquée par une différence de productivité entre les différents secteurs de l'Océan circumpolaire.

Enfin, l'étude des composés azotés atmosphériques ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a montré que les valeurs de  $\text{NH}_4^+$  mesurées à Mawson (67.6°S, 62.5°E) sont certainement influencées par l'activité animale. Les variations saisonnières du nitrate atmosphérique peuvent être provoquées par la sédimentation des nuages stratosphériques polaires.

## Abstract

The geographical and meteorological conditions of polar regions make them of the utmost interest for many environmental studies. Located far away from continents (where local sources like wind blown dust, biospheric emissions from vegetation and soils or anthropogenic sources dominate) Antarctic regions have been recognized as having the cleanest atmospheric environment of Southern hemisphere. In this context, coastal Antarctic areas are particularly well adapted for studying the biogenic emissions from the circumpolar ocean. At the end of 1990, a European program was established for the thorough tropospheric chemistry study at the French station (Dumont d'Urville) in Antarctica. The first part of our study concerned the potential contamination of our site by the base (Dumont d'Urville). It should be noted that human activity has a low impact on our sampling, while nearby penguin rookeries were emitting large amounts of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  in the atmosphere.

The study of atmospheric sulphur species (sulfate and methanesulfonate) showed that sea salt aerosols are fractionated during the winter. The sulfate concentrations in these aerosols are depleted compared to sea water concentrations. Moreover, the  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio is higher in these fractionated aerosols than in sea water. The inter-annual variability of atmospheric sulfate concentrations showed a perturbation during the 1991-1992 austral summer. This perturbation is attributed to the gravitational sedimentation of the volcanic plume emitted by the Cerro Hudson eruption. The seasonality of methanesulfonic acid and non-sea salt sulfate is linked to the biological primary productivity of the austral ocean. Also, we demonstrated that the differences in atmospheric concentrations between Dumont d'Urville, Mawson and Georg von Neumayer could be explained by differences in the primary productivity in the sectors of the polar ocean influencing each station.

Finally, the atmospheric concentrations of nitrogen species ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$ ) suggest that ammonium concentrations measured at Mawson (67.6°S, 62.5°E) are certainly contaminated by local rookeries. The sedimentation of Polar Stratospheric Cloud is probably responsible for the seasonality we observed in the nitrogen oxides concentrations measured in coastal Antarctic areas.

**INTRODUCTION**

De part leurs spécificités géographiques, les régions polaires (Arctique et Antarctique) présentent un caractère remarquable pour l'étude de l'environnement atmosphérique et du climat de notre planète. En effet, du fait de leur isolement et de leur éloignement des régions industrielles, les atmosphères des régions polaires peuvent être considérées comme des atmosphères de "bruit de fond" à l'échelle d'un hémisphère. Ces régions constituent donc un terrain d'observations privilégié dont l'étude doit permettre d'appréhender la réponse de notre environnement atmosphérique à des phénomènes naturels globaux tels que les grandes éruptions volcaniques, les changements climatiques ou encore pour évaluer l'effet des émissions anthropiques à l'échelle d'un hémisphère.

Les premières études concernant la chimie des aérosols en régions polaires remontent aux milieux des années 1960 (citons pour exemple l'étude de Fenn et al., 1963 sur la calotte groenlandaise et celle de Fischer et al., 1969 en Antarctique). Or, à cette date, l'atmosphère était déjà perturbée par les activités humaines (trou d'ozone stratosphérique en Antarctique, phénomène d'Artic Haze). De ce fait, seules les études glaciochimiques (études des impuretés piégées dans les glaces) sont capables d'appréhender les grands cycles biogéochimiques en atmosphère naturelle et ce, sur une échelle de temps qui reste inaccessible aux études atmosphériques directes. Cependant, l'interprétation approfondie des informations glaciochimiques en termes de chimie atmosphérique passe nécessairement par une bonne connaissance de la fonction de transfert air-neige liant les concentrations atmosphériques à celles de la neige, d'où la nécessité des études directes sur l'atmosphère actuelle.

En régions côtières antarctiques, l'atmosphère est fortement empreinte des émissions locales en provenance de l'océan circumpolaire. Plus à l'intérieur du continent, là où sont effectués les carottages de grande profondeur, l'apport d'impuretés dans l'atmosphère s'y fait par transport longue distance depuis des sources situées à des latitudes plus tempérées. L'interprétation des signaux chimiques enregistrés dans les carottages profonds de l'Antarctique Central (Vostok et dans un futur proche à la station de Dome Concordia) nécessite de déconvoluer les apports locaux des variations plus représentatives de l'ensemble de l'hémisphère Sud. Cette déconvolution passe par une caractérisation de la chimie de l'atmosphère des régions côtières dont la composition chimique finale est conditionnée par les émissions biogéniques marines de l'océan Austral environnant et par les conditions photochimiques spécifiques à ces

régions permettra d'évaluer l'influence de cette source locale d'impuretés que représente l'océan circumpolaire pour l'ensemble du continent Antarctique. Ceci est capital pour pouvoir appréhender la signification, à l'échelle globale, des signaux chimiques enregistrés dans les carottages profonds obtenus dans les régions centrales de l'Antarctique (Vostok et ultérieurement Dome C).

Or, les études portant sur la chimie de l'atmosphère des régions côtières antarctiques sont encore peu nombreuses. Les premiers travaux portant sur un suivi de la chimie atmosphérique ont débuté à la base allemande de Georg von Neumayer en 1983 suivis, quatre ans plus tard par ceux réalisés à la base australienne de Mawson. Dans ces stations, un suivi des aérosols et de quelques traceurs radiochimiques est effectué tout au long de l'année. Cependant, afin d'obtenir une vision plus globale des émissions en provenance de l'Océan Austral, un programme d'étude de la chimie de la basse atmosphère a été initié fin 1990, avec le soutien du C.N.R.S. (Programme "Atmosphères Polaires" du P.A.C.B.<sup>1</sup>), de la Communauté Européenne et de l'Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaire à la base française de Dumont d'Urville.

Plusieurs objectifs sous-tendaient cette étude menée à Dumont d'Urville. Le premier concerne le cycle du Soufre, les études antérieures ayant montré que l'océan circumpolaire est une zone biogénique importante. Les quelques études effectuées à partir de campagne bateaux faisaient apparaître de fortes concentrations atmosphériques en acide méthanesulfonique par rapport à celles de sulfate dans l'atmosphère de ces régions de hautes latitudes Sud ce qui les distinguent des régions de plus basses latitudes. Par ailleurs, les études de glaciologie menées au Pôle Sud laissaient entendre que durant les années de fort développement ENSO (El Nino Southern Oscillation) les teneurs en sulfure de diméthyle de l'atmosphère polaire étaient plus fortes. Enfin, les études de glaciologie en zones côtières antarctiques suggéraient un phénomène de fractionnement de l'aérosol marin spécifique aux régions de hautes latitudes. Notre étude à Dumont d'Urville avait donc plusieurs objectifs précis concernant le cycle du Soufre : comprendre quand et comment se produit le fractionnement du sel de mer ; identifier les paramètres météorologiques (glace de mer, température....) Modulant l'intensité des émissions de sulfure de diméthyle ; caractériser le devenir atmosphérique de ce composé en terme de production d'acide

---

<sup>1</sup> P.A.C.B. : Phase Atmosphérique des Cycles Biogéochimiques.

méthanesulfonique et de sulfate. Un autre aspect de cette étude était motivé par notre méconnaissance actuelle de l'origine de l'acide nitrique en régions antarctiques, les études glaciologiques ayant par ailleurs suggéré un rôle de la sédimentation des nuages stratosphériques polaires dans le budget du nitrate de la basse atmosphère.

Contrairement à la base allemande, Dumont d'Urville ne possède pas de secteur "propre" réservé aux collectes atmosphériques. Dans un premier temps, nous avons dû valider nos mesures avant de les interpréter en terme de chimie atmosphérique.

Dans le chapitre 2, nous présentons la base de Dumont d'Urville ainsi qu'un aperçu des conditions météorologiques régnant dans cette région. Les différentes techniques de prélèvements et d'analyses utilisées sont décrites dans le chapitre 3. Contrairement à la base allemande de Georg von Neumayer, Dumont d'Urville ne possède pas de "secteur propre" réservé aux collectes atmosphériques. Il est donc indispensable, avant de tenter toute interprétation en terme de chimie atmosphérique, de valider nos mesures (chapitre 3). Après un rappel des connaissances actuelles concernant le cycle du Soufre dans l'atmosphère (chapitre 5), nous abordons l'étude des dérivés soufrés mesurés dans l'atmosphère du littoral antarctique (chapitre 6). Enfin, le dernier chapitre de ce travail (chapitre 7) est consacré à l'étude des composés azotés dans l'atmosphères des régions côtières.

**CHAPITRE 2**

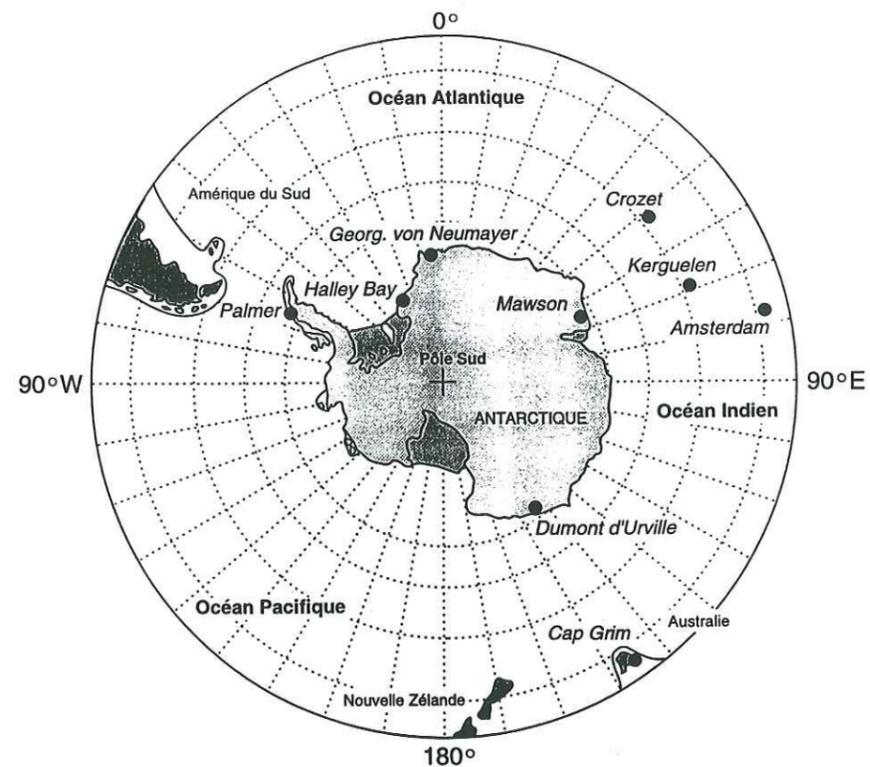
**DUMONT D'URVILLE :  
UNE NOUVELLE STATION POUR L'ÉTUDE DE LA  
COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TROPOSPHÈRE  
ANTARCTIQUE.**

Dans ce chapitre, nous discuterons tout d'abord les motivations scientifiques qui sous-tendent les programmes atmosphériques menés depuis plusieurs années en régions côtières antarctiques. Nous présenterons ensuite les caractéristiques géographiques et météorologiques de la base de Dumont d'Urville dans laquelle nous avons effectué nos campagnes de prélèvements depuis début 1991.

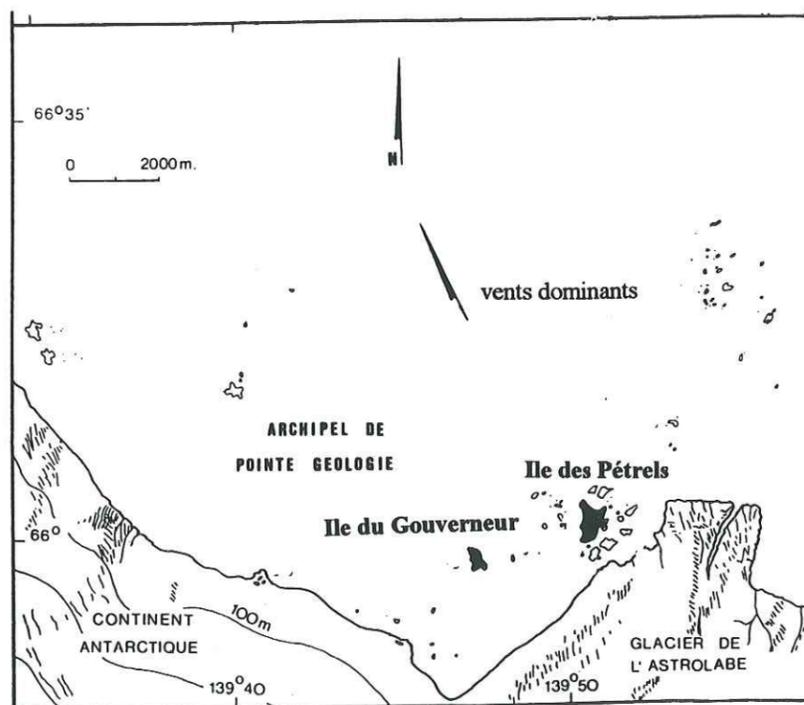
### **1. Les recherches en zones côtières antarctiques.**

On retrouve dans la basse atmosphère polaire des composés chimiques dont certains sont émis par des sources locales, en particulier l'océan environnant, d'autres apportés par transport longue distance dans la troposphère libre, depuis des zones sources situées à plus basses latitudes. Les échanges stratosphère-troposphère peuvent aussi contribuer à la composition chimique de la basse atmosphère polaire. De manière générale, les régions polaires constituent un terrain privilégié d'études des changements atmosphériques globaux. Couplés à des modèles de transport, ces études permettent d'une part de connaître la réponse de notre atmosphère à des phénomènes naturels de grande échelle tels que les grandes éruptions volcaniques ou les variations climatiques, et d'autre part d'évaluer l'impact des émissions anthropiques sur l'atmosphère. Les régions polaires possèdent en effet l'avantage unique d'emmagasiner dans les précipitations solides un grand nombre d'informations sur l'atmosphère passée de la Terre. Ceci représente un avantage unique et qui est d'autant plus important que les mesures atmosphériques menées en régions polaires sont récentes et ont fait apparaître que l'atmosphère actuelle était déjà perturbée par l'action de l'homme, (trou d'ozone au printemps en Antarctique, phénomène d'Artic haze en hiver dans le bassin Arctique).

La compréhension de l'atmosphère polaire, qui peut s'effectuer à partir de mesures directes dans l'atmosphère ou encore par l'étude de la précipitation, nécessite de bien connaître les sources locales d'impuretés.



**Figure 2.1 :** Situation des stations côtières antarctiques où sont menées des mesures atmosphériques.



**Figure 2.2 :** Archipel de Pointe Géologie en Terre Adélie.

Chapitre 2 Dumont d'Urville : une nouvelle station pour l'étude de la composition chimique de la troposphère antarctique.

### 1.1 Les régions côtières antarctiques.

Les régions côtières antarctiques où plusieurs stations permanentes existent, se prêtent particulièrement bien à la caractérisation des émissions en provenance de l'océan circumpolaire. Depuis le milieu des années 80, deux stations, la base australienne Mawson (le suivi atmosphérique a débuté en 1987), et la base allemande Georg von Neumayer, (les mesures ont débuté en 1983), effectuent un suivi de la composition chimique de l'aérosol tout au long de l'année (Wagenbach et al., 1988 ; Savoie et al., 1992). Des études ont aussi été menées en Péninsule Antarctique mais uniquement durant l'année 1991 (Savoie et al, 1993). Toutes ces stations sont localisées entre 90 W et 90 E et se trouvent donc dans les secteurs "Atlantique" et "Indien" de l'océan Antarctique (voir figure 2.1).

### 1.2 Dumont d'Urville et le programme S.T.E.P.

La base française de Dumont d'Urville (139°50 Est, 66° Sud) présente une position privilégiée en faisant face au "secteur Pacifique" (voir figure 2.1). L'étude des impuretés atmosphériques en ce qui concerne cette station, couplée avec les suivis atmosphériques déjà existants à Mawson et Georg von Neumayer devrait permettre de caractériser de façon plus précise les émissions en provenance des trois grands secteurs de l'océan Antarctique.

Dans le cadre du programme européen S.T.E.P (Science and Technology for Environmental Protection ; Michel Legrand Coordinateur), un programme portant sur la chimie troposphérique a pris place à la base française en 1991, le support financier étant fourni par l'ex programme P.A.C.B.<sup>1</sup> et l'I.F.R.T.P.<sup>2</sup>. Ce programme nous met en collaboration avec le groupe allemand de l'Université de Heidelberg (base Georg von Neumayer), et le groupe du British Antarctic Survey (base de Halley Bay). L'originalité de ce programme réside dans les deux domaines d'études (espace et temps) considérés. Tout d'abord, le "réseau" constitué par ces trois stations permettra d'avoir une vision moins parcellaire de l'atmosphère du littoral antarctique.

<sup>1</sup>P.A.C.B. : Phase Atmosphérique des Cycles Biogéochimiques

<sup>2</sup>I.F.R.T.P : Institut Français pour la Recherche et la Technologie Polaire

Chapitre 2 Dumont d'Urville : une nouvelle station pour l'étude de la composition chimique de la troposphère antarctique.

Deuxièmement, grâce au suivi atmosphérique permanent, l'étude de la variabilité saisonnière et inter annuelle permettra de mieux appréhender la réponse de l'atmosphère polaire à des perturbations atmosphériques naturelles de grande échelle (éruptions volcaniques, modifications climatiques de courte durée en liaison avec les événements ENSO, présence du "trou d'ozone" au-dessus des régions antarctiques durant l'hiver austral). Dans cette double optique, trois thèmes de recherche ont été développés à la base française.

- 1) étude du soufre biogénique aux hautes latitudes Sud .
- 2) étude du nitrate dans l'aérosol.
- 3) caractérisation de la fonction de transfert "air-neige".

1) Comme nous le verrons au chapitre 5, l'activité phytoplanctonique dans la couche euphotique des océans est une source importante de composés soufrés en particulier de sulfure de diméthyle (DMS). Cette source contribue de façon importante au budget total du soufre d'origine naturelle. L'océan austral qui occupe 20 % de la superficie de l'océan mondial, constitue une région source potentiellement importante de DMS à l'échelle globale. Contrairement aux régions de plus basses latitudes, les variations spatio-temporelles des émissions de DMS par l'océan Austral (et en particulier l'océan Antarctique) ont été très peu étudiées. Par une comparaison des suivis atmosphériques des espèces soufrées effectués dans les différentes stations, nous obtiendrons une meilleure caractérisation des émissions de DMS. D'autre part, l'étude de la variabilité inter annuelle des espèces soufrées permettra de mieux appréhender la réponse de l'océan polaire à des modifications climatiques tels que les événements ENSO, puisque Legrand et Saigne, (1991) ont mis en évidence une corrélation entre les teneurs en acide méthanesulfonique (produit de fin de chaîne d'oxydation de DMS) dans la neige de Pôle Sud et les plus importants événements ENSO des soixante dernières années.

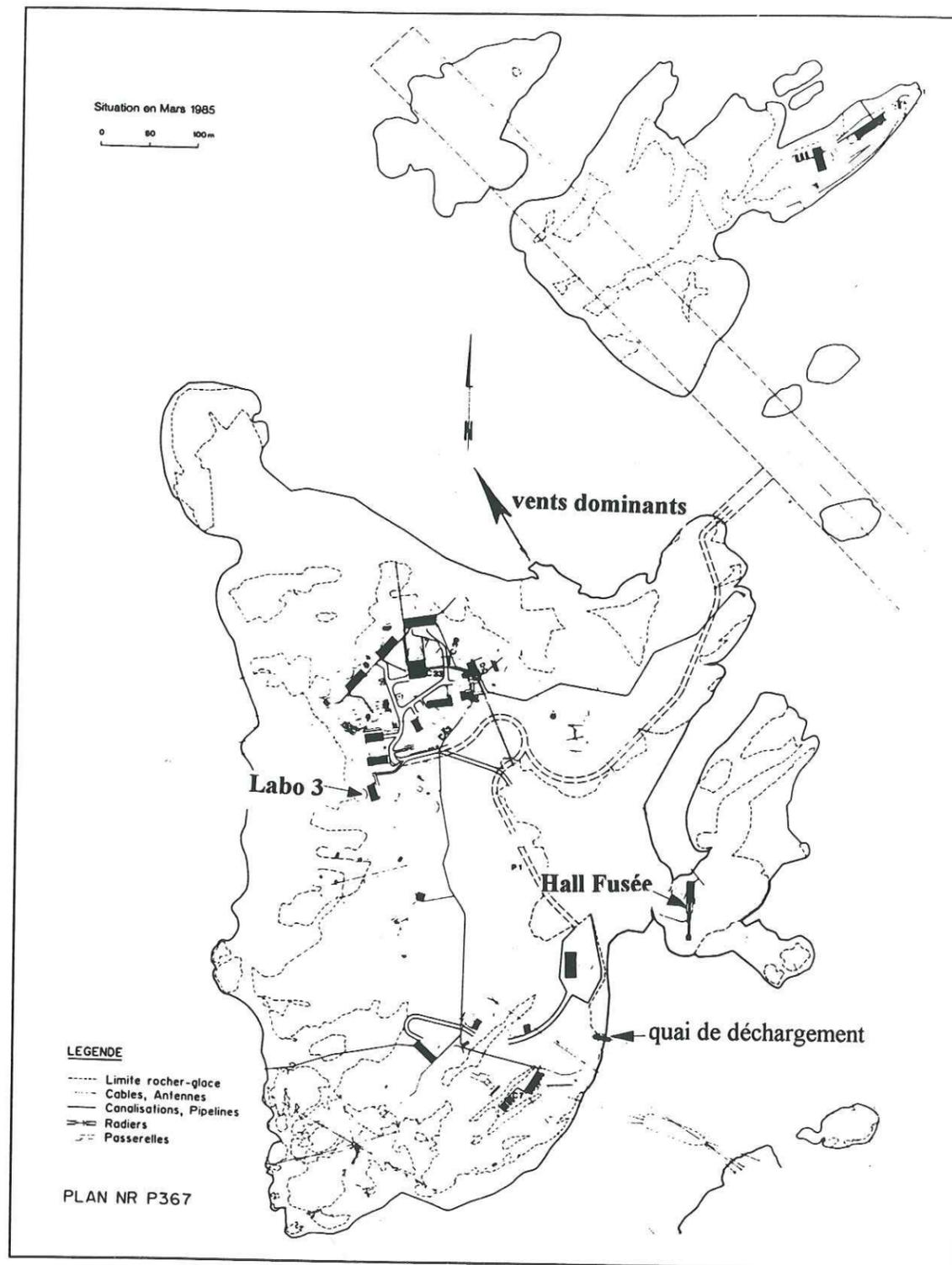
Enfin, l'étude de ces composés soufrés émis dans une atmosphère soumise à des conditions météorologiques (basses températures, faibles taux d'humidité) et photochimiques (cycle saisonnier très marqué) particulières, devrait fournir des éléments de réponse pour la compréhension du devenir atmosphérique du sulfure de diméthyle qui reste encore actuellement très mal connu.

2) A l'échelle globale, les oxydes d'azote sont des composés clefs de l'atmosphère car ils contrôlent la capacité oxydante de la troposphère, via la chimie de l'ozone et le budget des

radicaux hydroxyles. Les sources d'oxydes d'azote sont nombreuses, citons pour exemple les émissions par les sols, les combustions de biomasse, les éclairs, l'oxydation de  $N_2O$  dans la stratosphère. Les oxydes d'azote étant des composés à vie courte, les différentes sources n'auront pas le même impact sur la troposphère libre et il reste difficile d'en évaluer la contribution relative. L'étude de l'acide nitrique, produit de fin de chaîne d'oxydation des  $NO_x$ , aux hautes latitudes doit permettre d'appréhender la redistribution des  $NO_x$  par le transport atmosphérique et d'identifier leurs origines dans ces atmosphères de bruit de fond. En particulier, le rôle de la source stratosphérique par rapport à la redistribution, dans la troposphère libre, des oxydes d'azote produits par les éclairs ou émis depuis la surface reste une question difficile. Des études glaciochimiques ont de plus suggéré que la dénitrification de la basse stratosphère par les nuages stratosphériques polaires à la fin de l'hiver contribue au budget des nitrates dans la basse atmosphère. Si une telle hypothèse était confirmée, cela ouvrirait la possibilité d'appréhender les températures de la basse stratosphère au cours du passé.

Les études menées en zone côtière antarctique amènent des conclusions controversées. Savoie et al., (1992) ; Savoie et al., (1993) considèrent que le nitrate provient des zones continentales (Amérique du Sud en particulier) de l'hémisphère Sud par transport longue distance vers le littoral antarctique. Ceci suppose un transport "longue distance" entre les régions littorales antarctiques et les régions de plus basses latitudes. Des études très récentes sur le rapport isotopique  $^{14}N/^{15}N$  dans l'aérosol collecté à Georg von Neumayer (Pilchmayer et Wagenbach, 1995) suggèrent que le nitrate dans l'aérosol provient partiellement de la stratosphère locale (sédimentation des nuages stratosphériques polaires à la fin de l'hiver). A la différence des autres stations côtières, des études sur les nuages stratosphériques sont menées à Dumont d'Urville depuis 1991. Un suivi atmosphérique de teneurs en acide nitrique et nitrate dans la troposphère de Dumont d'Urville couplé avec ces études sur la stratosphère devrait contribuer à cette étude de l'origine du nitrate. De plus, la comparaison des variations temporelles de nitrate en des sites qui ne sont pas toujours situés dans la même position par rapport au vortex polaire sera certainement riche d'enseignements.

3) L'interprétation approfondie des informations glaciochimiques en terme de chimie et de transport atmosphérique, nécessite une bonne connaissance de la relation existant entre les concentrations dans les précipitations et celles de l'atmosphère.



**Figure 2.3 :** Base de Dumont d'Urville, plan des installations

A l'heure actuelle, cette fonction de transfert "air-neige" est loin d'être totalement comprise. Les premières études (Jaffrezo et al., 1991 ; Jaffrezo et Davidson, 1994) ont débuté à Summit (station située au centre de la calotte groenlandaise) et ce, uniquement durant l'été (température estivale de  $-10^{\circ}\text{C}$ ). A l'heure actuelle aucune étude de la relation "air-neige" n'a été effectuée en régions antarctiques où les conditions météorologiques sont très différentes des conditions d'été au Groenland. Par des prélèvements simultanés d'air et de neige de surface, nous espérons apporter quelques éléments de réponse dans la caractérisation de la fonction de transfert "air-neige" en Antarctique.

## 2. La base française de Dumont d'Urville.

### 2.1 Description de la station.

La base Dumont d'Urville se situe à plus de 3000 kilomètres de Mawson et à plus de 4000 kilomètres de Georg von Neumayer. Elle se trouve sur l'île des Pétrils dans l'archipel de Pointe Géologie. Cet archipel regroupe une soixante d'îles et d'ilôts (cf figure 2.2). L'île des Pétrils (900 mètres pour sa plus grande longueur, 500 mètres sur sa plus grande largeur) est constituée de roches métamorphiques (gneiss) avec quelques zones de perma-frost. Le reste, soit environ la moitié de la surface de l'île, est recouvert de glace.

La base regroupe une soixantaine de bâtiments et d'abris dispersés sur toute l'île (cf figure 2.3) qui peuvent accueillir une centaine de personnes durant les mois d'été, une quarantaine durant l'hiver. On peut distinguer deux grandes zones, l'une affectée aux activités d'hivernage et l'autre à la campagne d'été. La zone d'hivernage est située dans la partie Nord de l'île ; la partie Ouest de cette zone, qui surplombe la mer étant dédiée aux installations scientifiques. La partie Est, quant à elle, est réservée aux installations techniques (central électrique, ateliers...). Les activités d'été se concentrent essentiellement dans la partie Sud de l'île à proximité du quai de déchargement. On y trouve des hangars de rangements et le bâtiment de logement du personnel de campagne d'été.

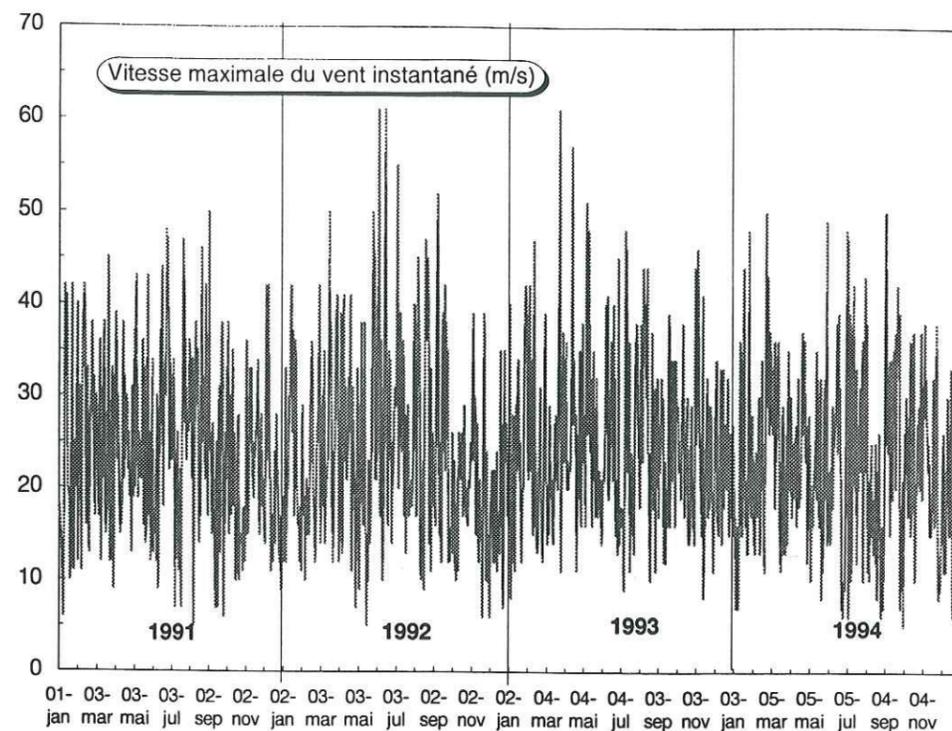


Figure 2.4 : Variations temporelles de la vitesse maximale du vent instantané de 1991 à 1994

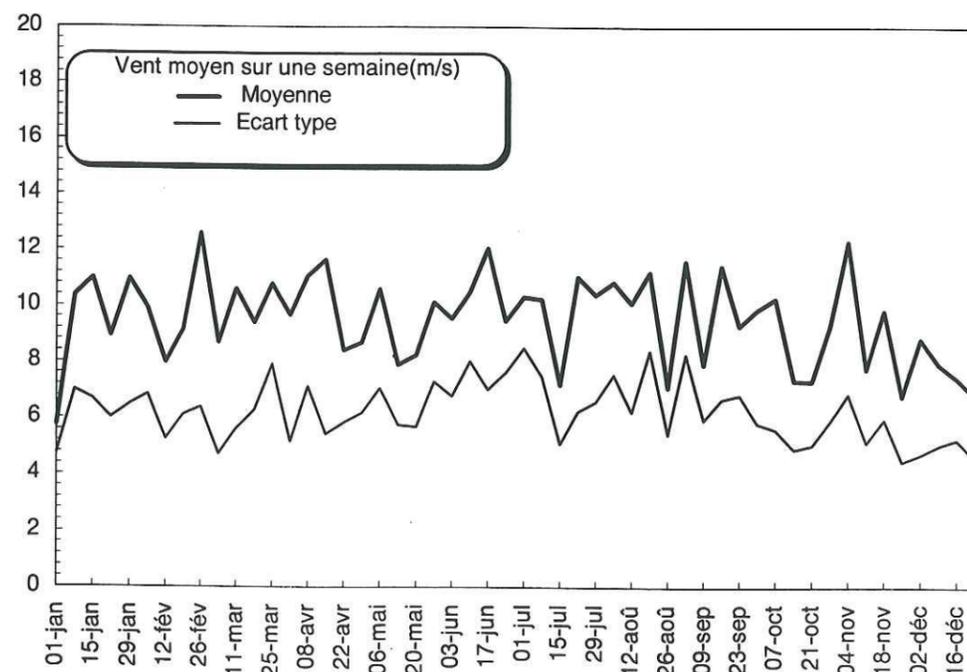


Figure 2.5 : Vitesse du vent moyennée sur une semaine au cours d'une année (calculée à partir des données de 1991 à 1994).

## 2.2. Un aperçu des conditions climatologiques régnant à Dumont d'Urville.

Les zones côtières antarctiques sont soumises à des conditions météorologiques très particulières (basse température, cycle annuel d'ensoleillement très prononcé, faible humidité relative), ces conditions météorologiques peuvent influencer certains processus physico-chimiques atmosphériques (gel de l'aérosol marin après émissions dans l'atmosphère, faible vitesse des réactions liée aux basses températures, à l'absence temporaire de rayonnement ou encore aux faibles teneurs en eau).

Dès l'ouverture de la station en 1957, la Météorologie Nationale décide d'installer une station météorologique permanente. Depuis cette date, elle mesure toutes les trois heures les conditions de pression, de température, d'humidité, de vents en force et en direction. Toutes ces données sont regroupées dans des "tableaux climatologiques mensuels" et sont renvoyées en métropole. Nous avons pu disposer de toutes ces données pour les années 1991 à 1994.

### 2.2.1. Les vents catabatiques.

Une des caractéristiques majeures des régions côtières antarctiques est l'apparition de vents parfois très violents. Ces vents appelés vents "catabatiques" sont dus à la descente de masses d'air froid issues de l'intérieur du continent. Au fur et à mesure de leur descente par gravité le long de la pente du continent, elles s'accroissent et atteignent leurs vitesses maximales au niveau des zones littorales. Ces vents catabatiques se produisent lorsque le refroidissement des couches d'air de surface est assez important pour créer une inversion de température avec les masses d'air sus-jacentes. Compte tenu de la pente du continent, cette inversion de température entraîne l'apparition d'un gradient de pression propice à la formation de vents dont la direction correspond à la ligne de plus grande pente (Gosink, 1982 ; Parish, 1988). Ainsi la Terre Adélie, et Dumont d'Urville en particulier, subit des vents particulièrement violents et fréquents (Gosink, 1982).

La quasi totalité des dépressions se formant entre 50°S et 60°S sont reprises par le courant général d'Est qui circule autour de l'Antarctique. Elles vont ainsi former une ceinture dépressionnaire qui encercle le continent Antarctique (Jones et al., 1993 ; Sinclair 1994). Au niveau des zones littorales, elles créent des champs de pression qui vont, suivant leur positions

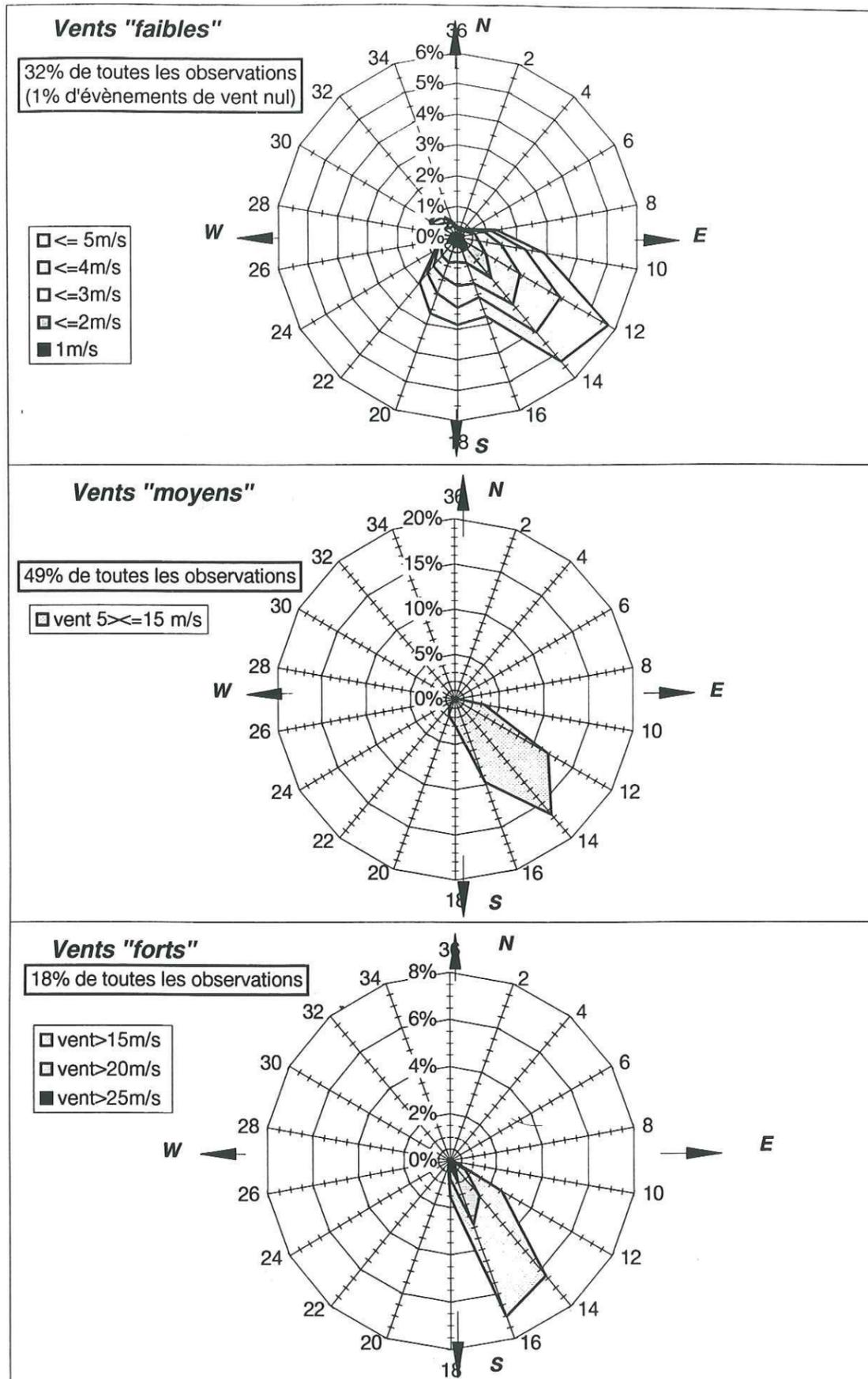


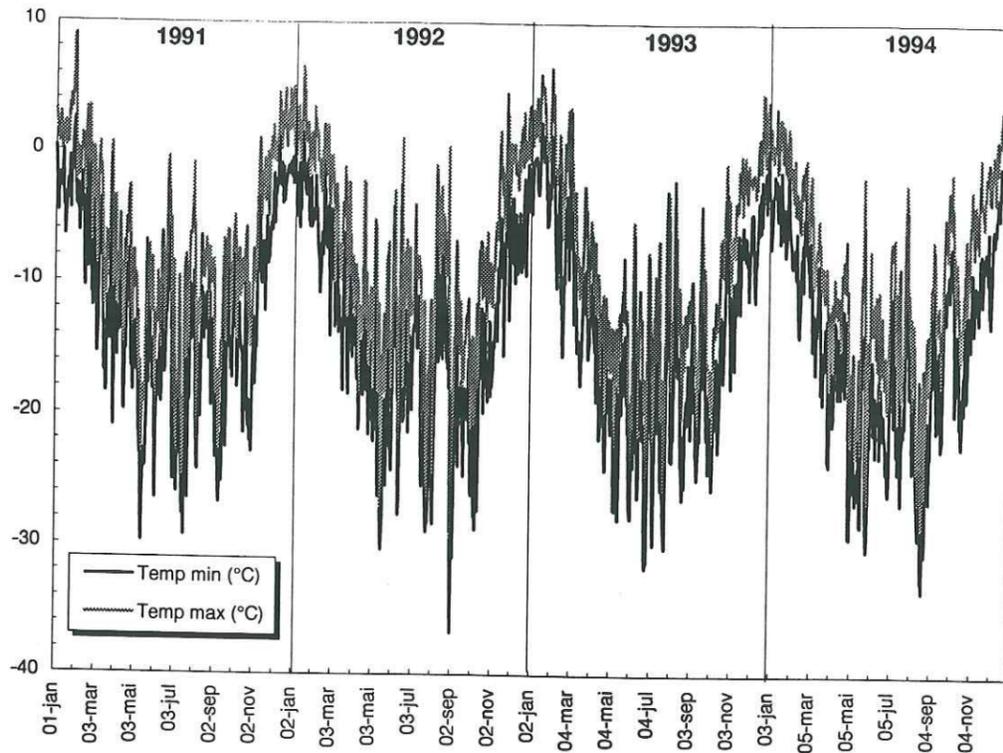
Figure 2.6 : Rose de 36 pour les vents faibles, les vents moyens et les vents forts calculée à partir des données trihoraires de 1991 à 1994 (Météorologie Nationale, communication personnelle)

géographique, amplifier ou diminuer le phénomène catabatique (Pettré, communication personnelle). Sur la figure 2.4 nous avons reporté les vitesses maximales des vents instantanés enregistrées à Dumont d'Urville entre 1991 et 1994. Tandis que la figure 2.5 représente les vitesses du vent moyennes sur 7 jours, au cours de l'année (ces valeurs ont été calculées à partir des données trihoraires de 1991 à 1994). Aucune tendance nette ne se dégage : les vents forts prennent place indifféremment en été comme en hiver. Néanmoins Pettré et al., (1993) ont montré que les vents les plus forts se produisent plutôt durant les périodes d'hiver ; la présence d'une couverture de glace de mer sur l'océan semblant amplifier le phénomène catabatique.

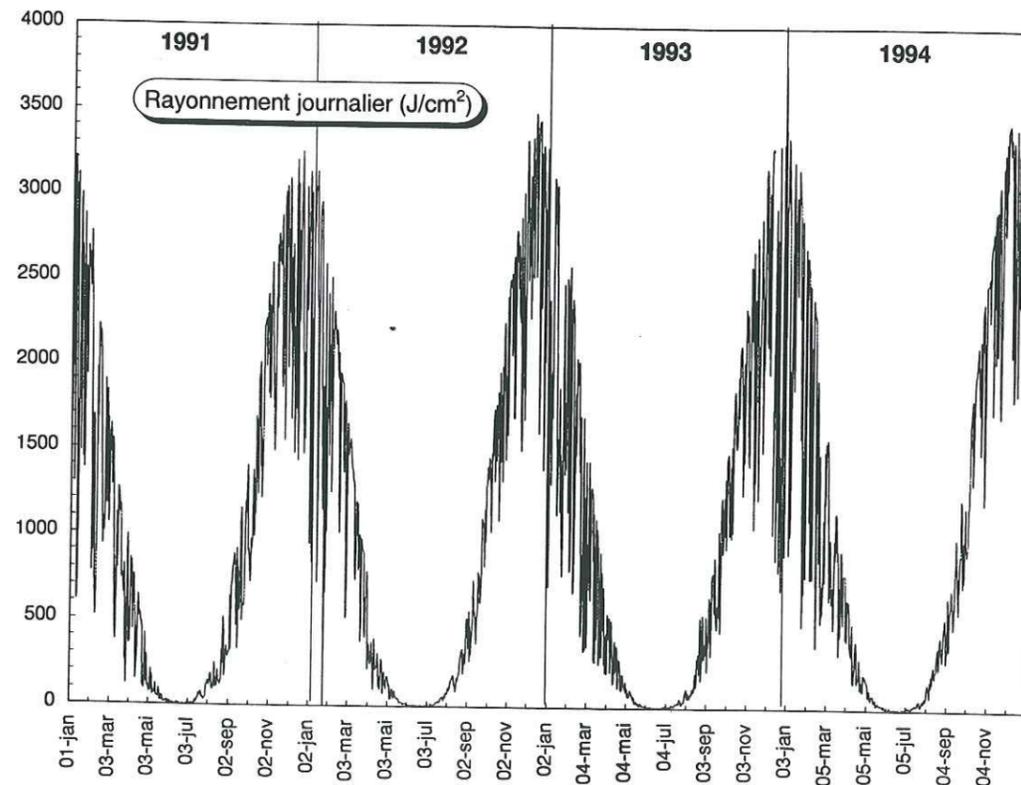
Une des caractéristiques remarquables de ces vents catabatiques est leur extrême stabilité en direction. La figure 2.6 représente les roses des vents "dites de 36" (une unité correspond à un secteur angulaire de  $10^\circ$ ) pour les vents "faibles" (inférieurs à 5 m/s), "moyens" (entre 5 et 15 m/s) et "forts" ( $> 15$  m/s), observés durant les années 1991 à 1994. Quelle que soit sa force, le vent souffle essentiellement de la direction Sud, Sud-Est ( $140^\circ - 160^\circ$ ). Cette direction devient de plus en plus prépondérante lorsque le vent se renforce ; tous les vents de vitesses supérieures à 15 m/s soufflant de cette direction. Concernant la fréquence des différents types de vents, on constate que les événements de vents nuls sont extrêmement rares (1% de toutes les observations), les épisodes de vents "faibles" représentent 32% des cas, par contre les vents "moyens" et "forts" représentent à eux seuls plus de la moitié des observations.

### 2.2.2 La température.

Contrairement aux régions centrales du continent antarctique, les zones côtières ne subissent pas des températures excessivement froides. La température moyenne annuelle à Dumont d'Urville est de  $-10^\circ\text{C}$ . Les variations saisonnières de température sont très importantes (voir figure 2.7). De  $-15^\circ\text{C}$  en moyenne durant l'hiver, la température augmente et approche  $0^\circ\text{C}$  durant l'été austral. Au cours de l'hiver, la variabilité des températures d'un jour à l'autre est nettement plus importante que durant l'été. En effet, il n'est pas rare d'observer, en plein hiver, des températures de l'ordre de  $-20^\circ$ ,  $-25^\circ\text{C}$ , durant une journée, et quelques jours après avoir des températures proches de  $0^\circ\text{C}$ . Cette très grande variabilité des températures est due à l'arrivée sporadique de masses d'air chauds d'origine marine au dessus du site.



**Figure 2.7 :** Variations temporelles des températures minimales et maximales mesurées sous abri.

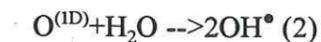
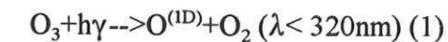


**Figure 2.8 :** Variations temporelles du rayonnement journalier mesuré au sol

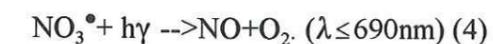
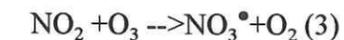
Ces réchauffements sporadiques ont été aussi mis en évidence au dessus de la station Pôle Sud qui est un site plus central (Hogan et al., 1982).

### 2.2.3 Le rayonnement solaire reçu.

Dumont d'Urville étant situé juste au dessus du cercle polaire, au solstice d'hiver, la nuit devrait être totale. Cependant compte tenu de la réflexion des rayons solaires sur les couches atmosphériques, le 21 juin, le soleil apparaît pendant une trentaine de minutes procurant ainsi 2 à 3 heures de jours. Au solstice d'été le jour est quasi permanent. Le rayonnement journalier est alors maximal et atteint des valeurs de 3000 J/cm<sup>2</sup>/jour (voir figure 2.8). Cette valeur est comparable avec celles mesurées aux moyennes latitudes durant l'été. Aux hautes latitudes, l'affaiblissement du rayonnement solaire lors de sa traversée des couches atmosphériques est plus important qu'aux plus basses latitudes. Cependant, cet affaiblissement est compensé par une durée du jour beaucoup plus grande. La combinaison de ces deux phénomènes produit un rayonnement incident comparable en intensité avec celui des moyennes latitudes. Les très fortes variations de l'intensité du rayonnement observées entre l'été et l'hiver (voir figure 2.8) entraînent des comportements différents aux niveaux des mécanismes photochimiques. La production de radicaux OH<sup>•</sup> est essentiellement gouvernée par la quantité de photons reçus (réactions 1) suivi de la réaction (2)



Elle sera donc quasi nulle durant l'hiver et maximale durant l'été. Pour le radical nitrate, en hiver sa production (réaction 3) est prépondérante devant sa destruction par photolyse (réaction 4). Par contre durant l'été, il sera très rapidement photo dissocié.



Ces radicaux (OH<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>•</sup>) entrent dans la plupart des mécanismes d'oxydation

atmosphérique. En plus de ces effets sur les mécanismes réactionnels, le rayonnement peut aussi jouer un rôle important sur les émissions biogéniques de certains composés atmosphériques. Citons pour exemple, les émissions de sulfure de diméthyle par l'activité phytoplanctonique des océans.

### 2.3. Les sites de prélèvements.

#### 2.3.1 Les prélèvements atmosphériques.

Contrairement à la base allemande de Georg von Neumayer, Dumont d'Urville ne possède pas de secteur "propre". Pour les collectes atmosphériques, l'emplacement des mâts de pompes tient compte de deux facteurs qui ne sont pas faciles à concilier. Il faut, d'une part éviter la contamination de la base, d'où le choix d'un site excentré par rapport aux bâtiments, et d'autre part pouvoir s'y rendre tout au long de l'année malgré les conditions météorologiques souvent extrêmes (vents catabatiques). Nous disposons de deux sites de collecte sur l'île des Pétrels, et d'un site sur l'île du Gouverneur, île située à 3 kilomètres de l'île des Pétrels (voir figure 2.2)

##### 2.3.1.1 La collecte sur l'île des Pétrels

Le site du "Hall Fusée" (ancien hangar qui abritait les fusées utilisées pendant l'année géophysique internationale) est situé au vent de tous les bâtiments de la base (voir figure 2.8); l'alimentation électrique y est disponible en permanence. En revanche, son accès durant l'hiver est souvent difficile, voire dangereux, car il ne possède pas de "fil d'Ariane" le reliant aux autres bâtiments. Nous avons donc décidé de nous doter d'un second site de prélèvement plus proche de la base et donc moins difficile d'accès. Dans la suite de l'exposé, on appellera ce second site "Labo 3", du nom du bâtiment le plus proche. Par ailleurs, c'est dans ce bâtiment que nous avons installé notre laboratoire de chimie. Toutes les manipulations (rinçage des porte filtres, changement des filtres, préparation des tubes dénudeurs et des filtres Nylon...) ainsi que les analyses par chromatographie ionique sont effectuées dans ce local.

##### 2.3.1.2 l'île du Gouverneur.

Afin d'évaluer la pollution due à la base (voir chapitre IV), nous avons installé, durant l'été 1994, un troisième site complètement autonome au niveau énergétique sur l'île du Gouverneur. Compte tenu de la direction des vents dominants, ce site n'est pas soumis aux pollutions de la base (voir figure 2.2). L'installation de pompage et plus particulièrement le système d'alimentation électrique sont décrits dans le chapitre IV.

##### 2.3.1.3 Sites de prélèvements et types de collecte.

En plus de la collecte de la phase aérosol qui s'effectue par pompage sur filtre Téflon, la mesure de certains gaz atmosphériques (HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) par différentes techniques de prélèvement a débuté dès 1992. Ces méthodes de collecte ont été mises au point au L.G.G.E (Silvente, 1993 ; Merle d'Aubigné, 1994 ; Léopold, 1995 ; Silvente et Legrand, 1995). Trois méthodes de collectes ont été employées :

- \* les filtres Nylon qui sont utilisés pour mesurer l'acide chlorhydrique ainsi que l'acide nitrique
- \* les tubes dénudeurs qui sont également employés pour la mesure de HCl et HNO<sub>3</sub>.
- \* les chambre à nébulisation qui permettent la mesure de tous les gaz solubles dans l'eau.

Dans le tableau I.1 nous avons reporté les différentes techniques de prélèvement utilisées sur les trois sites de 1991 à 1995.

		Hall Fusée	Labo3	Gouverneur
phase particulaire	filtre Téflon®	1991 à 1995	1991 à 1995	été 1994
phase gaz	filtre Nylon®		1992	
	tube dénudeur		1992 à 1994	
	chambre à nébulisation		été 1994-->1995	été 1994

tableau 2.1: Sites de prélèvements et différents types de collecte atmosphérique effectués

Pour des raisons de commodité, toutes les collectes de gaz ont été réalisées au "Labo 3" ; le "Hall Fusée" étant dédié uniquement aux prélèvements d'aérosols. Au cours de l'été 1994, nous avons

réalisé, sur le site du Gouverneur, une série de prélèvements d'aérosols (voir chapitre IV) ainsi que des essais préliminaires sur la collecte de gaz atmosphériques ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) par chambre à nébulisation.

### 2.3.2 Les neiges de surface.

Nous ne disposons pas de sites précis pour la collecte des neiges. L'endroit est décidé par le manipulateur en fonction de la "qualité" de la neige (présence ou non de traces animales par exemple). Dans la mesure du possible, nous avons essayé de toujours prélever au "Hall Fusée".

### 2.4. Les lignes de prélèvements atmosphériques.

Qu'elle soit pour les collectes des aérosols ou des gaz, une ligne de prélèvement (voir figure 2.9) est toujours constituée par:

- une pompe aspirante à palette sèche ou à membrane.
- un manomètre Protais différentiel de classe 2 qui mesure la perte de charge dans la ligne.
- un compteur volumétrique Gallus Schlumberger G 4.
- du tube PVC souple de longueur variable suivant le site et le type de prélèvement. En amont de la ligne se trouve l'instrument de collecte ( porte filtre, tube dénudeur, chambre à nébuliser).

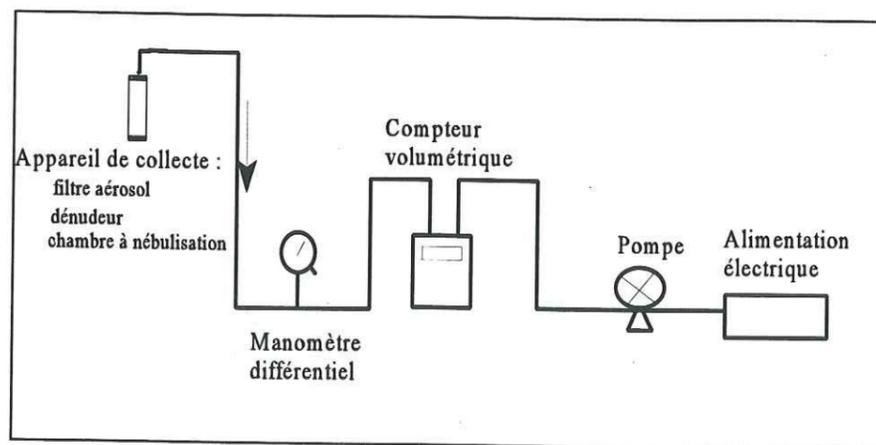
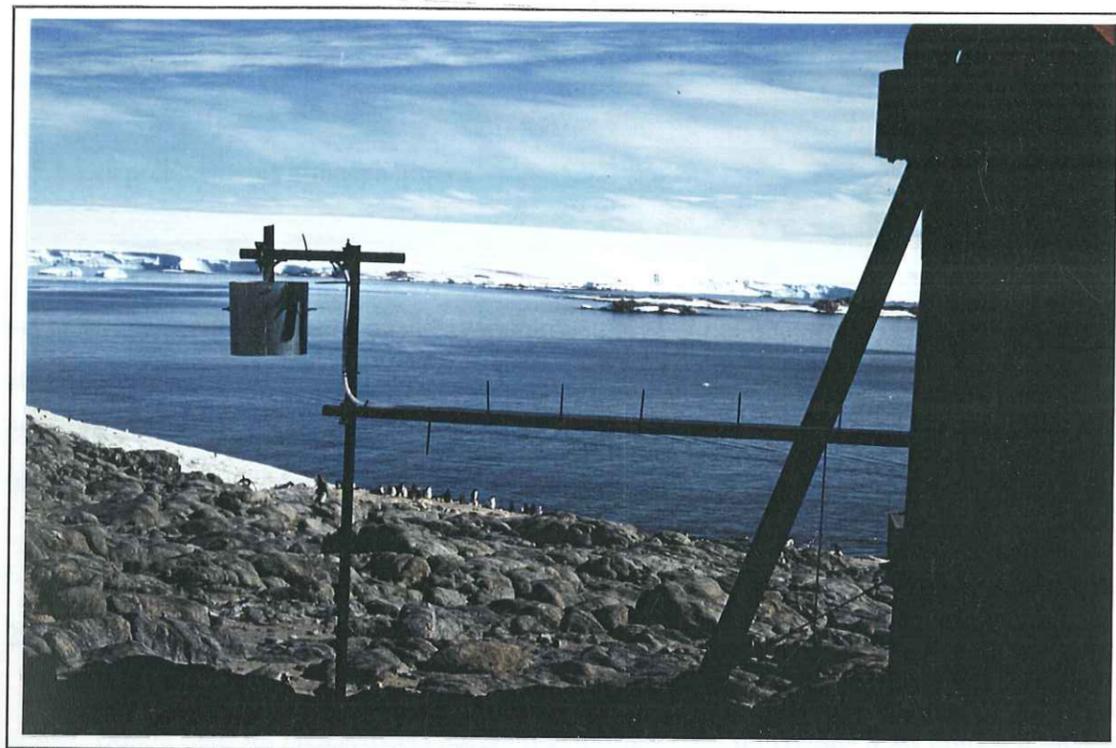


Figure 2.9: Ligne de prélèvement atmosphérique.

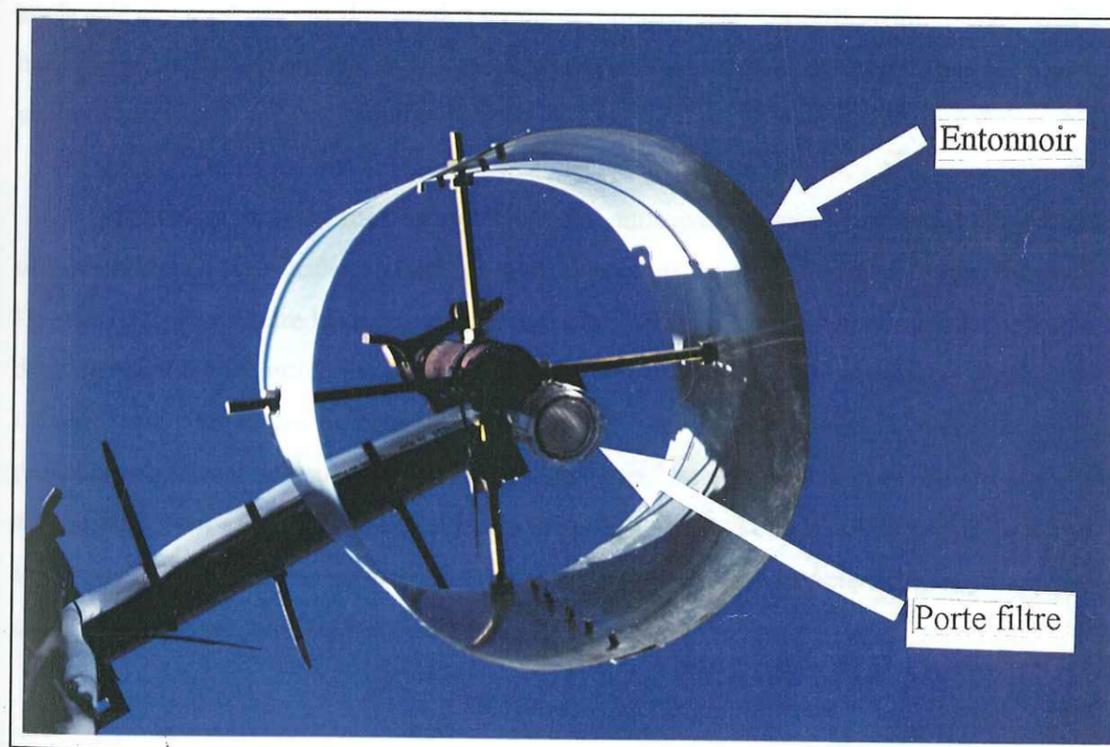
La conception des mâts de prélèvement devait se soumettre à un impératif primordial : pouvoir résister à des vents de plus de 200 km/h ! Nous avons donc utilisé des tubes en acier de gros diamètre ancrés directement dans la roche. Pour les prélèvements d'aérosols nous avons monté un entonnoir en acier inox autour du porte filtre afin de le protéger des dépôts directs de sel de mer (voir photo 2.1 et 2.2). Des tests d'étanchéité des différentes lignes ont été réalisés de manière continue tout au long des années de prélèvements. Dans le tableau 2.2 nous avons résumé les caractéristiques principales des divers prélèvements atmosphériques.

		types de pompe	débit $\text{m}^3/\text{h}$	durée du prélèvement
phase particulaire	filtre Téflon®	à palette	3-4	1-7 jours
phase gaz	filtre Nylon®	à palette	3-4	3-5 jours
	tube dénudeur	à membrane	0.3	3 jours
	chambre à nébulisation	à membrane	0.2	3-6 heures

Tableau 2.2: Caractéristiques techniques des différentes types de collecte.



*Photo 2.1: Le mât de prélèvement utilisé pour la collecte des aérosols.*



*Photo 2.2: Détails du mât de prélèvement montrant le porte-filtre entouré de "l'entonnoir" en acier inox.*

## 2.5. Stratégie de prélèvement.

### 2.5.1 Les prélèvements atmosphériques.

La stratégie de prélèvement est basée sur deux considérations importantes : la première, éviter les interruptions de pompage de trop longue durée qui entraînent des lacunes dans le suivi atmosphérique. La deuxième, adapter les temps de pompage aux concentrations rencontrées et éviter de faire de trop longs prélèvements, ceci afin d'avoir accès, dans la mesure du possible aux phénomènes atmosphériques de courte durée.

#### 2.5.1.1 La collecte des aérosols.

Durant l'été, les prélèvements durent une journée (soit un volume d'air pompé d'environ 50 m<sup>3</sup>). Deux jours sont nécessaires durant l'hiver. Néanmoins cette "règle" n'est pas toujours applicable et il n'est pas rare d'avoir des temps de pompage de 3, 4 jours, voire d'une semaine en hiver lorsque les conditions météorologiques sont trop mauvaises pour pouvoir intervenir normalement sur les lignes de prélèvements.

Disposant de deux sites de prélèvements, nous avons essayé d'effectuer des pompages simultanément au Hall Fusée et au Labo 3 afin de pouvoir les comparer. Ceci a été réalisé durant l'année 1991. Par contre les mesures effectuées en 1992 au "Labo 3" sont inexploitable du fait d'un problème rencontré avec un nouveau système de prélèvement. Durant l'année 1993, l'hivernant a alterné les pompages entre le Labo 3 et le Hall Fusée. A partir de 1994, les prélèvements se font de nouveau de manière simultanée. Les échantillons analysés sur place (ceux des années 1994 et 1995) correspondent à ceux du Labo 3. Tous les mois, nous recevons par télécopie, les résultats des analyses. Le tableau 2.3 regroupe les caractéristiques principales des prélèvements d'aérosols selon l'année de prélèvement.

	Labo 3	Hall Fusée	Gouverneur	simultanément ?	durée du pompage
1991	oui	oui		oui	1-3 jours
1992	non*	oui		-----	1-4 jours
1993	oui	oui		non	2-7 jours
1994	oui	oui	été 1994	oui	1-2 jours
1995	oui	oui		oui	1-2 jours

**Tableau 2.3:** Récapitulatif des caractéristiques principales des prélèvements d'aérosols en fonction des années de prélèvements.

\* : intersion des filtres, données inexploitable.

#### 2.5.1.2 La collecte des gaz

\* Pour la collecte sur filtre Nylon, les temps de pompage sont calqués sur ceux des prélèvements d'aérosols, à chaque filtre Nylon étant associé un filtre Téflon.

En effet, un porte-filtre multi étagé supporte successivement un filtre Téflon et deux filtres Nylon, le filtre Téflon "protégeant" les deux filtres Nylon de la phase aérosol. La longue préparation des filtres ainsi que les problèmes de "blancs" spécifiques à ce type de prélèvement (Silvente, 1993) ont entraîné l'arrêt de ce type de collecte à partir de 1993.

\*Pour les tubes dénudeurs, le temps de pompage est fixé à 3 jours (soit un volume de pompage de 14 m<sup>3</sup>) et ce, quelle que soit la saison. Les prélèvements ont été régulièrement effectués de 1992 jusqu'en 1994. A la fin de 1994, ce type de prélèvement a été arrêté, la mesure des teneurs atmosphériques en HNO<sub>3</sub> et HCl pouvant se faire à l'aide de chambres à nébulisation.

\*Au cours de l'été 1994, nous avons effectué des tests préliminaires concernant la mesure d'espèces gazeuses par chambre à nébulisation. Dès 1995, des prélèvements sont réalisés une fois par semaine tout au long de l'année.

#### 2.5.1.3. La collecte des neiges de surface.

Après chaque chute de neige, l'opérateur doit prélever la couche de neige correspondante. Le problème majeur consiste à différencier les véritables chutes de neiges des épisodes de "neiges soufflées", la plupart des précipitations s'accompagnant de vents violents. Cette différenciation, basée essentiellement sur la forme des grains, se fait par appréciation visuelle. S'il subsiste un doute, l'opérateur le mentionne. Pour chaque chute de neige, 2 à 4 échantillons sont collectés. La dispersion des concentrations mesurées entre les échantillons donne une indication sur le type de neige rencontrée. En effet, la chute de neige présente en général une certaine homogénéité dans les concentrations tandis que "la neige soufflée" présente une forte disparité de concentrations entre les différents échantillons.

### 3 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes activités menées par le L.G.G.E à la base française antarctique. Au fil des années, les études sur la composition chimique de la troposphère se sont diversifiées. En 1991, nous ne collectons que la phase aérosol et la précipitation ; l'année suivante des prélèvements de la phase gazeuse ont débuté. Bénéficiant des développements techniques réalisés au L.G.G.E, ces procédés de collecte ont évolué (abandon des filtres Nylon en 1993, puis des tubes dénudeurs fin 1994 et apparition de la mesure par chambre à nébulisation en 1995). A notre connaissance, Dumont d'Urville est la seule base côtière antarctique qui puisse prélever à la fois la phase particulaire et les gaz atmosphériques tels que l'ammoniac, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

Dans le futur, il est prévu d'autres techniques de collecte qui permettront la mesure d'autres composés atmosphériques. Dans le thème de recherche "cycle du soufre aux hautes latitudes", l'installation d'un impacteur est prévu durant l'été 1995-1996. Cet appareil permettra de définir la taille des aérosols sulfatés. A plus longue échéance, la mesure du sulfure de diméthyle dans l'atmosphère et dans l'eau de mer est aussi envisagée.

**CHAPITRE 3**

**TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENTS  
ET D'ANALYSE**

## 1 Introduction.

Avec l'apparition de la chromatographie ionique à la fin des années 1970, il devint possible de mesurer un certain nombre d'ions présents en solution ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) à des teneurs avoisinant les quelques ng/g (c'est à dire  $10^{-9}$  gramme d'ion par gramme de solution). Les développements technologiques, (apparition de nouvelles colonnes de séparation plus performantes, de pompes à gradient), ont permis d'élargir progressivement l'éventail des espèces mesurées. Bénéficiant de cette évolution technologique et grâce à la mise au point de protocoles expérimentaux rigoureux, Legrand et al., 1984 ; Saigne et al., 1987 ; Legrand et al., 1993 ont développé la mesure d'un certain nombre d'espèces solubles ( $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) présentes à l'état de traces (de l'ordre du ng/g) dans les neiges polaires et ce, avec un volume d'échantillon de quelques millilitres. La chromatographie ionique représente donc un outil de base pour l'étude de la chimie des précipitations, mais elle est aussi utilisée pour mesurer la composition chimique de la phase atmosphérique (aérosol piégé sur filtre, espèce gazeuse piégée dans un tube dénudeur ou dans une chambre à nébulisation).

Le L.G.G.E a progressivement acquis une expérience dans le domaine de la collecte et l'analyse de certaines espèces atmosphériques (Silvente, 1993 ; Silvente et Legrand, 1993 ; Merle d'Aubigné, 1994 ; Leopold, 1995 ). Nous avons donc choisi la chromatographie ionique comme outil analytique et ainsi pu bénéficier de cette longue expérience.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord évoquer les différents risques de contamination inhérents à l'analyse d'espèces à des concentrations voisines du ng/g, ainsi que les protocoles expérimentaux très rigoureux. Ensuite, nous aborderons la technique d'analyse proprement dite. Enfin, nous terminerons ce chapitre en abordant les différentes techniques de collecte des espèces atmosphériques (phase aérosol et phase gazeuse) et des neiges de surface. Pour chaque type de prélèvements, nous mentionnerons les conditions d'analyse ainsi que les problèmes rencontrés.

## 2. Les problèmes de contamination.

L'étude chimique d'espèces présentes à l'état de traces dans l'atmosphère ou dans les précipitations polaires nécessite de bien appréhender les différents processus de contaminations

ou de pertes possibles. Ces phénomènes peuvent survenir à différents stades que ce soit lors de la collecte, au cours du stockage de l'échantillon, ou pendant son analyse au laboratoire. On peut définir deux grandes catégories de contamination : une contamination par les matériaux et une contamination par les gaz ambiants.

### 2.1. La contamination par les matériaux.

Afin d'obtenir un matériel "propre", c'est à dire non contaminant pour les espèces qui nous intéressent, nous avons adopté les méthodes de nettoyage développées antérieurement au L.G.G.E.

Pour les objets en verre la procédure est la suivante :

- trois rinçages à l'eau désionisée (eau MILLIPORE® de 18.2 MΩcm).
- un passage d'une demi-heure au bain à ultra son rempli d'eau ultra pure .
- trois rinçages à l'eau ultra pure .

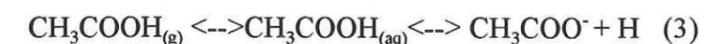
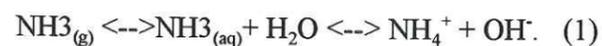
Pour les matériaux plastiques (Téflon, polypropylène), la procédure de nettoyage consiste en:

- lavage à l'eau ultra pure.
- passage au four à micro-ondes dans une gaine polyéthylène remplie d'eau ultrapure.
- rinçage à l'eau ultrapure.

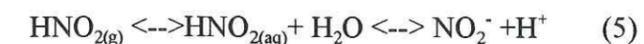
### 2.2 La contamination par les gaz ambiants.

Plusieurs espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère ambiante du laboratoire peuvent se solubiliser dans l'eau de nos échantillons, puis se dissocier ou se protoner libérant ainsi certaines espèces que nous étudions.

Cette contamination gazeuse a d'abord été observée lors de la mesure de l'ion ammonium (Legrand et al., 1984; réaction 1) puis pour les acides carboxyliques (Saigne et al., 1987; réactions 2 et 3) et l'ion nitrite (Legrand et al., 1993; réaction 4 et 5) :



ou



Pour minimiser ce type de contamination, l'échantillon liquide doit donc rester un minimum de temps avec l'atmosphère du laboratoire. Plusieurs précautions sont donc à prendre lors de l'analyse :

- \* dès que l'échantillon est à l'état liquide, l'analyse des anions et des cations doit se faire le plus rapidement possible.
- \* Après l'analyse, les échantillons doivent être stockés à l'état solide (les échanges solide-gaz étant beaucoup moins importants que les échanges liquide-gaz).
- \* il faut éviter les fontes et regels répétés des échantillons.

## 3. L'outil analytique : la chromatographie ionique.

### 3.1 Rappel de son principe.

La chromatographie ionique est basée sur le principe de la séparation d'espèces ioniques sur une résine échangeuse d'ions. L'échantillon liquide est injecté dans une phase mobile (l'éluent). Ce flux continu d'éluent passe sur une phase stationnaire (résine de la colonne de séparation). Chaque ion ayant sa propre affinité avec la résine de la colonne de séparation, se trouve plus ou moins longtemps retenu sur celle-ci. Le "temps de rétention", c'est à dire le temps nécessaire mis par un ion pour traverser la résine, est une caractéristique de l'ion considéré. Le passage successif des différentes espèces ioniques est détecté par une cellule de conductivité. Une colonne de neutralisation est placée entre la colonne de séparation et la cellule conductimétrique ; elle permet, par des réactions acide-base (ou par des réactions électrochimiques), de diminuer la forte conductivité de l'éluent et ainsi d'abaisser le rapport signal sur bruit et donc le seuil de détection de l'appareil (cf figure 3.1).

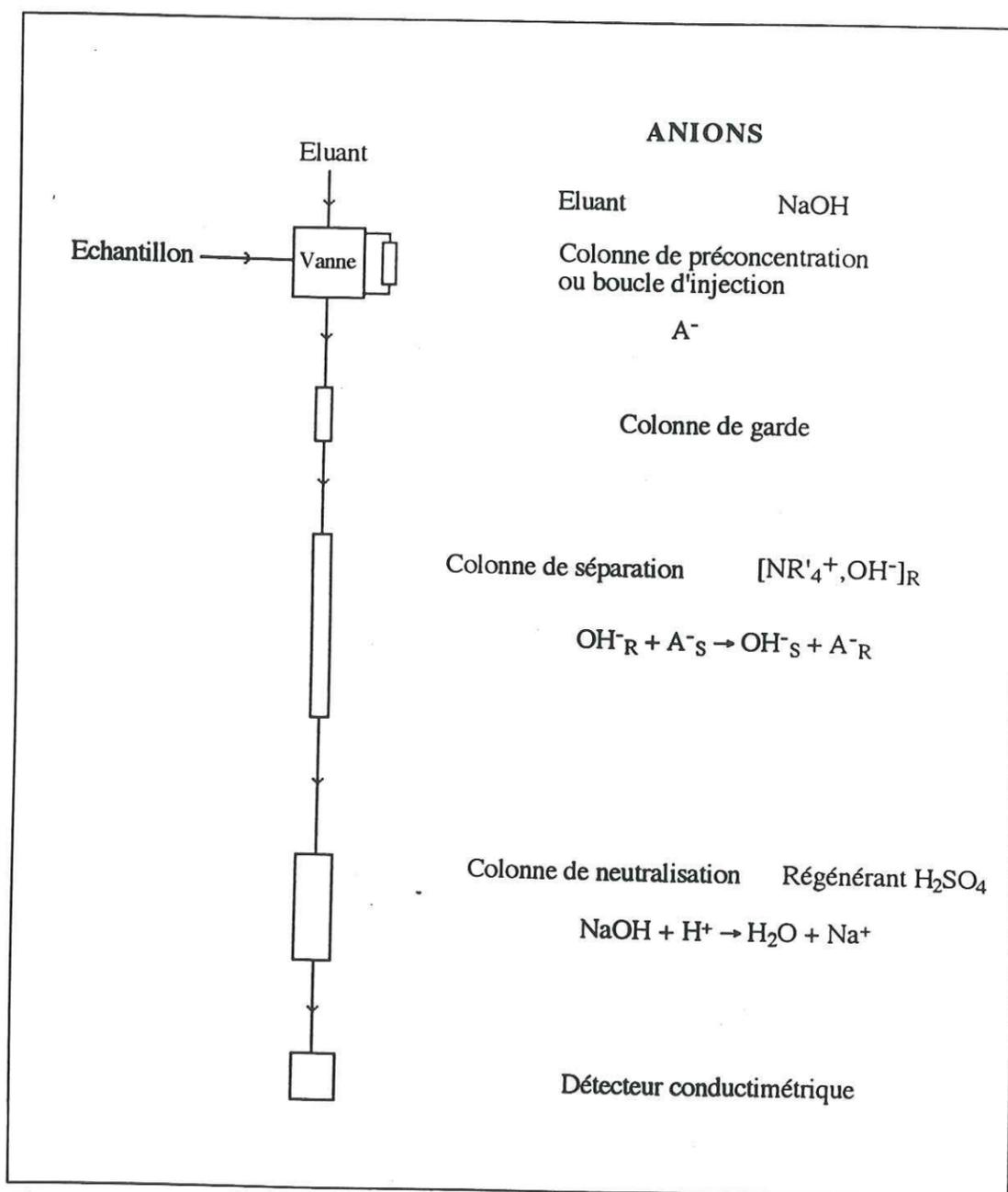


Figure 3.1: Principe d'analyse des espèces anioniques par chromatographie ionique.

### 3.2 L'étalonnage.

Des solutions mères à 1000 ppm sont fabriquées par dilution de sels ou d'acides dont la pureté est supérieure à 95 %. A partir de ces solutions mères, des étalons sont préparés par dilution à l'aide de micropipettes. Des points d'étalonnage sont réalisés tout au long d'une séance d'analyse afin d'appréhender une éventuelle dérive de la réponse de l'appareil. Des exemples de droites d'étalonnage sont indiqués dans l'annexe (1).

### 3.3. Le matériel utilisé.

La plupart des prélèvements aérosols ont été analysés avec des chromatographes DIONEX 4000I (analyse des anions) et DIONEX 4500I (analyse des cations). Durant l'été austral 1993-1994, nous avons installé à Dumont d'Urville un chromatographe DX300 pour l'analyse in situ des anions. Les prélèvements postérieurs à Mars 1994 ont été analysés avec cet appareil qui a été intercalibré avec ceux du L.G.G.E. Au cours du printemps 1994, le L.G.G.E. s'est doté de deux nouveaux chromatographes DX 500 et DX 100 et de nouvelles colonnes (CS12 et CSRS I). Les échantillons de neige ont été mesurés avec ces deux appareils. Le récapitulatif des différents appareils utilisés est présenté dans le tableau 3.1.

	4000I	4500I	DX 500	DX 100	DX 300
<b>aérosols</b>	1991-->1994 (anions)	1991-->1994 (cations)			03/1994--> (anions)
<b>neiges</b>			1991-->1993 (anions)	1991-->1993 (cations)	
<b>tubes dénudeurs</b>			1992-->1993 (anions)		
<b>chambre à nébuliser</b>	été 1994 (anions)	été 1994 (cations)			03/1994--> (anions)

Tableau 3.1: récapitulatif du matériel utilisé pour les différents types d'échantillons. Les années correspondent aux années de collectes.

Les chromatographes employés pour l'analyse des anions possèdent tous une pompe à gradient ce qui permet de faire varier la concentration de l'éluent en cours d'analyse et de séparer, en une seule fois, les ions fortement ou faiblement retenus. En moins de 13 minutes, nous pouvons mesurer 9 espèces simultanément ( $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $C_2O_4^{2-}$ ).

#### 4. Les prélèvements atmosphériques.

##### 4.1. Le choix des techniques de prélèvements.

Pour répondre aux exigences liées à la logistique et à l'objectif scientifique, les différents modes de collecte devaient répondre aux critères suivants :

- \* facilité de transport et d'installation sur le terrain .
- \* faible consommation électrique afin de pouvoir utiliser des panneaux solaires comme source d'énergie (cf chapitre 4).
- \* capacité à fonctionner à basses températures.
- \* grande sensibilité .
- \* les échantillons doivent être analysés par chromatographie ionique.
- \* faible coût d'investissement et de maintenance !

##### 4.2 Les prélèvements d'aérosols.

###### 4.2.1 Déroulement d'un prélèvement.

La collecte de la phase aérosol dans l'atmosphère se fait par pompage d'air sur des filtres GELMAN ZEFLUOR  $0.4\mu m$  de  $47\text{ mm}$  de diamètre. Selon les données du constructeur, ils piègent plus de 99,99 % des particules supérieures à  $0.3\mu m$ . La pause du filtre sur son support se fait à l'aide d'une pince à épiler sous hotte à flux laminaire (excepté sur le site du Gouverneur où nous ne disposons pas de hotte). L'ensemble "filtre, porte- filtre" est ensuite mis dans un sac en polyéthylène pour être emmené jusqu'au site de prélèvement. Le prélèvement terminé,

l'ensemble "filtre-porte filtre" est ramené dans un sac plastique dans le local chimie au Labo3. Entre chaque prélèvement, le porte filtre est nettoyé 3 fois à l'eau ultra pure. Nous vérifions la "propreté" de ce protocole expérimental en réalisant un "blanc" tous les 10 échantillons environ. Un filtre est alors disposé sur le site de prélèvement puis est retiré après 10 secondes de pompage, durée nécessaire au "plaquage" du filtre sur son support. Ce "blanc" sera appelé "blanc de prélèvement" (cf § 4.2.5).

##### 4.2.2 Le stockage des échantillons.

Pour des raisons logistiques et surtout financières, la plupart des filtres ont été stockés dans des "accuvettes" (petits récipients en polystyrène cristal commercialisés par Coulter®) dont la capsule (polypropylène) est protégée par un morceau de film plastique Parafilm®. Ces récipient sont en effet moins coûteux et bien plus légers que les flacons en verre habituellement utilisés au L.G.G.E. Le pilulier contenant l'échantillon est ensuite placé dans un morceau de gaine polyéthylène thermosoudée.

Silvente et Legrand, (1993) ont comparé le degré de neutralisation de l'acide sulfurique présent sur le filtre par l'ammoniac en été au Groenland, entre des filtres stockés dans des piluliers et d'autres placés dans des flacons en verre. Ils observent une neutralisation systématiquement plus importante ( et donc une contamination en ammonium) pour les échantillons stockés dans les piluliers. Nous avons examiné ce qu'il en était pour nos échantillons. Les figures 3.2 et 3.3 représentent les teneurs atmosphériques (exprimées en  $nmol/m^3$ ) en ammonium en fonction des concentrations en sulfate en excès (sulfate en excès par rapport au sel de mer) pour les deux types de stockage.

\*Durant l'hiver 1992, des filtres ont été stockés indifféremment dans des piluliers et dans des flacons en verre. La figure 3.2 confirme la remarque faite par Silvente et Legrand, (1993). En effet, on observe bien une neutralisation plus importante des échantillons stockés dans les piluliers.

\*Les prélèvements réalisés durant l'été 1994 ont été stockés dans des flacons en verre. Si l'on compare ces échantillons avec les filtres des étés précédents qui ont été placés dans des piluliers (cf figure 3.3) on ne remarque aucune tendance significative entre les deux modes de conditionnement.

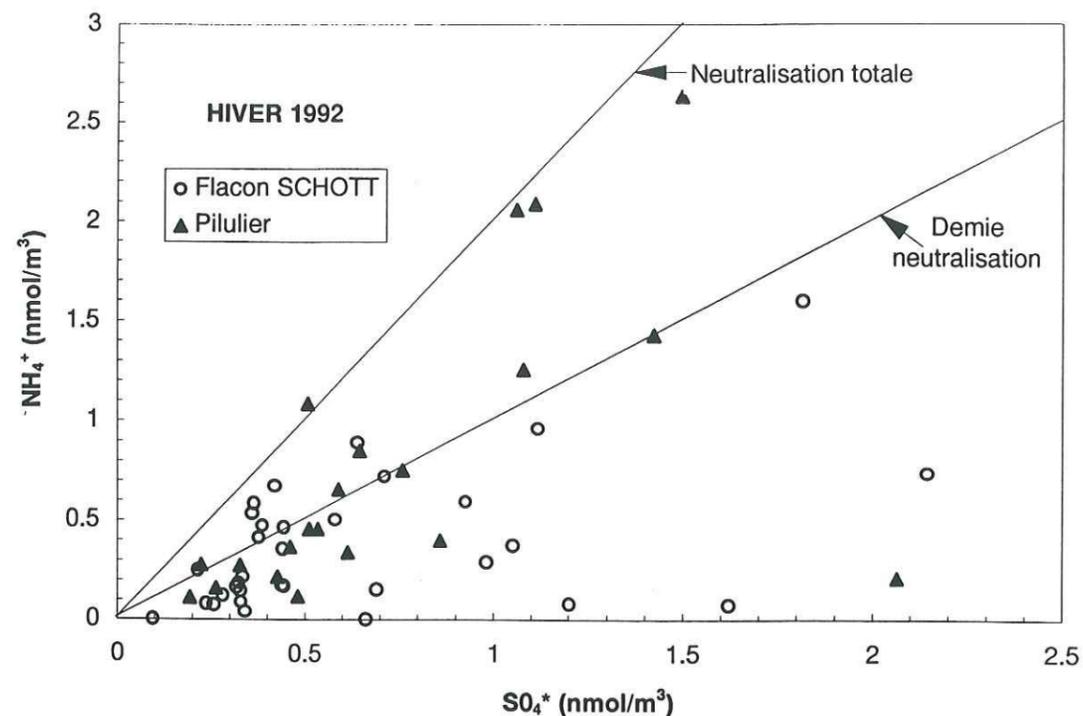


Figure 3.2 : Neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammonium pour les filtres de l'hiver 1992.

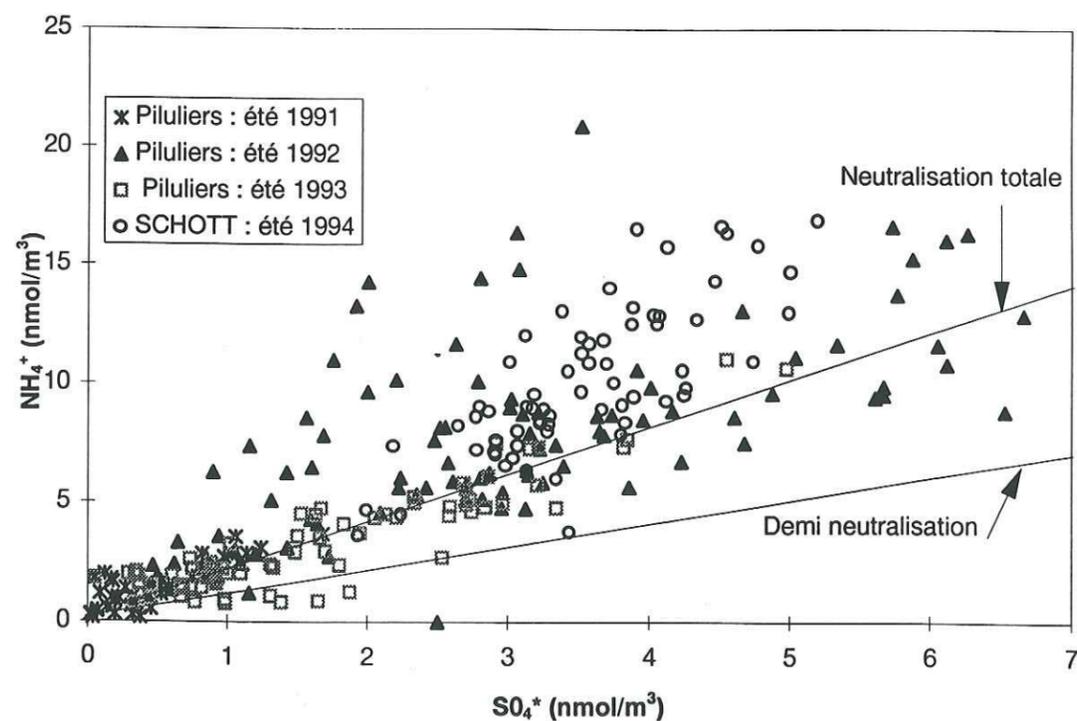


Figure 3.3 : Neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammonium pour les filtres d'été.

Les filtres d'hiver sont certainement contaminés en ammonium. En revanche, les fortes valeurs d'ammonium durant l'été (supérieures d'un facteur 10 à celles d'hiver) ne peuvent pas provenir d'une contamination par le mode de stockage. Ces observations seront discutées plus en détail au chapitre IV.

#### 4.2.3 Extraction des filtres.

Pour analyser la composition chimique des aérosols piégés sur le filtre il est nécessaire d'extraire les particules du filtre, ceci se fait en les dissolvant dans une solution d'eau ultrapure et de méthanol à 10%. Les filtres utilisés étant hydrophobes, nous sommes de ce fait, obligés de les "mouiller" avec une solution de méthanol afin d'obtenir une extraction efficace. Nous avons utilisé la méthode développée par Eric Silvente au cours de sa thèse (Silvente, 1993 ; Silvente et Legrand, 1993). Les différentes étapes de cette méthode d'extraction sont les suivantes :

- pose du filtre dans un flacon plat en verre, la face collectrice du filtre doit être tournée vers le fond du flacon.
- Injection de 1 ml de méthanol MOS puis de 9 ml d'eau ultra pure.
- agitation douce du flacon pour faciliter le lessivage du filtre.
- filtration de l'extrait à l'aide d'un filtre NUCLEPORE 0.4µm.
- analyse de la solution en anions et cations.

Afin de quantifier les contaminations possibles lors de ces différentes opérations, nous avons effectué plusieurs "blancs" à différents stades de l'extraction. L'analyse chimique du Méthanol nous donne le "blanc" lié à l'utilisation de ce produit. Pour estimer la contamination possible lors des différentes manipulations nous effectuons une extraction "à blanc". Pour ce faire, nous utilisons le protocole expérimental énoncé ci-dessus mais sans mettre de filtre dans le flacon. Silvente, (1993) a montré qu'avec cette méthode d'extraction, 95% des impuretés étaient récupérées dès la première extraction. Cependant cette observation a été faite pour des concentrations atmosphériques mesurées au Groenland en été, qui restent très faibles en sel de mer. En effet, les concentrations en chlore particulaire observées à Summit (site au centre de la calotte groenlandaise) sont comprises entre 10 et 80 ng/m<sup>3</sup> (Silvente, 1993), or les concentrations mesurées à Dumont d'Urville sont supérieures d'un facteur 50 à celles mesurées au centre de la

calotte groenlandaise. Il est donc nécessaire de vérifier si la bonne efficacité reste de mise pour des filtres fortement chargés en sel de mer. Pour ce faire, nous avons donc effectué deux extractions successives sur le même filtre. Avant chaque extraction, le filtre est pesé afin d'estimer la quantité de liquide restée sur le filtre avant la seconde extraction. En moyenne, il reste 100  $\mu\text{l}$  d'extrait, soit environ 1% de la solution initiale. La figure 3.4 représente les résultats de ces deux extractions. Nous y avons reporté, pour chaque ion, les concentrations obtenues lors de la seconde extraction en fonction de celles obtenues lors de la première. Les ions tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  sont complètement extraits dès la première extraction. Par contre pour le sodium, on constate des concentrations sur la seconde extraction qui excèdent 1% de celles de la première extraction et ce, lorsque les teneurs dans la première extraction dépassent les 4 ppm. Le fabricant n'a donné aucune raison précise pour expliquer ce phénomène ; on peut cependant émettre l'hypothèse suivante pour expliquer cette extraction partielle : l'ion  $\text{Na}^+$  est très mobile et peut facilement migrer dans la matrice même du filtre, rendant ainsi l'extraction plus difficile.

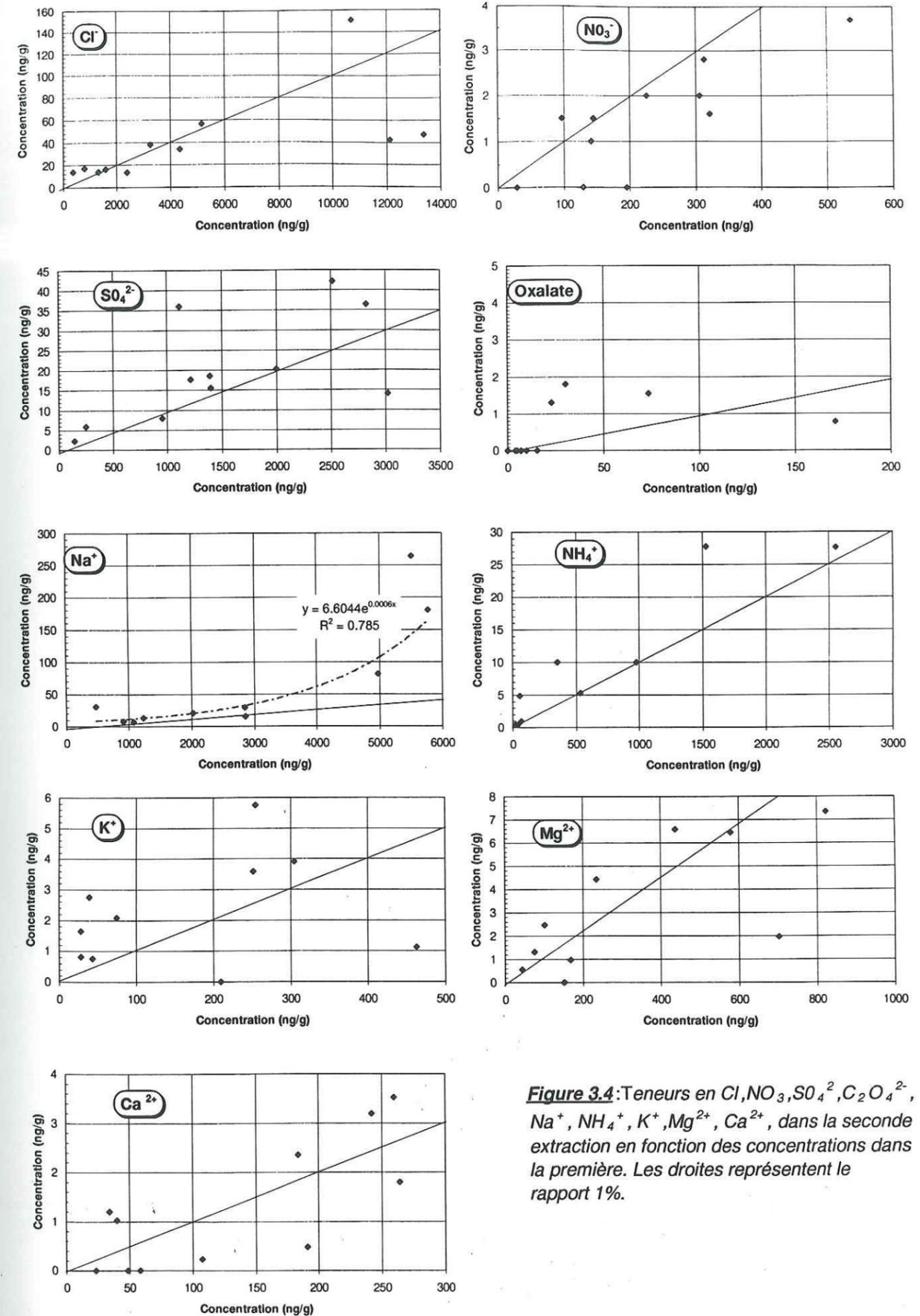
Dans la suite de l'exposé, Il faudra toujours avoir à l'esprit le fait que les fortes concentrations atmosphériques en  $\text{Na}^+$  peuvent être sous estimées de 5 % pour des concentrations de 5.5 ppm (cf figure 3.4). Cette sous-estimation peut être beaucoup plus importante pour des concentrations plus élevées (de 20 % environ pour des teneurs de 10 ppm) puisque les concentrations dans la seconde extraction augmentent de façon plus ou moins exponentielle avec celles mesurées dans la première extraction (cf figure 3.4).

#### 4.2.4. Analyse de l'extrait.

Les échantillons analysés sont des solutions d'alcool méthylique à 10%. La présence de méthanol peut modifier le comportement des mesures. Afin d'être dans les mêmes conditions d'analyse les étalons sont aussi préparés avec une solution de méthanol de même concentration.

##### 4.2.4.1 Analyse des anions.

L'utilisation de la colonne AS5 étant à proscrire lorsque l'on que l'on injecte des échantillons

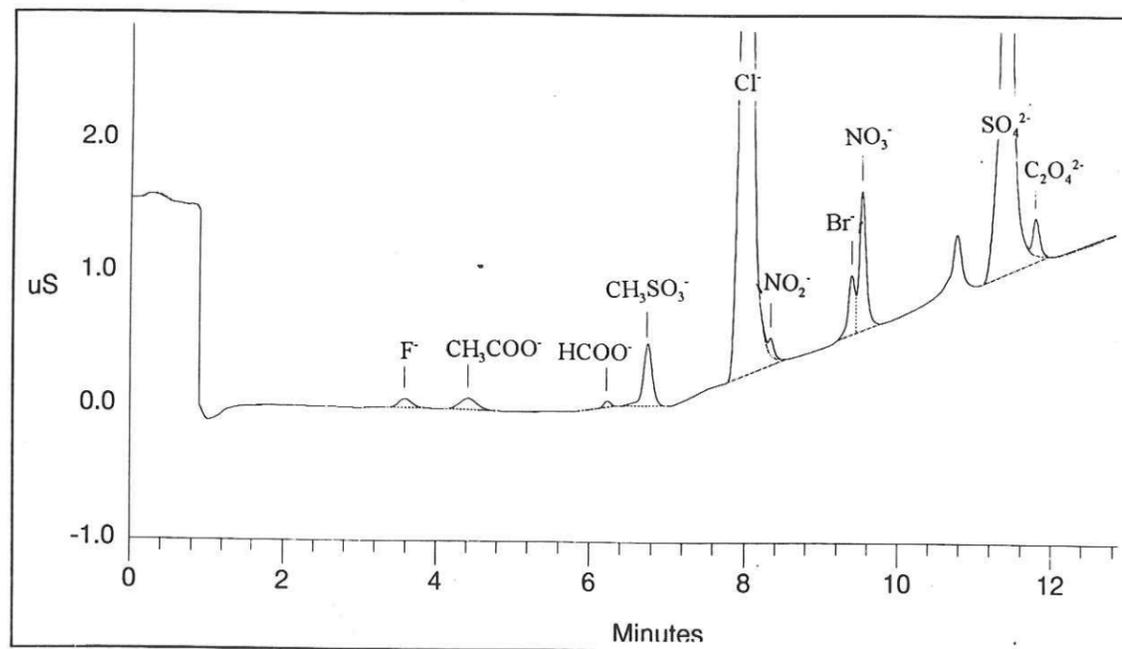


**Figure 3.4:** Teneurs en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , dans la seconde extraction en fonction des concentrations dans la première. Les droites représentent le rapport 1%.

contenant des solvants (risque de détérioration de la colonne), nous avons utilisé une nouvelle colonne commercialisée par Dionex® (AS11) qui supporte la présence de méthanol. La méthode d'analyse mise au point par Legrand et al., (1993) a été adaptée à cette nouvelle colonne. La colonne de préconcentration utilisée par Legrand et al., (1993) a été remplacée par une boucle d'injection. Compte tenu des très fortes concentrations en chlore (de l'ordre du ppm) rencontrées dans nos échantillons l'utilisation d'une colonne de préconcentration perturbait en effet la détection des ions faiblement retenus ( $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ). Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 3.2. Les paramètres d'étalonnage sont résumés dans le tableau 3.3 et un exemple de chromatogramme est donné dans la figure 3.5

Colonne de séparation	AS 11 (4*250 mm)
Colonne de neutralisation	AMMS II
Eluents	NaOH (0.07mM à 21mM)
Régénérant	25mM $H_2SO_4$
Volume d'injection	0.5 ml

**Tableau 3.2 :** conditions d'analyse des espèces anioniques



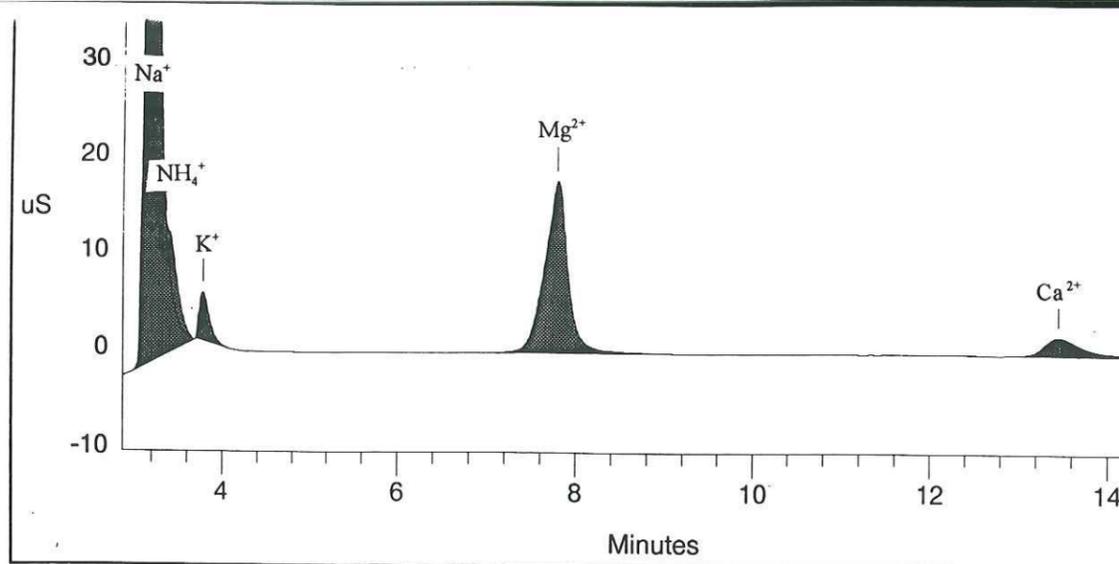
**Figure 3.5:** Chromatogramme obtenu avec une colonne AS11 (volume injecté : 0.5 ml).  
 $F^-$  : 5  $ng.g^{-1}$ ,  $CH_3COO^-$  : 25  $ng.g^{-1}$ ,  $HCOO^-$  : 5  $ng.g^{-1}$ ,  $CH_3SO_3^-$  : 100  $ng.g^{-1}$   
 $Cl^-$  : 1000  $ng.g^{-1}$ ,  $NO_2^-$  : 10  $ng.g^{-1}$ ,  $Br^-$  : 50  $ng.g^{-1}$ ,  $SO_4^{2-}$  : 1000  $ng.g^{-1}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  : 25  $ng.g^{-1}$

	Gamme d'étalonnage ( $ng.g^{-1}$ )	Erreur ( $ng.g^{-1}$ )
$F^-$	1-30	0.9
$CH_3COO^-$	5-150	4.4
$HCOO^-$	1-30	1.3
$CH_3SO_3^-$	20-600	18.6
$Cl^-$	200-6000	186
$NO_2^-$	2-60	6
$Br^-$	10-300	10
$NO_3^-$	20-600	18
$SO_4^{2-}$	200-6000	200
$C_2O_4^{2-}$	5-150	10

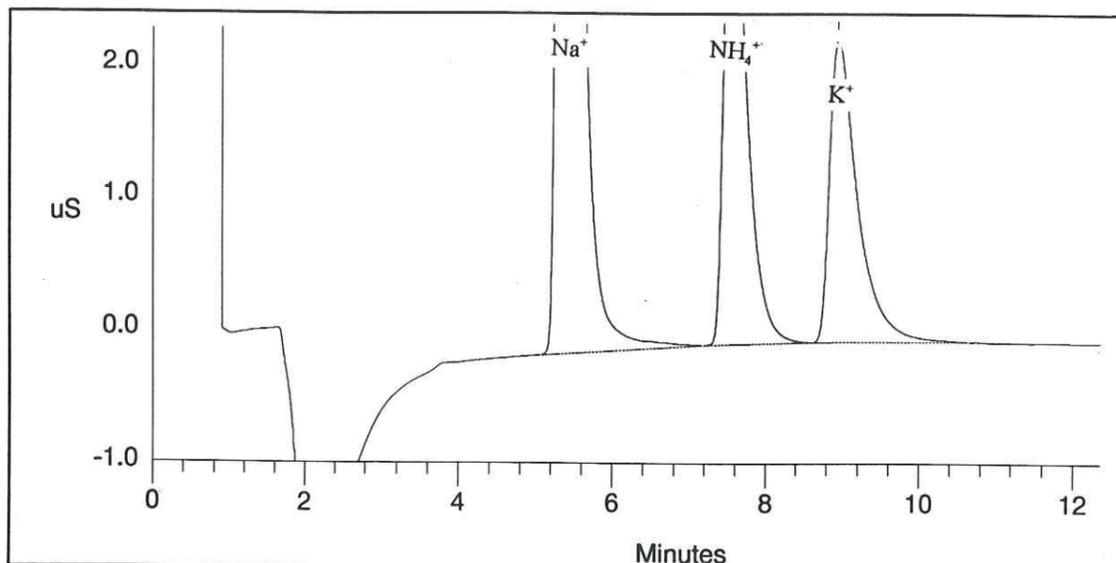
**Tableau 3.3:** Paramètres d'étalonnage pour l'analyse des anions (7 points d'étalonnages sont effectués durant chaque journée d'analyse).

#### 4.2.4.2 Analyse des cations.

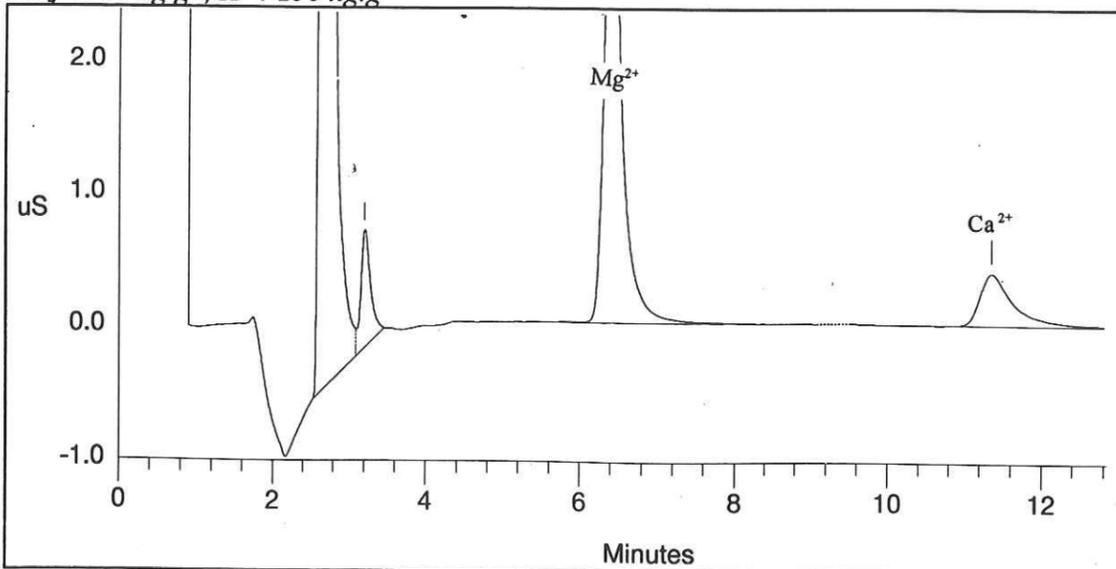
Les conditions d'analyse mises au point par Legrand et al., (1993) ne sont plus adaptées à nos échantillons. En effet, les très fortes concentrations en  $Na^+$  entraînent une trop grande interférence entre le pic de sodium et celui d'ammonium (voir figure 3.6). Afin d'obtenir une meilleure séparation entre  $Na^+$  et  $NH_4^+$  nous avons décidé d'analyser les cations monovalents ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$  et  $K^+$ ) et divalents ( $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ ) séparément. Les conditions d'analyse sont reportées dans le tableau 3.4. Les paramètres d'étalonnage sont reportés dans le tableau 3.5. Des exemples de chromatogrammes sont reportés dans les figures 3.7 et 3.8.



**Figure 3.6:** Exemple d'interférence entre le pic de sodium et le pic d'ammonium.  $\text{Na}^+$  :  $10707 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  :  $70 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  :  $400 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  :  $942 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  :  $314 \text{ ng.g}^{-1}$



**Figure 3.7:** Chromatogramme illustrant l'analyse des cations monovalents  $\text{Na}^+$  :  $1000 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  :  $500 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  :  $250 \text{ ng.g}^{-1}$



**Figure 3.8 :** Chromatogramme illustrant l'analyse des cations divalents.  $\text{Mg}^{2+}$  :  $386 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  :  $125 \text{ ng.g}^{-1}$

	MONOVALENTS $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$	DIVALENTS $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
Colonne de séparation	CS10 (4*250 mm)	CS10 (4*250 mm)
Colonne de neutralisation	CMMS	CMMS
Eluents	25mM HCl	50mM HCl + 5.5 mM DAP
Régénérant	40 mM TMAOH	80 mM TMAOH
Volume d'injection	1ml	1ml
Durée d'analyse	12 minutes	13 minutes

**Tableau 3.4:** Conditions opératoires pour l'analyse des monovalents et des divalents.

DAP : Acide diaminopropionique.

TMAOH : Hydroxyde de tétraméthylammonium

	Gamme d'étalonnage ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	nombre d'étalons	Erreur ( $\text{ng.g}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	100-3000	7	80
$\text{NH}_4^+$	50-1500	7	25
$\text{K}^+$	25-750	7	25
$\text{Mg}^{2+}$	250-750	4	13
$\text{Ca}^{2+}$	125-375	4	24

**Tableau 3.5:** paramètres d'étalonnage utilisés pour l'analyse des cations

#### 4.2.5. "Les blancs".

Dans le tableau 3.6, nous avons regroupé l'ensemble des "blancs" qui ont été réalisés, depuis la pose du filtre jusqu'à son extraction. Le "blanc méthanol" est donné par l'analyse chimique du produit (cf § 4.2.3). Le "blanc extraction" reflète la contamination éventuelle lors des

manipulations d'extraction (cf § 4.2.3). Le "blanc filtre" est mesuré en analysant un filtre sorti directement de sa boîte, tandis que le "blanc prélèvement" reflète la contamination qui peut se produire lors de la pose du filtre sur son support puis sur le mât de prélèvement (cf § 4.2.1).

	BLANC MÉTHANOL	BLANC EXTRACTION	BLANC FILTRÉS	BLANC PRÉLÈVEMENT
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	<1D
$\text{Cl}^-$ (ng.g <sup>-1</sup> )	1.5 (2)	2 (2.42)	2.1 (3)	7.6 (8.2)
$\text{NO}_3^-$ (ng.g <sup>-1</sup> )	1 (0.56)	1.5 (0.3)	1.3 (0.6)	2.2 (1.3)
$\text{SO}_4^-$ (ng.g <sup>-1</sup> )	2.14 (0.5)	2.32 (0.75)	3.2 (1.2)	2.4 (6.9)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	<1D
$\text{Na}^+$ (ng.g <sup>-1</sup> )	15.0 (2.7)	15.8 (3.2)	17 (4.1)	20 (6.3)
$\text{NH}_4^+$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	0.5 (1.1)
$\text{K}^+$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	0.5 (1.7)
$\text{Mg}^{2+}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	2.3 (0.8)
$\text{Ca}^{2+}$ (ng.g <sup>-1</sup> )	<1D	<1D	<1D	0.5 (0.3)

**Tableau 3.6:** Valeurs moyennes des différents "blancs" de manipulations ; les nombres entre parenthèses re présentent l'écart-type. <1 D correspond à des teneurs inférieures à la détection limite de l'appareil.

D'après ce tableau, on constate que l'utilisation de Méthanol MOS (High Purity Chemicals for Ion Chromatography Fabrication) entraîne une contamination de 15 ng.g<sup>-1</sup> en sodium. Les étalonnages étant réalisés également avec du méthanol il est alors inutile de retrancher la valeurs des "blancs méthanol" à nos valeurs atmosphériques. Les différentes manipulations effectuées lors de l'extraction du filtre n'entraînent pas de contamination significative puisque les concentrations mesurées dans les "blancs d'extraction" et dans l'alcool méthylique sont quasiment identiques. Les filtres utilisés présentent des concentrations voisines de celles des "blancs d'extraction" hormis peut être pour le sodium où l'on constate des concentrations supérieures de 1 à 2 ng.g<sup>-1</sup>. Les "blancs prélèvements" sont légèrement supérieurs aux "blancs de filtres" et ce particulièrement pour les éléments marins ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Lors des 10 secondes de pompages nécessaires au "plaquage" du filtre sur son support des aérosols ont pu être collectés par le filtre. Un rapide calcul nous permet d'estimer la quantité de sel de mer qui est susceptible d'être collectée lors des 10 secondes de pompage. La concentration moyenne en chlore sur une journée

de pompage est de 5 ppm environ ; si l'on extrapole cette valeur au 10 secondes de pompages nous obtenons une concentration inférieure à 1 ppb. Les 10 secondes de pompages ne permettent donc pas d'expliquer les 5 ppb que nous observons entre le "blanc de prélèvement" et le "blanc filtre" (cf tableau 3.6). Il faut donc invoquer une contamination supplémentaire (transport du filtre du site de collecte vers le labo 3, démontage du porte- filtre?) pour expliquer cette différence.

Toutefois les "blancs de prélèvements" restent insignifiants devant les concentrations mesurées lors d'un prélèvement réel; il est de ce fait inutile de retrancher les "blancs" à nos valeurs atmosphériques.

#### 4.3 Le prélèvement des espèces gazeuses.

##### 4.3.1 Introduction.

Le L.G.G.E a désormais acquis une certaine expérience pour la collecte de gaz présents à l'état de traces dans l'atmosphère. Silvente, (1993) ; Silvente et Legrand, (1995) ont adapté les prélèvements de HCl et de HNO<sub>3</sub> par tube dénudeur et sur filtre Nylon aux faibles concentrations observées au Groenland. Merle d'Aubigné, (1994) et Leopold, (1995) ont quant à eux adapté la mesure des gaz atmosphériques (SO<sub>2</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HCl, HNO<sub>3</sub>) par chambre à nébulisation aux faibles concentrations rencontrées en atmosphère polaire.

Nous allons présenter brièvement le principe de ces différents modes de collecte, les conditions d'analyse utilisées et les problèmes spécifiques à chaque type de collecte. Concernant la collecte de HNO<sub>3</sub> et de HCl sur filtres Nylon, de mauvaises manipulations sur le terrain ont rendu l'ensemble des échantillons inexploitable. Dans la suite de l'exposé, nous n'évoquerons donc plus ce type de prélèvement.

##### 4.3.2 La collecte de HNO<sub>3</sub> et de HCl par tubes dénudeurs.

###### 4.3.2.1 Principe et efficacité théorique.

Le principe du tube dénudeur est basé sur la différence de diffusivité qui existe entre les gaz et les aérosols. Il permet de piéger de manière sélective une espèce gazeuse donnée. Pour ce faire, les parois internes du tube sont enduites d'un réactif absorbant les molécules du gaz étudié ; ces parois du tube représentent alors un puits théoriquement parfait pour l'espèce gazeuse considérée. Si l'écoulement du flux d'air à l'intérieur du tube est laminaire, l'aérosol sera entraîné vers l'extérieur du tube par le flux gazeux. Afin d'éviter le dépôt de particules par gravité sur les parois du tube, celui-ci est placé verticalement. L'efficacité est donnée par la relation :

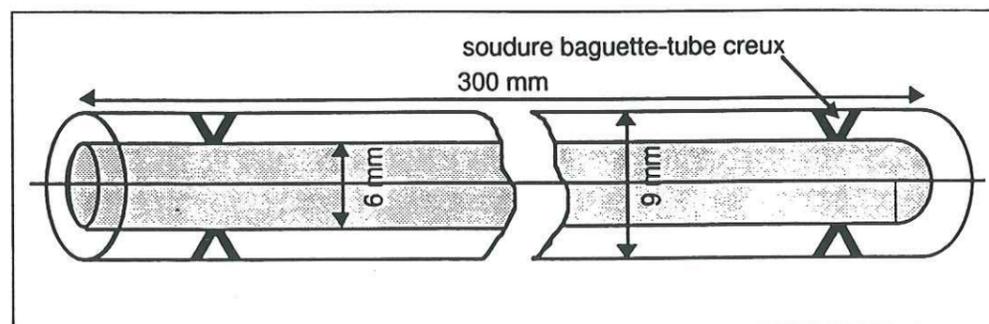
$$E (\%) = \frac{c_e - c_s}{c_e} \times 100$$

où E est l'efficacité exprimée en pour-cent.

$c_e$  est la concentration de l'espèce gazeuse diffusant à l'entrée du tube.

$c_s$  est la concentration à la sortie du tube.

Pour les tubes dénudeurs, cette efficacité est contrôlée à la fois par : la géométrie du tube, le débit du flux d'air et le coefficient de diffusion du gaz considéré. Au cours de sa thèse, Silvente a calculé cette efficacité théorique. En utilisant un débit de  $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  il trouve une efficacité quasiment constante de 100 % et ce, pour des températures variant entre 240K et 280K. Les tubes dénudeurs utilisés à Dumont d'Urville présentant la même géométrie que ceux employés par Silvente, (1993) (voir figure 3.9) et les conditions de pompages étant semblables, leur efficacité théorique sera donc identique.



**Figure 3.9:** Géométrie des tubes dénudeurs utilisés à Dumont d'Urville (d'après Silvente, 1993).

#### 4.3.2.2 Le choix de l'enduit absorbant .

Divers réactifs peuvent être utilisés pour absorber  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$ . Il s'agit de choisir l'enduit présentant la meilleure sélectivité d'absorption et compatible avec la méthode analytique utilisée. L'enduit utilisé à Dumont d'Urville est le même que celui employé par Silvente, (1993) à savoir une solution de fluorure de sodium à 0.05 M.

#### 4.3.2.3 Préparation d'un tube dénudeur.

La surface des parois internes du tube doit être en parfait état afin que l'enduit se dépose de façon uniforme. Les tubes dénudeurs sont donc rincés 3 fois à l'eau ultra pure, puis laissés une demi-heure dans le bain à ultra sons rempli d'eau ultra pure. Les tubes sont ensuite à nouveau rincés 3 fois.

L'étape de conditionnement (dépôt de l'enduit) des tubes se fait sous la hotte à flux laminaire. L'enduit déposé, le tube est ensuite séché à l'aide d'un balayage d'azote N60 qui passe préalablement dans un piège à humidité, un piège à charbon actif (élimination des contaminants organiques, et d'un filtre Whatman ( $1 \mu\text{m}$ ) collectant les particules. Une fois le tube sec, ses extrémités sont immédiatement protégées par des morceaux de film plastique Parafilm® secs. Le tube dénudeur est alors stocké dans du papier aluminium afin de protéger l'enduit de toute dégradation par la lumière.

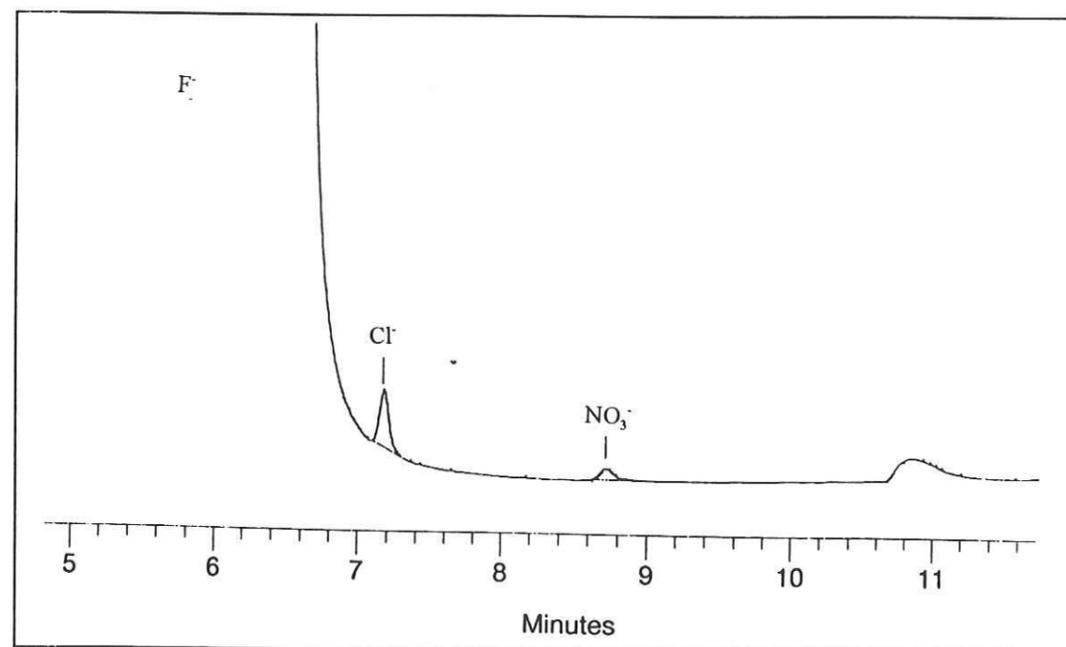
#### 4.3.2.4 Extraction des tubes et analyse de la solution.

Le prélèvement atmosphérique achevé, le tube est ramené dans le local chimie où sont effectuées extraction et analyse. Le tube est alors rempli avec 3 ml d'eau ultra pure afin de reprendre la totalité de l'enduit. Cette solution est récupérée dans un pilulier pour être ensuite analysée. Le protocole détaillé d'extraction est décrit dans la thèse d'Eric Silvente (Silvente, 1993). L'analyse de la solution d'extraction se fait dans les mêmes conditions que pour l'analyse des filtres aérosols ; la boucle d'injection de 0.5ml étant remplacée par une de 5ml. Un exemple de chromatogramme est illustré figure 3.10.

Les paramètres d'étalonnage sont reportés dans le tableau 3.7. La comparaison du même étalon en présence ou non de fortes concentrations de  $F^-$  ne montre pas de différences significatives. L'existence d'une matrice de fluor ne perturbe donc pas la détection des ions chlorure et nitrate.

	Gamme d'étalonnage ( $ng \cdot g^{-1}$ )	erreur ( $ng \cdot g^{-1}$ )	limite de détection ( $ng \cdot g^{-1}$ )
$Cl^-$	10-50	5	0.3
$NO_3^-$	2-10	1.4	0.4

**Tableau 3.7:** Paramètres d'étalonnage pour l'analyse des tubes dénudeurs, la limite de détection correspond à un rapport signal/bruit égal à 5.



**Figure 3.10:** chromatogramme obtenu lors de l'analyse de tubes dénudeurs.  $Cl^-$  :  $50 ng \cdot g^{-1}$ ,  $NO_3^-$  :  $23 ng \cdot g^{-1}$ .

#### 4.3.2.5 "Les blancs".

Afin d'évaluer les contaminations possibles lors des différentes manipulations du tube, un "blanc" est réalisé tous les 10 prélèvements. Comme pour les aérosols, un blanc correspond à un prélèvement d'une dizaine de secondes. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 3.8 où nous les comparons aux valeurs de "blanc" mesurées par Silvente, (1993).

	Dumont d'Urville (ce travail)	Summit (Silvente, 1993)
$Cl^-$ ( $ng \cdot g^{-1}$ )	43 (22.4)	12.02
$NO_3^-$ ( $ng \cdot g^{-1}$ )	1 (1.3)	0

**Tableau 3.8:** Valeurs moyennes des différents "blancs" mesurés à Dumont d'Urville et au Groenland (Silvente, 1993). Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type.

Les "blancs" de nitrate sont très faibles dans les deux études. Les "blancs" de chlore réalisés à Dumont d'Urville sont en revanche supérieurs d'un facteur 4 aux "blancs" effectués au Groenland. Contrairement à celle de Summit, l'atmosphère de Dumont d'Urville se caractérise par de très fortes concentrations en sel de mer. Durant l'été 1994, nous avons en effet remarqué qu'au bout de 3 jours (durée d'un prélèvement réel) le tube était souvent recouvert d'une fine pellicule blanche de sel de mer. Du sel de mer qui a pu se déposer sur l'extérieur du tube ainsi qu'à son extrémité a probablement contaminé partiellement la solution extraite.

#### 4.3.2.6 "Rendement" des tubes dénudeurs.

A Dumont d'Urville, la ligne de prélèvement comporte toujours deux tubes dénudeurs montés en série (voir figure 3.11).

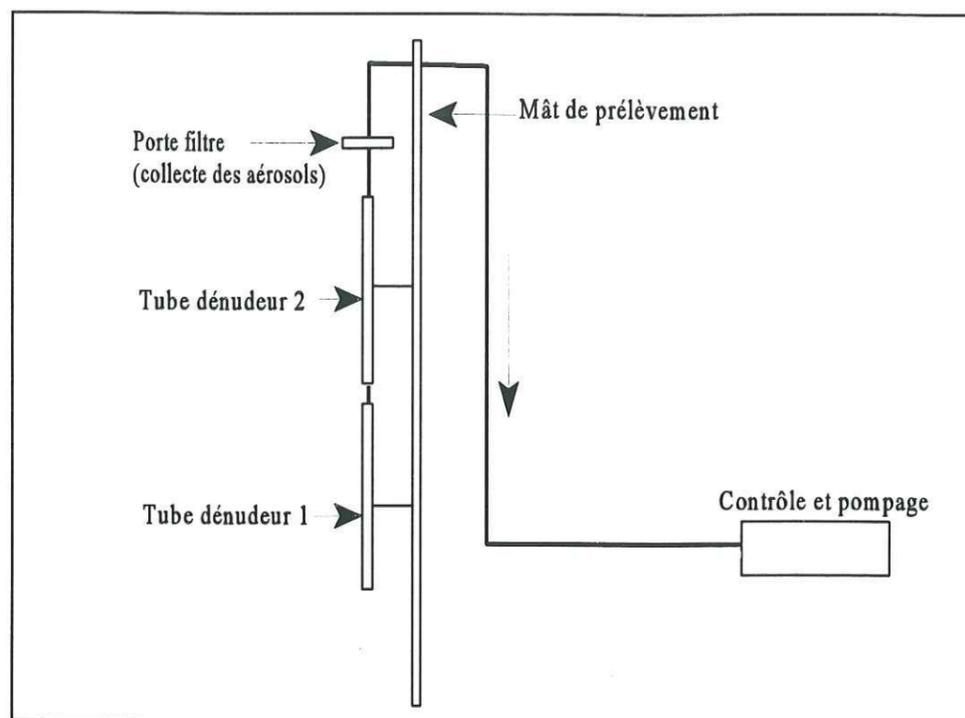


Figure 3.11: ligne de prélèvement de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{HCl}$  à l'aide de tubes dénudeurs.

L'étude des concentrations mesurées respectivement dans chaque tube nous permet de calculer "le taux de piégeage" ou "rendement" ( $R$ ) d'un tube dénudeur. Ce facteur  $R$  définit le pourcentage de gaz retenu par le tube dénudeur. En nous aidant de la figure 3.12, nous allons exprimer ce facteur  $R$  en fonction des concentrations mesurées dans les deux tubes.

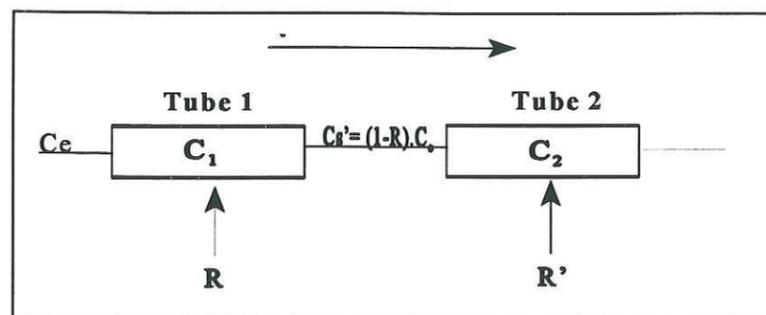


Figure 3.12: Schéma explicatif du calcul du "taux de piégeage" ( $R$ ).

La concentration mesurée dans le premier tube dénudeur est égale à :  $C_1 = R \times C_e$ .

La concentration de gaz entre les deux tubes est donnée par la relation  $C_s' = (1-R) \times C_e$ .

La concentration mesurée dans le second tube est alors égale  $C_2 = R' \times C_s'$ .

Si l'on fait l'hypothèse que le taux de piégeage est le même quelque soit le tube considéré (c'est à dire  $R=R'$ ) on obtient alors la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

Nous avons appliqué cette relation aux prélèvements effectués à Dumont d'Urville et à ceux réalisés à Summit (Silvente, 1993). Les résultats sont reportés dans le tableau II.9.

	Dumont d'Urville (ce travail)	Summit (Silvente, 1993)
HCl	11%	20%
$\text{HNO}_3$	16%	64%

Tableau II.9: "rendement" des tubes dénudeurs à Dumont d'Urville et à Summit.

Pour le piégeage de  $\text{HCl}$ , le rendement est très faible pour les deux sites ; celui observé au Groenland étant toutefois supérieur d'un facteur deux à celui mesuré en Antarctique. Le piégeage de  $\text{HNO}_3$  est quatre fois plus efficace à Summit qu'à Dumont d'Urville. Ces mauvais rendements peuvent provenir :

- d'un dépôt de particules à l'intérieur du tube, (dépôt qui fausserait ainsi les rendements).
- d'un défaut de piégeage du gaz par l'enduit.
- du piégeage d'autres composés, qui, par réactions chimiques, se décomposent pour produire du chlore ou du nitrate.

Silvente, (1993) suggère que le mauvais rendement observé pour  $\text{HCl}$  est certainement dû à un mauvais piégeage du gaz car il observe une dépendance des concentrations mesurées dans les deux tubes. Par contre pour  $\text{HNO}_3$  il n'observe aucune relation entre les teneurs dans le

premier tube à celles mesurées du deuxième. Dans la figure 3.13 nous avons reporté, pour les prélèvements réalisés à Dumont d'Urville, les concentrations mesurées dans le premier tube en fonction de celles observées dans le second.

\* Contrairement à ce qui a été observé à Summit, on remarque à Dumont d'Urville une dépendance des concentrations en  $\text{HNO}_3$  entre les deux tubes. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce faible rendement accompagné d'une dépendance des concentrations entre les deux tubes :

- Premièrement, nous pouvons invoquer une mauvaise qualité du revêtement des tubes.
- Deuxièmement, les faibles rendements mesurés peuvent être expliqués par la présence de sel de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) particulaire dans l'atmosphère (Mamane et Pueschel, 1980; Allen et al., 1989) qui peut, soit directement s'impacter à la surface des tubes, soit être collecté par le filtre situé en aval des deux tubes (voir figure 3.11). Dans ce dernier cas de figure, le nitrate d'ammonium étant en équilibre avec  $\text{NH}_3(\text{g})$  et  $\text{HNO}_3(\text{g})$  (Stelson et Seinfeld, 1982 ; Mozurkewich, 1993) il peut dégazer de l'acide nitrique (Harrison et al., 1990) qui, par rétrodiffusion, sera adsorbé par le second tube ce qui sous-estimera le rendement effectif de  $\text{HNO}_3(\text{g})$ . Mais comment peut-on alors expliquer la dépendance des concentrations en nitrate observées entre les deux tubes ? L'atmosphère à Dumont d'Urville étant largement sursaturée en ammoniac (voir tableau 3.11 et chapitre 4), la formation de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est limitée, non pas par les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_3$ , mais par celles en  $\text{HNO}_3(\text{g})$ . Les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  peuvent être alors proportionnelles à celles en  $\text{HNO}_3(\text{g})$  expliquant ainsi la dépendance des concentrations de nitrate que nous observons entre les deux tubes. Grâce à l'analyse de 6 filtres de fin de ligne nous connaissons la quantité moyenne de nitrate déposée sur le filtre situé en aval des deux tubes. Cette masse s'élève à 100 ng est près de 3 fois supérieure à celle observée sur le second tube. Il suffirait alors que 30% du nitrate particulaire présent sur le filtre de fin de ligne soit relargué sous forme d'acide nitrique pour expliquer la masse de nitrate présente dans le second tube et ainsi le mauvais rendement observé. Un moyen simple de confirmer cette hypothèse serait de mettre 3 tubes dénudeurs en série et de comparer les rendements calculés d'une part avec les deux premiers tubes et d'autre part avec le second et le troisième. Si l'hypothèse avancée est vérifiée, le rendement calculé à partir des deux premiers tubes serait alors supérieur à celui calculé avec le second et troisième tube puisque la rétrodiffusion d'acide nitrique par le filtre de fin de ligne se fera principalement ressentir sur le

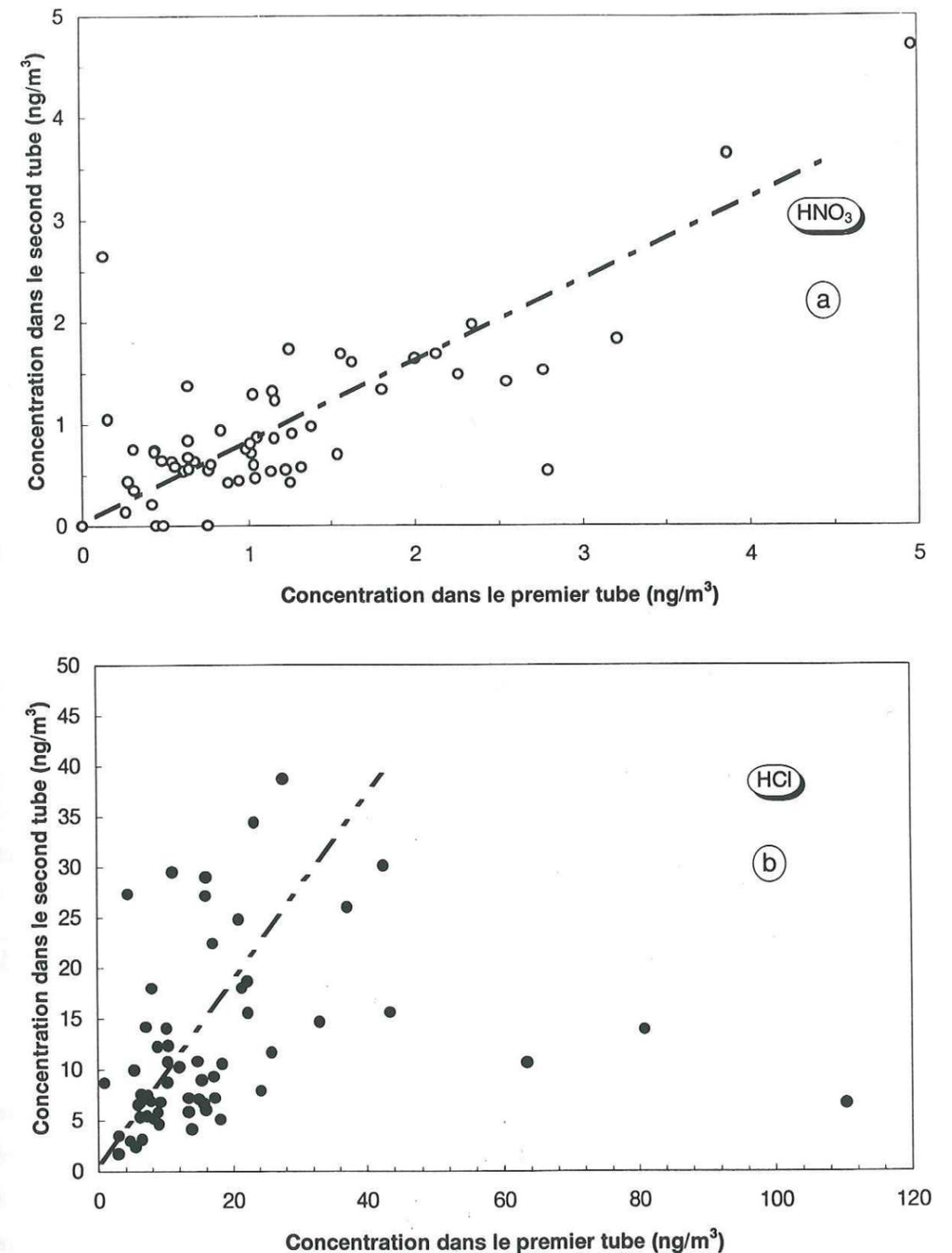


Figure 3.13 : Variations de la concentration mesurée sur le 2<sup>nd</sup> tube dénudeur en fonction de la concentration mesurée sur le 1<sup>er</sup> pour  $\text{HNO}_3$  (a) et pour HCl (b)

troisième et dernier tube. Ce type d'interférence d'une phase particulaire nitrée dans la collecte de  $\text{HNO}_3$  a été suggéré par Durham et al., (1987) pour expliquer la discordance entre leurs valeurs expérimentales et les résultats théoriques d'adsorption de  $\text{HNO}_3$ .

\* Concernant HCl, une relation liant les concentrations des deux tubes semble exister. Cependant nous remarquons la présence de quatre échantillons qui s'écartent de la tendance générale (cf figure 3.13b). Ces prélèvements présentent des rendements de l'ordre de 80 %. Ces rendements très élevés sont certainement surestimés par la présence de sel de mer dans le premier tube car les concentrations mesurées sont supérieures d'un facteur 3 aux concentrations habituellement observées. Les problèmes rencontrés pour HCl pourraient donc provenir, d'une part, d'une mauvaise efficacité de piégeage et d'autre part, de dépôts éventuels de sel de mer à la surface des tubes.

#### 4.3.3 Les prélèvements par chambre à nébulisation.

Les chambres à nébulisation (ou chambres à brouillard) utilisées à Dumont d'Urville ont été usinées par un verrier d'après le modèle utilisé au L.G.G.E par Merle d'Aubigné, (1994) et Leopold, (1995).

##### 4.3.3.1 Principe

Basé sur la solubilisation des espèces gazeuses dans une phase liquide, le principe de la chambre à brouillard est le suivant (voir figure 3.14) : l'air est pompé à travers un capillaire dans une chambre en verre. Le flux d'air entrant crée une dépression à l'intérieur de la chambre. Grâce à cette dépression l'eau présente dans la chambre est aspirée dans un second capillaire. La rencontre du fin jet d'eau avec le filet d'air entraîne la formation d'un brouillard constitué de fines gouttelettes d'eau. La très grande surface d'échange air/eau générée par ces gouttelettes rend très efficace la solubilisation des espèces gazeuses dans l'eau. La partie supérieure de la chambre à nébulisation est constituée d'une colonne à distiller. Elle permet de limiter les pertes en eau du

système en refoulant les gouttelettes à l'intérieur de la chambre. Afin de collecter uniquement la phase gazeuse un filtre Téflon de porosité  $1\ \mu\text{m}$  est placé à l'entrée du système. En théorie, tous les gaz solubles dans l'eau peuvent être collectés par cette méthode.

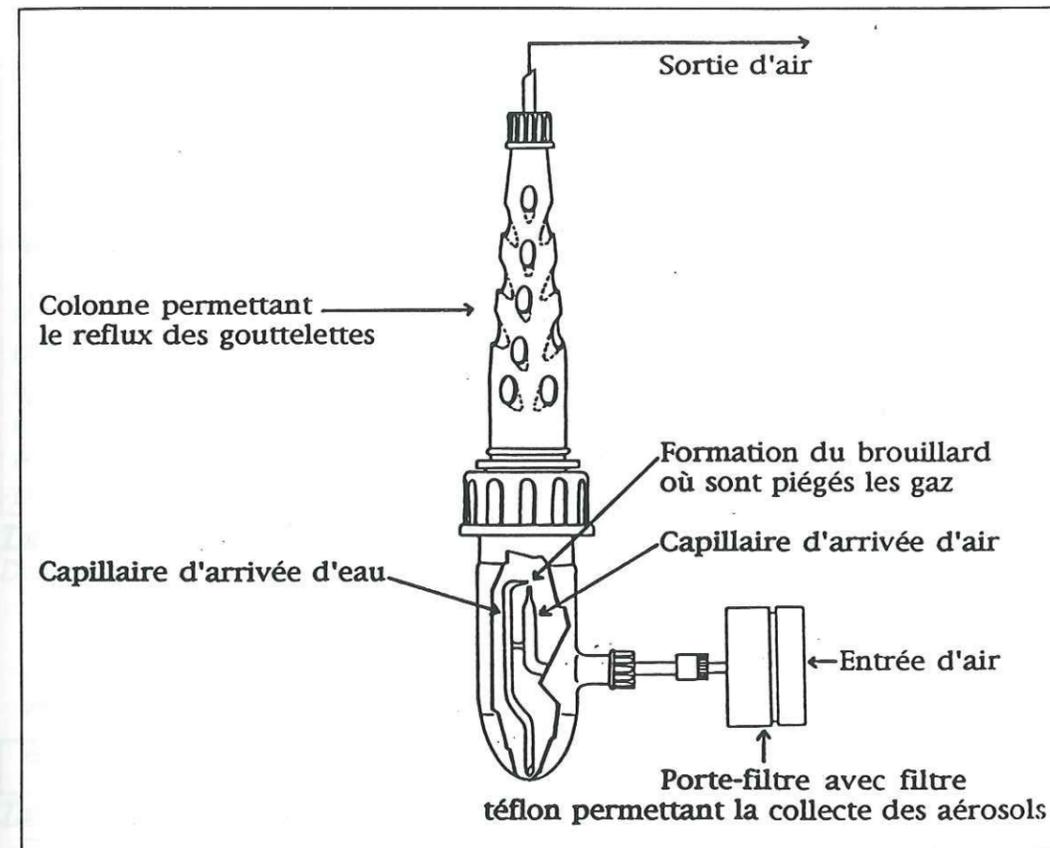


Figure 3.14: Schéma d'une chambre à nébulisation (d'après Leopold, 1995).

##### 4.3.3.2 Déroulement d'un prélèvement.

Un filtre de porosité  $1\ \mu\text{m}$  ( Millipore S.A.) est placé sur son support en polystyrène cristal, préalablement rincé à l'eau ultrapure. Avant chaque prélèvement, les chambres à brouillard sont nettoyées selon le protocole utilisé pour les objets en verre ( cf § 2.1). Le rodage de la colonne à distiller qui assure une bonne étanchéité de la jonction chambre-colonne à distiller est lavé à l'alcool. La chambre est remplie avec 20 ml d'eau ultra pure à l'aide d'une seringue munie

d'une aiguille inox. Le prélèvement terminé, la chambre est ouverte puis l'eau restante est prélevée à l'aide d'une seringue munie de son aiguille. Cette eau est ensuite stockée dans un flacon en verre préalablement rincé.

#### 4.3.3.3 Analyse des échantillons.

Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles utilisées pour l'analyse des tubes dénudeurs. Une partie de l'échantillon est analysé directement en anions et cations. Cette première analyse nous permet d'abord de déterminer les concentrations atmosphériques en HCl, HNO<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>. Ensuite, nous rajoutons au volume restant une solution de peroxyde d'hydrogène à 0.3%, ceci afin d'oxyder totalement le dioxyde de soufre dissous en sulfate (Merle d'Aubigné, 1994). L'analyse du sulfate se fait 24 heures après l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.3.3.4 "Les blancs".

Comme pour les autres collectes, un "blanc" correspond à un prélèvement dont le pompage ne dure qu'une dizaine de secondes. Les "blancs" effectués durant l'été austral 1994 sont reportés dans le tableau 3.10.

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
concentration (ng.g <sup>-1</sup> )	2.9	<1d	0.3	1

**Tableau 3.10:** valeurs moyennes des blancs effectués durant l'été 1994 (n= 6).

Les "blancs" obtenus avec les chambres à nébulisation sont très faibles. Par comparaison avec ceux obtenus avec les tubes dénudeurs, ils sont inférieurs d'un facteur 15 pour le chlore et d'un facteur 3 pour le nitrate.

#### 4.3.3.5 Rendement des chambres à brouillard.

Le prélèvement des espèces gazeuses se fait toujours à l'aide de deux chambres à brouillard

montées en série. De la même façon que pour la collecte par tube dénudeur, nous pouvons calculer le rendement d'une chambre à nébulisation. Ce calcul a été réalisé à partir des mesures de l'été 1993-1994 (tableau 3.11). Les résultats sont reportés dans le tableau 3.12.

Date	Site	N° Nébuliseur	HCl (nmol/m <sup>3</sup> )	HNO <sub>3</sub> (nmol/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (nmol/m <sup>3</sup> )	NH <sub>3</sub> (nmol/m <sup>3</sup> )
29-jan-94	Labo3	1	0.00	0.12	0.75	464.08
29-jan-94	Labo3	2	0.01	0.04	1.13	87.93
30-jan-94	Labo3	1	0.00	0.06	0.32	454.20
30-jan-94	Labo3	2	4.20	0.00	0.92	276.07
31-jan-94	Labo3	1	1.53	0.07	0.15	130.87
31-jan-94	Labo3	2	0.00	0.00	0.20	0.00
01-fév-94	Labo3	1	0.00	0.25	1.06	310.82
01-fév-94	Labo3	2	0.00	0.02	0.15	8.01
03-fév-94	Labo3	1	0.14	0.11	0.44	226.71
03-fév-94	Labo3	2	0.00	0.04	0.18	59.03
09-fév-94	Gouverneur	1	7.91	0.27	0.90	31.16
09-fév-94	Gouverneur	2	7.58	0.13	1.36	0.00

**Tableau 3.11:** Résultats des tests de collectes par chambres à nébulisation effectués à Dumont d'Urville durant l'été 1993-1994.

	HNO <sub>3</sub>	HCl	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
R(%)	60	indéterminé	0	85

**Tableau 3.12:** rendements moyens de la chambre à brouillard pour différentes espèces gazeuses.

Les concentrations en chlore mesurées dans la première chambre étant du même ordre de grandeur que les "blancs", nous ne pouvons pas calculer de rendement pour HCl. Le fait le plus étonnant est le rendement nul que l'on obtient pour le dioxyde de soufre. En effet, les collectes de SO<sub>2</sub> réalisées en région grenobloise donnent des efficacités relatives supérieures à 80 %! (Merle d'Aubigné, 1994). Nous ne pouvons pas invoquer un mauvais fonctionnement des chambres ou des problèmes d'étanchéité car si c'était le cas, les rendements pour HNO<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub> en seraient aussi affectés. Les concentrations mesurées dans la première chambre étant supérieures d'un ordre de grandeur aux valeurs de "blanc", nous pouvons aussi écarter un problème de limite de détection. Des collectes effectuées à Summit avec le même appareillage montrent ce même phénomène à savoir des concentrations en sulfate dans la seconde chambre égales voir supérieures

à celles mesurées dans la première (Legrand, communication personnelle). Ce problème serait alors spécifique aux régions polaires. Nous pouvons alors nous demander si les faibles températures régnant dans ces régions peuvent être à l'origine de cette observation. Merle d'Aubigné, (1994) a effectué des mesures dans la région grenobloise en plein hiver.

Les températures durant cette collecte étaient sensiblement égales à celles rencontrées durant l'été austral 1994 car les tests préliminaires à Dumont d'Urville étaient réalisés uniquement par beau temps. Nous ne pouvons donc pas invoquer une mauvaise efficacité de piégeage due aux faibles températures atmosphériques. On peut alors suggérer l'existence de réactions chimiques à partir de composés soufrés stables en atmosphère polaire qui produiraient  $\text{SO}_2$  préférentiellement dans la seconde chambre et qui perturberaient ainsi la collecte du  $\text{SO}_2$  atmosphérique.

#### 4.3.3.6 Comparaison des concentrations atmosphériques en $\text{HNO}_3$ mesurées par tube dénudeur et par chambre à nébulisation.

Le rendement obtenu avec la chambre à nébuliser est trois fois supérieur à celui obtenu avec les tubes dénudeurs (voir tableau 3.9 et 3.12). Les concentrations mesurées dans le premier tube sont inférieures d'un facteur 3 à celles mesurées dans la première chambre (voir tableau 3.13). Ces deux remarques peuvent s'expliquer, soit par une faible efficacité de piégeage des tubes dénudeurs due à une mauvaise qualité de l'enduit absorbant, soit par un relargage de  $\text{HNO}_3$  par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  particulaire (voir § 4.3.2.6) collecté sur le filtre situé à l'entrée des chambres à nébuliser ; ces émissions d'acide nitrique provoquant alors une surestimation des concentrations mesurées dans la première chambre.

	$\text{HNO}_3$ (ng/m <sup>3</sup> )			
	tube 1	tube 2	chambre 1	chambre 2
été 1993-1994	2.3 (0.3)	1.8 (0.3)	9.4(5.6)	3.1 (3.1)

**Tableau 3.13 :** Comparaison des concentrations moyennes atmosphériques en  $\text{HNO}_3$  obtenue à l'aide de tubes dénudeurs et de chambre à brouillard. Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type à la moyenne.

Il faut alors se demander si les concentrations en nitrate particulaire collecté sur le filtre d'entrée sont capables d'expliquer la différence de 7 ng/m<sup>3</sup> observée entre les teneurs en nitrate mesurées dans le premier tube d'une part et dans la première chambre à nébuliser d'autre part. malheureusement nous n'avons pas analysé le filtre situé à l'entrée des nébuliseurs. Cependant la concentration atmosphérique en nitrate particulaire nous est donnée par les prélèvements sur filtres. Durant l'été 1993-1994 la concentration en nitrate particulaire est de 33 ng/m<sup>3</sup> (voir chapitre 4). Il suffirait alors que 20% du nitrate particulaire soit réémis sous forme d'acide nitrique pour expliquer les 7 ng/m<sup>3</sup> de différence. Il faut souligner ici que cette contribution de 20% du nitrate particulaire au budget de la phase gazeuse est tout à fait cohérente au 30% estimé au paragraphe. Ceci vient donc renforcer l'hypothèse d'une interférence entre la phase particulaire (nitrate d'ammonium) et la phase gazeuse (acide nitrique).

## 5. La collecte des neiges de surface.

### 5.1. Déroulement d'un prélèvement .

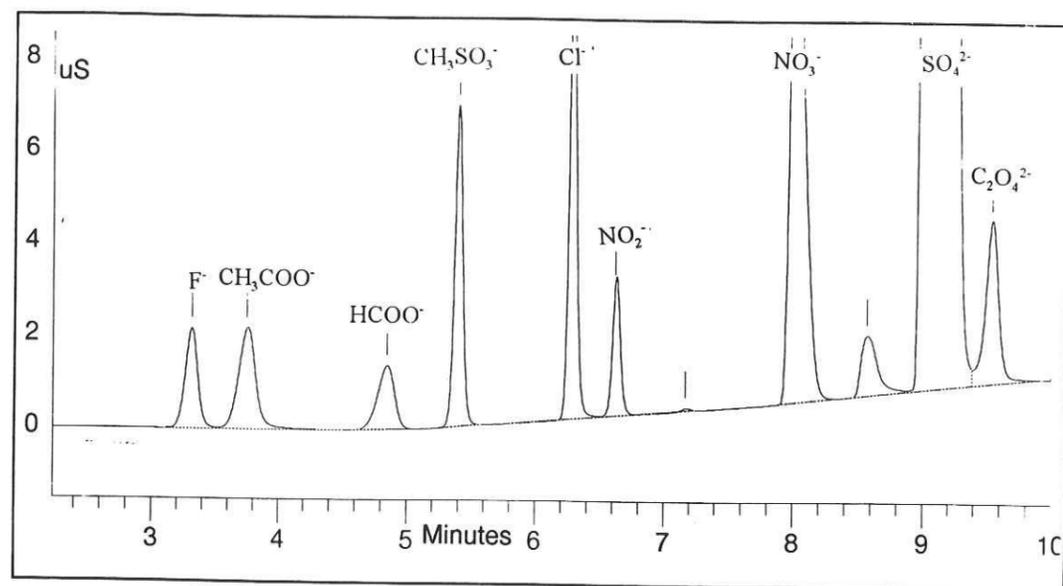
Lorsque les conditions météorologiques le permettaient, après ou pendant chaque chute de neige, 1 à 4 échantillons ont été récoltés. Pour éviter toute contamination, l'opérateur muni de gants en latex se place face au vent ; il enfonce un pilulier préalablement rincé à l'eau ultra pure à travers la couche de neige déposée. La difficulté majeure consiste à distinguer les véritables chutes de neiges des épisodes de "neiges soufflées" ; la plupart des précipitations s'accompagnant de vents violents. Cette différenciation, basée essentiellement sur la forme des grains, se fait par appréciation visuelle. Dans bien des cas, la distinction est impossible et la neige récoltée est alors un mélange de neige tombante et de neige soufflée.

### 5.2 Analyse.

#### 5.2.1 Analyse des anions.

Tous les échantillons de neige ont été analysés avec le chromatographe DX500. Nous

avons préféré utiliser la colonne de séparation AS5 plutôt que l'AS11 car la séparation entre le formiate et le méthanesulfonate est meilleure et ce, pour un temps d'analyse plus court (voir figure 3.15). Les conditions d'analyse sont reportées dans le tableau 3.12.



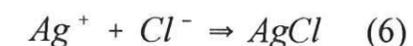
**Figure 3.15:** exemple de chromatogramme obtenu avec la colonne AS5.  $F^-$  :  $30 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $CH_3COO^-$  :  $150 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $HCOO^-$  :  $60 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $CH_3SO_3^-$  :  $300 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $Cl^-$  :  $300 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $NO_2^-$  :  $60 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $NO_3^-$  :  $400 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $SO_4^{2-}$  :  $6000 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  :  $150 \text{ ng.g}^{-1}$ .

Colonne de séparation	AS 5 (4*250 mm)
Colonne de neutralisation	AMMS II
Eluents	NaOH (0.07mM à 21mM)
Régénérateur	25 mM $H_2SO_4$
Volume d'injection	0.5 ml
Durée d'analyse	11 minutes

**Tableau 3.12:** conditions d'analyses des espèces anioniques pour les neiges "fraîches".

Les très fortes concentrations en chlorure ( de l'ordre de la dizaine voir de la centaine de ppm ) perturbait la détection du méthanesulfonate et des autres ions faiblement retenus. Par exemple, l'ajout de 100 ppm de chlore dans une solution contenant initialement 50 ppb d'acide

méthanesulfonique entraîne l'écroulement de la réponse chromatographique pour MSA de plus 50%; en plus de cette perte de sensibilité nous observons un élargissement du pic de MSA. Avant l'analyse, le chlore a donc été éliminé de nos échantillons. Pour ce faire, nous avons utilisé une colonne à l'argent commercialisée par Dionex®. Son principe de fonctionnement est le suivant : le chlore présent dans l'échantillon réagit avec l'argent de la colonne pour donner un précipité de chlorure d'argent (équation 6). Ce précipité est ensuite retenu par la résine de la colonne.



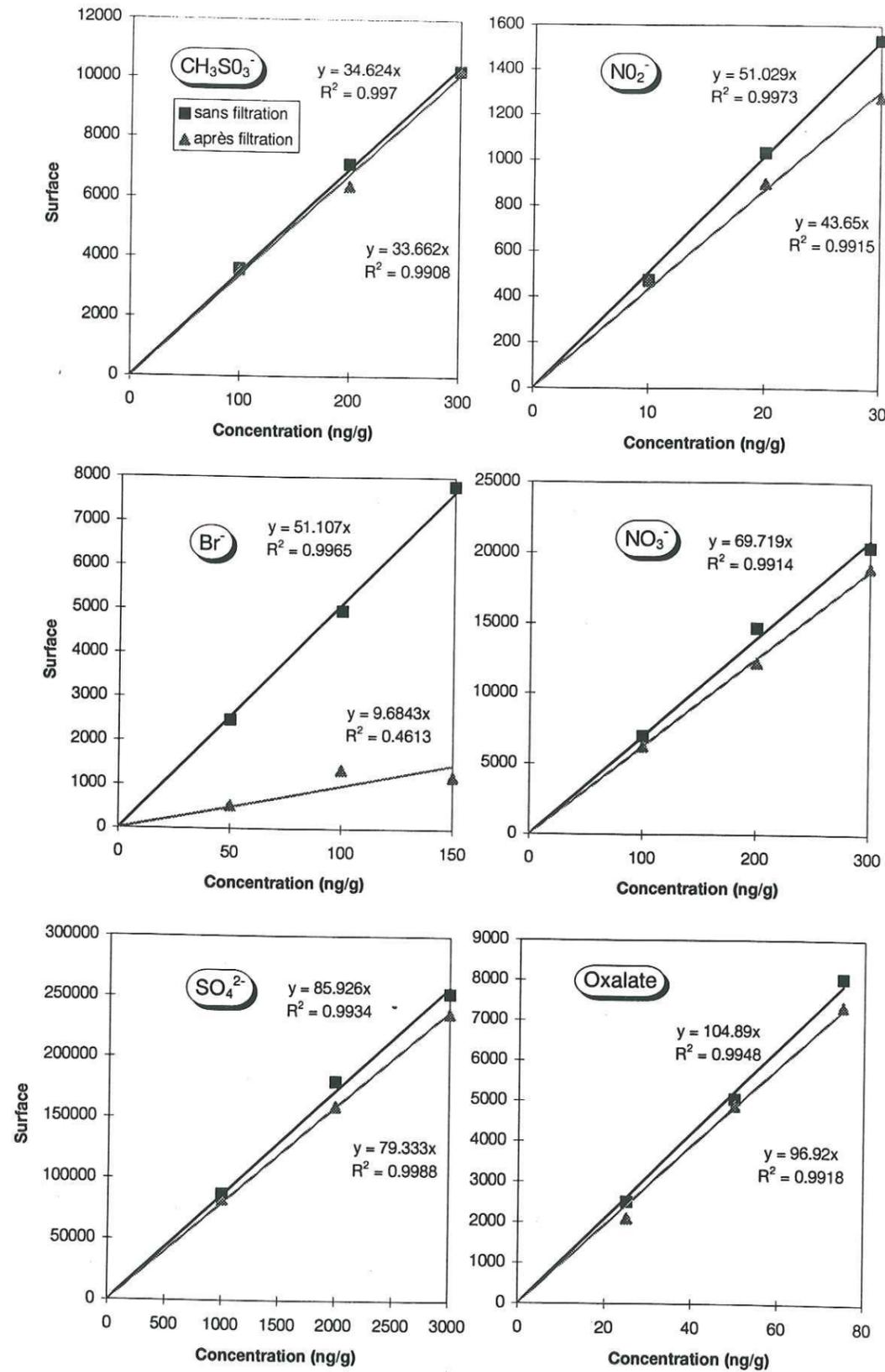
Nous avons utilisé cette colonne en suivant le protocole suivant:

- rinçage 3 fois à l'eau ultrapure.
- prélèvement de l'échantillon liquide à l'aide d'une seringue et injection lente (environ 10 ml/min) à travers la résine afin que la réaction de précipitation se fasse le plus complètement possible.
- de nouveau, rinçage 3 fois à l'eau ultra pure avant l'injection de l'échantillon suivant.

Il est important de vérifier que l'utilisation de cette colonne ne perturbe pas la réponse chromatographique pour les autres ions. Pour ce faire, nous avons réalisé une série d'étalonnage avec et sans filtration (cf figure 3.16). Trois constatations apparaissent à la vue de ces tests. Premièrement, l'ion bromure est fortement éliminé par la résine. Deuxièmement, le rinçage entre chaque injection est efficace puisque nous n'observons pas d'augmentation des concentrations d'un échantillon sur l'autre. Enfin, on assiste à une très légère perte de sensibilité pour la plupart des éléments lorsque les étalons sont filtrés. Pour remédier à ce dernier problème, la colonne a aussi été utilisée lors de l'étalonnage.

### 5.2.2 Analyse des cations .

Avec l'acquisition de nouvelles colonnes de séparation (CS 12) ainsi que de nouveaux modules de suppression (CSRS I), les problèmes d'interférences entre le sodium et l'ammonium



**Figure 3.16 :** Comparaison entre un étalonnage effectué sans filtration (carré) et après filtration (triangle) sur la colonne à l'argent commercialisée par Dionex.

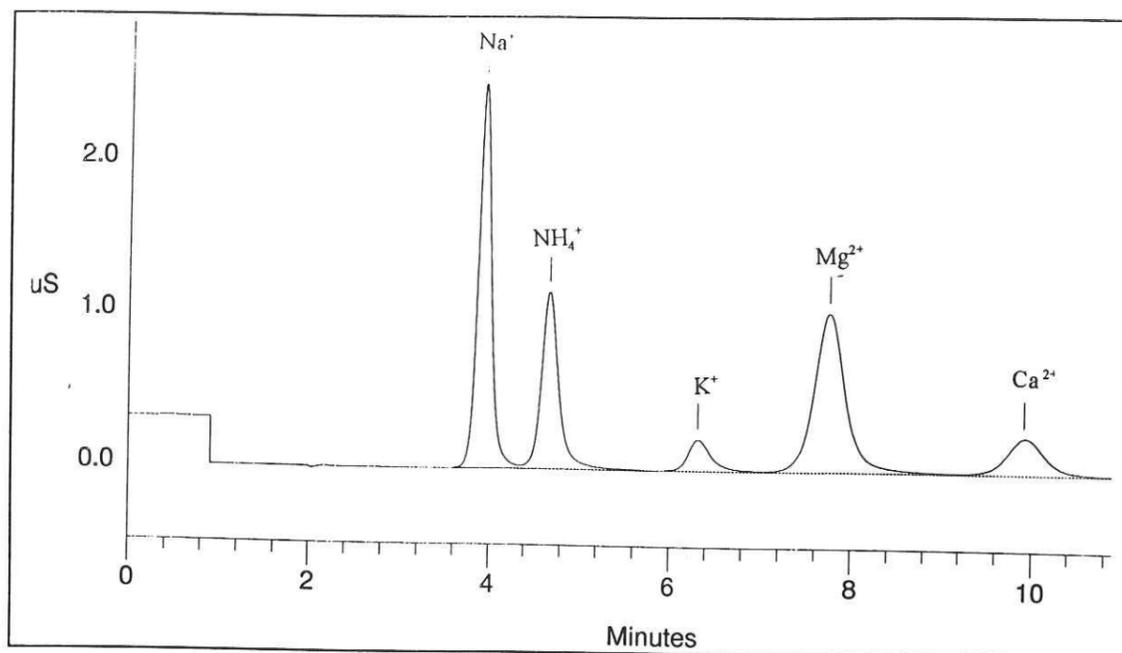
(cf § 4.2.4.2) ne se posaient plus. Les cations monovalents et divalents ont donc été analysés en une seule fois. Les conditions d'analyse sont résumées dans le tableau 3.13 ; les paramètres d'étalonnage sont reportés dans le tableau 3.14. Un exemple de chromatogramme obtenu avec ce nouvel appareillage est illustré dans la figure 3.17.

Colonne de séparation	CS12 (4*250 mm)
Colonne de neutralisation	CSRS I
Eluent	20 mM CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
Volume d'injection	10-20 µl
Durée d'analyse	10 minutes

**Tableau II.14 :** Conditions d'analyse des espèces cationiques utilisées pour les neiges fraîches.

	Gamme d'étalonnage (ng.g <sup>-1</sup> )	nombre d'étalons	Erreur (ng.g <sup>-1</sup> )
Na <sup>+</sup>	500-3000	4	258
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	250-1500	4	70
K <sup>+</sup>	125-750	4	77
Mg <sup>2+</sup>	250-1500	4	116
Ca <sup>2+</sup>	125-750	4	65

**Tableau 3.15:** Paramètres d'étalonnage pour l'analyse des cations dans les neiges fraîches.



**Figure 3.17 :** Exemple de chromatogramme obtenu avec la colonne de séparation CS12 et le module de suppression CSRSI. (Volume d'injection 10-20  $\mu$ l).  $\text{Na}^+$  : 2000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  : 1000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  : 500  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  : 1000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  : 500  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 6. Conclusions.

Dans ce chapitre, nous avons pu soulever plusieurs problèmes, que ce soit au niveau de la collecte des espèces chimiques ou de l'analyse chromatographique. Certains ont pu être résolus, d'autres restent non résolus.

- Concernant les prélèvements des aérosols et des neiges de surface nous avons dû adapter les conditions d'analyse à la présence d'une "matrice" de sel de mer importante dans ces échantillons. Les tests portant sur l'efficacité d'extraction des espèces solubles collectées sur les filtres Téflon jettent une doute sur la validité des fortes concentrations atmosphériques en sodium.

- Concernant les prélèvements des espèces gazeuses par tube dénudeur, la faible efficacité mesurée et les fortes valeurs des blancs en  $\text{Cl}^-$  montrent que les tubes dénudeurs sont peu adaptés à la collecte de l'acide chlorhydrique à Dumont d'Urville. Les concentrations atmosphériques de

$\text{HCl}$  mesurées avec ce mode de collecte semblent donc très douteuses et ne seront pas utilisées dans la suite de l'exposé. Les concentrations de  $\text{HNO}_3$  mesurées ne semblent pas souffrir de problèmes de contamination ; par contre le rendement mesuré reste faible. Ceci est dû, soit à une mauvaise efficacité de piégeage (mauvaise qualité de l'enduit ?), soit à des émissions d'acide nitrique vers le second tube par du nitrate d'ammonium particulaire collecté sur le filtre de fin de ligne. Suivant l'hypothèse considérée, il faudra alors considérer soit la somme des concentrations mesurées dans les deux tubes soit la concentration dans le premier tube comme réellement représentative de la concentration atmosphérique. La procédure de conditionnement des tubes étant identique à celle employée au Groenland et le manipulateur étant le même durant la campagne d'été 1991 à Summit et au cours de de l'hivernage de 1992, nous ne voyons aucune raison particulière pour que l'enduit utilisé à Dumont d'Urville soit de mauvaise qualité. Dans la suite de l'exposé, nous considérons alors uniquement les concentrations dans le premier tube comme représentative des concentrations atmosphériques en  $\text{HNO}_3$ .

- Si l'on se base sur les valeurs de "blancs" et de rendements, la collecte de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{NH}_3$  par chambre à nébuliser ne pose pas de problèmes majeurs ; le rendement calculé pour  $\text{HNO}_3$  étant en accord avec ceux mesurés à Summit avec le même appareillage (Leopold, 1995). Par contre, nous pouvons nous demander si les concentrations en  $\text{HNO}_3$  et en  $\text{NH}_3$  ne sont pas surestimées en raison d'un relargage possible de ces deux composés par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  collecté sur le filtre d'entrée. Compte tenu des très fortes valeurs mesurées, ce phénomène n'aura pas d'influence significative sur les concentrations en ammoniac. En revanche, il peut s'avérer important pour les mesures de  $\text{HNO}_3$  qui sont elles beaucoup plus faibles.

En ce qui concerne la collecte du dioxyde soufre, les prélèvements par les chambres à nébuliser sont perturbés par des phénomènes (chimiques ?) qui semblent être spécifiques aux régions polaires.

**CHAPITRE 4**

**LES PROBLÈMES DE POLLUTION, ET LA  
FIABILITÉ DE L'ÉTUDE DE LA BASSE  
ATMOSPHERE, A DUMONT D'URVILLE**

## 1. Introduction .

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les techniques que nous avons mises en place pour étudier la chimie de la troposphère polaire, étaient adéquates pour l'étude de ces atmosphères particulièrement propres qui caractérisent les régions polaires. Cependant les activités humaines (combustion de combustibles fossiles par les différentes chaudières, incinération d'ordures), voire animales (présence d'une faune abondante à proximité des sites de prélèvements durant l'été) peuvent également représenter une source locale de pollution. La plupart des études portant sur le monitoring des espèces soufrées, qu'elles soient basées à terre ( Saltzman et al., 1986 ; Savoie et al., 1994 ; Galloway et al., 1993 ; Wagenbach et al., 1988 ; Berresheim et al., 1993) ou sur des navires océanographiques (Straubes et al., 1993 ; Pszenny et al., 1989 ; Berresheim et al., 1987 ; Pszenny et al., 1992 ; Bürgermeister et al., 1991 ) nécessitent un certain nombre de précautions lors du prélèvement afin de minimiser les risques de contamination. Les pompages ne s'effectuent que lorsque les conditions de vent (force et direction) garantissent l'absence de pollution. Les prélèvements sont contrôlés par une girouette et un anémomètre qui coupent le pompage lorsque le vent est trop faible ou souffle dans la mauvaise direction. La base allemande antarctique de Georg von Neumayer (Wagenbach et al., 1988) dispose de plus, d'un compteur de particules qui coupe automatiquement le prélèvement lorsque les concentrations mesurées atteignent un seuil critique ; les collectes étant par ailleurs effectuées dans un secteur "propre" dédié aux mesures atmosphériques. Compte tenu de sa superficie et de l'éparpillement des différents bâtiments, l'île des Pétrils ne dispose pas de "secteur propre". Une étude antérieure à la nôtre (Savoie et al., 1992) menée à Mawson se trouvait face au même problème que nous, à savoir une absence de secteur "propre" et de moyen de contrôle de la pollution. Selon les auteurs de cette étude, la pollution locale liée à l'activité de la base ne pose pas de problèmes majeurs. En effet, ils observent sur des filtres grisâtres des teneurs en éléments majeurs tels que l'ammonium, le sulfate, le méthanesulfonate ou le nitrate sensiblement égales à celles trouvées sur des filtres non pollués. Nous avons donc voulu aller plus loin que cette seule remarque pour le moins très qualitative. Nous avons donc programmé, avec le soutien de l'I.F.R.T.P., une campagne de mesures atmosphériques durant l'été 1994 sur un site éloigné de Dumont d'Urville (île du Gouverneur) ; cette campagne de mesures ayant pour but d'évaluer, par comparaison avec les sites situés sur l'île des Pétrils, l'impact de l'activité humaine et animale.

Au cours de ce chapitre, nous allons ,dans un premier temps décrire et discuter les résultats obtenus lors de cette campagne de mesures sur l'île du Gouverneur . Ensuite, en nous basant sur notre expérience antérieure acquise durant l'année 1991 d'une part ,et grâce aux résultats de cette campagne de mesures d'autre part, nous déterminerons trois grands types de pollution pouvant se produire à Dumont D'Urville:

- une pollution très sporadique dans le temps liée à l'incinération des ordures ménagères.
- une pollution à caractère saisonnier due à la présence d'une faune abondante et en particulier de manchots Adélie sur l'île des Pétrels.
- une pollution continue tout au long de l'année due à la combustion de fuel par les différentes chaudières de la base.

Nous étudierons leur importance relative et verrons dans quelle mesure elles influencent nos collectes atmosphériques.

## 2. La campagne d'été 1994.

### 2.1 Choix du site de prélèvement.

Le choix d'un troisième site de pompage permettant d'appréhender l'impact des activités de la station de Dumont d'Urville et de la forte implantation animale devait répondre à des critères pas toujours faciles à concilier. D'une part, il devait être assez éloigné de la base et situé au vent de celle ci pour ne pas subir les effets de la pollution ; d'autre part , pour des raisons évidentes de sécurité et de logistique, il devait rester accessible assez rapidement. L'endroit choisi devait de plus, être assez grand pour pouvoir installer une série de panneaux solaires ainsi que deux "abris laboratoire" ; notre choix s'est donc porté sur l'île du Gouverneur (cf figure 2.2). Cette île longue de 700 mètres n'a jamais été occupée par l'homme même à titre provisoire ; elle est située à l'écart des vents dominants soufflant de la base, et est beaucoup moins colonisée par la faune locale. Enfin, elle est accessible de l'île des Pétrels par bateau en 15-20 minutes environ.

### 2.2 La station de prélèvement.

### 2.2.1 Description des installations.

L'île du Gouverneur est trop éloignée de la base de Dumont d'Urville pour pouvoir être alimentée par les groupes électrogènes de la station. Nous devons donc concevoir une station de prélèvements complètement autonome au niveau énergétique. Afin de générer le moins possible de pollution locale, nous avons choisi d'utiliser l'énergie solaire. L'énergie éolienne aurait été particulièrement adaptée aux conditions météorologiques locales cependant cette solution était beaucoup plus onéreuse pour nous (le L.G.G.E disposant déjà d'une série de panneaux solaires et du système d'alimentation électrique adéquate) et moins écologique (incompatibilité entre les colonies d'oiseaux et une éolienne). Une station a donc été élaborée avec le concours de l'équipe électronique du L.G.G.E (Guy Marec, Marcel Maitre). Elle se compose:

- de deux abris laboratoire l'un dédié aux installations de pompage dans lequel sont entreposées les batteries , les armoires de commande ainsi que les pompes). L'autre est utilisé comme "bâtiment vie"( nous disposons d'un réchaud ainsi que de deux couchettes).
- d'une série de 24 panneaux solaires montés sur des châssis en fontes d'aluminium à inclinaison variable. Afin de limiter la prise au vent nous avons disposé seulement deux panneaux par support. Chaque châssis est fixé à une grande plaque en bois lestée par 2 caisses remplies de gravats (voir figure).
- d'un mât de prélèvement situé au vent des abris .

La figure 4.1 représente la disposition de ces installations sur l'île du Gouverneur.

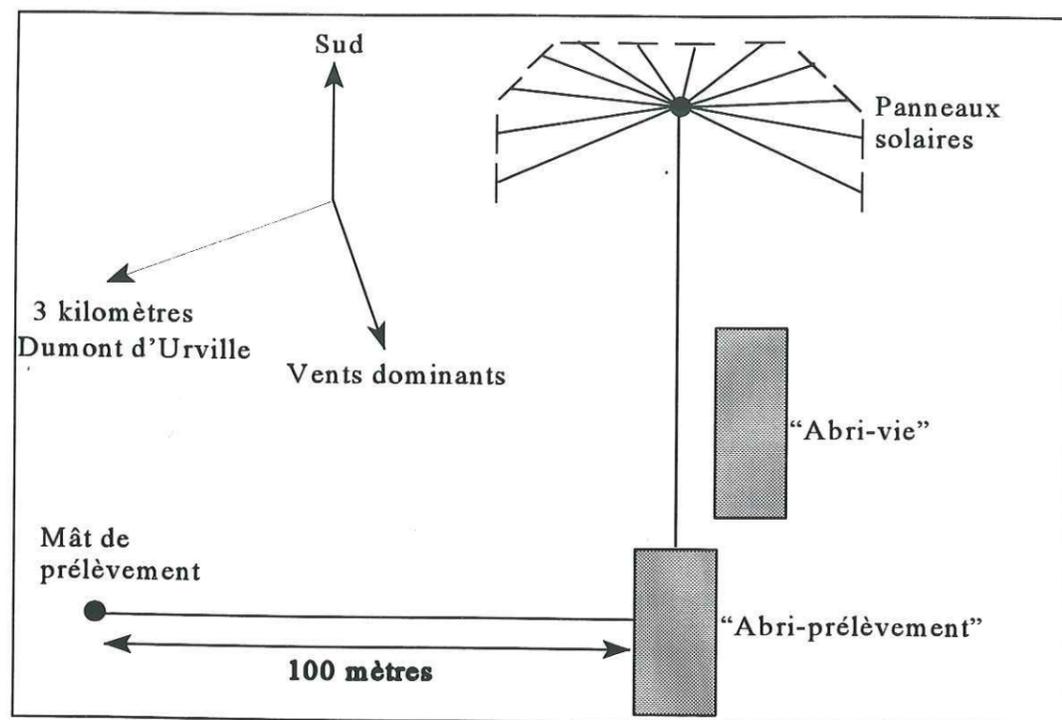


Figure 4.1 : plan des installations de la station de prélèvement atmosphérique sur l'île du Gouverneur.

### 2.2.2 L'installation électrique.

Les panneaux solaires sont reliés deux par deux par des boîtes de connexion. Trois boîtes de jonction mettent en parallèle les boîtes de connexions afin que la tension soit compatible avec le boîtier de régulation de charge (cf figure 4.2). Ces panneaux chargent 12 batteries (accumulateurs au plomb) de 6 Volts chacune. L'ensemble des 24 panneaux solaires peut fournir, à plein régime, une puissance maximale de 1.2 kW. Cependant nous avons préféré disposer les panneaux en fonction de l'ensoleillement sur la journée ( voir figure 4.2) ; ainsi nous disposons de 100 à 200 Watt pendant 20 heures. La surveillance de l'état des batteries se fait à l'aide d'un tableau régulateur qui indique en continu leur tension et sert aussi à réguler leur cycle de charge et de décharge. La charge des accumulateurs est coupée lorsque la tension dépasse les 29 Volts ce qui risque de les détériorer et s'enclenche de nouveau à partir de 25 Volts. Pour ne pas les endommager, les pompes sont arrêtées lorsque la tension est inférieure à 23.5 V. Nous avons utilisé 2 pompes à membrane de 12 V, deux convertisseurs 24V-12V étaient placés en amont de celles ci. Les 2 pompes montées en parallèle fournissaient un débit identique à celui produit par

les pompes de 220V utilisées à la base (3 m<sup>3</sup>/h pour une perte en charge de 0.3 bar).

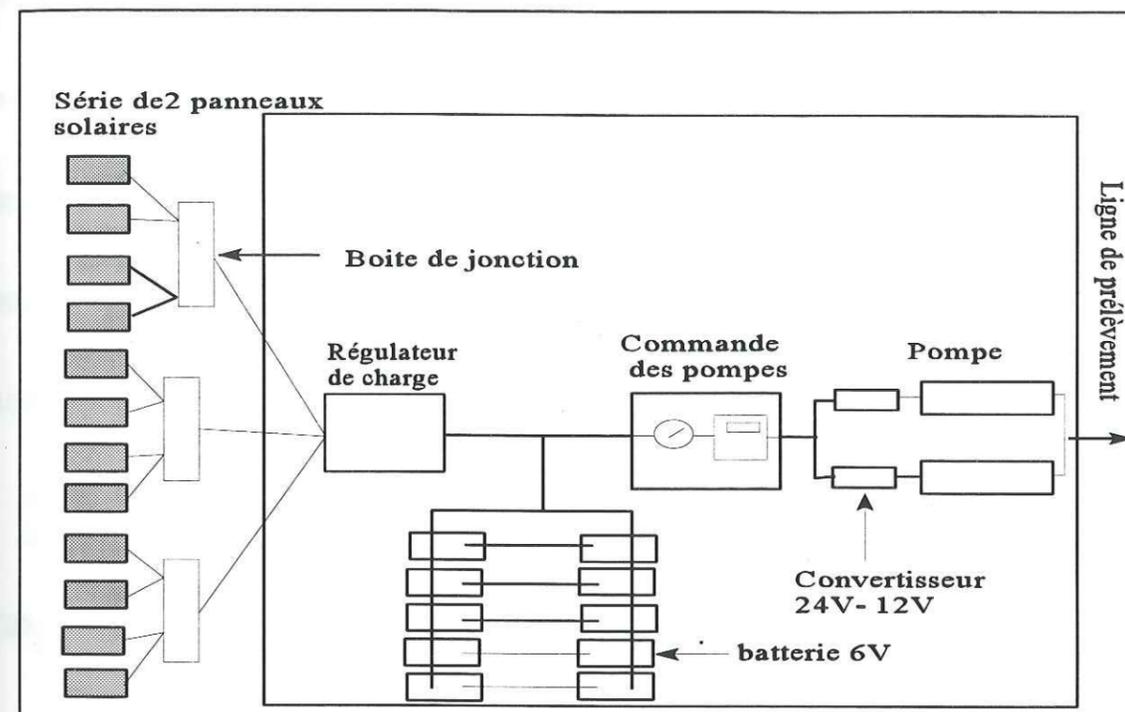


Figure 4.2: Circuit d'alimentation électrique.

### 2.3 La stratégie de prélèvement.

Afin de pouvoir évaluer l'impact de la pollution de la base sur nos collectes nous nous sommes attachés à réaliser le plus grand nombre possible de prélèvements simultanément sur la base et sur l'île du Gouverneur ; aucunes précautions particulières concernant les risques de pollution n'étaient prises durant la période de collecte. Nous nous placions donc dans le cas le plus défavorable au niveau de l'état de l'atmosphère à la base de Dumont d'Urville. Deux prélèvements étaient réalisés simultanément sur la base plus un sur le Gouverneur. La durée de collecte est d'une vingtaine d'heures soit un volume pompé d'environ 50 m<sup>3</sup> ; l'écart de temps entre les trois prélèvements n'excédant pas la demi-heure.

Un roulement s'effectuait entre trois personnes, afin qu'une au moins soit en permanence sur le Gouverneur. Elle était remplacée tous les deux jours lorsque les conditions météorologiques le

permettaient. Cette campagne de mesures a duré du 31 décembre 1993 au 8 Février 1994 ; une trentaine de prélèvements ont ainsi pu être réalisés sur chaque site.

## 2.4 Les résultats.

### 2.4.1 La collecte des aérosols.

Les résultats sont représentés dans les figures 4.3 à 4.17. Les filtres légèrement gris sont notés par un\*, gris par \*\* et très gris par \*\*\* (cf tableau 4.1). Nous allons nous intéresser à la comparaison des concentrations des différentes espèces mesurées sur les trois sites. A première vue, nous pouvons distinguer trois groupes d'espèces suivant leur "comportement" vis à vis du site de prélèvement.

Le premier groupe qui inclue le méthanesulfonate et le rapport  $Cl^-/Na^+$  ne présente aucune différence significative entre les trois sites. Les concentrations en méthanesulfonate sont extrêmement cohérentes d'un site à l'autre et ce, quel que soit l'état du filtre (cf figure 4.5). Les concentrations atmosphériques en MSA ne sont manifestement pas sensibles à la pollution de la base. La comparaison directe des teneurs en sodium et en chlore dans les trois sites, montre des teneurs similaires entre le hall fusée et le labo3 (tous deux situés sur l'île des Pétrés), tandis que des teneurs plus fortes apparaissent presque systématiquement sur l'île du Gouverneur par rapport aux deux sites précédents (cf figures 4.3 et 4.4). Etant donné la proximité de la source pour ces deux éléments chlore et sodium, une variabilité d'un facteur deux dans les concentrations entre les deux îles est très concevable d'autant plus que l'île du Gouverneur est plus éloignée du continent Antarctique que l'île des Pétrés (cf figure 2.2). L'étude du rapport  $Cl^-/Na^+$  apparaît comme un meilleur moyen d'identifier une pollution soit en chlore soit en sodium, la pollution ayant peu de chance d'apporter ces deux éléments dans le même rapport que celui de l'eau de mer. Nous constatons que sur les deux mois de prélèvement, le rapport  $Cl^-/Na^+$  (cf figure 4.6) est centré autour du rapport marin et ce quel que soit le site considéré. Il semblerait donc que les teneurs en chlore et sodium ne soient pas contaminées par la présence de la base.

Nous examinons maintenant un deuxième groupe d'espèces, le sulfate et le nitrate.

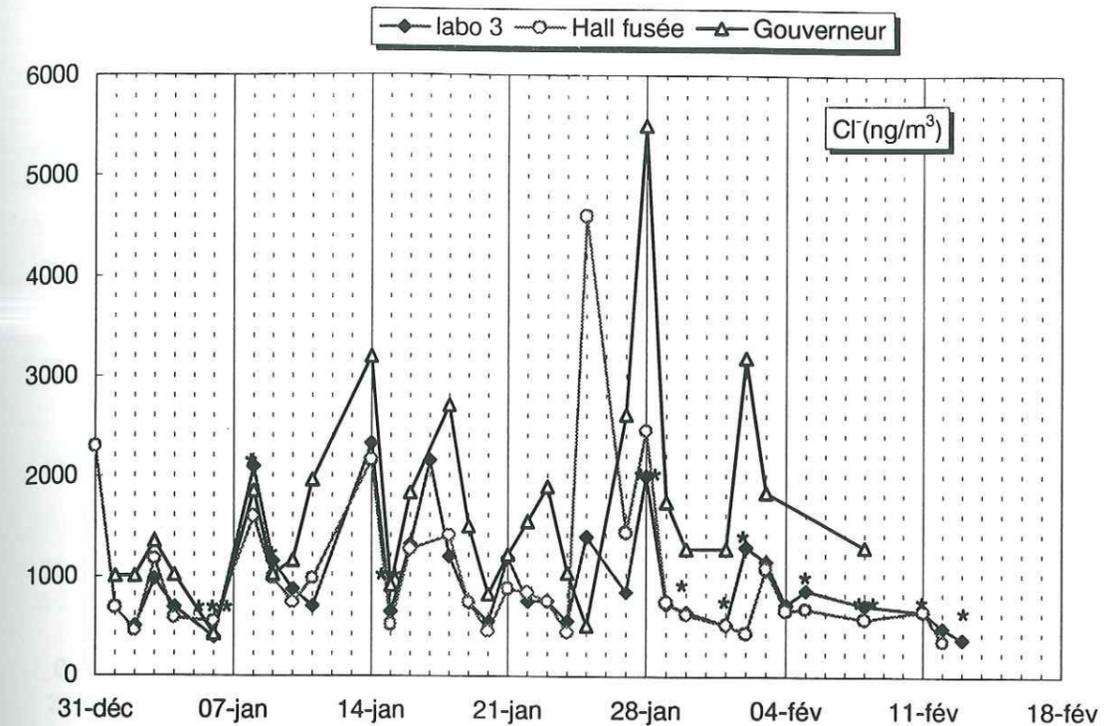


Figure 4.3 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en chlore.

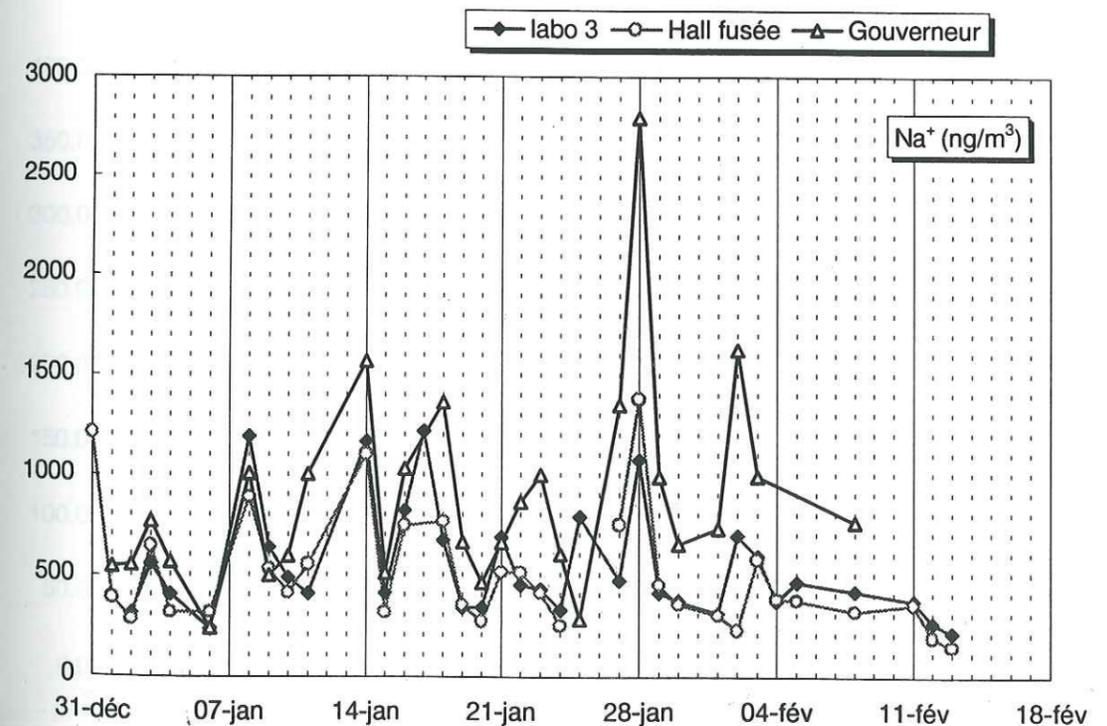


Figure 4.4 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en sodium.

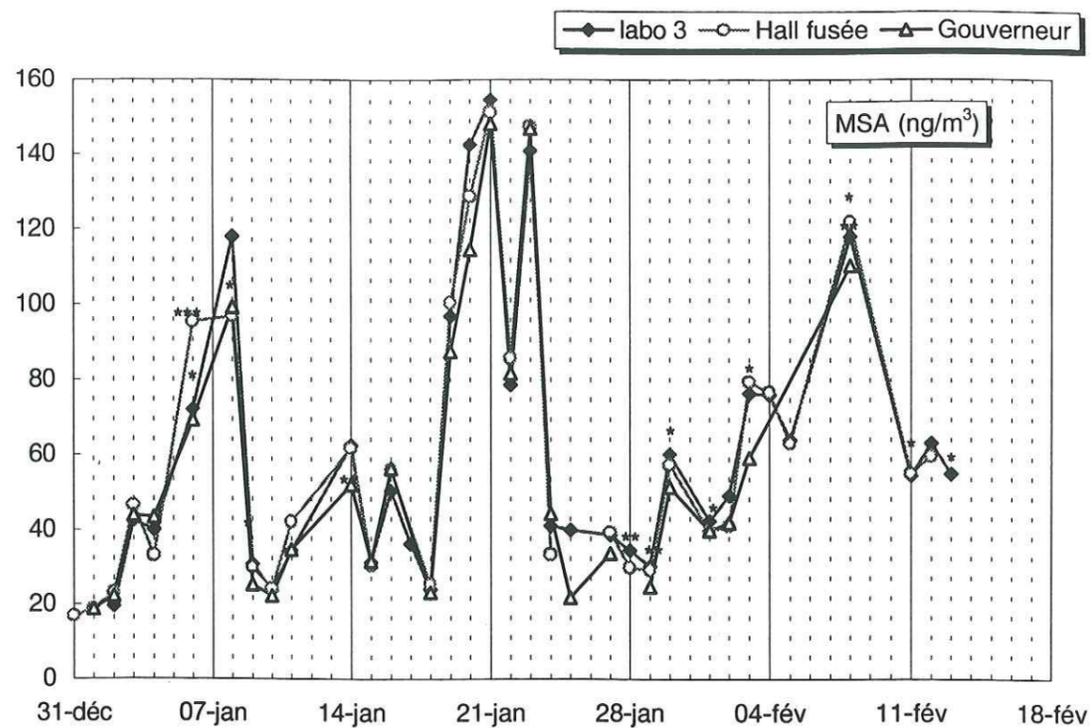


Figure 4.5: Variations temporelles des concentrations atmosphériques en MSA.

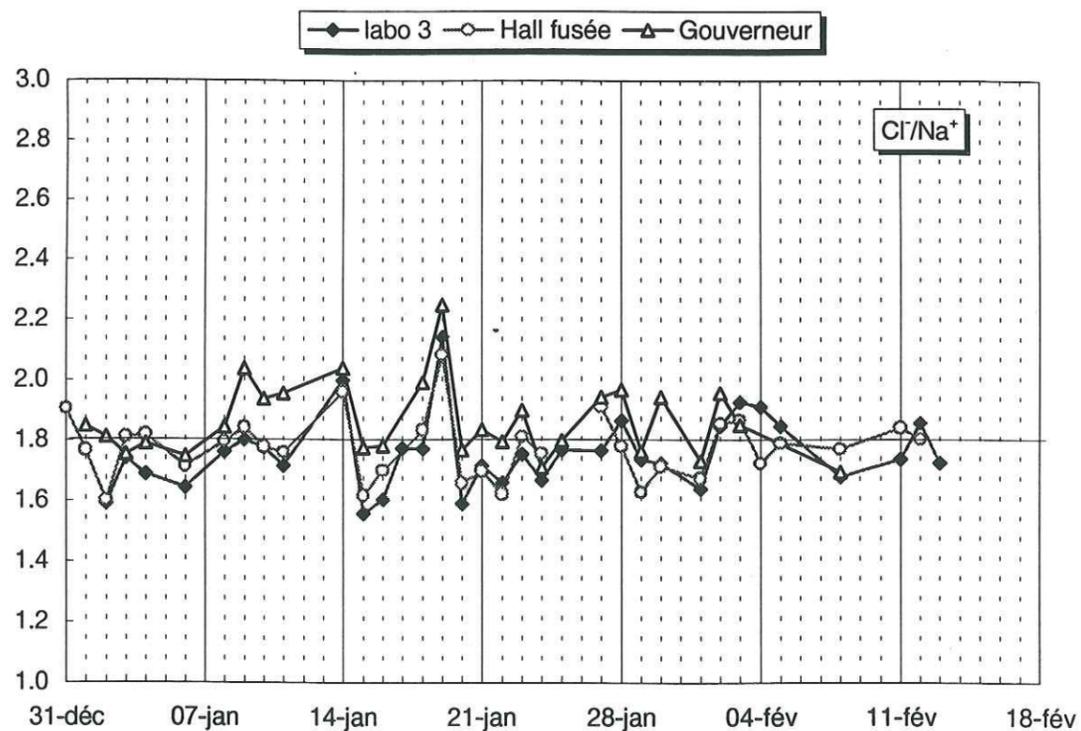


Figure 4.6 : Variations temporelles du rapport  $Cl^- / Na^+$  ; la droite représente le rapport marin ( $r=1.8$ ).

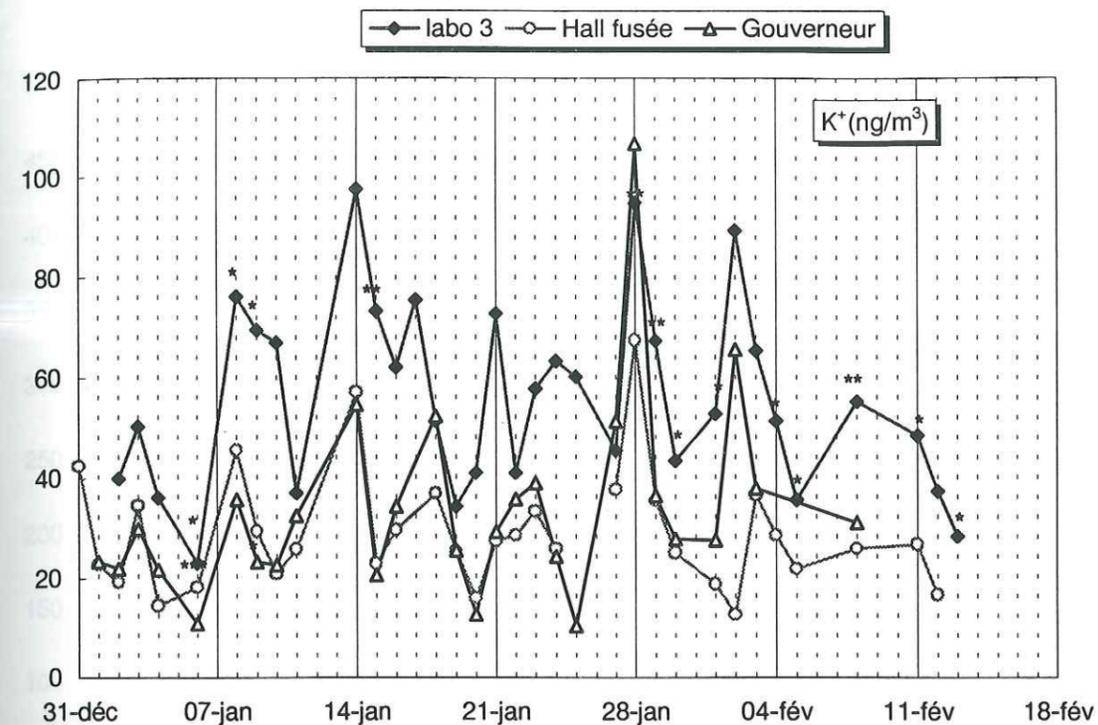


Figure 4.7: Variations temporelles des concentrations atmosphériques en potassium.

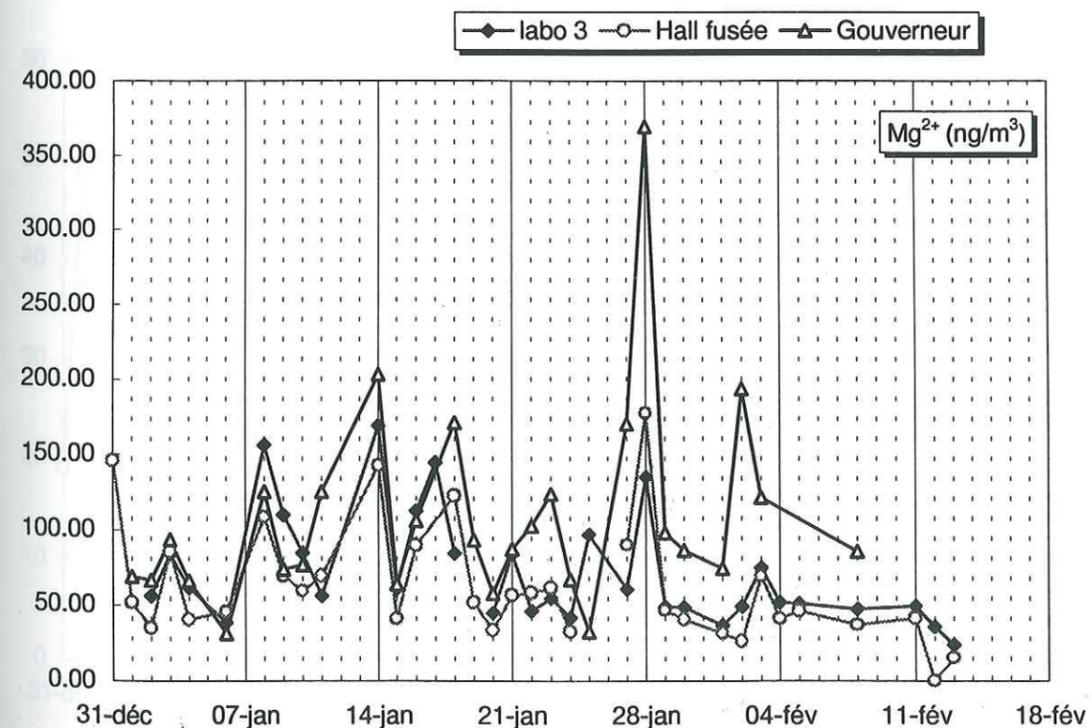


Figure 4.8 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en magnésium.

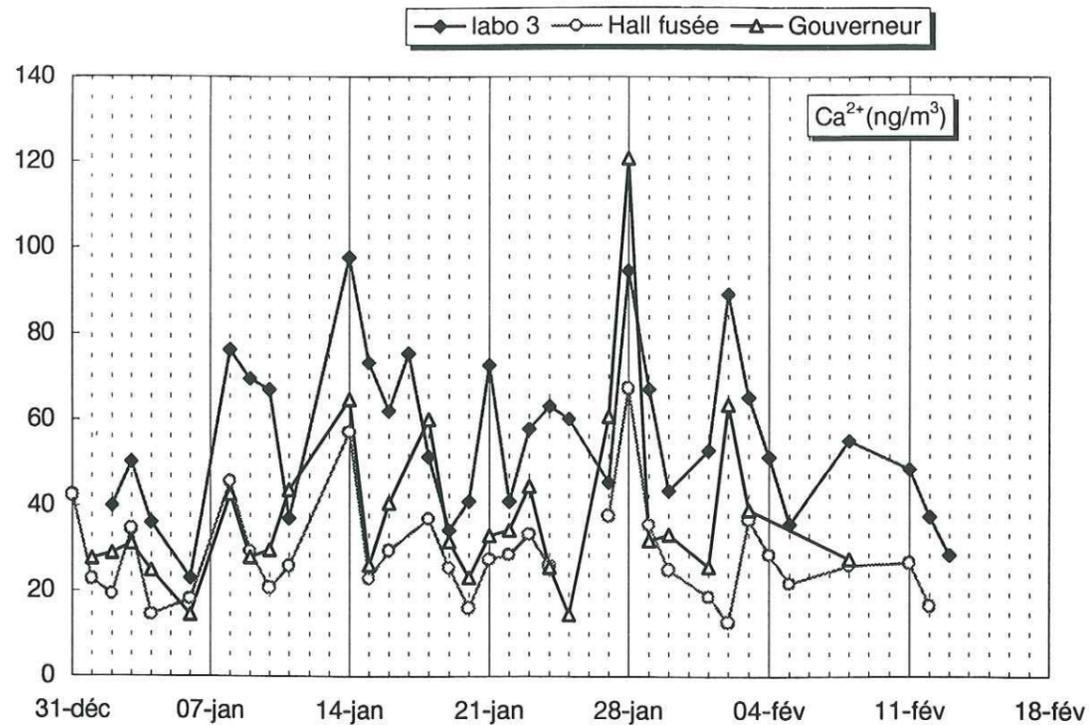


Figure 4.9 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en calcium.

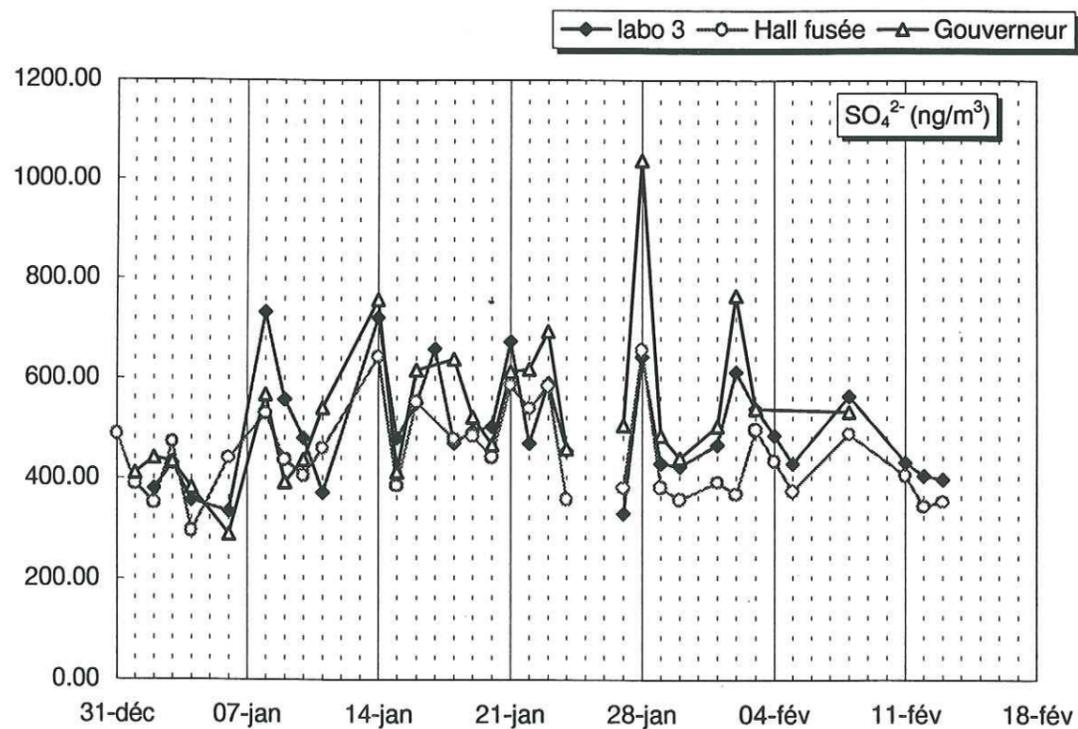


Figure 4.10 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en sulfate.

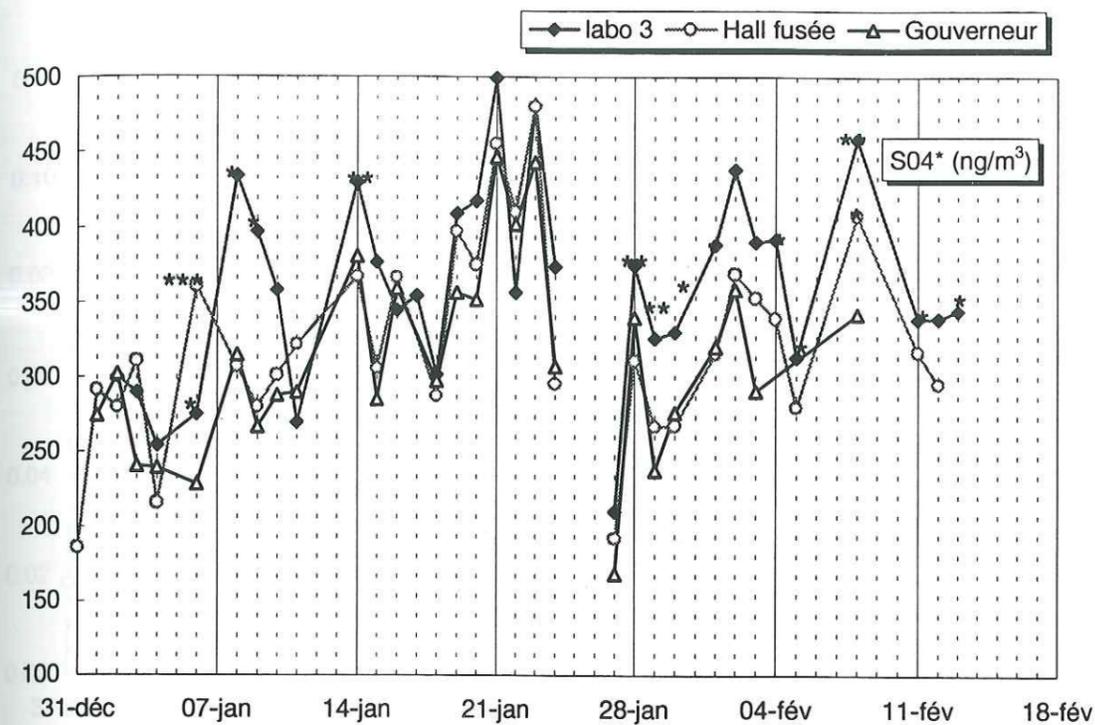


Figure 4.11 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en  $SO_4^*$

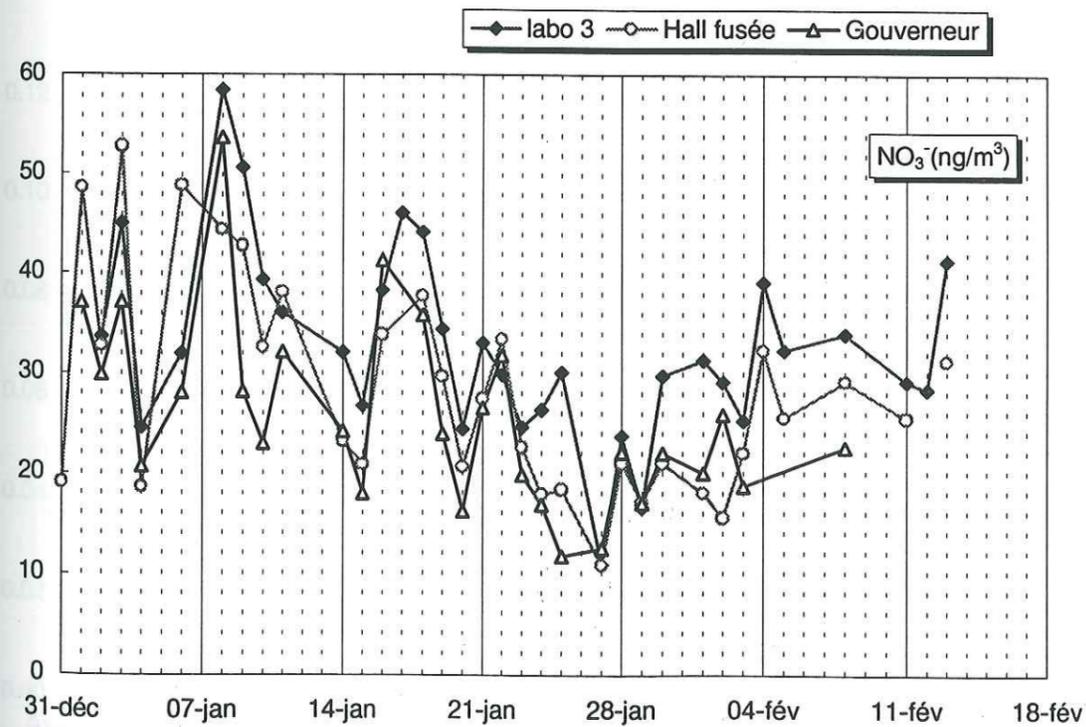


Figure 4.12 : Variations temporelles des concentrations atmosphériques en nitrate.

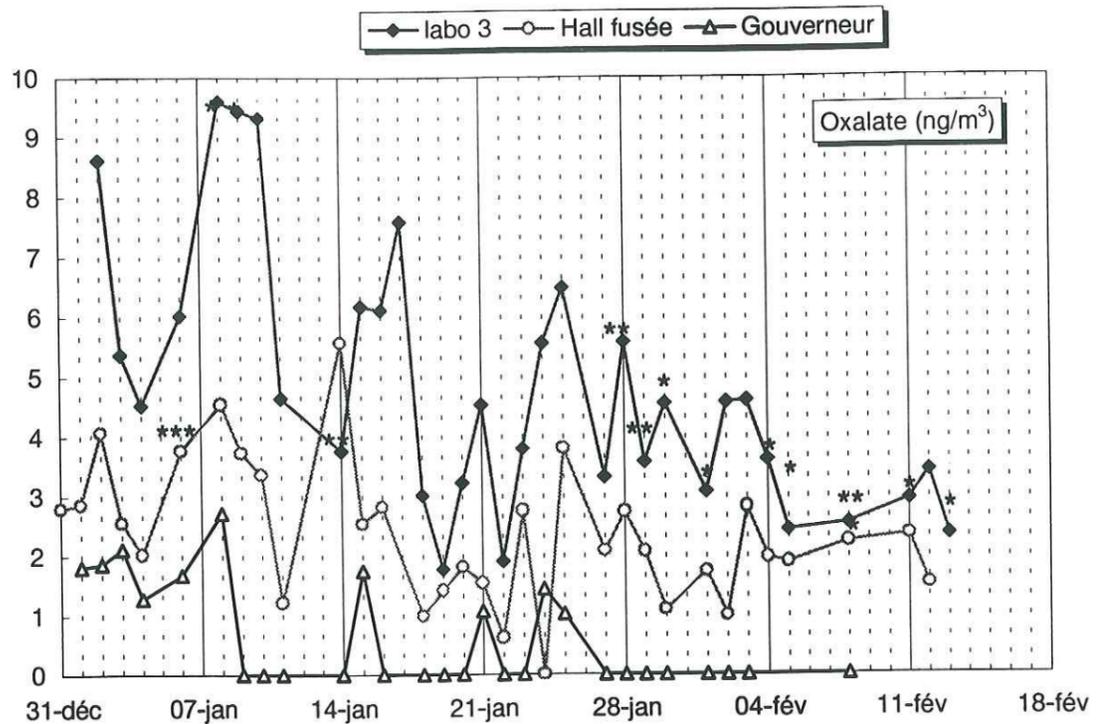


Figure 4.13: Variations temporelles des concentrations atmosphériques en Oxalate.

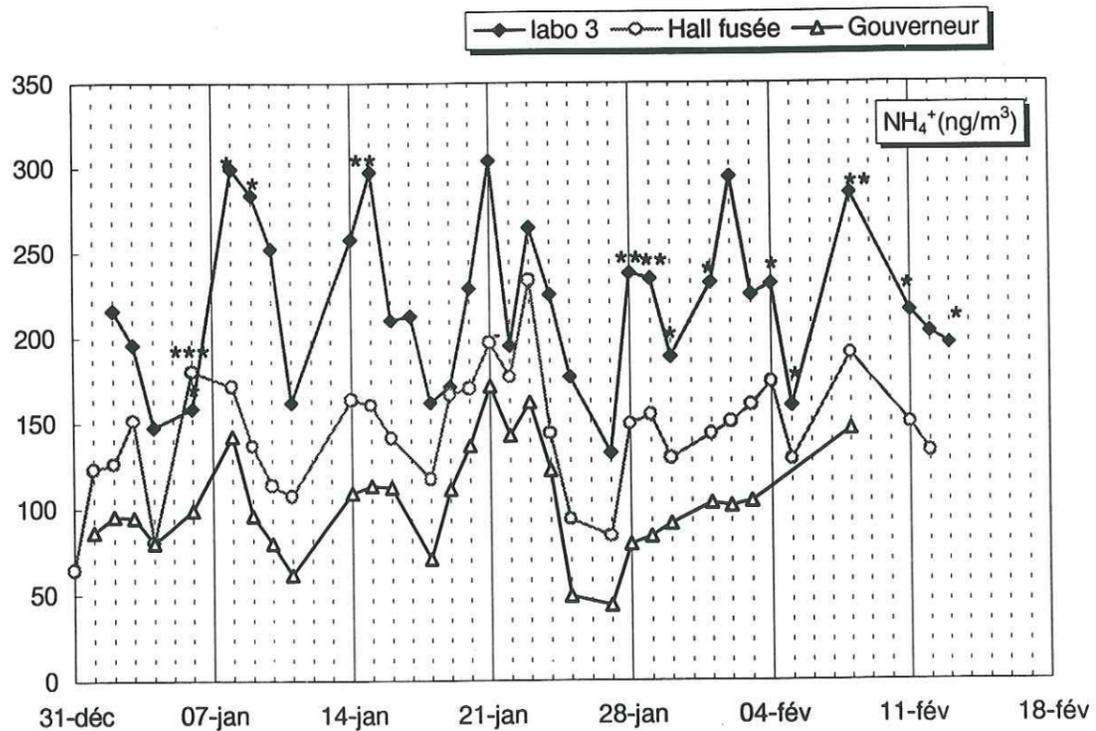


Figure 4.14: Variations temporelles des concentrations atmosphériques en ammonium.

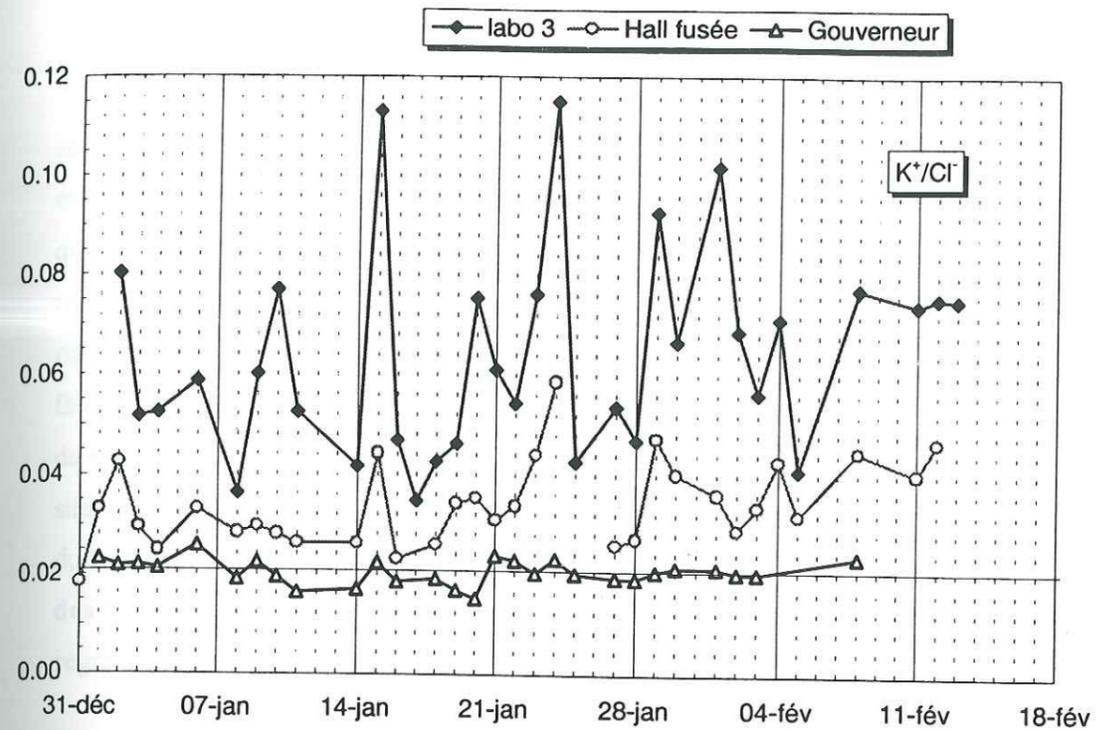


Figure 4.15: Variations temporelles du rapport  $K^+/Cl^-$  ; la droite représente le rapport marin ( $r=0.0207$ ).

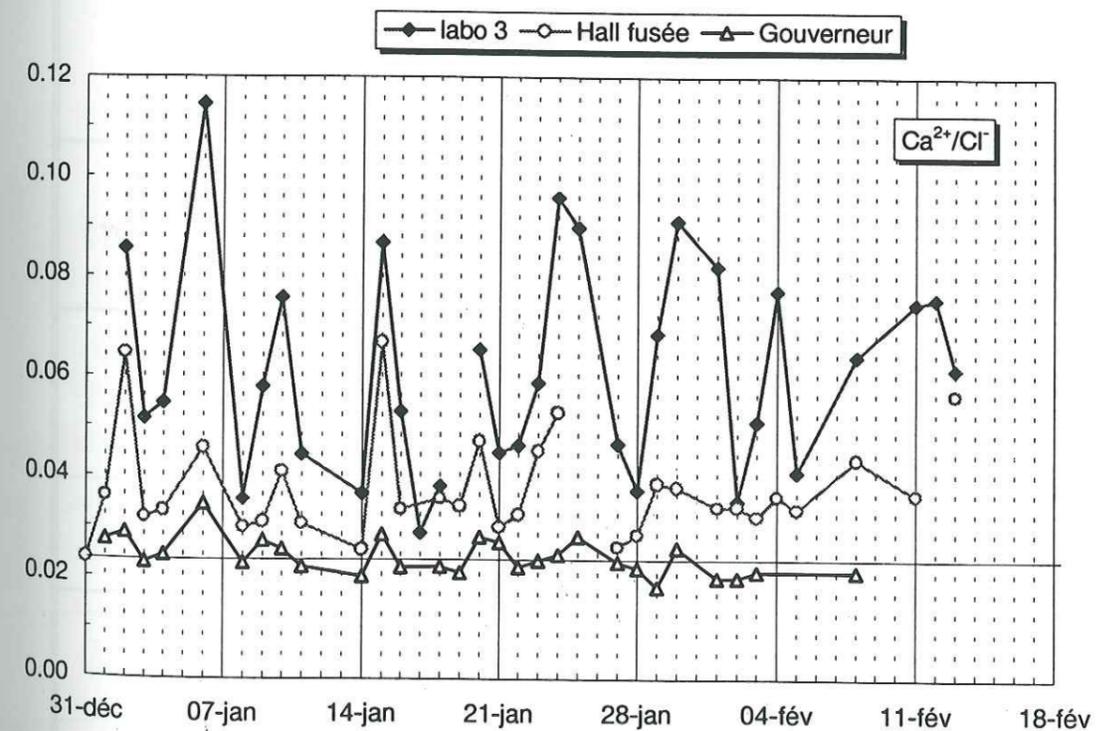


Figure 4.16: Variations temporelles du rapport  $Ca^{2+}/Cl^-$  la droite représente le rapport marin ( $r=0.021$ ).

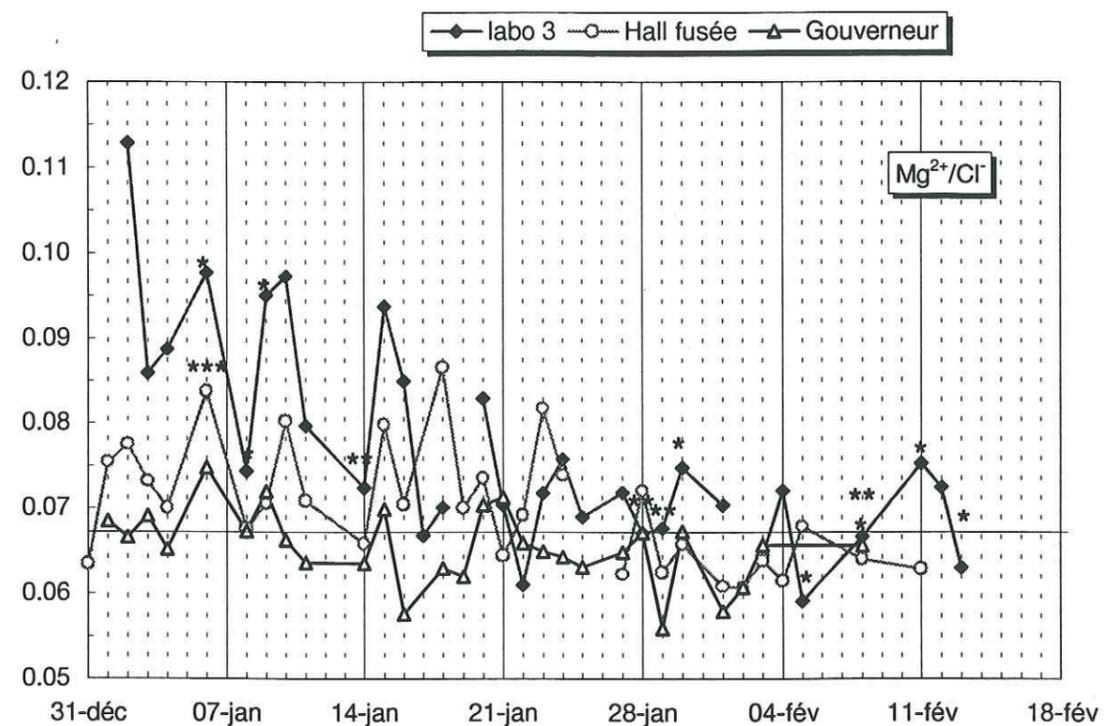


Figure 4.17 : Variations temporelles du rapport  $Mg^{2+}/Cl^{-}$  ; la droite représente le rapport marin ( $r=0.067$ ).

L'examen des teneurs en sulfate montre que les valeurs sont très voisines entre les trois sites de prélèvements ( cf figure 4.10). On peut toutefois noter que les teneurs du 28 janvier 1994 et, dans une moindre mesure celles du 2 février sont significativement plus élevées au Gouverneur que sur l'île des Pétrels. Ceci est lié à une plus grande abondance du sel de mer comme en témoigne les teneurs respectives en sel de mer. Vu notre remarque précédente sur la variabilité probable des teneurs en sel de mer, l'identification d'une éventuelle pollution en soufre doit se faire à partir de l'examen des teneurs en sulfate en excès (se référer au chapitre 6 pour le calcul du sulfate en excès). La comparaison des teneurs en nitrate et en sulfate en excès entre les trois sites ( cf figures 4.12 et 4.11) montrent des teneurs parfois de quelque 30% plus élevées sur le site du lab. 3 ; toutefois cette tendance est loin d'être systématique. L'examen de l'influence de l'état des filtres confirme un impact systématique des combustions. Dans le tableau 4.1 nous avons regroupé tous les filtres présentant une teinte grise en les comparant avec leurs homologues.

Date de prélèvement	Site	Etat du filtre	[SO <sub>4</sub> *] ng/m <sup>3</sup>	[NO <sub>3</sub> ] ng/m <sup>3</sup>
06/01/1994	Labo. 3	**	275.1	32.0
	Hall Fusée	***	360.2	48.8
	Gouverneur		228.3	28.0
28/01/1994	Lab. 3	**	373.0	23.8
	Hall Fusée		310	21.0
	Gouverneur		338.3	22.1
01/02/1994	Lab. 3	**	387.7	31.3
	Hall Fusée		315.3	18.0
	Gouverneur		319.7	20.2
13/02/1994	Lab. 3	*	343.9	41.0
	Hall Fusée		320.7	31.0
08/01/1994	Lab. 3	*	433.5	58.4
	Hall Fusée		306.3	44.3
	Gouverneur		314.4	53.6

Date de prélèvement	Site	Etat du filtre	[SO <sub>4</sub> *] ng/m <sup>3</sup>	[NO <sub>3</sub> ] ng/m <sup>3</sup>
14/01/1994	Lab. 3	**	430	32.0
	Hall Fusée		366	23.2
	Gouverneur		380	24.1
29/01/1994	Lab. 3	**	325	16.7
	Hall Fusée		266	17.1
	Gouverneur		240	17
30/01/1994	Lab. 3	*	329.5	29.8
	Hall Fusée		267	21.1
	Gouverneur		275	22.1
04/02/1994	Lab. 3	*	391	39.1
	Hall Fusée		338	33.2
08/02/1994	Lab. 3	**	458	34
	Hall Fusée	*	407	29.1
	Gouverneur		341	22.6

**Tableau 4.1:** comparaison des concentrations en SO<sub>4</sub>\* et NO<sub>3</sub> entre des filtres pollués et non pollués. (\* : léger gris ; \*\* : gris ; \*\*\* : très gris).

D'après le tableau 4.1, nous constatons que dans la plupart des filtres pollués (\*, \*\*, \*\*\*) présentent des teneurs en SO<sub>4</sub>\* supérieures (de l'ordre de 50 à 100 ng/m<sup>3</sup>) aux concentrations mesurées sur des filtres non pollués. Le nitrate semble avoir le même comportement à un degré moindre néanmoins. En effet, certains filtres "pollués" ont des concentrations en nitrate sensiblement égales à celles de leurs homologues non pollués (échantillons du 28/01/94, 29/01/94 par exemple). Lorsque l'on observe une différence, elle reste le plus souvent assez faible, de l'ordre de quelque ng/m<sup>3</sup> voir d'une dizaine de ng/m<sup>3</sup>.

La combustion de déchets peut émettre de nombreuses espèces dans l'atmosphère, selon la nature des ordures brûlées (matières plastiques, bois, restes alimentaires...); notre étude montre que l'incinération de ces déchets sur la base peut être une source de contamination en particulier pour le sulfate et le nitrate.

Le troisième groupe d'espèces qui regroupe l'ammonium, l'oxalate, le rapport K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, le rapport Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, révèle des différences importantes de valeurs entre les trois sites (cf figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16); les valeurs obtenues au lab. 3 étant toujours supérieures à celle du hall Fusée qui sont elles même systématiquement supérieures à celle du Gouverneur. Ceci suggère la présence d'une source de pollution commune pour ces 4 espèces qui prend place de manière continue sur la période de temps étudiée. Afin d'examiner plus en détail l'origine de cette pollution, nous avons fait la moyenne de toutes les valeurs sur l'ensemble de la période de prélèvement et ce, pour chaque site.

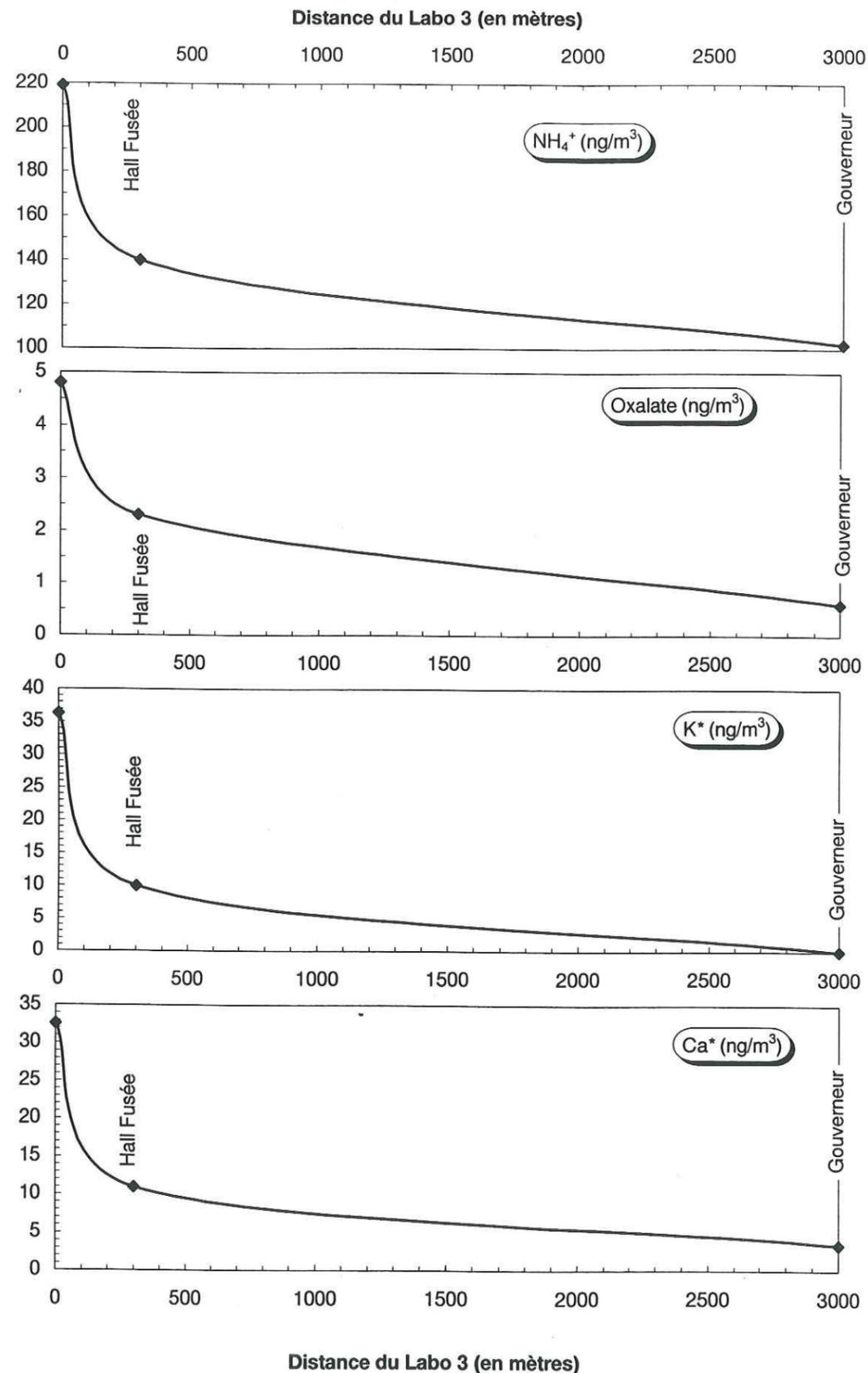
Site	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ng/m <sup>3</sup>			Oxalate ng/m <sup>3</sup>			K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> (en masse)			Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup> (en masse)		
	L3	HF	GV	L3	HF	GV	L3	HF	GV	L3	HF	GV
Moyenne	219	140	102	4.8	2.3	0.6	0.064	0.035	0.021	0.061	0.037	0.024
écart type	48	38	31	2.2	1.2	0.8	0.021	0.01	0.002	0.021	0.011	0.003

**tableau 4.2:** moyennes et écart type des concentrations en ammonium, oxalate et des rapports K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> sur la période du 31/12/93 au 13/02/94; (L3=Lab. 3; HF=Hall Fusée; GV=île du Gouverneur).

Ce tableau montre clairement les différences de concentrations entre les sites; de plus on constate que la dispersion des valeurs autour de la moyenne a le même comportement que celui observé pour la moyenne elle même (c'est à dire Labo3 > Hall Fusée > Gouverneur). Nous avons vu que les teneurs en chlore ne sont pas affectées par la pollution. On peut donc calculer pour chaque site le potassium (K\*) et le calcium en excès (Ca\*) à savoir le potassium et le calcium dépourvus de leur composante marine. Ils sont calculés par les relations suivantes :

$$K^*(ng/m^3) = K_{total}^+ - \left(\frac{K^+}{Cl^-}\right)_{eau\ de\ mer} \times Cl^-(ng/m^3)$$

$$Ca^*(ng/m^3) = Ca_{total}^{2+} - \left(\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}\right)_{eau\ de\ mer} \times Cl^-(ng/m^3)$$



**Figure 4.18 :** Evolution des concentrations en ammonium, oxalate, K\*, Ca\* en fonction de la distance au labo 3.

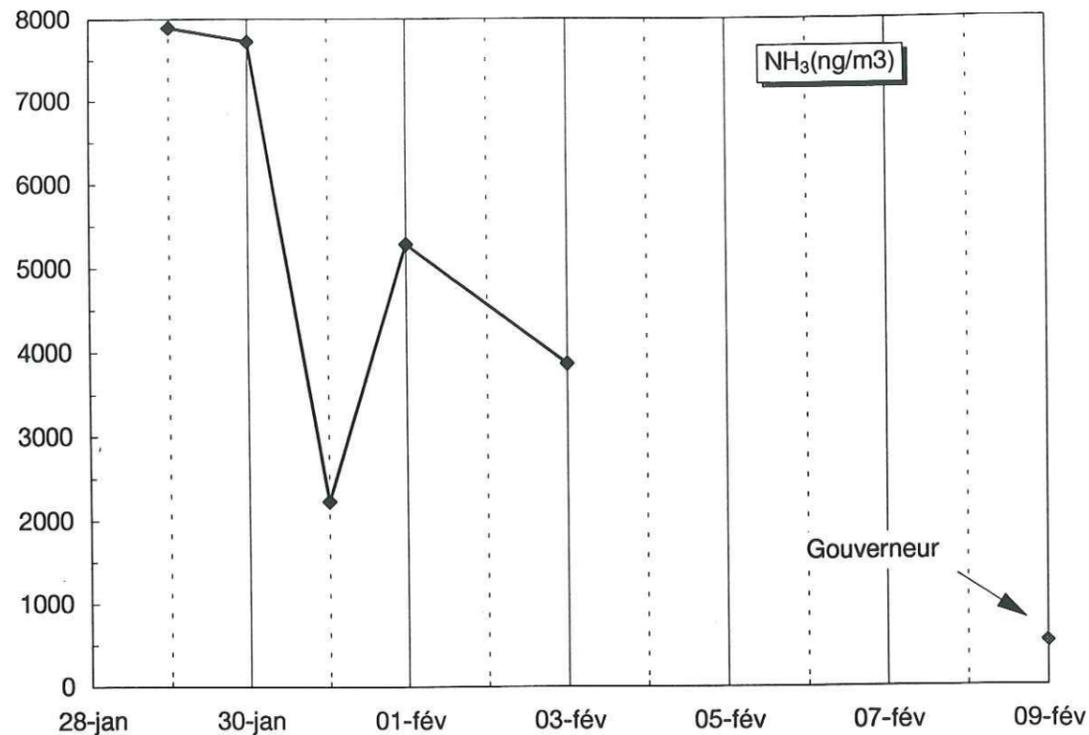
Ensuite, nous avons reporté les concentrations atmosphériques moyennes des deux mois de prélèvement, en fonction de l'éloignement du site de collecte (cf figure 4.18). D'après cette figure, on constate que  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  se comportent de la même façon. La pollution diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne de 300 mètres environ du Labo. 3 ; ensuite cette diminution se fait beaucoup plus lentement. La source de pollution se situerait donc bien au niveau du Labo. 3 ; sa dissipation se faisant de façon de moins en moins rapidement lorsque l'on s'éloigne de ce lieu. Les taux de perte entre le Labo3 et l'île du Gouverneur pour  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^*$ ,  $\text{Ca}^*$  sont sensiblement égaux (respectivement de 87%, 100%, 91%) ; en revanche, le taux de perte pour  $\text{NH}_4^+$  est plus faible (53%) que pour les autres espèces. De ce fait, le site du Gouverneur n'est pas, ou très peu contaminé par le potassium et le calcium en excès ainsi que par l'acide oxalique. En revanche, les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  sur le Gouverneur, bien que plus faibles que celles observées sur les deux autres sites, présentent les mêmes variations temporelles ce qui suggère que les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  sur l'île du Gouverneur sont elles aussi contaminées.

Si l'on examine maintenant le rapport  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  (voir figure 4.17) on constate qu'il existe une légère différence entre les trois sites (Labo3>Hall Fusée>Gouverneur) ; cependant cette différence est loin d'être systématique et est beaucoup moins marquée que pour l'ammonium, l'oxalate, et les rapports  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ .

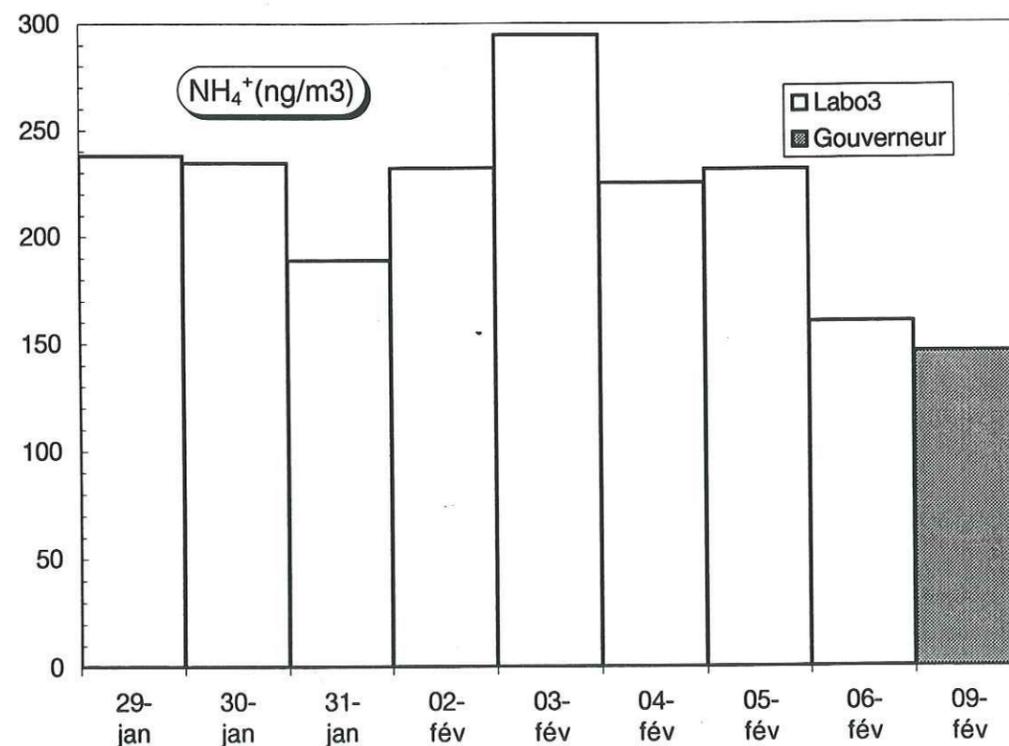
Durant l'été 1991, nous avons remarqué qu'une forte odeur d'ammoniac se dégageait des différentes colonies de manchots Adélie ; remarque confirmée par les autres hivernants. On peut donc envisager que les fortes concentrations en ammonium proviennent justement de l'ammoniac dégagé par les colonies animales.

#### 2.4.2 La collecte de l'ammoniac durant l'été 1994.

Durant l'été 1994, nous avons effectué quelque tests préliminaires pour le prélèvement des espèces gazeuses par chambre à nébulisation (5 prélèvements ont été effectués au Labo3 et un sixième sur le Gouverneur. On observe des concentrations en ammoniac (cf figure 4.19) anormalement élevées par rapport aux teneurs généralement mesurées en atmosphère purement marine. Nos valeurs sont, en effet, supérieures de deux ordres de grandeurs aux valeurs observées



**Figure 4.19:** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en ammoniac. à Dumont d'Urville et sur l'île du Gouverneur.



**Figure 4.20:** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en ammonium. à Dumont d'Urville et sur l'île du Gouverneur.

par Ayers et Gras (1980 ; 1983) en régime océanique.

Si l'on s'intéresse maintenant aux comportements de NH<sub>3</sub> entre les différents sites de prélèvement, on constate que la teneur en NH<sub>3</sub> sur l'île du Gouverneur est inférieure d'un facteur 6 à celle rencontrée en moyenne au Labo. 3. Bien que ne disposant que d'une seule mesure d'ammoniac sur le Gouverneur nous retrouvons ici le même comportement que celui de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, à savoir des concentrations très nettement supérieures au Labo. 3 que sur l'île du Gouverneur. Sur la figure 4.20 nous avons reporté les concentrations atmosphériques en ammonium observées entre le 28/01/94 et le 08/02/94 (extrait de la figure 4.14) afin de les comparer avec les teneurs en ammoniac mesurées durant cette même période. Cette comparaison reste grossière car ces deux types de prélèvements ont des pas de temps très différents. En effet, les prélèvements d'aérosols intègrent environ 24 heures tandis que les mesures par chambre à nébulisation ne durent que quelques heures. Nous avons donc reporté les variations des concentrations en ammonium sous forme d'histogramme, les concentrations de la phase gazeuse étant notées avec des points. La baisse enregistrée le 31/01/93 dans les concentrations en ammoniac se retrouve avec une amplitude moins marquée au niveau des concentrations en ammonium. Si l'on compare maintenant les valeurs mesurées dans les deux phases, on observe que pour tous les prélèvements et ce, quel que soit le site, les concentrations en ammoniac sont toujours largement supérieures aux teneurs en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Toutes ces caractéristiques (forte prédominance de la phase gazeuse par rapport à la phase particulaire, même variation de NH<sub>3</sub> et de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> d'un site de prélèvement à l'autre, variations temporelles plus ou moins bien conservées entre les deux phases) suggèrent que l'ammonium présent dans l'aérosol à Dumont d'Urville provient d'ammoniac gazeux ; celui-ci étant certainement émis par les différentes colonies de manchots.

On peut alors se demander si les concentrations atmosphériques en oxalate, potassium et calcium, et dans une moindre mesure en magnésium, ne sont pas elles aussi influencées par la présence de colonies de manchots puisque nous avons vu que ces espèces présentent le même comportement que NH<sub>4</sub><sup>+</sup> vis à vis du site de prélèvement.

## 2.5 Conclusion.

Grâce aux collectes atmosphériques mises en oeuvre simultanément sur trois sites, nous avons pu montrer que les concentrations en chlore, sodium et méthanesulfonate mesurées à Dumont d'Urville ne sont pas contaminées par la présence de la base et de l'activité animale. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence deux types de pollution : une pollution très occasionnelle due à l'incinération de déchets domestiques ; une seconde, existant de manière continue durant l'été austral et qui serait due à l'existence d'une population importante de manchots Adélie sur l'île des Pétrils. Enfin, on peut envisager une troisième source de contamination liée à la combustion de fuel par les différentes chaudières. Nous allons donc examiner successivement ces différentes pollutions et voir dans quelles mesures elles influencent ou pas nos collectes atmosphériques.

### 3. Les sols ornithogéniques : une source importante de pollution ?

#### 3.1 Introduction.

Les mammifères transforment l'azote aminé de leur organisme en urée. L'excrétion d'urée dans les urines nécessite l'excrétion simultanée d'un volume d'eau relativement important car l'urée y est très soluble. Chez les oiseaux et les reptiles terrestres, la disponibilité en eau et sa conservation au sein de l'organisme est d'une grande importance. Pour que les oiseaux puissent voler, ils doivent garder dans leur organisme un minimum d'eau et donc en excréter le moins possible. Pour les reptiles, la conservation de l'eau est aussi une question de survie. Ces animaux ne transforment donc pas l'azote aminé en urée mais en un produit très insoluble : l'acide urique. Cet acide, synthétisé par le foie, est excrété sous forme d'une masse semi solide de cristaux qui enrobe les fèces d'une couche blanchâtre. Pour obtenir cet avantage d'excrétion de l'azote aminé sous forme d'acide urique solide, les oiseaux et les reptiles doivent réaliser un travail métabolique considérable nécessitant beaucoup d'énergie.

Sur de nombreuses îles de la côte d'Amérique du Sud, qui servent d'immenses colonies aux oiseaux marins, l'acide urique est déposée en quantités énormes. Ces immenses dépôts de guano (200 000 tonnes par an pour les côtes péruviennes) sont utilisés comme engrais et participent ainsi au recyclage de l'azote organique.

Les oiseaux marins présents dans les îles subantarctiques et sur le littoral antarctique

n'échappent pas à cette règle et leur déjection vont s'accumuler et former un type de sol particulier : le sol ornithogénique (littéralement : sol créé par les oiseaux). Dans les régions antarctiques, ces sols ont une importance considérable au niveau écologique car ils représentent la seule source de matière organique dans ce milieu purement minéral. Lindeboom (1984) a observé une croissance végétale importante qui se produit autour des différentes colonies de manchots Macaroni présentes sur l'île Marion. Dans les régions côtières antarctiques, la croissance des plantes dépend donc directement de cette fertilisation associée aux déjections d'oiseaux.

Ramsay (1983), Ramsay et al., (1986) ont montré que ces sols ornithogéniques étaient de véritables "nids" à bactéries. La très grande activité bactérienne dans ces sols a une importance capitale dans la transformation de la matière organique et dans son utilisation ultérieure par certains organismes.

Ces sols ont aussi un impact sur l'océan. En effet, grâce à leur lessivage, ils vont fournir des éléments nutritifs aux eaux côtières. Delille (1987 ; 1990) a observé l'existence de très fortes concentrations en ammonium et en bactéries dans les eaux jouxtant les colonies de manchots Adélie à Dumont d'Urville ; ces fortes concentrations diminuant lorsque l'on s'éloigne vers le large. Ces sols sont donc un maillon essentiel dans le recyclage de la matière organique du littoral vers l'océan.

Dans un premier temps nous allons, à travers une étude bibliographique, présenter la composition chimique de ce type de sol puis examiner les différents processus biochimiques de dégradation qui s'y déroulent. Nous essaierons, ensuite, d'évaluer l'influence de ces sols ornithogéniques sur les collectes atmosphériques effectuées à Dumont d'Urville.

#### 3.2 Composition chimique des sols ornithogéniques et dégradation bactérienne de l'azote organique.

Les divers processus biochimiques se déroulant dans ces sols ainsi que leur composition chimique ont fait l'objet de nombreuses études. Ugolini (1972) a été l'un des premiers à décrire et à s'intéresser à la composition chimique de ce type de sol. L'analyse chimique d'eau provenant de ce type de sol montre des concentrations en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  et dans une moindre mesure en Mg

$^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , très élevées (respectivement de l'ordre de 2300 mg/l, 1000 mg/l, 1500 mg/l, et pour  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  de l'ordre de 100mg/l). D'après l'auteur, la proximité de la mer et la forte proportion de sel dans les excréments de manchots ainsi que dans leur sécrétions nasales sont responsables de ces fortes concentrations. Speir et Cowling, (1984) ont aussi étudié la composition chimique de sols ornithogéniques. A partir de ces deux études nous pouvons calculer les rapports  $K^+/Na^+$ ,  $Cl^-/Na^+$ ,  $Ca^{2+}/Na^+$  et  $Mg^{2+}/Na^+$  afin de le comparer aux rapports marins.

$Cl^-/Na^+$	$K^+/Na^+$	$Ca^{2+}/Na^+$	$Mg^{2+}/Na^+$	Références
1.8	0.037	0.038	0.12	eau de mer (Wilson, 1975)
0.46	0.37			sol (Ugolini, 1972)
	0.34	0.002-0.43	0.001-0.18	sol (Speir et Cowling, 1984)

**Tableau 4.3 :** Rapports massiques  $Cl^-/Na^+$ ,  $K^+/Na^+$ ,  $Ca^{2+}/Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Na^+$  existant dans les sols ornithogéniques.

Dans ces deux études, nous assistons à un enrichissement important des sols en  $K^+$  ; le rapport dans les sols étant supérieur d'un facteur 10 au rapport marin. Ugolini, (1972) comme Speir et Cowling, (1984) notent que cet enrichissement est particulièrement important pour les couches de surface. Concernant le rapport  $Ca^{2+}/Na^+$ , il est très variable suivant la couche considérée. Il existe toutefois des horizons particulièrement enrichis en  $Ca^{2+}$  (rapport supérieur d'un facteur 10 au rapport marin). Le rapport  $Mg^{2+}/Na^+$  est lui aussi très variable d'une couche à l'autre, mais à la différence de  $K^+/Na^+$  on n'observe pas d'enrichissement important en  $Mg^{2+}$  par rapport au sel de mer. Enfin d'après l'étude de Ugolini, (1972), on observe un rapport  $Cl^-/Na^+$  dans les sols 4 fois inférieur au rapport existant dans l'eau de mer.

On peut donc en conclure que les sols ornithogéniques sont particulièrement enrichis en  $K^+$  et  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  par rapport à l'océan environnant. Myrcha et al., (1985) confirment l'abondance de potassium et de calcium dans les déjections de manchots, ces ions étant sous la forme de phosphates, voir d'urate de sodium et de potassium.

Concernant les teneurs en azote organique, Lindeboom (1984) a mesuré les teneurs en azote dans des flaques d'eau qui se trouvent à l'intérieur de "rookeries". Il trouve des concentrations très importantes en  $NH_4^+$  (d'environ 600 ppm). En revanche, les concentrations en  $NO_3^-$  sont beaucoup plus faibles de l'ordre d'une quarantaine de ppm. Speir et Cowling, (1984)

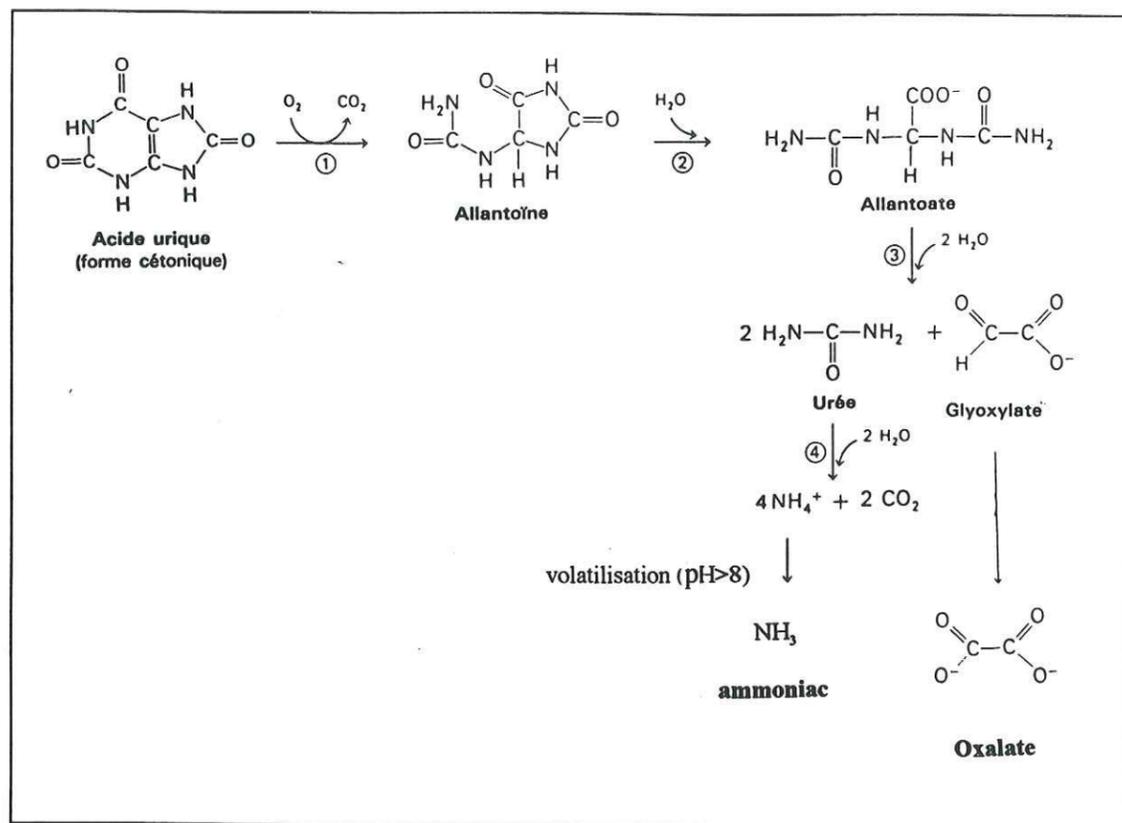
confirment ces très hautes concentrations en  $NH_4^+$  puisqu'ils trouvent, dans les premiers centimètres, des valeurs de l'ordre 40000  $\mu g$  d'azote sous forme d'ammonium par gramme de sol ; les concentrations en  $NO_3^-$  étant inférieures à une centaine de  $\mu g$  par gramme de sols.

L'azote organique présent dans ces sols est donc essentiellement sous forme d'ammonium.

Comme nous l'avons mentionné en introduction les sols ornithogéniques sont de véritables "nids" à bactéries. On peut donc se demander si la dégradation de l'azote organique par les bactéries dans ces sols est importante en régions subantarctiques et sur le littoral antarctique, ces régions subissant un climat plus froid que les régions de plus basse latitudes.

Lindeboom (1984) a étudié la dégradation de l'acide urique à l'intérieur de colonies de manchots. Un point important est qu'il ne trouve pas d'acide urique à la surface du sol ce qui suggère que cet acide est très rapidement dégradé. Cette dégradation peut se faire soit par des processus aérobie soit par des processus anaérobies. Dans les deux cas, le principal produit de dégradation de l'acide urique est l'ammonium (ce qui explique les fortes valeurs en  $NH_4^+$  observés). Lorsque le pH dans le sol devient supérieur à 8, la volatilisation de l'ammoniac (c'est à dire la transformation de l'ion  $NH_4^+$  en  $NH_3$  gazeux) peut se faire ; les vents favorisant cette émission vers l'atmosphère. Lindeboom estime qu'une population de 150000 manchots produit 260 kilos d'azote sous forme d'acide urique par jour dont 210 se "volatilisent" sous forme d'ammoniac. Il constate aussi que, si les phénomènes de nitrification et de dénitrification peuvent se produire au sein de la "rookerie", ils ne sont pas d'une importance prépondérante. Il faut noter que cette étude a été réalisée sur une île subantarctique, endroit où les températures atmosphériques sont plus élevées que sur la côte antarctique. On peut alors se demander si l'activité bactérienne est aussi importante sur le littoral antarctique. L'étude menée par Speir et Ross, (1984) sur des manchotières à Cape Bird en Antarctique confirme bien la dégradation rapide de l'acide urique ; preuve qu'il y a bien une forte activité bactérienne dans les sols ornithogéniques antarctiques au moins durant les mois d'été.

Hutchinson (1950) a montré qu'en plus de l'ammoniac la dégradation biologique de l'acide urique produisait de l'acide glyoxalique qui elle même se décompose rapidement en acide oxalique. La réaction suivante résume les différents mécanismes réactionnels de la dégradation de l'acide urique (d'après Lubert Stryer, 1992).



**Figure 4.21:** dégradation de l'acide urique dans les sols ornithogéniques (d'après Lubert Stryer, 1992).

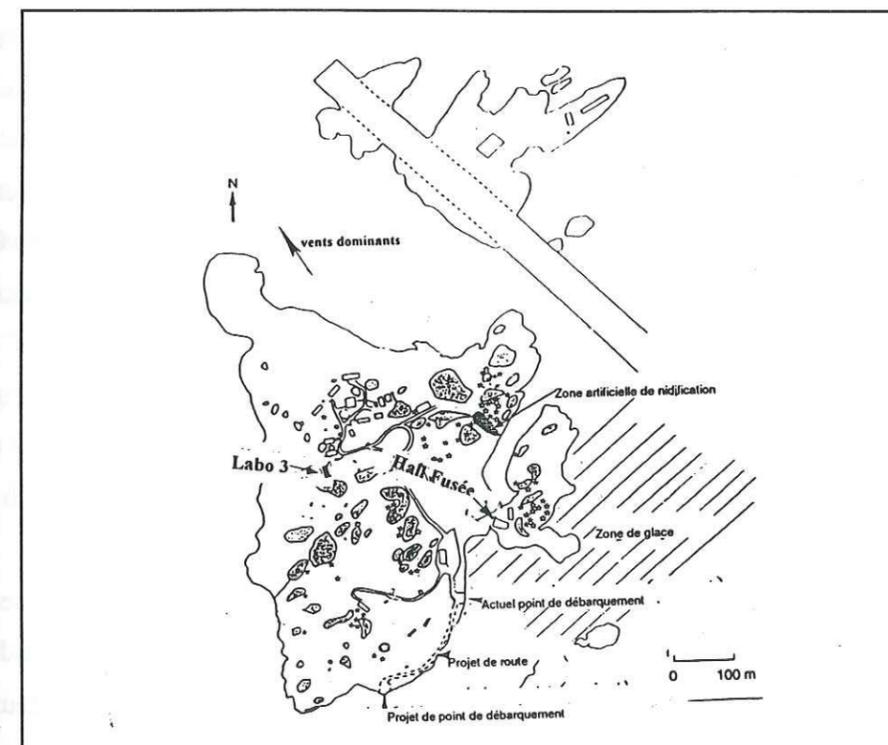
Les principaux produits de la dégradation bactérienne de l'acide urique dans les colonies de manchots, sont donc d'une part l'ammonium soluble dans l'eau mais qui peut se volatiliser sous forme d'ammoniac gazeux, d'autre part de l'acide oxalique qui, compte tenu de sa faible pression de vapeur sera sous la forme d'aérosols. En plus de ces différents produits les sols ornithogéniques présentent des fortes concentrations en éléments marins et en particulier en potassium et sodium et calcium, ceux ci sont sans doute sous la forme de phosphate ou d'urate de sodium et de potassium. Les sols ornithogéniques doivent donc être considérés comme une source potentiellement importante pour tous ces éléments.

On doit maintenant se demander si la présence de ces sols sur l'île des Pétrils permet à elle seule d'expliquer les phénomènes observés durant l'été 1994 et notamment la différence dans les concentrations atmosphériques en  $NH_4^+$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $K^*$ ,  $Ca^*$  entre les trois sites (cf § 2.4).

3.3 La faune à Dumont d'Urville et son rôle dans la contamination de nos prélèvements atmosphériques.

L'archipel de Pointe Géologie abrite une avifaune marine abondante. Thomas (1986) y a recensé plus de 65000 individus toutes espèces confondues. Avec 60000 individus les manchots Adélie représentent l'extrême majorité de la population d'oiseaux sur l'archipel. Si l'on se réfère à l'étude Lindeboom, (1984) une telle population émettrait près de 100 kilogrammes d'azote sous forme d'ammoniac. L'île des Pétrils abrite environ 12000 manchots Adélie ce qui représente environ 20% de la population totale et une densité de population de 33000 manchots au kilomètre carré. Les "rookeries" y sont donc particulièrement abondantes. L'île du Gouverneur abrite environ 5000 individus près de 3 fois moins que l'île des Pétrils soit une densité de population d'environ 17000 manchots au kilomètre carré.

La figure 4.22 représente la distribution spatiale des différentes colonies de manchots Adélie sur l'île des Pétrils; nous y avons reporté l'emplacement des deux sites de prélèvements.



**Figure 4.22:** Carte de l'île des Pétrils. Les zones en grisées sont celles fréquentées par les colonies de manchots Adélie. Les étoiles et autres symboles correspondent aux zones de nidification des autres espèces.

Compte tenu de sa position et de la direction des vents dominants (cf chapitre 2) le labo. 3 va se trouver beaucoup plus exposé aux émanations provenant des différentes "rookeries". Les résultats obtenus lors de la campagne d'été 1994 (cf paragraphe 2.4) confirme bien ce résultat c'est à dire une pollution qui décroît lorsque l'on s'éloigne de ce site. Nous avons vu au paragraphe 2.4 que le taux de perte entre le labo. 3 et l'île du Gouverneur est de 53% pour  $\text{NH}_4^+$  tandis qu'il est supérieur à 85% pour les autres éléments ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Cette différence peut s'expliquer en invoquant l'état (particulaire-ou gazeux) dans lequel se trouve l'espèce considérée. L'ammoniac étant émis sous forme gazeuse, son effet peut certainement se faire ressentir beaucoup plus loin de la source que l'acide oxalique, le potassium et le calcium qui sont eux sous forme d'aérosols (temps de vie plus long). Lindenboom (1984) remarque que l'odeur d'ammoniac dégagé par les différentes colonies peut se sentir à plus de 10 kilomètres de la source.

L'importance de la contamination par les sols ornithogéniques en éléments tels le sodium, le chlore, le potassium, le calcium et le magnésium va dépendre tout d'abord de l'intensité de la source qui est traduite par la différence dans les rapports  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  entre l'eau de mer et les sols. L'importance de l'impact de la "source sols" sur nos prélèvements atmosphériques va aussi dépendre de la quantité d'un élément donné qui est déjà présente dans l'atmosphère (rôle des émissions de sels de mer). Ainsi, l'absence de différence dans les valeurs du rapport  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  entre les trois sites n'est pas une surprise au vue de l'abondance de sel de mer dans l'atmosphère de cette région et du rapport  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  qui n'est que 4 fois plus faible dans les sols que dans l'eau de mer. A contrario, le potassium et le calcium, compte tenu d'un part de l'enrichissement des sols en ces éléments par rapport à l'eau de mer (cf rapports  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  existant dans les sols) et d'autre part des quantités de potassium et de calcium qui sont dues aux embruns marins, seront particulièrement sensibles à la contamination.

### 3.4 Conclusion.

Cette étude bibliographique montre à quel point les sols ornithogéniques et leur dégradation bactérienne peuvent influencer les mesures atmosphériques qui sont réalisées sur des sites proches de colonies d'oiseaux. Nos valeurs dans l'aérosol ainsi que dans la phase gazeuse confirment ces résultats. On peut légitimement se demander si certaines mesures publiées, qui ont été réalisées sur des sites proches de communautés d'oiseaux ne sont pas elles aussi influencées

par la faune. Citons pour exemple les études de Savoie et al (1993) effectuées à Mawson et en péninsule antarctique, région réputée pour son avifaune abondante.

## 4.L' incinération des ordures ménagères : un problème pour nos mesures atmosphériques?!

### 4.1 Méthodologie d'étude.

Au cours de l'année 1992, nous disposions d'un éthalomètre qui mesurait le carbone suie sur la base. Cet appareil n'a plus été utilisé les années suivantes car les résultats obtenus étaient largement contaminés (Hélène Cachier communication personnelle) par les différents feux se produisant sur la base et dans une moindre mesure par la combustion de fuel par les chaudières. Dans le paragraphe 2.4 nous avons vu que l'incinération des ordures ménagères pouvaient engendrer une contamination de nos prélèvements pour le sulfate et le nitrate. Cependant cette contamination est loin d'être systématique et dépend de la nature des ordures brûlées. Tous les filtres présentant une couleur suspecte ont été étudiés un par un. Nous en avons répertorié une quarantaine, ceux ci ne représentent que 5% de la totalité des prélèvements. Sur ces 40 prélèvements nous avons examiné les concentrations de chaque espèce étudiée. L'extrême majorité des filtres "pollués" provenaient du Labo3 ; le Hall fusée du fait de sa situation excentrée par rapport à la base est beaucoup moins sensible à ces combustions. Lorsque nous disposions de l'échantillon couvrant la même période, mais non pollué, nous pouvions comparer les concentrations et ainsi éliminer toutes les valeurs aberrantes. Quand nous ne disposions pas de son "homologue", le filtre était comparé avec ceux non contaminés qui ont été réalisés juste avant et après. Au total, nous avons éliminé une vingtaine de valeurs qui nous paraissaient douteuses ; les espèces les plus "sensibles" à ce type de pollution étant, comme nous l'avons déjà observé lors de l' comparaison réalisée durant l'été 1994, le sulfate et dans une moindre mesure le nitrate.

### 4.2 La gestion des feux .

Il est clair que cette pollution peut poser des problèmes et il est nécessaire de pouvoir sinon l'éliminer, du moins la réduire. Nous avons décidé de prendre en charge la gestion de tous

les feux sur la base. Ceci a pris beaucoup de temps car il a fallu changer les habitudes prises depuis trente ans!

C'est ainsi que, depuis 1993, l'hivernant en charge des prélèvements atmosphériques s'occupe aussi de l'incinération des déchets domestiques. Celle-ci ne se fait que lorsque les conditions de vents garantissent une absence de pollution sur les lignes de prélèvement. De plus, les feux qui se faisaient un peu partout sur la base ont été regroupés dans un incinérateur basé sous le vent de la base. Le tableau 4.4 résume les différents "moyens" que nous avons utilisés pour lutter contre cette pollution.

Années	Site de l'incinération	maîtrise des feux?	Arrêt des pompages lors de feux ?
1991	base	non	non (début)
1992	base	non voir partielle	oui
1993	incinérateur	partielle à totale	oui
1994	incinérateur	totale	oui
1995	incinérateur	totale	oui

**Tableau 4.4:** Récapitulatif des différents "moyens de lutte" contre les risques de contamination par les feux d'ordure.

#### 4.3 Conclusion.

Du fait de sa très grande diversité ce type de pollution peut poser pas mal de problèmes. Il nous a donc fallu regarder chaque échantillon pollué comme un cas particulier. Néanmoins le nombre de filtres pollués par l'incinération d'ordure par rapport au nombre total de mesures effectuées est faible. A l'avenir, il est primordial que l'hivernant, en charge des prélèvements atmosphériques, conserve la maîtrise totale des feux sur la base. Ce travail, initié en 1993 a porté ses fruits et le nombre de filtres douteux a fortement diminué à partir de cette date puisque en 1991 nous en avons répertorié 12, 15 en 1992, 10 en 1993 et plus que 4 en 1994.

## 5. La combustion de fuel par les bâtiments : une source importante de pollution ?

### 5.1 Introduction .

L'incinération des déchets domestiques peut être considérée comme un phénomène sporadique : si une contamination se produit, elle risque d'être "violente", mais dans tous les cas, elle reste très brève dans le temps. En revanche, la combustion de fuel pour le chauffage des divers bâtiments se fait de manière continue tout au long de l'année. Cette combustion de combustibles fossiles est une source importante de  $\text{SO}_2$ . Ce  $\text{SO}_2$  émis peut être facilement oxydé en  $\text{SO}_4^{2-}$  particulaire.

Dans ce paragraphe, nous essaierons de voir si ce type de contamination affecte de manière importante nos concentrations atmosphériques. Pour cela, nous nous baserons sur les données météorologiques qui nous permettront de définir un "critère de pollution".

### 5.2 Méthodologie d'étude.

La figure 4.23 représente la carte de l'île des Péterels sur laquelle nous avons surimposé la direction des vents. A partir de cette figure on peut définir un secteur pour lequel le vent est susceptible d'entraîner les gaz émis par la base en direction de nos sites de prélèvements. Ce secteur s'étend de 8 à 26 (cf figure 4.23) vents soufflant de l'Ouest. A ce critère de direction on ajoute un second critère : la force du vent. En effet tous les vents faibles non établis (inférieurs à 2 m/s) ont été considérés comme susceptibles d'entraîner une contamination de nos filtres. La combinaison de ces deux critères (direction et force du vent) nous permet de définir "un critère de pollution potentielle".

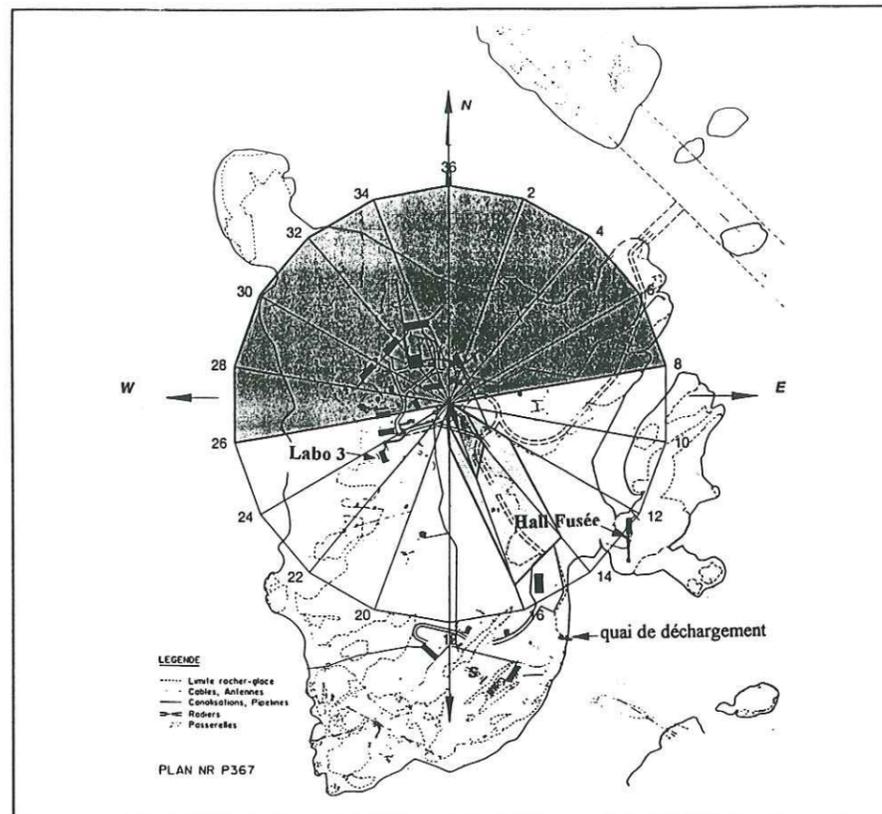


Figure 4.23 : Carte de l'île des Pétrils sur laquelle on a surimposé le secteur des vents dominants.

La direction et la force de vent sont des données obtenues toutes les trois heures. Un niveau 0 pour le "niveau journalier de pollution potentielle" signifie que durant la journée (soit 8 données météo) les conditions de vent n'ont jamais correspondu au "critère de pollution potentielle". En revanche, un niveau 8 signifie que les 8 données météo de la journée sont dans notre critère de pollution. Cette opération est répétée pour tous les jours et ce pour les quatre années de prélèvements (1991 à 1994). Ensuite nous regroupons les 4 années de prélèvements, puis nous comptabilisons le nombre de fois qu'un "niveau journalier de pollution potentielle" donné apparaît dans une semaine. Le résultat de cette étude est reporté dans la figure 4.24. La répartition hebdomadaire des événements propices à la pollution est donnée en pourcentage. Elle nous est donnée par la relation suivante :

$$\text{fréquence des événements propice à la pollution (en pour-cent)} = \frac{N_1}{N_{\text{total}}} \times 100$$

où  $N_1$  correspond au nombre de jour ayant un niveau de pollution potentielle donné

$N_{\text{total}}$  est le nombre total de jours dans les 4 semaines (car les 4 années de prélèvements ont été regroupées) d'où  $N_{\text{total}} = 28$ .

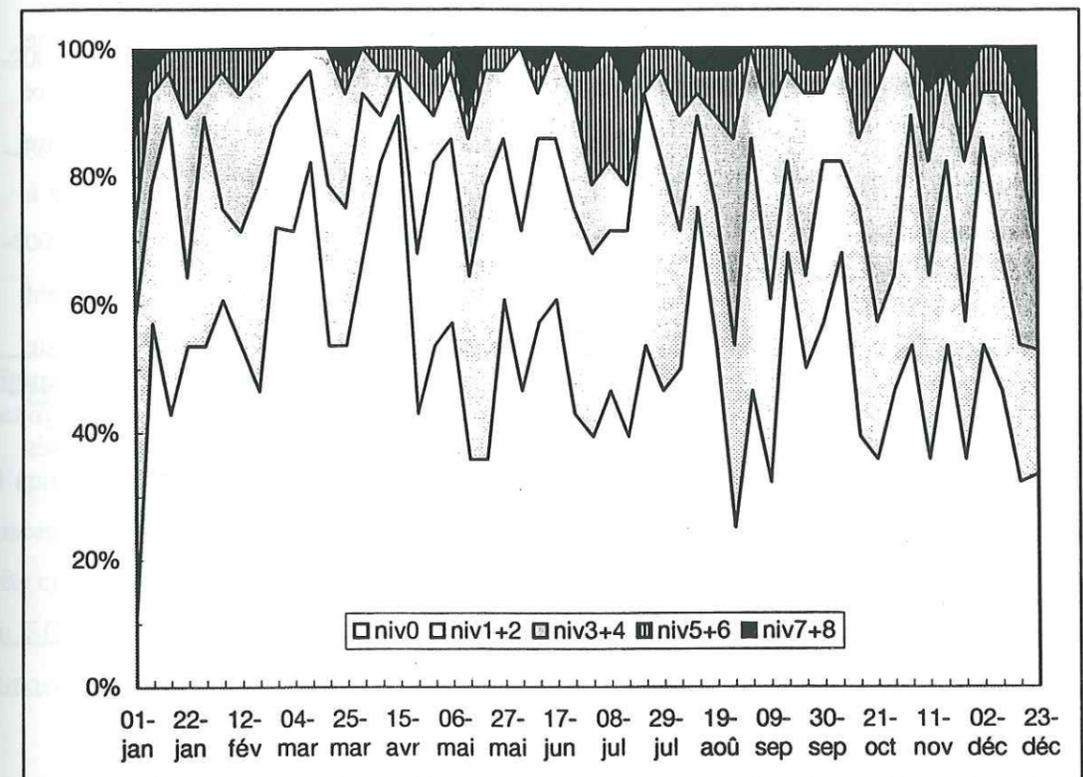
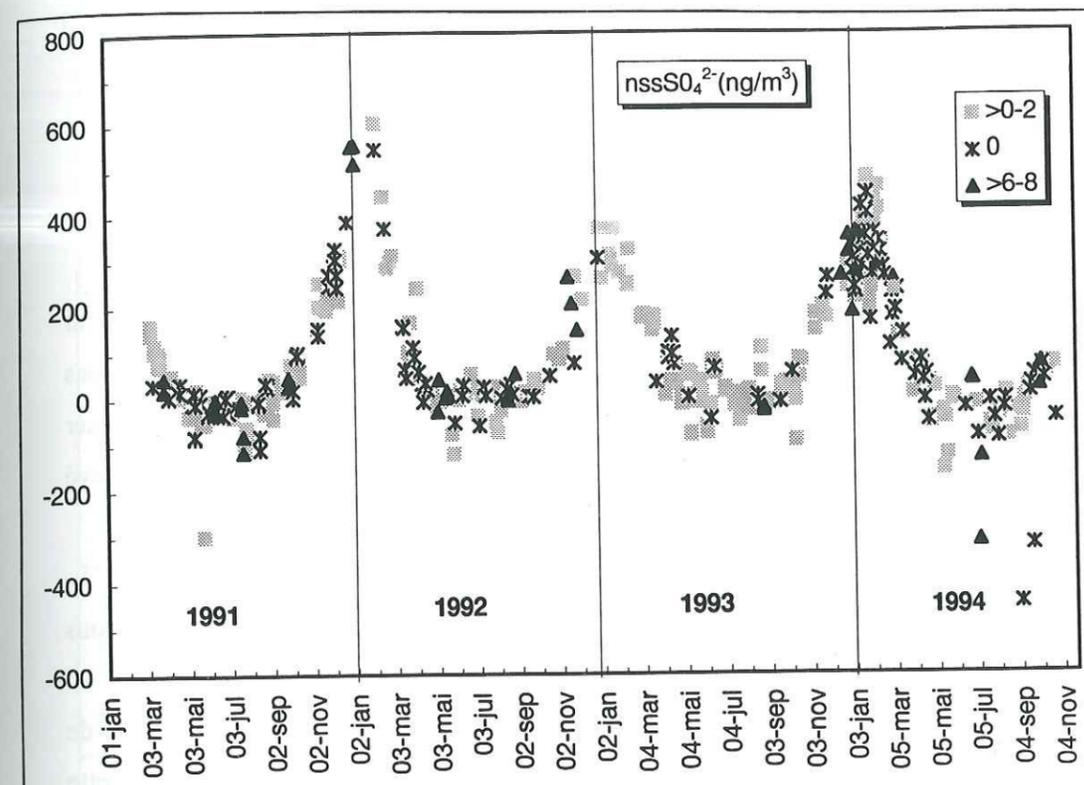


Figure 4.24: Répartitions hebdomadaires des événements propices à la pollution par la base de 1991 à 1994.

Afin de ne pas surcharger le graphique nous avons regroupés les niveaux 2 par 2. Prenons un exemple afin de mieux comprendre la lecture de ce type de graphique. Pour la semaine du 15 janvier nous obtenons 44 % d'événements à niveau de pollution 0, environ 44% d'événements 1+2, 8% d'événements 3+4 et 4% d'événements de niveau 5+6. Pour cette semaine là, il n'y a pas d'événements 7+8. D'après ce graphe, on constate que les événements à niveau 0 représentent

en moyenne sur l'année environ 50 % de la totalité. Ceci signifie que, sur les 4 années étudiées, 1 jour sur 2 est totalement libre de tout risque de pollution. Les jours où les conditions météorologiques sont les plus propices à la contamination de nos filtres (niveau 7+8) ne représentent tout au plus que 10% de la totalité des événements. Un point important est que l'on n'observe aucune influence saisonnière dans la répartition de ces événements. Il est à priori difficile d'expliquer la variation saisonnière des concentrations en sulfate en excès (voir figure 4.25) en terme de pollution par la base. Toutefois cette dernière remarque est à nuancer car même s'il n'existe pas d'influence saisonnière pour les conditions de vents propice à la pollution, l'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  est fortement dépendante de la saison. Elle est maximale en été et minimale en hiver. On peut alors émettre l'hypothèse suivante : le  $\text{SO}_2$  émis par les chaudières ne peut s'oxyder en  $\text{SO}_4^{2-}$  durant l'hiver compte tenu des faibles concentrations en radicaux hydroxyles ; par contre il est rapidement oxydé en sulfate durant l'été. Cette variation saisonnière de la vitesse d'oxydation qui gouverne la production de sulfate anthropique nous oblige à examiner le problème autrement.

Nous avons comparé les concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  mesurées sur des filtres potentiellement très pollués avec celles de filtres n'ayant pas subi les éventuels effets de la base. Pour chaque prélèvement, nous avons reporté leurs "niveaux de pollution potentielle". La figure 4.25 représente les variations temporelles du sulfate en excès. Les différents symboles utilisés représentent le "niveau de pollution potentielle".



**Figur4.25 :** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en sulfate en excès. Les différents symboles correspondent aux différents "niveaux de pollution potentielle".

D'après cette figure, nous constatons qu'il n'existe pas de différences entre les prélèvements susceptibles d'être très pollués (niveau 6-8) et ceux non pollués (niveau 0) et ce, même durant l'été où la vitesse d'oxydation du  $\text{SO}_2$  est sensée être la plus rapide. Ceci prouve que l'oxydation du  $\text{SO}_2$  émis par les chaudières n'influence pas de manière significative les concentrations atmosphériques en  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 5.3 Conclusion .

Par une étude basée essentiellement sur des données météorologiques, nous avons voulu savoir si les diverses émissions par les bâtiments n'entraînaient pas une contamination de nos mesures et en particulier en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nous avons montré que les filtres susceptibles d'avoir été largement pollués présentent des concentrations en sulfate en excès tout à fait comparables à celles de filtres non pollués. La combustion de fuel par les différentes chaudières ne semble donc pas contaminer



nos prélèvements atmosphériques de façon significative. Les variations saisonnières que l'on observe pour le  $\text{SO}_4^{2-}$  en excès ont donc une origine naturelle.

## 6. Comparaison avec les autres stations antarctiques, conclusions et perspectives.

Il était nécessaire de s'appesantir longuement sur les risques de pollution car contrairement à certaines bases antarctiques (comme Georg von Neumayer) Dumont d'Urville ne possède pas de secteur "propre" dédié aux mesures atmosphériques. A priori, il n'était pas évident d'effectuer un monitoring atmosphérique correct sur cette base. Au cours de ce chapitre, nous avons soulevé plusieurs problèmes ; certains propres à Dumont d'Urville et d'autres plus généraux.

Grâce à la campagne de mesures menées durant l'été 1994 simultanément sur 3 sites nous avons pu mettre en évidence différents types de pollution :

Tout d'abord, nous avons pu montrer que l'avifaune et en particulier les colonies de manchots sont une source importante d'ammoniac et d'acide oxalique durant l'été. Cette constatation jette un doute sur certaines valeurs d'ammonium antérieurement publiées et sur l'interprétation de ces mesures en termes de chimie de l'atmosphère de fond, car elles aussi ont pu être affectées par la présence de colonies de manchots. La mesure de l'acide oxalique se révèle ici un excellent traceur de ce type de pollution.

Nous nous sommes également intéressés aux risques de contamination engendrés par l'incinération des ordures. Ce problème a été résolu d'une part en supprimant pour chaque prélèvement présentant une couleur suspecte les valeurs aberrantes et d'autre part, sur le terrain en ayant la maîtrise totale de tous les feux d'ordures qui se produisent dans la station.

Finalement, nous avons pu montrer que les émissions dues à la combustion de fuel par les chaudières de la base n'entraînaient pas de contaminations significatives pour nos prélèvements. Par ces études détaillées, nous avons montré que Dumont d'Urville peut servir de station d'étude de la physico-chimie de l'atmosphère polaire. La comparaison de nos données avec celles réalisées sur d'autres sites confirme bien cette dernière remarque. En effet, si l'on regroupe les prélèvements atmosphériques d'été (période où la pollution est sensée être maximale) effectués dans diverses bases côtières (voir tableau 4.5) on constate que, hormis les teneurs en ammonium, les concentrations mesurées à Dumont d'Urville, sont tout à fait comparables à celles des autres

Site de prélèvement	MSA (ng/m <sup>3</sup> ) min-moy-max	SO <sub>4</sub> <sup>*-</sup> (ng/m <sup>3</sup> ) min-moy-max	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ng/m <sup>3</sup> ) min-moy-max	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ng/m <sup>3</sup> ) min-moy-max	Durée du monitoring	Durée du prélèvement	Références
DUMONT D'URVILLE (66°42' S 140°00' E)	15-55-150	100-300-600	35-55-80	25-150-275	4 années de monitoring (1991-1994)	1 à 4 jours	nos travaux
Georg von Neumayer (70°S, 8°W)		250-300-450	60-90-220		3 années de monitoring (1983-1985)	2 à 3 semaines	Wagenbach et al., (1988)
Georg von Neumayer (70°S, 8°W)	-100-	***	-80-	-13-	11 années de monitoring (1983-1994)	2 à 3 semaines	Wagenbach en préparation
MAWSON (67.60° S, 62.5° E)	40-51-170	220-229-375	45-60-90	40-60-95	5 années de monitoring (1987-1991)	1 semaine	Savoie et al. (1993)
PALMER (64.77°S, 64.06°W)	40-122-580	110-241-660	10-22-50	30-64-250	03/04/1990-15/06/1991	1 semaine	Savoie et al. (1993)
MARSH-King George Island (62.18°S, 58.3°W)	-80-				28/02/1990-01/05/1991	1 semaine	Savoie et al. (1993)

**Tableau 4.5 :** Comparaison des teneurs atmosphériques en MSA, nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (pour les mois de Décembre à Février) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pour les mois d'Octobre à Novembre).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Les trois astérisques signalent que le sulfate en excès n'a pas été calculé de la même façon que celle utilisée par Savoie et nous même. Pour plus de détails se référer au chapitre 6.

stations et en particulier à celles réalisées dans le "secteur propre" de la base allemande de Georg von Neumayer.

Dans le futur, il serait intéressant d'effectuer des prélèvements atmosphériques sur un site beaucoup plus éloigné des colonies (vers l'intérieur du continent), afin d'obtenir des valeurs d'ammonium non influencées par la faune.

La gestion des feux à Dumont d'Urville doit se poursuivre ce qui, combiné avec l'installation d'un système de coupure automatique contrôlé par girouette et anémomètre, réglerait définitivement les éventuels problèmes dus à la pollution par la base.

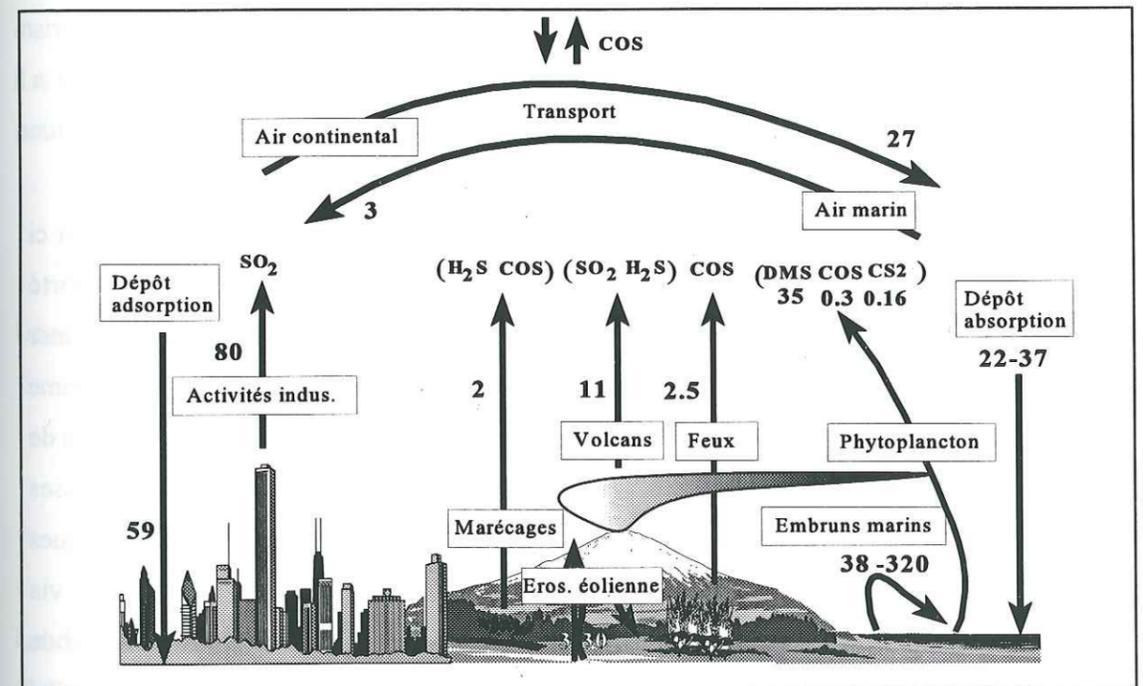
## **CHAPITRE 5**

### **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SOUFRE DANS L'ATMOSPHÈRE : COMPORTEMENT AUX HAUTES LATITUDES.**

## 1.Introduction

Il y a une trentaine d'années que le cycle du soufre a commencé à être étudié. Par la découverte dans la stratosphère d'une couche d'aérosols composés d'acide sulfurique et d'autres sulfates, Junge et al., (1961) a été l'un des pionniers à s'intéresser au soufre dans l'atmosphère. Depuis cette découverte, la communauté scientifique a porté un intérêt croissant au cycle du soufre atmosphérique. Le problème des "pluies acides", de la pollution au soufre dans les grandes métropoles ont largement contribué à ce regain d'intérêt. Les aérosols anthropiques interviennent aussi sur le transfert radiatif (diffusion du rayonnement solaire). De plus, de part leur petites tailles ce sont de très bon noyaux de nucléation et une modification de leur teneur peut entraîner une modification de l'albédo des nuages. Une attention particulière est donc maintenant portée à un éventuel impact des émissions anthropiques du  $\text{SO}_2$  sur le climat.

A l'heure actuelle, grâce aux études menées depuis 30 ans, nous avons une vision précise du cycle biogéochimique du soufre dans l'atmosphère (cf figure 5.1).



**Figure 5.1:** "Tableau" montrant le cycle biogéochimique du soufre dans l'atmosphère actuelle. Les nombres représentent des flux et sont exprimés en Tg S/an.

Dans ce chapitre nous allons, tout d'abord, présenter les différentes sources de soufre dans l'atmosphère ainsi que les principaux composés soufrés émis. Ensuite nous détaillerons les sources

et les puits du sulfure de diméthyle, ce composé représentant la source principale de soufre gazeux dans l'atmosphère marine naturelle.

## 2. Les origines du soufre atmosphérique.

Le soufre peut être émis dans l'atmosphère par trois sources principales : les océans, les continents et l'activité humaine.

### 2.1. La source océanique.

Les océans produisent à la fois des aérosols soufrés (les embruns marins), et des composés soufrés gazeux.

#### 2.1.1. Le soufre particulaire.

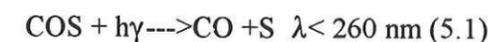
Le soufre présent dans les océans est essentiellement sous forme de sulfate. Celui-ci provient de la dégradation des roches sur les continents ; le sulfate ainsi produit est transporté sous forme dissoute, dans les océans, par le réseau fluvial. Les analyses chimiques de l'eau de mer montrent des concentrations en sulfate très importantes (de l'ordre de 3 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  par gramme d'eau). Par l'action combinée des vagues et du vent, le pétilllement des bulles d'air à la surface de l'océan émet des gouttelettes d'eau de mer dans l'atmosphère. Compte tenu de leur grosses tailles (entre 1 et  $10\mu\text{m}$ ), les embruns marins ainsi formés ont des concentrations atmosphériques qui diminuent fortement avec l'altitude (Blanchard et al., 1984). Ayant un temps de vie relativement court (quelques jours) dans l'atmosphère, ils ne peuvent pas être transportés sur de très longues distances. Selon Andreae (1986), le flux d'émission est compris entre 38 et 320 Tg S/an.

### 2.1.2 Le soufre gazeux.

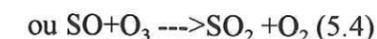
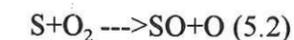
Le soufre particulaire ne représente qu'une partie du soufre émis par les océans. En effet, l'activité biologique de l'océan de surface est une source importante de gaz soufrés réduits dont le sulfure de carbonyle (COS), le sulfure de diméthyle ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ).

#### 2.1.2.1 Le sulfure de carbonyle.

Le COS est produit dans les premiers mètres de l'océan par la destruction photochimique de composés organiques soufrés (Fereck et Andreae, 1984). Son flux océan-atmosphère est d'environ 0.3 Tg S/an ; les régions les plus fortement émettrices étant les zones côtières et les autres régions à forte activité biologique (Khalil et Rasmussen, 1984). Dans la troposphère marine, ce gaz est très stable vis à vis des principaux oxydants. Relativement insoluble dans l'eau, il a un temps de vie assez long de un à deux ans (Khalil et Rasmussen, 1984; Toon et al., 1987), pour pouvoir atteindre la stratosphère. Là, il est photo dissocié selon la réaction 5.1.



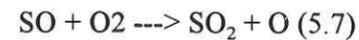
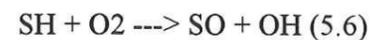
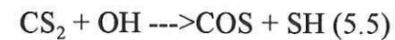
Le soufre atomique ainsi produit s'oxyde pour former du dioxyde soufre (réactions 5.2 à 5.4).



Le dioxyde de soufre s'oxyde ensuite pour former de l'acide sulfurique. Par la production d'aérosols d'acide sulfurique, l'oxydation de COS serait en partie responsable de la formation de la couche Junge, couche permanente d'aérosols située à une vingtaine de kilomètres d'altitude (Crutzen, 1976). Compte tenu de sa grande stabilité chimique, le COS constitue, avec 2 millions de tonnes, le réservoir le plus important de soufre gazeux dans la troposphère marine (Toon et al., 1987).

### 2.1.2.2 Le disulfure de carbone.

CS<sub>2</sub> est formé à partir de la décomposition microbienne dans les zones côtières et les régions à forte productivité primaire. Son flux d'émission est compris entre 0.16 Tg S/an (Andreae, 1986) et 0.5 Tg S/an (Toon et al., 1987) Son temps de vie dans l'atmosphère est relativement court (quelques jours à un mois) car il est rapidement oxydé en sulfure de carbonyle (réaction 5.5) et en dioxyde de soufre (réaction 5.6 et 5.7).



### 2.1.2.3 L'hydrogène sulfuré.

H<sub>2</sub>S est produit essentiellement par la décomposition de la matière organique dans les sédiments marins. Avant la "découverte" du rôle prépondérant joué par le DMS, H<sub>2</sub>S était considéré avec un flux d'environ 10 Tg S/an (Andreae, 1986), comme la source majeure de soufre gazeux en atmosphère marine. Selon l'étude plus récente de Toon et al., (1987) le flux d'émissions est compris entre 1 et 5 Tg S/an. H<sub>2</sub>S est rapidement oxydé par les radicaux hydroxyles pour former du dioxyde de soufre. Selon Saltzman et Cooper (1989), 10 % du sulfate biogénique mesuré en atmosphère marine serait dû à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. Compte tenu de son oxydation rapide en SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ne constitue pas un réservoir important pour les espèces soufrées gazeuses dans la troposphère marine.

### 2.1.2.4 Le sulfure de diméthyle: CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>

Avec un flux de 40 Tg S/an (Toon et al., 1987) le DMS représente 90% de l'ensemble des espèces émises par les océans. Il ne conduit pas à la formation d'un réservoir atmosphérique important car il est rapidement oxydé. Son temps de vie est de quelques jours en atmosphère marine. Dans la seconde partie de ce chapitre nous nous intéresserons beaucoup plus en détail à

la source et à son devenir atmosphérique.

## 2.2. La source continentale.

Il serait plus judicieux de parler des sources continentales. En effet, les sols, la biosphère continentale, l' "hydrosphère continentale" (ensemble des eaux présentes sur les continents) mais aussi les volcans sont autant de sources potentiellement importantes de composés soufrés.

### 2.2.1 Les sols.

L'érosion éolienne va émettre des composés sulfatés sous forme particulaire. Ces aérosols de grosses taille, produits à raison de 3 à 30 Tg S/an sont surtout sous la forme de sulfate de calcium (gypse). De plus, les carbonates arrachés au sol vont être ultérieurement attaqués par l'acide sulfurique atmosphérique (réaction 5.8). Les produits de cette réaction seront donc le sulfate de calcium et le dioxyde de carbone.



Le sulfate de calcium observé dans l'atmosphère provient donc, non seulement du sulfate de calcium mais aussi de la neutralisation du carbonate de calcium par l'acide sulfurique dans l'atmosphère.

La dégradation des sols par les processus biochimiques va émettre une multitude de composés soufrés qui seront eux, sous forme gazeuse. On peut citer CS<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, DMS, H<sub>2</sub>S. Concernant le DMS les émissions sont inférieures, d'un facteur 10 environ, à celles océaniques (Andreae et al, 1986).

### 2.2.2 Les volcans.

Le volcanisme constitue une source importante de composés soufrés dans l'atmosphère. Stoiber et al., (1987) évalue le flux d'émission à près de 10 Tg S/an. Le principal produit émis est le dioxyde de soufre qui est rapidement oxydé en fines particules de sulfate ; H<sub>2</sub>S représentant moins de 1 % du soufre total émis (Stoiber et al., 1987). Caltabiano et al., (1994) ont mesuré le flux de SO<sub>2</sub> émis par l'Etna. Ils distinguent deux "types" d'activité volcanique ; l'une très sporadique dans le temps qui correspond aux éruptions, le second à caractère plus continu correspond au dégazage permanent du volcan. Les éruptions se traduisent par des augmentations du flux qui atteignent des valeurs comprises entre 10000 et 25000 tonnes de SO<sub>2</sub> par jour. Ces "pics" de SO<sub>2</sub> dus aux éruptions se superposent au "bruit de fond" qui est d'environ 5500 tonnes de SO<sub>2</sub> émis par jour. A l'échelle globale, Stoiber et al., (1987) ont estimé le dégazage continu à environ 3.5 Tg S/an (estimation faite à partir de 102 volcans recensés). Cette estimation est proche de celle faite par Spiro et al., (1992) qui estime le dégazage non éruptif à 2.7 Tg S/an. Selon ces mêmes auteurs, le volcanisme éruptif injecterait entre 5.1 et 5.8 Tg S / an. Cette estimation est supérieure à celle de Bluth et al., (1993) qui, grâce aux mesures satellitaires effectuées de 1979 à 1993, estiment les émissions de SO<sub>2</sub> par le volcanisme éruptif à 2 Tg S/an. Ceci montre bien la difficulté qu'il y a à estimer les émissions de dioxyde de soufre par ce type de volcanisme du fait de sa très grande variabilité dans le temps.

Le SO<sub>2</sub> dû à l'activité continue des volcans est émis surtout dans la troposphère ; par contre les éruptions les plus violentes peuvent injecter leurs produits dans la stratosphère. Le SO<sub>2</sub> injecté dans la stratosphère se convertit en particules submicroniques de sulfate et alimente ainsi la couche de Junge.

### 11.2.3 Autres sources continentales.

Les émissions par la végétation continentale ainsi que par les rivières et les lacs sont extrêmement difficiles à quantifier. Les principaux composés émis sont le DMS (pour les rivières et les lacs), H<sub>2</sub>S (pour les marécages). Les plantes sont à la fois des sources de soufre mais aussi des puits pour certaines espèces. D'après Milahopoulos et al., (1989) les plantes constituent le puits principal du COS dans la troposphère continentale. Les feux de biomasse peuvent aussi émettre une certaine quantité de soufre dans l'atmosphère. Spiro et al., (1992) estiment à 2.3 Tg S/an la quantité de soufre émise par la combustion de biomasse. Notons que cette source peut être

considérée comme anthropique puisque les feux sont, pour la plupart, déclenchés par l'homme.

### 2.3 La source anthropique.

Les activités humaines (combustion de combustibles fossiles) émettent majoritairement du dioxyde soufre dans l'atmosphère ; d'autres composés tel que le COS, CS<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>S peuvent être aussi produits mais en quantités beaucoup plus faibles. Ces émissions sont sans cesse en augmentation depuis les années 1940. Les diverses estimations (Andreae, 1986 ; Bates et al., 1992a ; Spiro et al., 1992) donnent une valeur de l'ordre de 80 Tg S/an. Möller, (1984) estime qu'en l'an 2000 le flux d'émission anthropique atteindra les 100 Tg S/an. Dans les régions fortement industrialisées et donc fortement polluées comme l'Europe de l'Ouest et le continent Nord Américain les émissions de soufre par l'activité humaine dépassent les émissions naturelles d'un facteur 10 (Galloway et al., 1980 ; Möller, 1984). A l'échelle globale, les émissions anthropiques ont déjà dépassé celles naturelles puisque les émissions dues à l'homme représentent 70- 76 % des émissions totales de soufre dans l'atmosphère (Bates et al., 1992a). Spiro et al., (1992) estiment que la source anthropique représente 84 % du total des émissions de soufre en hémisphère Nord et 50% en hémisphère Sud.

### 2.4 L'importance relative des composés émis suivant leur origines.

Nous venons de voir que les espèces soufrées injectées dans l'atmosphère par différentes sources sont très variées. Nous avons regroupé dans le tableau 5.1 basé sur l'étude d'Andreae et al., (1986), pour chaque composé, la contribution des différentes sources.

Aérosols primaires	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	DMS	CS <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	total
sel de mer						90-93 %	
poussières continentales						7-9 %	
volcans						<1%	
gaz	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	DMS	CS <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	total
Volcans	10%	1.5-15%	<1%	0%	<1%		10-20%
océans		0-25%	20-40%	91-100%	20-30%		20-30%
sols et plantes		50-65%	20-50%	0.5-10%	50-60%		3-25%
zones côtières		1.5-15%	10%	2%	<5%		1-3%
feux de végétations	7*	?	<10%		?		?
source anthropique	<80%		17%		18%		50-70%
total=gaz X/∑gaz	50-70%	10-30%	<2%	20-30%	<2%		

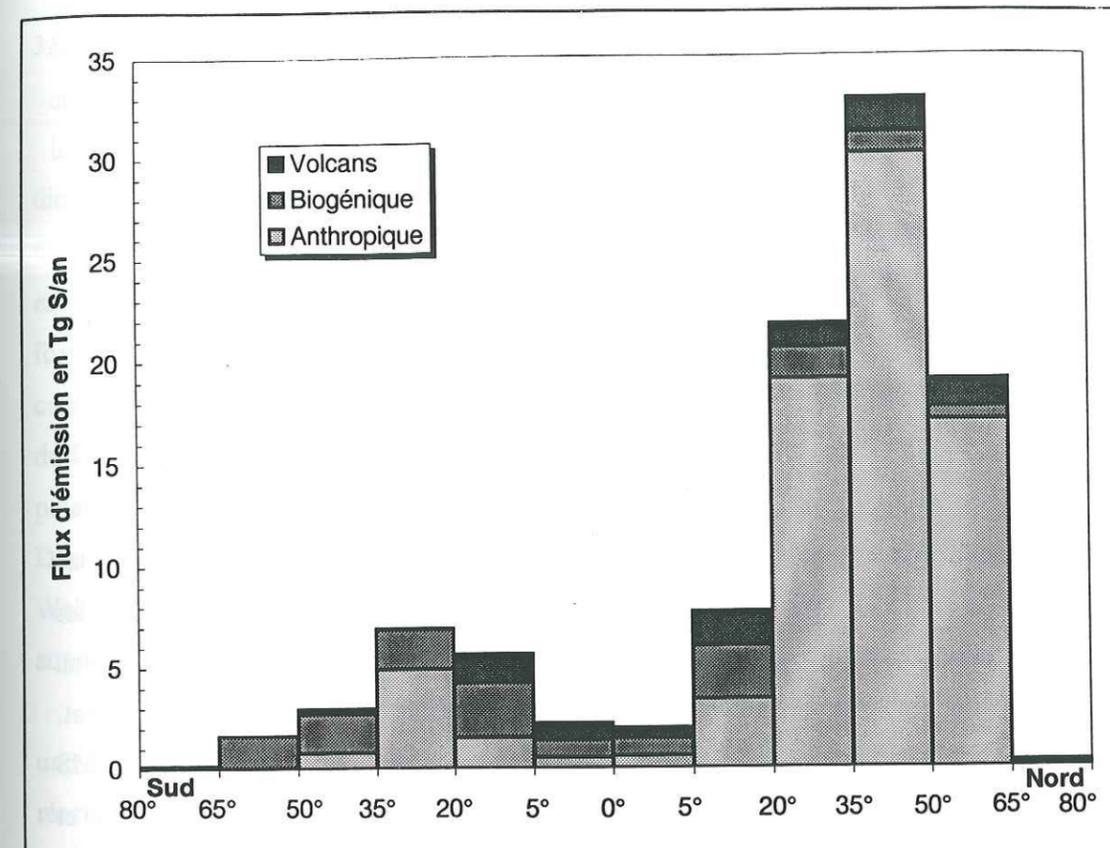
**Tableau 5.1 :** Importance relative des émissions d'un composé donné en fonction de la source considérée. Elle est exprimée en pour cents du total des émissions (toutes sources confondues) du composé considéré. Ces pourcentages sont calculés à partir des données d'Andreae, (1986).

\* : tous les gaz émis autre que COS sont considérés comme du SO<sub>2</sub>.

La dernière ligne représente la proportion d'un composé par rapport au total des composés émis.

La dernière colonne correspond à l'importance relative d'une source donnée par rapport à l'ensemble des sources (total= source X/∑ sources).

Si l'on s'intéresse à l'importance relative des espèces gazeuses réduites, nous constatons que le dioxyde de soufre est le gaz majoritairement émis dans l'atmosphère actuelle; 80 % du SO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère étant émis par les activités industrielles. En période préindustrielle, le sulfure de diméthyle représentait à lui seul près de la moitié de l'ensemble des composés soufrés ; ce composé étant émis essentiellement par les océans. Ce tableau nous donne une idée globale de l'importance des diverses sources sur les émissions des composés soufrés atmosphériques. A l'exception de COS, le temps de vie de ces composés dans l'atmosphère est court et la distribution géographique des différentes sources est donc une donnée importante. Dans la figure 5.2, nous avons reporté les flux d'émissions de soufre vers l'atmosphère en fonction de la latitude.



**Figure 5.2 :** Variations des flux de Soufre vers l'atmosphère en fonction de la latitude ; d'après l'étude de Bates et al., (1992 a).

La source biogénique est répartie à peu près uniformément sur l'ensemble du globe. Les émissions volcaniques sont réparties de manière assez homogène sur l'ensemble de l'hémisphère Nord, mais sont insignifiantes aux moyennes et hautes latitudes Sud. La source anthropique montre une extrême dissymétrie entre les deux hémisphères, l'essentiel des émissions anthropiques étant localisé en Amérique du Nord et en Europe.

## 2.5. Conclusion.

Dans ce paragraphe, nous avons vu que la nature des émissions (gaz, particules) ainsi que les sources possibles de soufre sont très diverses. A l'heure actuelle, l'activité humaine représente la source prépondérante de soufre dans l'atmosphère. Cependant aux hautes latitudes Sud en

général et sur le littoral antarctique en particulier, les émissions sont dominées par l'activité biogénique marine (voir figure 5.2). Pour comprendre le cycle du soufre à ces latitudes, il est donc nécessaire d'avoir une idée précise des puits et des sources de sulfure de diméthyle, principal produit émis par l'activité biologique des océans.

### 3 Sources et puits de sulfure de diméthyle (DMS) en atmosphère marine.

#### 3.1 introduction.

Nous venons de voir qu'avec un flux océan-atmosphère d'environ 35 TgS/an (Andreae 1986) le sulfure de diméthyle représente plus de 90% du soufre émis sous forme gazeuse par les océans. L'oxydation de ce composé va produire, de la même façon que le dioxyde de soufre au dessus des régions polluées, des aérosols sulfatés qui pourront avoir un effet sur le climat. (Charlson et al., 1987, Bates et al., 1987). Les aérosols sulfatés produits par l'oxydation du DMS seront en effet la principale source de noyau de condensation en atmosphère marine. Charlson et al., (1987) suggèrent l'existence d'un couplage entre les émissions de DMS, le nombre de noyaux de condensation, la physique du nuage et le climat. Une augmentation dans les émissions de DMS par le phytoplancton marin (due à une augmentation de la température ou du rayonnement solaire par exemple) provoquerait un accroissement du nombre de CCN dans les nuages ; la densité de gouttelettes s'en trouverait augmentée ce qui provoquerait une augmentation de l'albédo du nuage de la couverture nuageuse et d'autre part. Plus de nuages et des nuages plus "réfléchissants" entraîneraient une diminution du rayonnement solaire reçu par les océans. On assisterait alors à une régulation climatique par l'activité biologique. Toute cette "théorie" repose sur le fait que les produits d'oxydation du DMS pourront agir comme noyau de condensation ; il est donc primordial de bien connaître les mécanismes de conversion DMS - aérosols. Dans cette partie, nous évoquerons successivement les sources de DMS et son oxydation en aérosols en essayant d'appréhender le rôle des conditions climatiques particulières aux régions côtières antarctiques sur les mécanismes réactionnels.

#### 3.2. Les émissions de sulfure de diméthyle.

Le précurseur du sulfure de diméthyle dans l'eau de mer est le propionate de diméthylesulfonium DMSP ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OO}^-$ ). Ce dernier provient de la biosynthèse de la méthionine ( $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) par les cellules de certaines algues. Le DMSP est utilisé par le phytoplancton comme osmorégulateur (Vairavamurthy et al., 1985) ; ainsi une forte augmentation de la salinité engendre une production accrue de DMSP à l'intérieur de la cellule. La salinité diminuant, l'organisme va se rééquilibrer avec le milieu extérieur en libérant du DMSP dans l'eau de mer. Ce phénomène a certainement une grande importance en régions polaires où l'alternance de banquise et de mer libre entraîne de fortes fluctuations de la salinité. D'autres phénomènes tels que le broutage du phytoplancton par le zooplancton (Dacey et Wakeham, 1986 Wakeham et Dacey, 1989 ; Leck et al., 1990), la sénescence des cellules, ont aussi leur importance dans la libération de DMSP dans l'eau de mer.

La dégradation de DMSP dans l'eau de mer est un phénomène complexe mettant en jeu une multitude de réactions (cf figure 5.3). Néanmoins nous pouvons distinguer deux voies réactionnelles principales. L'une correspond à un clivage enzymatique de DMSP qui produit d'une part le sulfure de diméthyle, et d'autre part de l'acide acrylique ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ). Cet acide aurait des vertus antibiotiques (Sieburth, 1960) et protégerait le phytoplancton de sa destruction par le zooplancton (Eberlein et al., 1985). La seconde voie réactionnelle regroupe des réactions de déméthylation (perte d'un groupement  $\text{CH}_3$ ) ; elle aboutit à la formation de sulfure d'hydrogène qui s'oxyde en acide sulfurique. Notons pour finir que le sulfure de diméthyle peut être photo oxydé pour former de l'oxysulfure de diméthyle (DMSO), (Brimblecombe et al., 1986). Malgré la complexité de ces processus, Bürgermeister et al., (1990) observe une bonne corrélation entre DMSP et DMS dans les eaux de surface de l'Océan Atlantique.

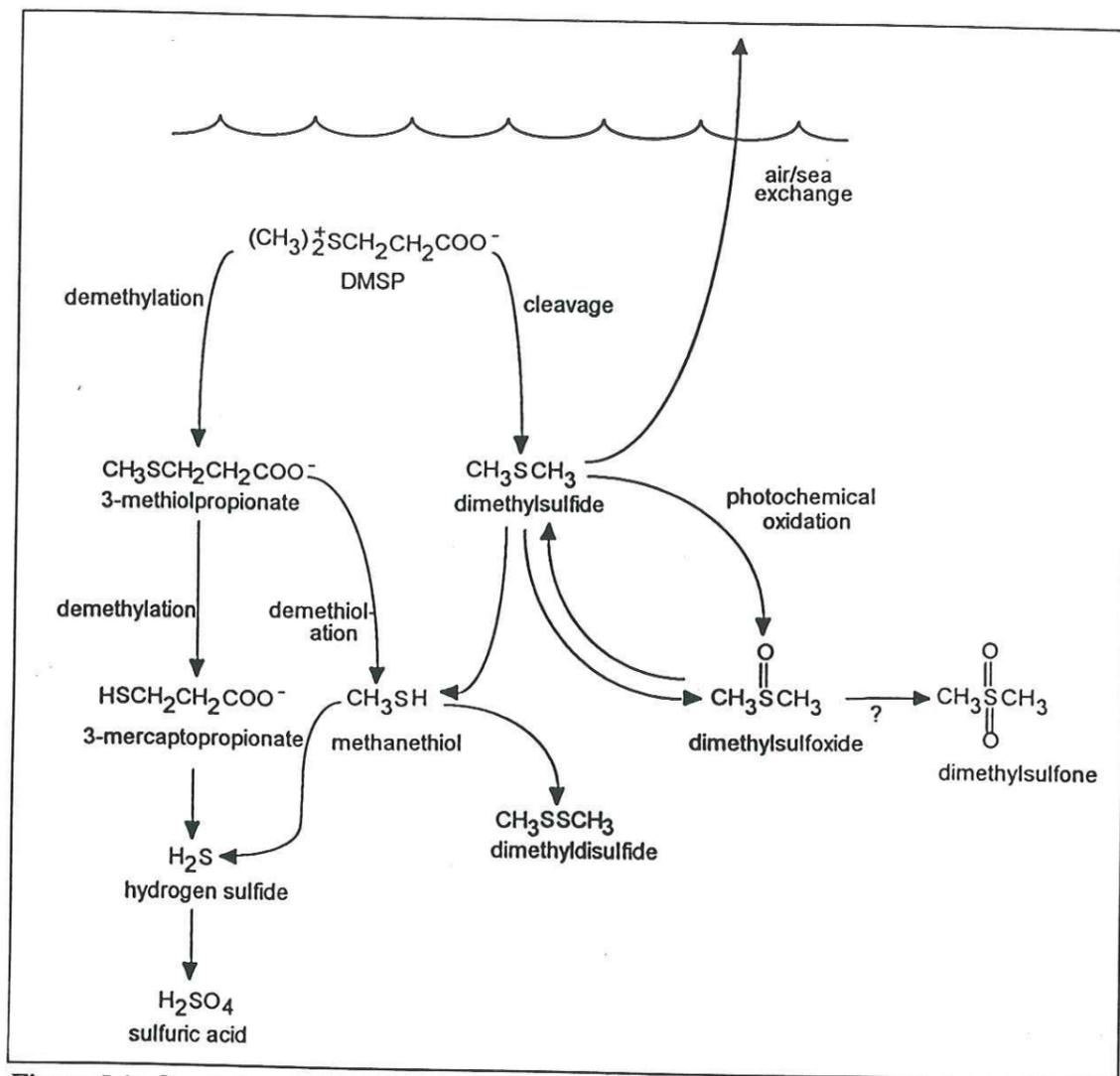


Figure 5.3: Oxydation du DMSP dans l'eau de mer, d'après Saltzman et al., (1995).

La production intracellulaire de DMSP est très dépendante de l'espèce considérée (Andreae, 1980 ; Barnard et al., 1984 ; Turner et al., 1988 ; Turner et al., 1989 ; Keller et al., 1989). On peut citer *Emiliana huxleyi* (famille des coccolithophoridae), *Phaecystis* et *Gymnodinium* (famille des dinoflagellés) comme espèces très productrices de DMSP et donc indirectement de DMS. Cette forte dépendance de la production de DMS à la spéciation du phytoplancton entraîne souvent une mauvaise relation entre la production de DMS et la productivité primaire, celle-ci étant souvent mesurée par le taux de chlorophylle a dans l'eau. Par exemple, dans une région donnée, un changement dans la spéciation du phytoplancton (passage de coccolithophore à des

diatomées très peu émettrice de DMS, par exemple) aura des conséquences importantes sur les concentrations en DMS ; tout en ayant aucune incidence sur le taux de chlorophylle a dans l'océan. Des fortes valeurs de chlorophylle a dans l'eau ne sont donc pas forcément synonymes de fortes concentrations en DMS.

### 3.3. Les puits de DMS : son oxydation dans l'atmosphère.

Le sulfure de diméthyle étant peu soluble dans l'eau, les couches superficielles des océans sont rapidement sursaturées en DMS. On assiste alors à un dégagement de DMS de l'océan vers l'atmosphère. Le flux océan-atmosphère est d'autant plus fort que les vents soufflant à la surface des océans sont violents (Andreae et al., 1985 ; Wanninkhof et al., 1985 ; Nguyen et al., 1990 ; Wanninkhof, 1992 ; Gillet et al., 1995). Ce phénomène a sans doute une grande importance en régions antarctiques et subantarctiques puisque ces endroits sont réputés pour la fréquence et la violence de leurs vents. Si l'on regarde maintenant un profil vertical de concentrations atmosphériques en DMS on constate une forte diminution avec l'altitude (environ 1ppbv par kilomètre, Berresheim et al., 1990) ce qui suggère une oxydation rapide de DMS dans l'atmosphère et un temps de vie dans l'atmosphère de quelques jours (Berresheim, 1987).

Trois radicaux : (OH,  $\text{NO}_3$ , IO) sont susceptibles d'intervenir dans l'oxydation atmosphérique de DMS.

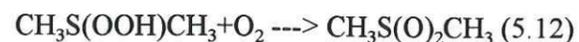
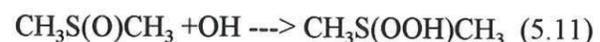
#### 3.3.1 Le radical OH.

C'est le radical oxydant le plus important en atmosphère marine. Hynes et al. (1986) ont montré que la réaction  $\text{DMS} + \text{OH}$  pouvait suivre deux voies d'oxydation : l'une correspond à l'addition de OH sur  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , c'est la **voie d'addition** ; l'autre correspond à l'arrachement d'un hydrogène sur  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , c'est la **voie d'abstraction**. Dans la suite de l'exposé, nous allons étudier successivement ces deux chemins réactionnels et les produits de fin de chaîne auxquels ils mènent.

3.3.1.1. La voie d'addition :  $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$  : adduit (5.9)

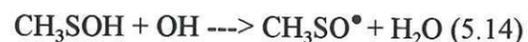
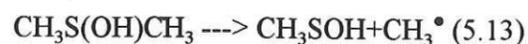
L'adduit produit par la réaction 1 peut réagir selon deux branchements:

● il peut réagir avec l'oxygène pour donner l'oxysulfure de diméthyle DMSO ( $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$ ) et  $\text{HO}_2$ . DMSO réagit avec OH pour former un nouvel adduit ; l'oxydation de ce dernier produisant la diméthylesulfone  $\text{DMSO}_2$  ( $\text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{CH}_3$ ) ; (réaction 5.10 à 5.12).



D'après Barnes et al., (1988) le temps de vie du DMSO ne serait que de quelques minutes durant le jour ; et s'oxyde rapidement en  $\text{DMSO}_2$ .

● L'adduit peut se décomposer en radicaux  $\text{CH}_3^\bullet$  et  $\text{CH}_3\text{SOH}$  (réaction 5.13). Le devenir de  $\text{CH}_3\text{SOH}$  reste très mal connu. Selon Yin et al., (1990) il va, par abstraction d'hydrogène, produire le radical  $\text{CH}_3\text{SO}^\bullet$  (réaction 5.14) qui lui même donnera le radical  $\text{SO}^\bullet$  (réaction 5.15). Finalement, on aboutit à l'acide méthanesulfonique MSA ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) et au dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) comme produits finaux (réactions 5.13 à 5.16).

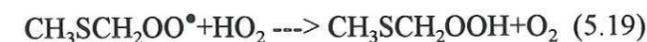
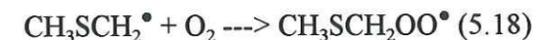


Notons que  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  peuvent aussi se décomposer pour donner respectivement  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ .

Concernant la voie d'addition les principaux produits seront donc le DMSO<sub>2</sub>, le MSA et le SO<sub>2</sub> qui, par réaction hétérogène sur les gouttellettes des nuages, pourra s'oxyder en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3.3.1.2 La voie d'abstraction :  $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$  (5.17)

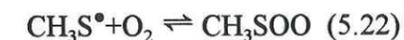
L'arrachement d'un atome d'hydrogène au sulfure de diméthyle va produire le radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2^\bullet$ . Le devenir de ce radical reste encore mal connu. Il peut, par addition d'oxygène, former le radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}^\bullet$  (réaction 5.18). Ce dernier peut soit produire  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH}$  (réaction 5.19) soit en présence de NO donner le radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}^\bullet$  (réaction 5.20).



Le radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}^\bullet$  formé par la réaction (5.20) peut subir une décomposition unimoléculaire et donner le radical  $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$  (réaction 5.21).



Plusieurs études de laboratoire ont porté sur le devenir de  $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$  en présence des principaux oxydants atmosphériques ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ). Turnipseed et al., (1992) ont montré pour la première fois que l'addition de  $\text{O}_2$  sur  $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$  est un phénomène réversible (réaction 5.22) qui dépend fortement de la température ; l'équilibre étant déplacé vers la droite lorsque la température diminue.



Cette réaction, relativement lente à 25 °C, peut, en revanche, jouer un rôle important dans des conditions de plus basses températures. Le devenir de  $\text{CH}_3\text{SOO}$  est donné par les réactions (5.16). Dominé et al., (1992) ont montré que l'un des produits d'oxydation de  $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$  par l'ozone était le radical  $\text{CH}_3\text{SO}^\bullet$  (réaction 5.23). Le devenir de ce dernier est représenté par les réactions (5.15). On obtient donc comme produits finaux  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ .



La réaction 5.23 reste minoritaire (15 %) devant la réaction 24.



Le monoxyde de soufre ainsi produit pour s'oxyder pour donner finalement du dioxyde soufre.

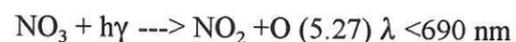
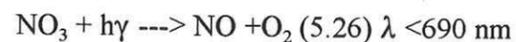
L'abstraction d'un hydrogène sur le sulfure de diméthyle donne comme produits finaux du dioxyde de soufre et de l'acide méthanesulfonique. Cependant la proportion de  $\text{SO}_2$  formé devrait être plus importante puisque la réaction 5.24 est prépondérante devant la 5.23.

### 3.3.2 Le radical $\text{NO}_3$ .

Un autre processus d'oxydation du DMS a été envisagé, il fait intervenir le radical  $\text{NO}_3$ . Celui ci est formé par réaction du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) avec l'ozone (réaction 5.25)



Durant le jour  $\text{NO}_3$  est rapidement photodissocié en  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  (réaction 5.26 et 5.27) dans le domaine du visible, le temps de vie de  $\text{NO}_3$  vis à vis de sa photodissociation n'étant que de quelques secondes. En revanche, durant la nuit,  $\text{NO}_3$  peut s'accumuler.



Wallington et al., (1986) et Dlugokencky et Howard, (1988) ont montré que la réaction entre le sulfure de diméthyle et le radical nitrate présente une légère dépendance avec la température ; la réaction étant favorisée lorsque la température diminue. Pour cette raison, il semblerait que la réaction soit initiée par l'addition du radical  $\text{NO}_3$  sur l'atome de soufre (réaction 5.28).



D'après Jensen et al., (1992), cet adduit se décompose rapidement par abstraction d'un atome d'hydrogène (réaction 5.29), par addition d'un oxygène (réaction 5.30) ou encore par une réaction d'addition-décomposition (réaction 5.31)



De nombreuses études cinétiques ont été menées pour savoir laquelle de ces trois réactions est la plus importante. Dlugokencky et Howard, (1988) ne trouvent pas de  $\text{NO}_2$  comme produit final, ce qui suggère que les réactions 5.30 et 5.31 sont très minoritaires par rapport à la réaction 5.29. Cette conclusion a été confirmée par Butkovskaya et al., (1994). En effet, selon ces auteurs la réaction 5.30 ne représente pas plus de 2 % ; l'autre branchement possible (réaction 5.31) pouvant lui aussi être négligé compte tenu de la forte réactivité du radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2^\bullet$ . L'oxydation du diméthyle sulfure par le radical nitrate produit donc de l'acide nitrique et le radical  $\text{CH}_3\text{SCH}_2^\bullet$ . Le devenir de ce dernier nous est donné par les réactions 5.18 à 5.24.

Les produits de fin de chaîne seront donc comme pour l'oxydation de DMS par  $\text{OH}$ , l'acide méthanesulfonique et le dioxyde de soufre. Par contre l'importance relative de ces deux produits est très différente puisque l'acide méthanesulfonique serait, d'après Jensen et al., (1992), le produit majoritaire.

### 3.3.3 Le radical $\text{IO}$ .

Le monoxyde d'iode est formé à partir de l'iodure de méthyle dégagé par les océans. L'iodure de méthyle subit tout d'abord une photolyse qui produit le radical méthyl et l'atome d'iode (réaction 32). Cet atome  $\text{I}$  va s'oxyder avec l'ozone pour donner le monoxyde d'iode (réaction 33).



Selon Barnes et al., (1987, 1989), le DMS réagit rapidement avec IO pour donner du DMSO selon la réaction 5.34.



L'oxydation du diméthyle sulfure par le monoxyde d'iode serait donc une source de DMSO qui lui même peut s'oxyder en DMSO<sub>2</sub>. Cependant des études cinétiques plus récentes (Maguin et al., 1991) concernant la vitesse de la réaction 34 donnent une constante cinétique de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est inférieur d'un facteur 10 à celle mesurée par Daykin et Wine, (1990) et d'un facteur 1000 à celle déterminée par Barnes et al., (1987) ( $k = 3 \pm 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il semblerait que les premières études de Barnes aient souffert de réactions parasites (DMS + ION<sub>2</sub> et DMS + INO<sub>2</sub>) qui ont entraîné une surestimation de la constante cinétique. D'après celle mesurée par Maguin et al., (1991) l'oxydation du sulfure de diméthyle par le monoxyde d'iode est trop lente pour se produire dans l'atmosphère.

### 3.3.4. Synthèse des connaissances actuelles.

L'oxydation du DMS atmosphère par les radicaux hydroxyles et nitrate représente le puits principal de DMS dans l'atmosphère. Son cycle d'oxydation est un phénomène complexe qui met en jeu une multitude de réactions dont la cinétique n'est pas toujours connue. Nous avons résumé l'ensemble de ces réactions dans la figure 5.24. Les produits principaux produits de fin de chaîne sont : l'acide méthanesulfonique, le dioxyde de soufre (qui peut s'oxyder en acide sulfurique), l'oxysulfure de diméthyle qui produit la diméthylesulfone.

Si l'on se réfère aux premières études concernant l'oxydation de DMS par OH (Andreae, 1986 ; Grosjean, 1984 ; Atkinson et al., 1984), l'acide méthanesulfonique est produit uniquement par la voie d'addition tandis que la voie d'abstraction est la seule source de dioxyde de soufre (et donc d'acide sulfurique). Ces études conjuguées avec celle de Hynes et al., (1986) laissent supposer qu'aux basses températures (aux hautes latitudes par exemple), le produit majoritaire de l'oxydation de DMS est l'acide méthanesulfonique.

A l'heure actuelle, les divers branchements réactionnels proposés (Yin et al., 1990) supposent une

interconnexion entre les voies d'addition et d'abstraction (cf figure 5.4). Que ce soit par la voie d'addition ou par la voie d'abstraction, l'oxydation par OH donnera de l'acide méthanesulfonique et du dioxyde de soufre comme produits de fin de chaîne. Pour le moment, aucune étude en laboratoire concernant l'influence de la température sur l'importance relative des produits finaux ayant été réalisée les études de cinétique ne nous permettent pas de savoir lequel du MSA ou de SO<sub>2</sub> est le produit majoritaire lorsque la température diminue. Le "coeur" du problème se situe sur le devenir des intermédiaires CH<sub>3</sub>SO<sup>•</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> qui conditionnerait l'importance relative du MSA par rapport au SO<sub>2</sub> (se référer aux réactions (5.15) et (5.16) ainsi qu'à la figure 5.4).

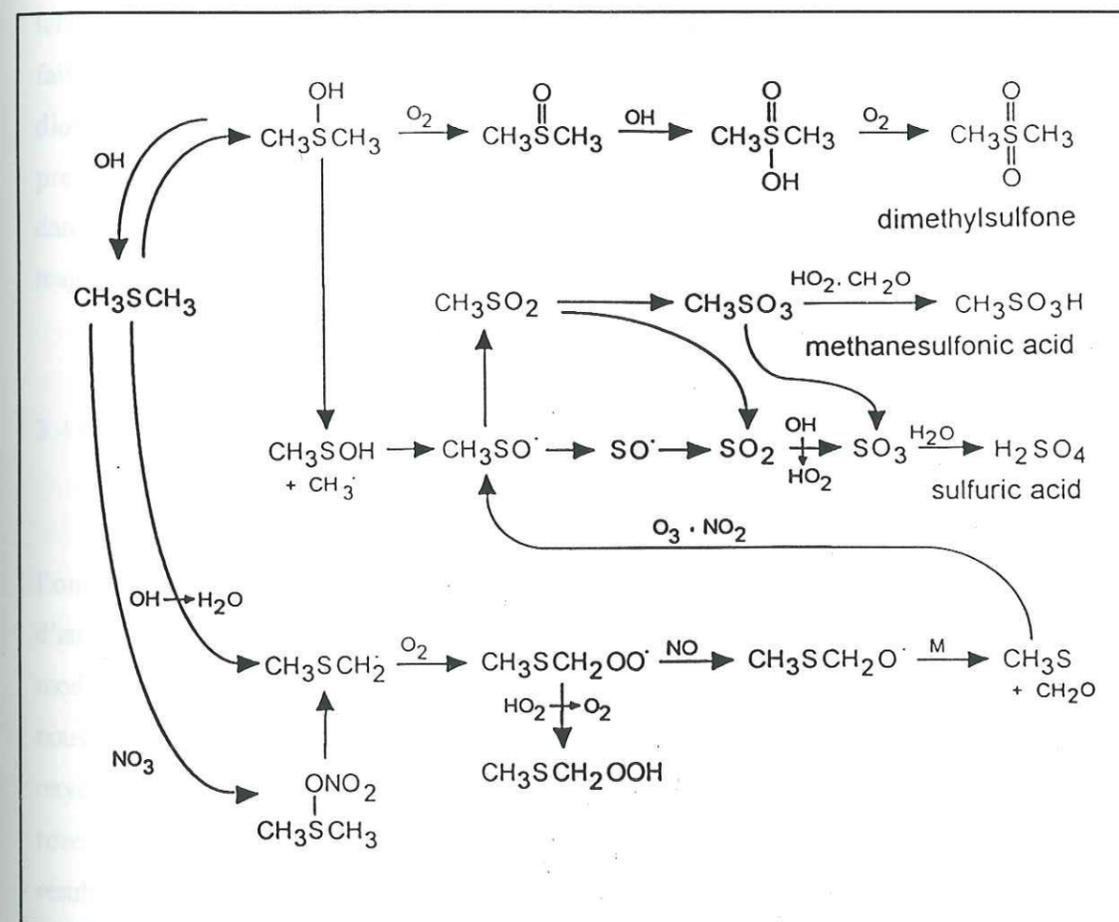


Figure 5.4 : Cycle atmosphérique d'oxydation du sulfure de diméthyle (d'après Yin et al., 1990).

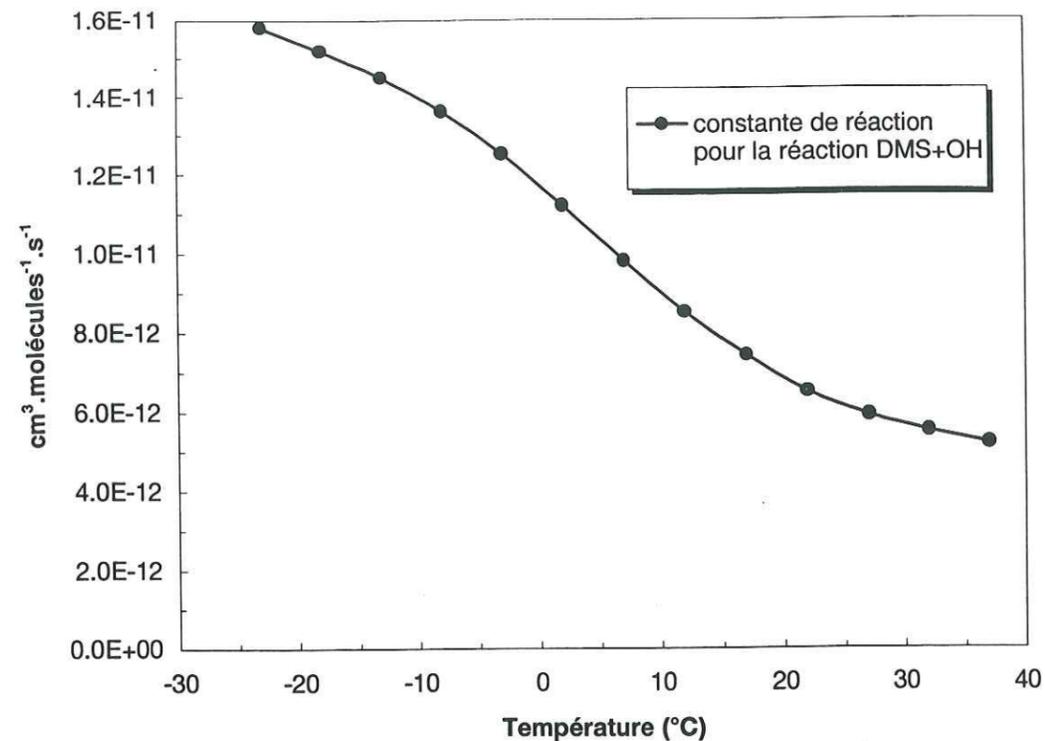


Figure 5.5 : Evolution de la constante de la réaction DMS+OH en fonction de la température. (d'après Hynes et al, 1986)

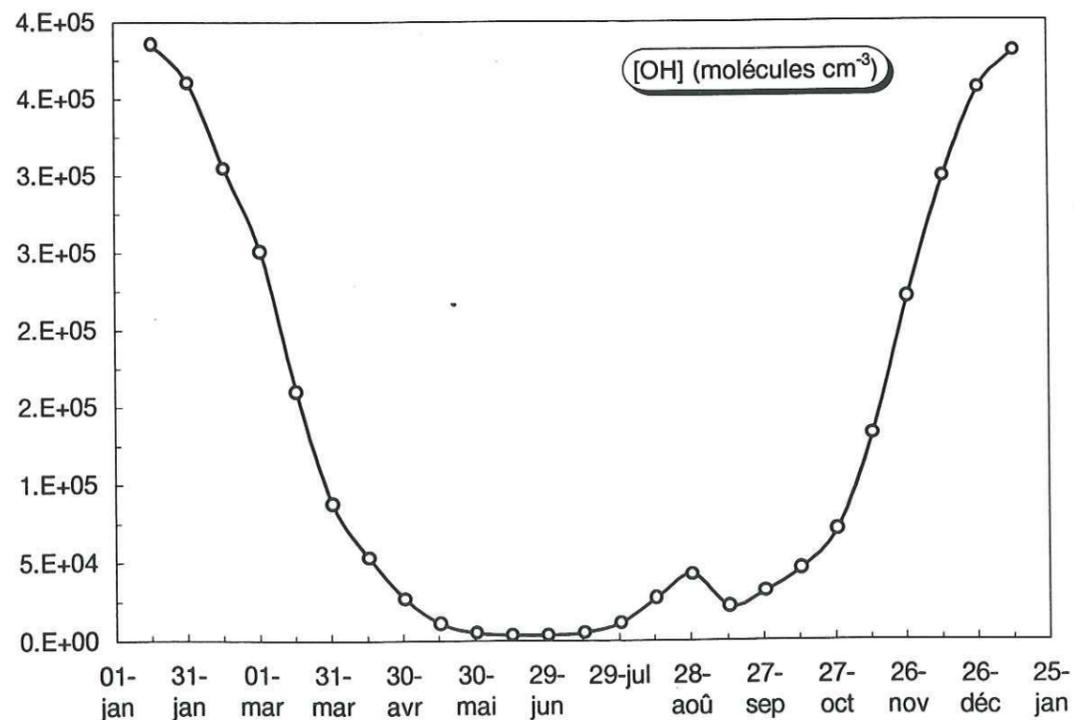


Figure 5.6 : Variations temporelles des concentrations en OH à 65°S et 1 kilomètre d'altitude modélisées à partir d'un modèle 2D de chimie atmosphérique. (Brasseur et al, 1990 ; Martinerie communication personnelle)

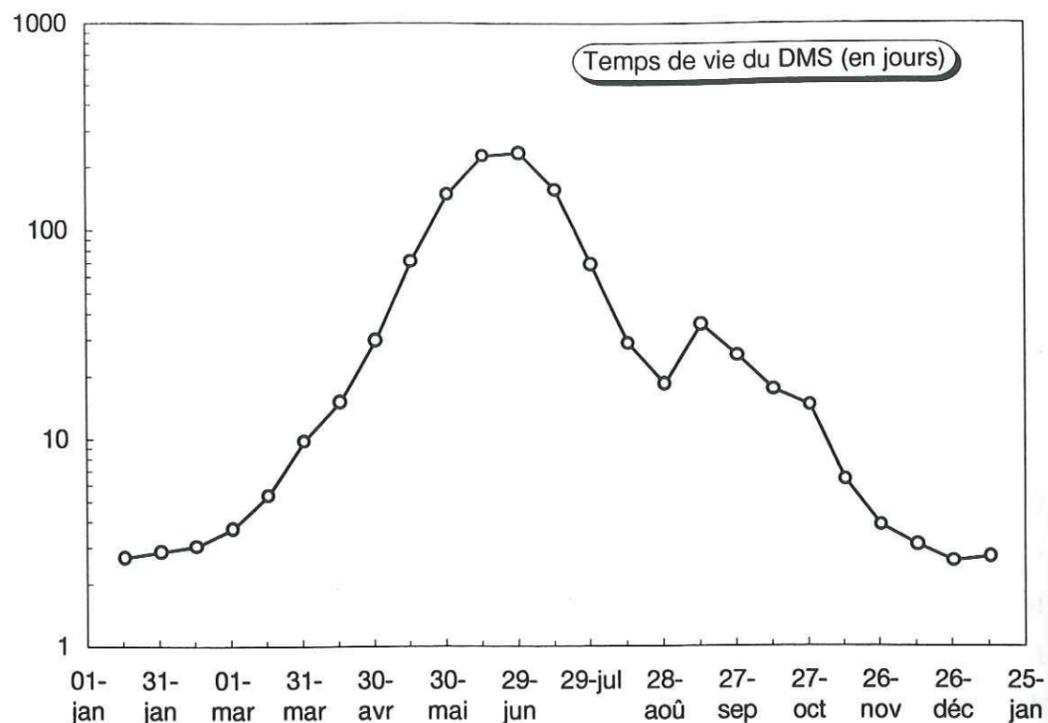
Concernant l'oxydation du DMS par  $\text{NO}_3$  elle peut produire de l'acide méthanesulfonique. Selon Jensen et al., (1992) cet acide représente même le produit majoritaire de cette oxydation. L'attaque du DMS par le radical nitrate doit être prépondérante durant la nuit polaire, période durant laquelle les concentrations en  $\text{NO}_3$  sont maximales et celles en OH sont minimales. La réaction DMS+OH sera donc efficace durant l'été austral tandis que la réaction DMS+ $\text{NO}_3$  sera prépondérante durant l'hiver.

Les études théoriques de Kreideweis et Seinfeld (1988) ainsi que les études en laboratoire (Hoppel, 1987) ont montré qu'en atmosphère marine, l'acide méthanesulfonique se condense rapidement pour former des aérosols. Ces résultats ont été confirmés par les observations de terrain puisque l'on obtient des concentrations en MSA en phase gazeuse qui sont extrêmement faibles par rapport à celles observées dans la phase particulaire (Berresheim et al., 1993). Le dioxyde de soufre, produit gazeux s'oxyde en acide sulfurique qui, compte tenu de sa faible pression de vapeur saturante se retrouve sous forme liquide.  $\text{DMSO}_2$  est suffisamment soluble dans l'eau pour être présent dans l'aérosol atmosphérique. Enfin, le DMSO semble être présent majoritairement en phase gazeuse (Watt et al., 1987).

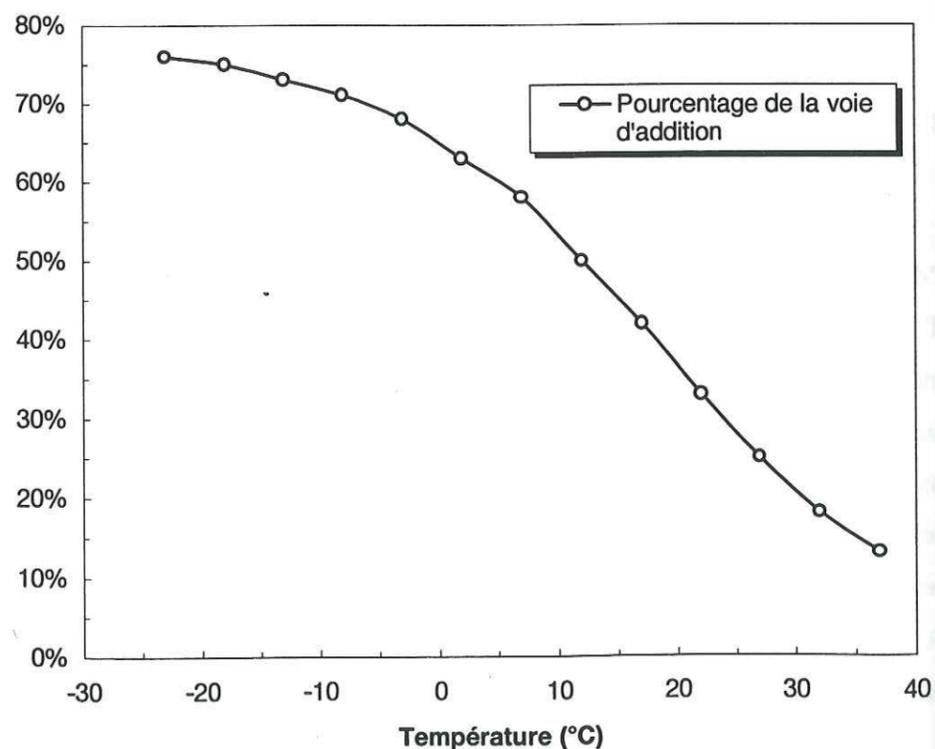
#### 3.4 Comportement du DMS aux hautes latitudes.

La constante cinétique de la réaction DMS+OH est assez bien connue. Hynes et al., (1986) l'ont mesurée à différentes températures et constatent que l'oxydation de DMS par OH est d'autant plus rapide que la température est basse (cf figure 5.5). Avec les concentrations en OH modélisées pour une latitude de 65°S (Patricia Martinerie communication personnelle, figure 5.6) nous pouvons avoir une idée sur le temps de vie ( $T_{\text{en secondes}} = 1/(k \cdot [\text{OH}])$ ) du DMS vis à vis de son oxydation par OH. Nous avons, pour ce calcul, utilisé différentes valeurs de la constante de réaction en fonction des variations saisonnières des températures à Dumont d'Urville. Les résultats sont reportés dans la figure 5.7. Durant l'été austral, le temps de vie est de 2 à 4 jours. A l'approche de la nuit polaire, l'attaque de  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  par OH sera de plus en plus faible ; le temps de vie devient alors quasi infini.

La cinétique de l'attaque du DMS par le radical nitrate a été étudiée par plusieurs auteurs.



**Figure 5.7 :** Estimation du temps de vie (en jours) du DMS vis à vis de son oxydation par OH. La constante de cinétique utilisée varie de  $1.12 \cdot 10^{-11}$  à  $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  suivant la température (d'après Hynes et al., 1986).



**Figure 5.8 :** Evolution du pourcentage de la voie d'addition en fonction de la température. (d'après Hynes et al., 1986).

Dlugokencky et al., (1988) ; Daykin et Wine (1990) ; Butkokskaia et al., (1994) mesurent respectivement  $1.04 \pm 0.02 \times 10^{-12}$ ,  $1.3 \pm 0.3 \times 10^{-12}$  et  $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la constante de réaction. Noxon, (1983) estime les concentrations en  $\text{NO}_3$  dans l'atmosphère marine à environ  $7 \cdot 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  ; le temps de vie du DMS vis à vis de son oxydation par  $\text{NO}_3$  varie, selon les constantes de réaction utilisées, de 8 heures à 2 jours maximum. On peut toutefois se demander si les concentrations en radicaux  $\text{NO}_3$  mesurées au Mauna Loa sont représentatives de sites côtiers antarctiques. Les résultats préliminaires de modélisation de la chimie troposphérique (Patricia Martinerie communication personnelle) semblent confirmer ce résultat puisque l'on obtient, à  $65^\circ\text{S}$ , des concentrations en  $\text{NO}_3$  de l'ordre de  $1 \cdot 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  durant l'hiver ce qui, selon la constante de réaction utilisée, donne un temps de vie compris entre la demi-journée et 10 jours. L'oxydation par  $\text{NO}_3$  pourra donc entrer en compétition avec celle par OH surtout durant l'hiver austral, période durant laquelle les teneurs en  $\text{NO}_3$  sont maximales (pas de rayonnement photolysant cf figure 2.8) et les concentrations en OH sont insignifiantes.

Concernant l'oxydation du DMS par OH, Hynes et al., (1986) ont montré que la voie d'addition est favorisée par rapport à la voie d'abstraction lorsque la température diminue. Si l'on reporte sur un graphique (voir figure 5.8) le pourcentage de la voie d'addition en fonction de cette température nous constatons que, pour les températures régnant à Dumont d'Urville (comprises entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$  en moyenne), cette voie d'oxydation est largement prépondérante (elle représente plus de 65%). Quel est alors le produit majoritaire de cette voie d'addition réalisée à basse température ? Actuellement, les études cinétiques ne nous permettent pas de répondre à cette question (voir paragraphe 2.3.4). Il faut alors nous tourner vers les études de "terrain" c'est à dire les mesures atmosphériques du sulfate et de l'acide méthanesulfonique dans l'aérosol qui peuvent peut être nous apporter un élément de réponse.

### 3.5. Le rapport $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$ dans l'atmosphère : un reflet de l'action de la température sur l'oxydation du DMS ?

Depuis une quinzaine d'années environ, de nombreuses études concernant les composés soufrés d'origine biogénique marine ont été réalisées en différentes régions du globe. Certaines de ces études ont été regroupées dans le tableau 5.2.

Sites	MSA ng/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> * ng/m <sup>3</sup>	MSA/SO <sub>4</sub> *	Durée du monitoring	Durée d'un prélèvement	Références
Summit (72°17'N 37°55' W)	1-22	10-550	0.002-035	été 1990 et été 1991	1 jour	Jaffrezou et Davidson (1994)
Dye 3 (65°11'N 43°50'W)	0.5+-14	100-2000	0.005-0.16	08/1988 et 07/1989	1 jour	Jaffrezou et Davidson (1994)
Plateforme (55°N 7°E) 75 km à l'Ouest de Sylt	184 64	567 774	0.32 0.08	Mai 1988 Avril 1989	12heures	Burgermeister et al (1991)
Sylt (55°N)	52 129	938 828	0.056 0.15	Aout 1987 Mai 1988	12heures	Burgermeister et al (1991)
Ireland (53°19'N 9°51' W)	58	1431	0.04	01/07/89 -->30/06/91	1 jour	Galloway et al (1993)
Bretagne (47°47'N 6°40' W)	57-1102	4032-33600	0.06	09-26/06/1989	12 heures ?	Mihalopoulos et al (1992)
Midway (28°N 177°W)①	17-29- 40	380-660-950	0.02-0.04-0.07	19/01/1981 -->21/01/82	1 semaine	Saltzman et al (1986)
25°N 17°W -->24°N 28.6°W	9.5-28.5-76	96-1363-6144	0.035	croisière : 17 au 28/09/91 et 5 au 22/10/1991	1 jour	Putaud et al (1993)
Barbade (13°N 59°W)	20.7	751	0.03	05/1984-->12/1987	1 jour	Savoie et al (1989)
Barbade (13°N 59°W)	20	855	0.02	01/07/89 -->30/06/91	1 jour	Galloway et al (1993)
Fanning (4°N 159°W)①	40-44-49	590-630-710	0.06-0.07-0.07		1 semaine	Saltzman et al (1988)
American Samoa (14°S 170°W)②	22.4-23-23.3	375-393-370	0.06-0.06-0.06	19/03/83-->12/04/94	1jour à 1 semaine	Savoie et prospero(1994)
Nouvelle Calédonie (22°S 168°E)①	26-21-14	470-500-540	0.05-0.04-0.02	23/08/1983 -->13/08/1984	1 semaine	Saltzman et al (1988)
Norfolk (29°S 168°E)①	35-24-10	380-330-270	0.09-0.07-0.04	27/05/1983->13/08/1984	1 semaine	Saltzman et al (1988)

Chapitre 5 : Etude bibliographique du soufre dans l'atmosphère : comportement aux hautes latitudes.

Cape Grim Tasmanie (40°S 144°E)	17 Janv -Fév : 47	269 +/- 56 Janv -Fév : 200	0.063 Janv -Fév : 0.2	1976-->1984	1jour à 2 mois	Ayers et al (1986)
à l'Ouest de la Tasmanie (43°S 144°E)	42	100	0.3-0.42-0.5 (au sol)	avion : 3-18/12/1986	~ 1 heure	Berresheim et al (1990)
Drake Passage (55°S->60°S)	31 +/- 22	29 +/- 22	1.07 +/- 0.12	croisière : 22-27/03/1986	1 jour	Berresheim (1987)
Drake Passage (55°S->60°S)	21	33	0.6	croisière : 21/03- 27/04/1986	1 jour	Pszenny et al (1989)
Gerlache Strait (63°S 63°W)	18 +/- 9.5	32 +/- 17	0.56 +/- 0.3	croisière : 02-->23/04/86	1 jour	Berresheim (1987)
Palmer (64.7°S 64.06° W)	49	98	0.49-0.59	03/04/1990 --> 15/06/1991	1 semaine	Savoie et al 1993
Dumont D'urville③ (66°44'S 140°01'E)	50-17-1.5	300-120-40	0.3-0.15-0.04	01/03/1991-->24/10/1994	1 à 7 jours	Ce travail
Mawson (67.60°S 62.50°E)	19-28	81-97	0.35-0.23	20/02/1987-->06/01/1992	1 semaine	Savoie et al 1993
Geor von Neumayer ③ (70°37' S 8°22' W)	114-36-1.9	345-147-32	0.45-0.25-0.08	03/1983 -->03/1994	2-3 semaines	Wagenbach en préparation

**Tableau 5.2:** Récapitulatif des données atmosphériques (MSA et "non sea salt sulfate") en différents endroits du globe.

① pour MSA, SO<sub>4</sub>\* et le rapport : premier nombre = moyenne durant les mois d'avril à Septembre : "mois d'été"

second nombre = moyenne annuelle

troisième nombre = moyenne d'octobre à mars

② pour MSA, SO<sub>4</sub>\* et le rapport : premier nombre = moyenne de décembre à mai

second nombre = moyenne annuelle

troisième nombre = moyenne de juin à novembre

③ pour MSA, SO<sub>4</sub>\* et le rapport : premier nombre = moyenne de janvier à mars

second nombre = moyenne annuelle

troisième nombre = moyenne de juin à août

Chapitre 5 : Etude bibliographique du soufre dans l'atmosphère : comportement aux hautes latitudes.

A partir de ces données nous avons reporté les rapports  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  en fonction de la latitude du site de prélèvement (cf figure 5.9). Nous constatons que le rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  dans la couche limite marine est dépendant de la latitude du site de prélèvement. Il augmente lorsque l'on se déplace vers les hautes latitudes. En effet, d'un rapport faible de l'ordre de 5% aux basses latitudes on atteint des valeurs supérieures à 50% aux latitudes sud. Il faut souligner ici que les valeurs reportées pour les moyennes et hautes latitudes Nord peuvent être sous estimées par la présence de sulfate autre que biogénique (sulfate d'origine anthropique ou d'origine volcanique). Certaines études (cf tableau 5.2) portant sur plusieurs années nous donnent ainsi accès à la variabilité du rapport en fonction de la saison. Cette variabilité saisonnière semble être très faible voir nulle aux basses latitudes (se référer aux suivis atmosphériques effectués dans le Pacifique par Saltzman et al (1986)). En revanche, elle est beaucoup plus forte aux hautes latitudes (cf études menées sur le littoral antarctique). On peut alors logiquement se demander quel est le facteur corrélé avec la latitude qui privilégie l'acide méthanesulfonique aux dépens du sulfate lorsque l'on se dirige vers les hautes latitudes Sud. La réponse nous est fournie par l'étude de Bates et al., (1992b). Pendant les mois de Février et Mars 1989, Bates et al. (1992b) ont effectué une croisière de  $20^\circ\text{N}$  jusqu'à  $60^\circ\text{S}$ ; durant cette traversée du Pacifique Est ils ont mesuré le rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  dans l'aérosol. Ils observent cette même dépendance du rapport avec la latitude (voir figure 5.9). Le paramètre invoqué par les auteurs pour expliquer ces variations latitudinales est la **température atmosphérique** à l'endroit du prélèvement; les rapports étant inversement proportionnels à la température du site (voir figure 5.10). Ces études répondent donc à la question que nous avons soulevée concernant l'importance relative des produits de fin de chaîne. En effet, la production d'acide méthanesulfonique étant favorisée aux basses températures on peut alors raisonnablement penser que la voie d'addition produit préférentiellement MSA.

Si des faibles rapports  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  signifient que l'oxydation du DMS s'est faite dans des régions "chaudes" (basses latitudes) et des forts rapports sont synonymes de régions sources plus "froides" (hautes latitudes) nous pouvons à partir de ce rapport connaître l'origine des masses d'air océanique arrivant à un endroit donné. Cette hypothèse avancée par Saltzman et al., (1983); Saltzman et al., (1986); Savoie et Prospero, (1989) suppose que le rapport soit conservé durant le transport. Il devient alors nécessaire de connaître les facteurs qui sont susceptibles de modifier le rapport durant le transport entre le lieu d'oxydation et le site de collecte.

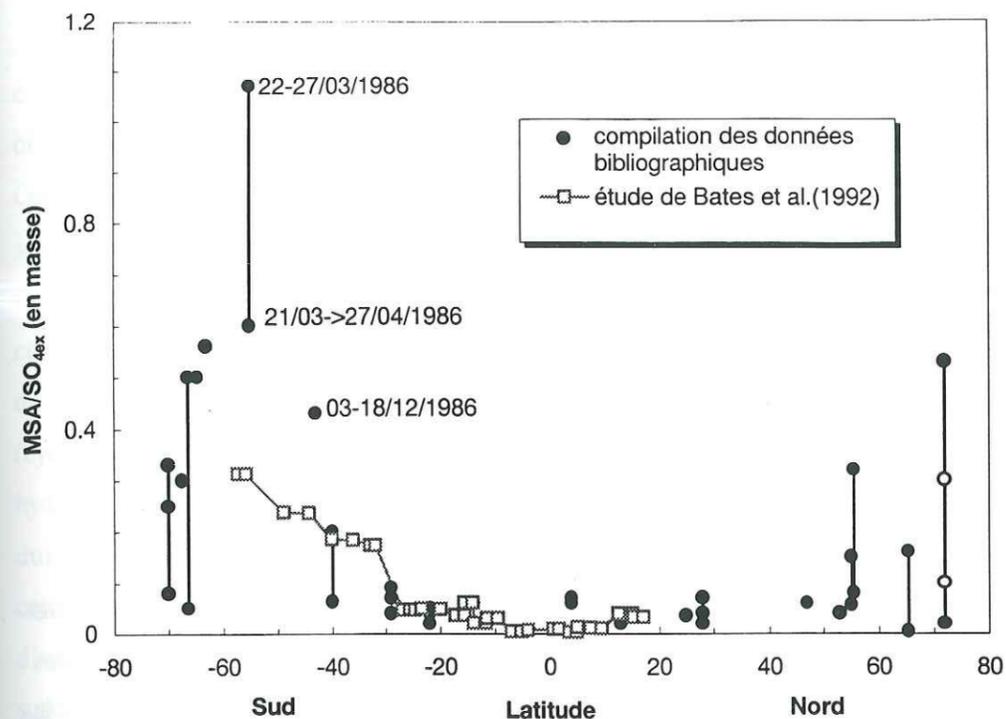


Figure 5.9 : Variations du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  dans l'aérosol en fonction de la latitude.

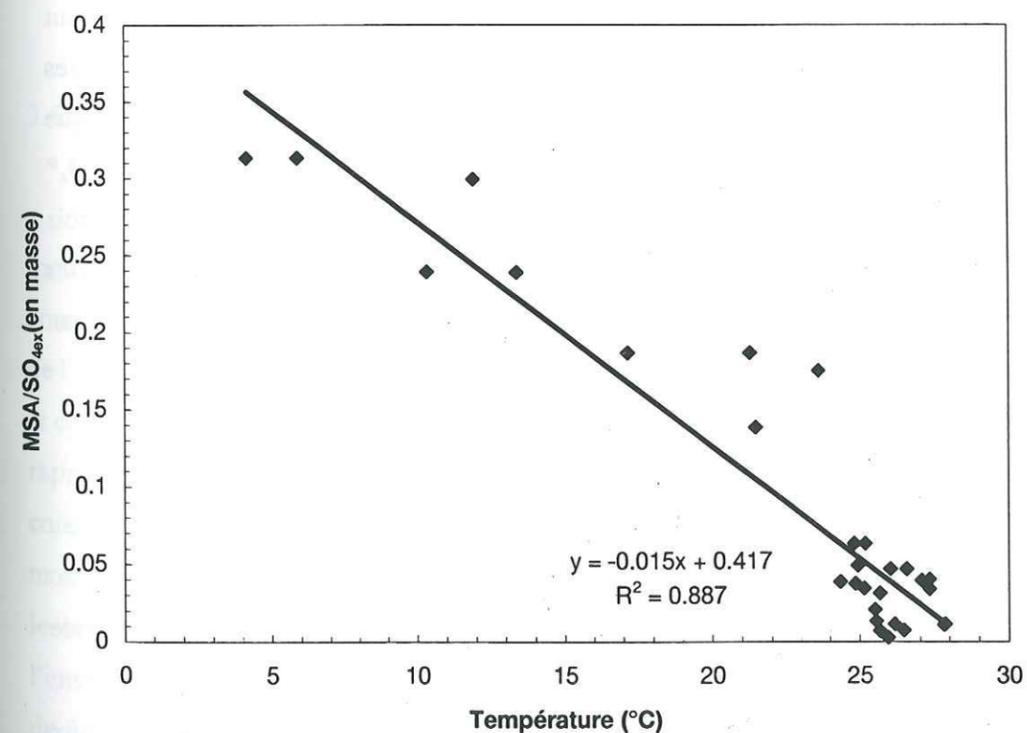


Figure 5.10 : Evolution du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  en fonction de la température sur le site de prélèvement d'après Bates et al., (1992).

### 3.6 Les facteurs susceptibles de modifier le rapport MSA/ SO<sub>4</sub>\* durant le transport.

Pour que le rapport soit conservé durant le transport il est nécessaire que le MSA et le SO<sub>4</sub>\* soient sur des particules de même taille afin que la perte par dépôt sec soit identique pour les deux composés. De plus, tandis que le sulfate est un composé stable dans l'atmosphère, une possible oxydation du MSA reste à discuter.

#### 3.6.1 Distribution en taille des aérosols de MSA et de SO<sub>4</sub>\*.

De nombreuses études concernant la distribution en taille de ces deux produits dans l'atmosphère ont été réalisées en différents endroits du globe. Putaud et al., (1993), Mihalopoulos et al., (1992) et Watts et al., (1990) montrent que le MSA et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>ex</sub> sont présents dans la fraction fine de l'aérosol (particule submicronique) dans l'océan Atlantique. En Antarctique, Psenny et al., (1989) confirme ce résultat. En revanche, d'après Psenny (1992), dans l'océan Pacifique, l'acide méthanesulfonique se formerait sur de grosses particules déjà existantes (surtout des particules de sels de mer) puisque la distribution en taille du MSA, contrairement aux autres études, ne montrent pas de maximum pour les aérosols submicroniques. Il semblerait donc que la distribution en taille soit variable suivant la région étudiée. Une baisse du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* par une perte par dépôt sec de MSA plus importante n'est donc pas à exclure. Il faut toutefois nuancer cette dernière remarque, car même si le MSA se trouve sur des particules de plus grosses tailles le dépôt sec semble être minoritaire par rapport au dépôt par les précipitations. (Berresheim, 1990 ; Psenny et al. 1992) en atmosphère marine.

#### 3.6.2 Oxydation de MSA durant le transport.

Les seuls radicaux susceptibles d'oxyder MSA sont les radicaux hydroxyles, l'acide méthanesulfonique ne réagissant pas avec NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (Saltzman et al., 1983 ; Saltzman, 1995). Des études récentes concernant la cinétique de l'oxydation de MSA par les radicaux hydroxyles en phase aqueuse (Milne et al., 1989 ; Olson et Fessenden, 1992) donnent des constantes de réaction comprises entre 2.10<sup>-14</sup> et 8.10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Pour des

concentrations en OH<sup>•</sup><sub>(aq)</sub> comprises entre 6.10<sup>-7</sup> et 6.10<sup>-8</sup> molécules cm<sup>-3</sup> (Jacob, 1986), nous obtenons un temps de vie de MSA vis à vis de son oxydation par OH<sup>•</sup> entre 20 et 200 heures. Olson et Fessenden, (1992) suggèrent que l'oxydation de MSA par OH<sup>•</sup><sub>(aq)</sub> n'a pas le temps de se produire de manière significative dans les gouttelettes nuages car celles ci ont un temps de vie de quelques minutes à une heure dans les nuages non précipitants. Cependant, cette remarque ne constitue pas un argument suffisant pour réfuter ce mécanisme d'oxydation car, même si la durée de vie d'une gouttelette est faible, on assiste à un recyclage permanent de l'eau dans le nuage (cycles rapides d'évaporation -condensation). L'acide méthanesulfonique étant un composé très hydroscopique, il aura une forte tendance à s'enrober d'eau. Il faudrait alors plutôt considérer la durée de vie d'un nuage dans son ensemble et non pas celle d'une gouttelette individuelle. Or cette durée de vie du nuage est très variable mais reste de toute façon largement supérieure à celle d'une gouttelette individuelle. De ce fait, nous gardons ce processus en mémoire comme étant susceptible de modifier le rapport MSA/ SO<sub>4</sub>\*. Ces remarques sont à prendre avec beaucoup de précautions car elles sont basées sur des temps de vie calculés avec des concentrations en radicaux hydroxyles en phase aqueuse qui restent encore mal connues.

#### 3.6.3 Conclusion.

A l'heure actuelle, il semble difficile d'identifier un processus responsable de la modification du rapport MSA /SO<sub>4</sub>\* au cours du transport. Cependant, dans l'état actuel des connaissances, nous ne pouvons pas exclure le rôle du dépôt sec ainsi qu'une éventuelle oxydation de l'acide méthanesulfonique comme processus pouvant diminuer le rapport. Dans tous les cas, et ce, quel que soit le processus invoqué, l'étude de Minikin et al., (1994) observe une baisse du rapport au cours du transport. En effet, ces auteurs ont étudié les variations spatiales de la concentration en MSA et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>ex</sub> dans les neiges de surface sur le Filchner-Ronne ice shelf. Ils ont montré que les concentrations étaient inversement proportionnelles à la distance à la côte. Pour le sulfate biogénique ils observent une perte de 10% pour 100 kilomètres parcourus vers l'intérieur du shelf. En revanche, pour l'acide méthanesulfonique la perte est plus élevée de l'ordre de 25% /100 km (valeur proche des 30% /100 km calculés pour le chlore). Cette différence se traduit donc par une baisse du rapport d'environ 2.5 % tous les 100 kilomètres parcourus vers l'intérieur du Shelf.

Enfin, l'étude de Berresheim et al., (1990) montre que le rapport mesuré à 2 kilomètres d'altitude est inférieur d'un facteur 4 à celui observé au sol.

Ces études montrent donc que, même si les causes sont mal connues il peut exister une modification du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* que ce soit durant un transport horizontal ou vertical. De ce fait, l'utilisation du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* comme indicateur de l'origine des masses d'air océanique peut être sujette à caution.

#### 4. Conclusions.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés tout d'abord aux différentes sources de soufre dans l'atmosphère. Nous avons vu que cet élément est présent sous différentes formes (espèces gazeuses et particulaire). Aux hautes latitudes Sud, les émissions de soufre par les océans sont encore prépondérantes et ce, malgré l'importance croissante des émissions anthropiques. Sachant que le principal composé émis par l'activité biologique océanique est le sulfure de diméthyle, il nous a paru nécessaire d'approfondir l'étude de ce composé. L'étude bibliographique des puits et sources du sulfure de diméthyle dans l'atmosphère nous a permis de soulever deux faits importants que nous garderons à l'esprit dans la suite de ce travail.

1) Les émissions de DMS par le phytoplancton marin sont très dépendantes de l'espèce phytoplanctonique considérée. La relation liant les émissions de DMS à l'activité biologique n'est donc pas forcément une relation simple. L'existence ou non d'une relation entre la productivité primaire dans les océans et les émissions de DMS dépendra de la région géographique (présence ou non d'espèces fortement émettrices de DMS).

2) Concernant l'oxydation du DMS par les radicaux hydroxyles, nous avons vu que la voie d'addition était favorisée à basse température. En revanche, les études en laboratoire ne permettent pas de connaître la proportion relative des produits de fin de chaîne. Les études menées dans l'atmosphère montrent que la valeur du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* augmente avec la latitude du site de prélèvement. Cette dépendance du rapport avec la latitude pourrait être le reflet de la température d'oxydation (Bates et al., 1992 b). La formation de MSA par rapport au sulfate

serait, de ce fait, favorisée aux basses températures. Ces deux constatations (voie d'addition favorisée et rapports MSA/SO<sub>4</sub>\* élevés aux basses températures) suggèrent que le principal produit de la voie d'addition serait l'acide méthanesulfonique.

**CHAPITRE 6****ÉTUDE DES COMPOSÉS SOUFRÉS****(MSA et  $\text{SO}_4^{2-}$ )****DANS L'ATMOSPHÈRE DU LITTORAL****ANTARCTIQUE.**

**Préambule :**

Ce chapitre intitulé "Etude des composés soufrés (MSA et sulfate) sur le littoral antarctique" est séparé en deux grandes parties.

La première intitulée " Calcul du sulfate en excès : mise en évidence du fractionnement de l'aérosol marin" traitera du problème que nous avons rencontré lors de l'évaluation du sulfate en excès

La seconde partie de ce chapitre traitera des variations temporelles des espèces soufrées atmosphériques sur le littoral Antarctique. Nous la subdiviserons en deux "sous -parties" dans les quelles nous aborderons d'une part les variations interannuelles et d'autre part les variations saisonnières.

**PREMIÈRE PARTIE.**

**LE CALCUL DU "SULFATE EN EXCÈS" : MISE EN ÉVIDENCE DU  
FRACTIONNEMENT DE L'AÉROSOL MARIN**

## 1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 5 que la surface des océans et le cycle d'oxydation du sulfure de diméthyle sont les deux sources prépondérantes d'aérosols sulfatés en atmosphère marine. Ces aérosols se différencient par leurs tailles respectives. En effet, les aérosols produits par l'oxydation du DMS sont issus d'une conversion gaz ( $\text{SO}_2$ ) - particule ; ils sont donc de petites tailles (submicroniques) et se distinguent alors des particules de sels de mer qui sont elles beaucoup plus grosses (1 à  $10\mu\text{m}$ ). Le sulfate mesuré sur nos filtres correspond à la totalité du sulfate qu'il soit marin ou biogénique. Le seul moyen de les différencier est de soustraire au sulfate total sa composante marine en utilisant la relation 6.1. On obtient alors la composante "non marine" (non sea salt sulfate) ou "sulfate en excès".

$$\text{SO}_4^* = \text{SO}_{4\text{ex}}^{2-} = \text{nss SO}_4^{2-} = \text{SO}_{4\text{total}}^{2-} - \left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{x}\right)_{\text{eau de mer}} \times x \quad (6.1)$$

où  $x$  est un élément pris comme référence de l'eau de mer.

Le calcul de  $\text{SO}_4^*$  suppose donc que l'on ait identifié un élément d'origine purement océanique. Nous devons donc maintenant nous intéresser à la composante marine dans l'atmosphère de Dumont d'Urville afin de choisir le "meilleur" indicateur marin.

## 2. La composante marine de l'aérosol à Dumont d'Urville.

### 2.1. Introduction.

L'eau de mer contient de fortes concentrations en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et dans une moindre mesure en  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (Wilson et al., 1975). Dumont d'Urville étant située sur une île, l'influence de la mer y est extrêmement forte. En effet, à lui seul le "sel de mer" ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) représente en moyenne 80 % de la masse totale des aérosols présents dans l'atmosphère de Dumont d'Urville ; le chlore et le sodium représentant environ 70 % et il n'est pas rare d'obtenir des concentrations atmosphériques en chlore dépassant les  $3000 \text{ ng/m}^3$  ! Si l'on compare

nos teneurs en sel de mer avec celles d'autres stations côtières on constate que, Dumont d'Urville, avec une valeur moyenne de  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  est un site "plus océanique" que Mawson où l'on observe une concentration moyenne de  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (valeur calculée à partir des concentrations en sodium de Savoie et al, 1993). En revanche, la quantité de sel de mer mesurée à Dumont d'Urville est voisine des  $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  observé à Georg von Neumayer (Wagenbach et al., 1988).

## 2.2 Le choix de "l'indicateur marin".

Il est important de vérifier que les teneurs atmosphériques en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  sont bien dans le rapport marin. D'après la figure 6.1, les concentrations atmosphériques en chlore et sodium sont très fortement corrélées. Le rapport  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  calculé (1.98) est légèrement supérieur au rapport marin. Ceci peut être expliqué soit par une extraction incomplète du sodium présent sur nos filtres (voir chapitre 3), soit, comme nous le discuterons au paragraphe 3.3, à un fractionnement de l'eau de mer à basses températures. Le rapport  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  observé est sensiblement égal au rapport marin. Les rapports  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  sont légèrement supérieurs à celui existant dans l'eau de mer, la dispersion des points autour de ce rapport étant plus grande que dans les deux cas précédents. Nous avons vu au chapitre 4, que les colonies de manchots représentent des sources de calcium et de potassium. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir des rapports atmosphériques légèrement supérieurs à celui de l'eau de mer ainsi qu'une distribution plus dispersée puisque les émissions de calcium et de potassium par les sols ornithogéniques sont très variables en intensité et dans le temps. Les concentrations en sodium risquant d'être sousestimées et celles en  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  d'être surestimées le choix du meilleur "indicateur marin" se porte donc sur le chlore ou le magnésium. Les teneurs atmosphériques en  $\text{Mg}^{2+}$  sont disponibles jusqu'au début de mois de février 1994, les concentrations atmosphériques en  $\text{Cl}^-$ , grâce aux analyses faites en continu sur le terrain, nous sont fournies tout au long de l'année. Nous avons donc préféré le chlore au magnésium.

La relation (6.1) devient alors

$$\text{SO}_4^* = \text{SO}_{4\text{ex}}^{2-} = \text{nss SO}_4^{2-} = \text{SO}_{4\text{total}}^{2-} - 0.14 \times \text{Cl}^- \quad (6.2)$$

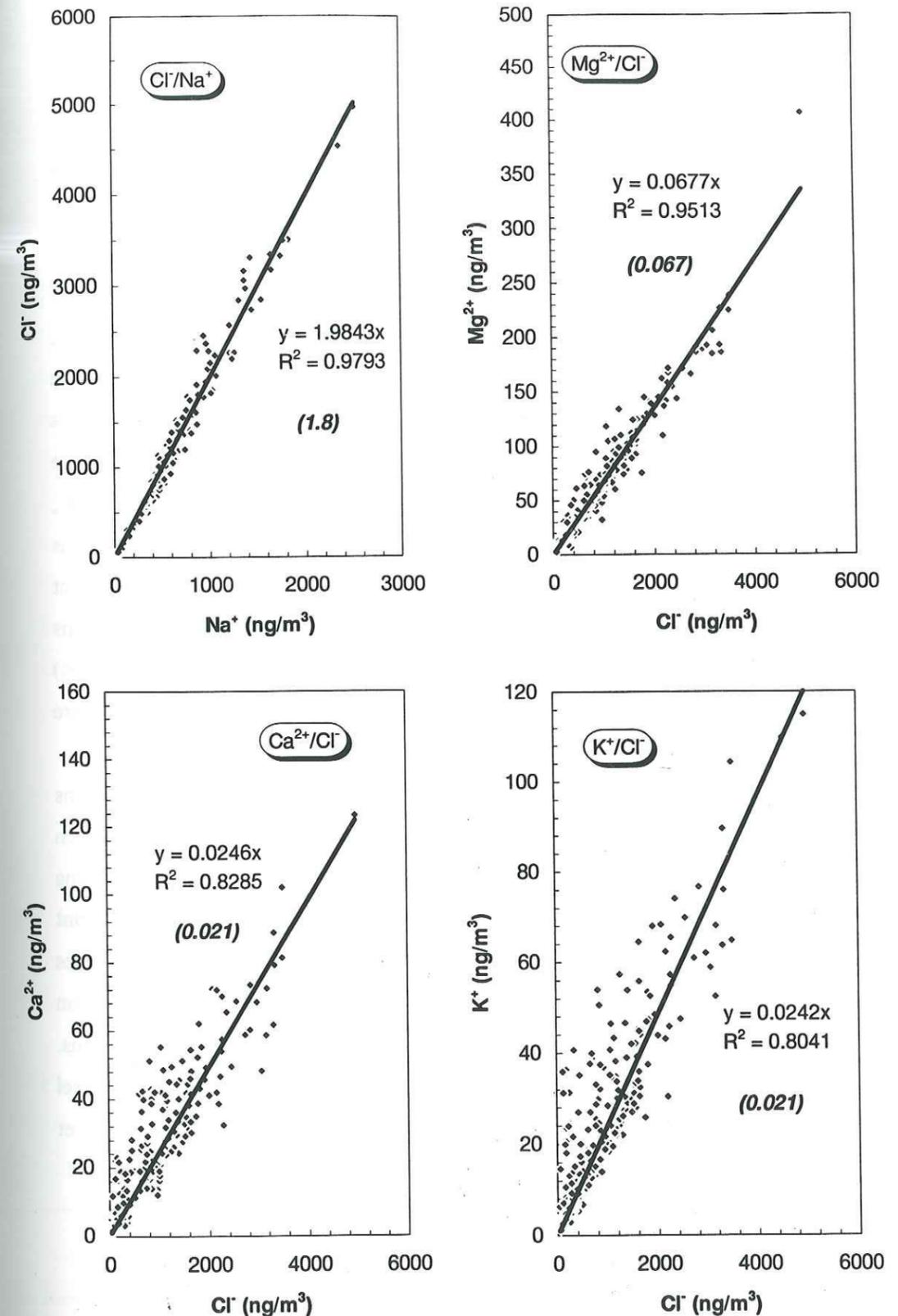


Figure 6.1: Rapports entre  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  observés dans l'aérosol collecté à Dumont d'Urville. Les valeurs entre parenthèses indiquent le rapport existant dans l'eau de mer (Wilson, 1975).

### 2.3 Les variations temporelles des espèces marines.

Sur la figure 6.2, nous avons reporté les variations temporelles des concentrations atmosphériques en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  mesurées à Dumont d'Urville. Nous observons tout d'abord un bon synchronisme dans les variations temporelles de ces différents éléments. Les concentrations maximales sont obtenues pendant l'été austral (décembre à fin février). Durant cette période, les teneurs sont supérieures d'un facteur 2 environ à celles d'hiver. Par contre, durant l'hiver, malgré une grande étendue de banquise, il n'est pas rare d'observer des "pics" de concentrations supérieurs d'un facteur 10 au bruit de fond d'hiver. Au cours de ces épisodes, les concentrations atteintes sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées en été. Ce phénomène mis en évidence sur d'autres sites côtiers antarctiques (Wagenbach et al., 1988 ; Wagenbach, 1996 ; Savoie et al., 1993) est certainement dû à la pénétration de dépressions océaniques particulièrement actives vers l'intérieur de la banquise voir du continent apportant ainsi de grosses quantités de sel de mer. Le rôle des polynies comme sources d'aérosols marins durant l'hiver n'est pas non plus à exclure. En effet, des débauches précoces (et non définitives) dues à des périodes de vents forts sont apparues durant les hivers 1991-1994 laissant apparaître l'eau libre à proximité du site de prélèvement.

Si l'on compare maintenant ces variations saisonnières avec celles rencontrées dans d'autres stations côtières, on constate que Mawson, avec des maxima en hiver et des minima en été (Savoie et al., 1993) ainsi que la base allemande (maxima obtenus durant l'automne et minima de décembre à février ; Wagenbach et al., 1988) sont en opposition de phase avec Dumont d'Urville. La base française se distingue de ces deux autres stations par son insularité. Durant les mois d'été, un bras de mer se découvre entre la base et le continent. Compte tenu de la direction des vents dominants, ce bras de mer est une source extrêmement importante d'embruns marins. Nos observations supportent donc le fait que les variations temporelles des concentrations en sel de mer peuvent être influencées par des facteurs locaux comme suggéré par Wagenbach et al., (1988).

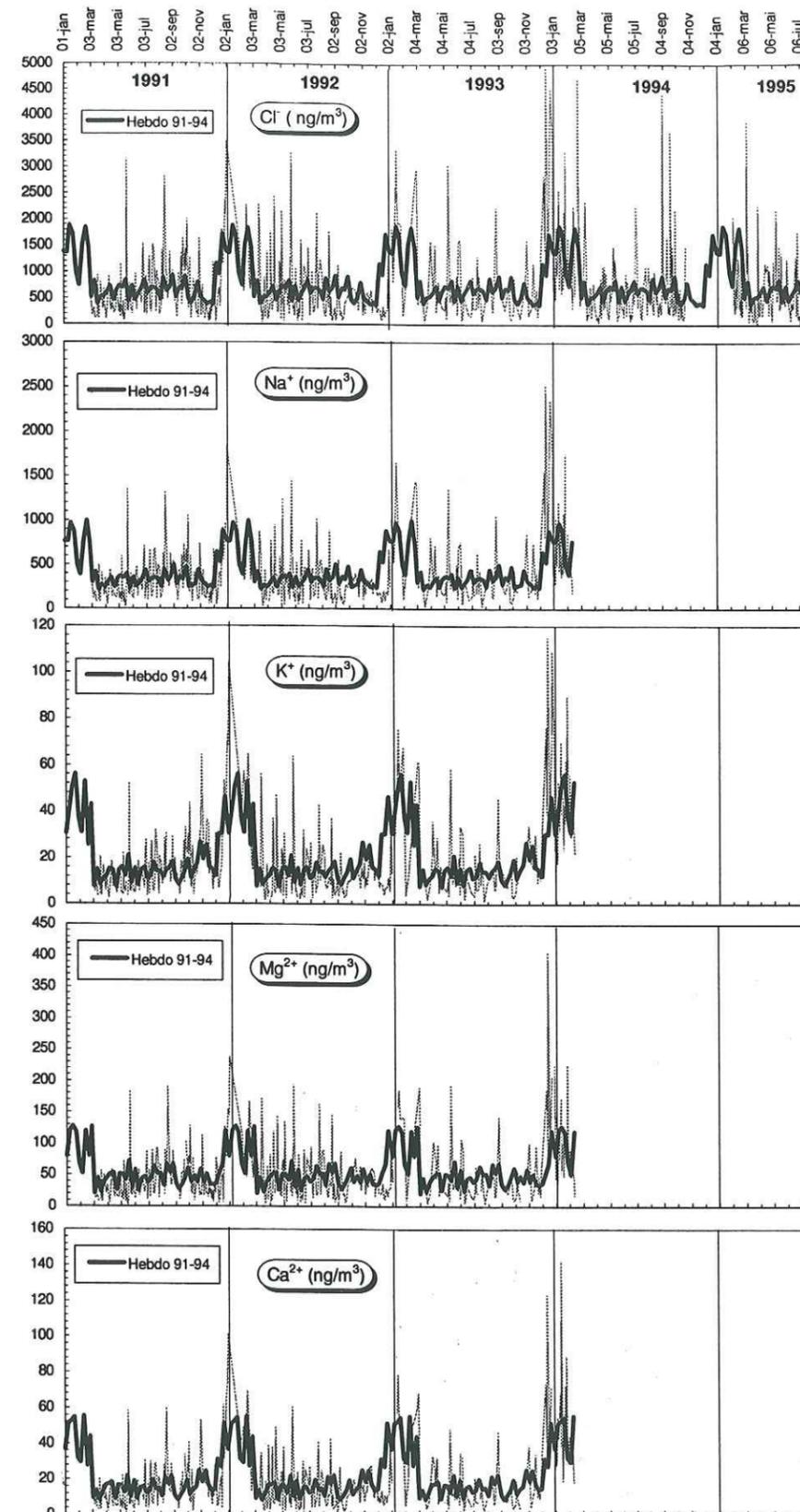
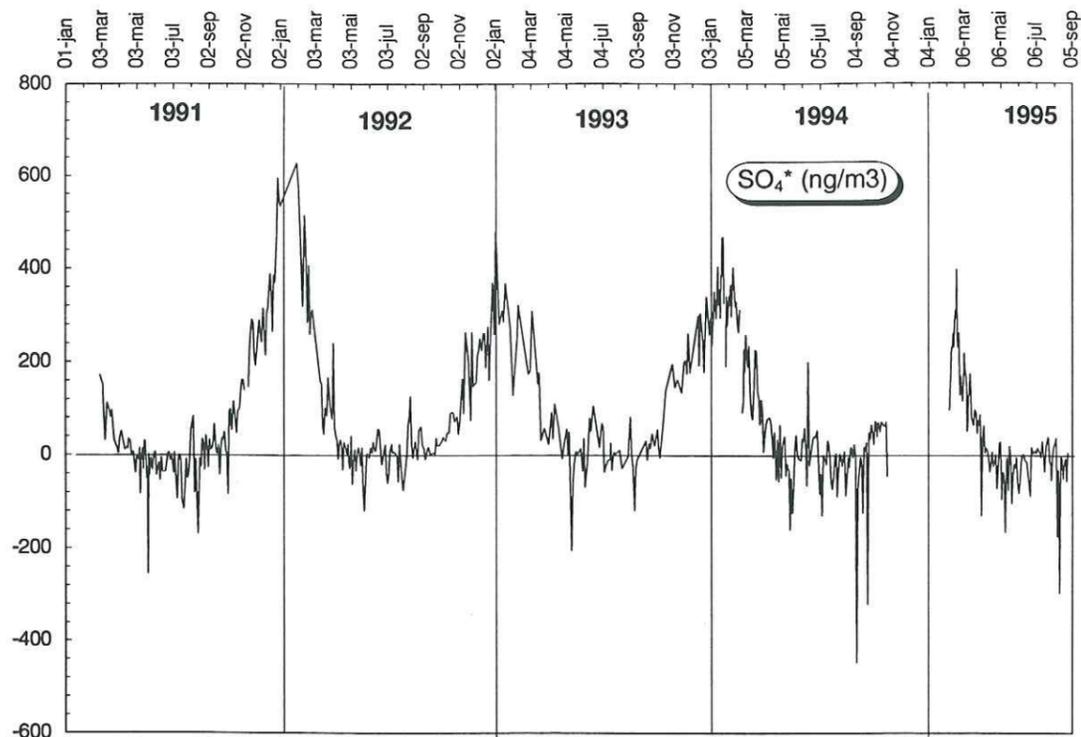
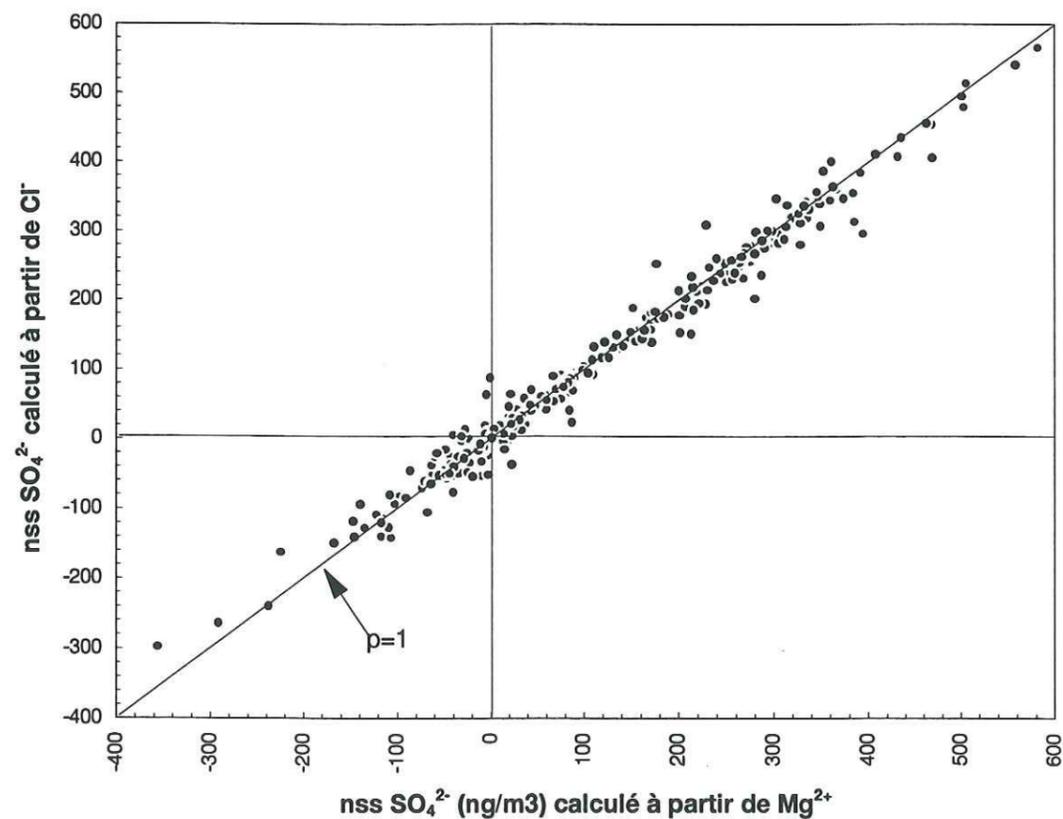


Figure 6.2: Variations temporelles des concentrations en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  mesurées dans l'aérosol collecté à Dumont d'Urville.



**Figure 6.3 :** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en sulfate en excès mesurées à Dumont d'Urville de 1991 à 1995.



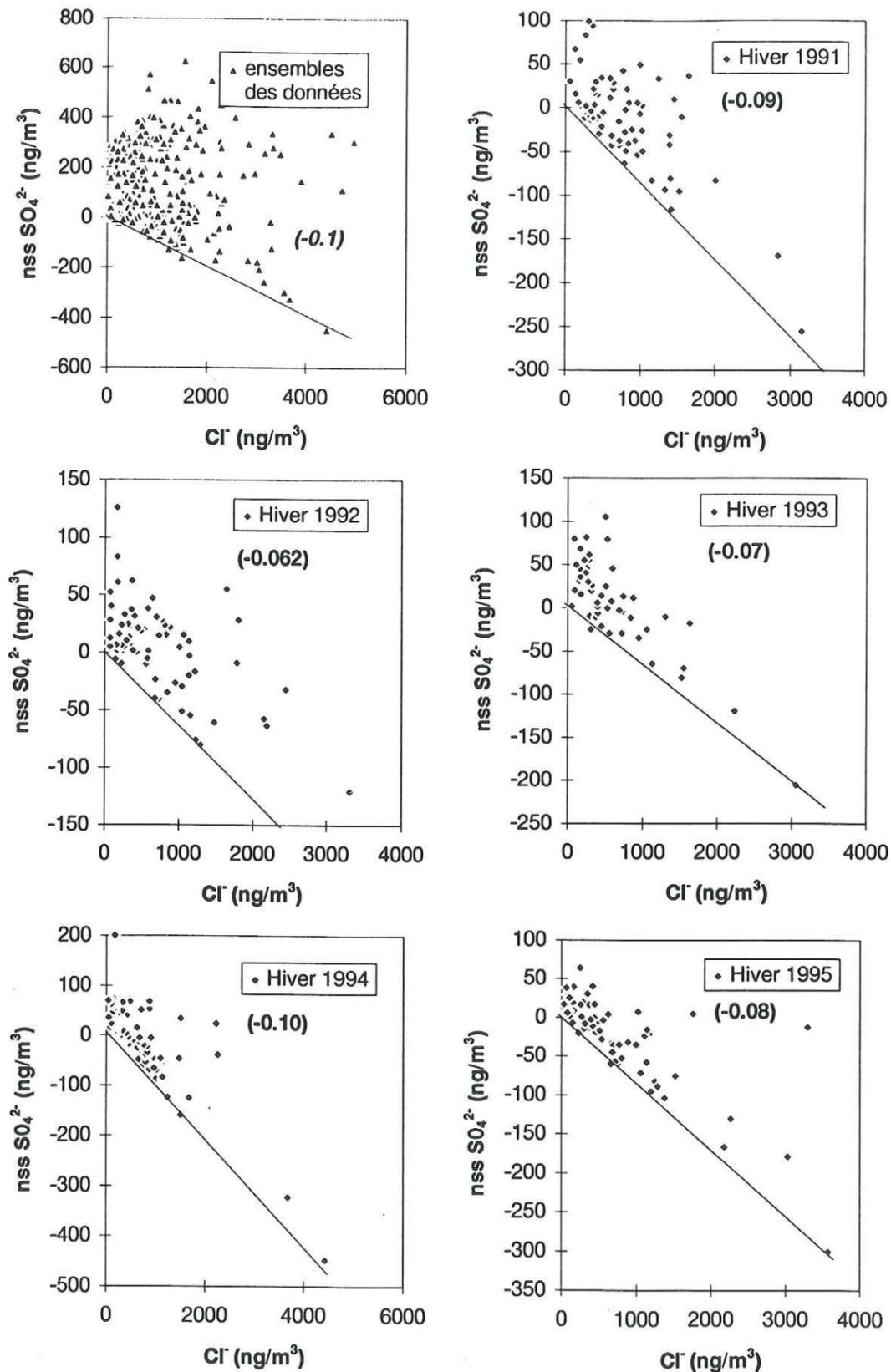
**Figure 6.4 :** Concentrations en  $nss SO_4^{2-}$  calculées en prenant comme élément de référence de l'eau de mer le chlore et le magnésium.

### 3. Le fractionnement de l'aérosol marin.

Pour calculer le sulfate en excès, nous avons appliqué la relation (6.2). On observe, durant les mois d'hiver, des valeurs négatives (voir figure 6.3) qui sont toujours présentes lorsque l'on utilise un autre indicateur marin comme le magnésium (voir figure 6.4). La présence de valeurs négatives pour  $SO_4^*$  durant l'hiver ne peut donc pas s'expliquer par un artefact de calcul lié aux choix de l'élément de référence marine. La présence de concentrations négatives pour le sulfate en excès a aussi été observée sur d'autres sites antarctiques dans l'aérosol (Wagenbach et al., 1988 ; Pzenny et al., 1989), dans les neiges de surface (Gjessing, 1984 ; Gjessing, 1989 ; Maupetit et al., 1992), dans le névé (Minikin et al., 1994) ainsi que dans la glace (Mulvaney et al., 1992). Elles ont aussi été observées aux hautes latitudes Nord dans l'aérosol par Saltzman et al., (1986). L'obtention de ces valeurs négatives indiquent que, durant l'hiver, on assiste à un fractionnement de l'aérosol marin qui conduit à son appauvrissement en sulfate. Le rapport  $SO_4^{2-}/x$  (où  $x$  est la référence marine:  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) de l'eau de mer ne peut donc plus être appliqué pour évaluer la quantité de sulfate en excès.

#### 3.1 Le calcul d'un "nouveau" rapport $SO_4^{2-}/Cl^-$ .

Pour effectuer ce calcul, nous nous sommes inspirés de la méthode proposée par Wagenbach (Wagenbach, communication personnelle) et décrite par Ulrich Trefzer dans son Diplomarbeit. Nous avons reporté les concentrations atmosphériques en sulfate en excès (calculées à partir de la relation 6.2) en fonction des teneurs atmosphériques en chlore pour l'ensemble des données d'une part et pour chaque hiver (voir figure 6.5) d'autre part. Sur ces différentes figures, l'enveloppe inférieure du nuage de points permet d'estimer le rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  pour l'aérosol marin fractionné. La pente des droites ( $nss SO_4^{2-}/Cl^-$ ) s'ajustant le mieux avec cette enveloppe inférieure est indiquée sur chaque graphique entre parenthèses. A partir de la valeur de ces pentes on peut calculer un nouveau rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  ( $k^*$ ) pour les aérosols susceptibles d'être les plus fractionnés (cf relation 6.3).



**Figure 6.5 :** Variations du sulfate en excès en fonction des concentrations en chlore, les valeurs entre parenthèses représentent les pentes des différentes droites.

$$p \text{ (pente de la droite)} = \frac{nss SO_4^{2-}}{Cl^-} = \frac{SO_4^{2-} - 0.14 \times Cl^-}{Cl^-} \quad (6.3)$$

d'où

$$k^* = \frac{SO_4^{2-}}{Cl^-} = p + 0.14 \quad (6.4)$$

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau 6.1.

	eau de mer	hiver 1991	hiver 1992	hiver 1993	hiver 1994	hiver 1995
$SO_4^{2-}/Cl^-$	0.14	0.05	0.08	0.07	0.04	0.06

**Tableau 6.1 :** Rapports  $SO_4^{2-}/Cl^-$  calculés à partir de l'équation (6.4) pour les aérosols d'hiver. Le rapport marin est donné à titre indicatif.

Ces rapports sont inférieurs d'un facteur 2 à 4 au rapport existant dans l'eau de mer. Cependant, il faut bien avoir à l'esprit que ces rapports calculés correspondent à des rapports minimaux pour l'ensemble des données d'hiver ; ils sont donc synonymes d'un fractionnement "maximal" de l'aérosol marin.

### 3.2 Comparaison avec d'autres études.

Dans le tableau 6.2, nous avons reporté les rapports  $SO_4^{2-}/Cl^-$  mesurés sur plusieurs sites côtiers antarctiques. Certaines études utilisant le sodium comme l'indicateur marin nous avons aussi reporté les rapports  $SO_4^{2-}/Na^+$  dont la valeur dans l'eau de mer est de 0.25 en masse.

site de prélèvement	type de prélèvement	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup>	références
Dumont d'Urville	neiges de surface	0.07- <b>0.1</b> -0.12	0.16- <b>0.18</b> -0.23	Maupetit et al.,(1992)
Georg von Neumayer	aérosols	(0.029-0.032)	0.058	Minikin et al.,(1994)
Filchner-Ronne ice shelf	névé (puit)	(0.02-0.033)	0.04- <b>0.05</b> -0.06	Minikin et al.,(1994)
Queen Maud Land	neiges de surface	0.04-0.09	0.08-0.16	Gjessing, (1989)
Riissen-Larseniser Ice Shelf	neiges de surface	0.1	(0.18-0.2)	Gjessing, (1984)
Dumont d'Urville	aérosols	0.04-0.08		Ce travail

**Tableau 6.2:** Intercomparaison des rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup> mesurés sur différents sites côtiers antarctiques. Les valeurs en caractère gras correspondent à des valeurs moyennes. Les valeurs reportées entre parenthèses sont estimées en supposant un rapport Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup> égal à 1.8 ou à 2.

Concernant la phase aérosol, nous observons une assez bonne cohérence entre les rapports mesurés à Dumont d'Urville et à Georg von Neumayer. En effet les rapports observés à la base française et à la base allemande sont respectivement inférieurs d'un facteur 3.5 et 4 au rapport de l'eau de mer. Concernant les neiges, la dispersion des valeurs est sensiblement plus grande : neiges très appauvries sur le Filchner-Ronne ice shelf et beaucoup moins pour les 3 échantillons mesurés à Dumont d'Urville. Toutefois, même pour ces échantillons les rapports sont près de deux fois plus faibles que celui de l'eau de mer.

Ce phénomène de fractionnement de l'aérosol marin a peu été étudié. Gjessing(1989) émet différentes hypothèses pour essayer d'expliquer les teneurs négatives pour le nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qu'il trouve dans la neige de surface. Après en avoir rejeté la possibilité d'un relargage de sulfate par le manteau neigeux ainsi qu'un appauvrissement en sulfate de la microcouche océanique de surface il suggère que le déficit de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peut être causé par le gel de l'aérosol marin durant l'hiver ; cette hypothèse étant basée principalement sur l'étude de Richardson, (1976).

### 3.3. L'étude de Richardson (1976) : implications sur les rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup>.

Richardson (1976) a étudié l'évolution chimique de l'eau de mer au cours de son refroidissement. Vers -2 °C, les premiers cristaux de glace apparaissent ; les solutés ayant une plus grande affinité pour la phase liquide la formation de glace entraîne, de ce fait, un enrichissement de la solution résiduelle en solutés. Au fur et à mesure que la température décroît, la proportion de glace augmente aux dépens de la phase liquide. La solution résiduelle va donc être de plus en plus enrichie en sels (d'où une salinité qui croît) ; cette saumure présente donc une composition chimique de plus en plus différente de la composition initiale de l'eau de mer. Après avoir attendu l'équilibre thermique entre la glace et la phase liquide, Richardson mesure les concentrations en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> dans la saumure. Dans les figures 6.6 et 6.7 nous avons reporté l'évolution des rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup> et du rapport Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup> dans la phase liquide en fonction de la température. Jusqu'à -7 °C, les rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup> sont identiques à ceux de l'eau de mer. A -8.2 °C, on assiste à la formation d'un précipité de mirabilite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O). L'apparition de ce précipité va entraîner un appauvrissement de la saumure en sulfate et en sodium. La quantité initiale de sulfate dans l'eau de mer initiale étant beaucoup plus faible (facteur 5 environ) que la quantité de sodium, on assiste alors à une baisse des rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup> et une augmentation du rapport Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup>. Vers -10 °C, il y a formation de dihydrate de sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) qui accentue le déficit de sulfate dans la saumure. La température diminuant à -24 °C, le rapport Cl<sup>-</sup>/ Na<sup>+</sup> augmente brusquement du fait de l'apparition d'un précipité de dihydrate de chlorure de sodium (NaCl.2H<sub>2</sub>O).

Par cette étude de laboratoire, nous voyons que la saumure présente dans la glace de mer est d'autant plus appauvrie en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que la température d'équilibre est basse. Peut-on extrapoler l'étude de Richardson aux conditions naturelles ? Un élément de réponse nous est fourni par Gjessing,(1989) qui décrit une expérience menée par Holmgren : en exposant la surface d'un échantillon d'eau de mer à de l'air entre -15 et -18 °C, ce dernier constate un gel de la surface de l'échantillon. L'analyse chimique des drains de saumures présents dans cette glace de mer montre des rapports SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Cl<sup>-</sup> inférieurs d'un facteur 0.2 à 0.25 au rapport marin. Cette expérience montre bien qu'il est possible d'obtenir de la saumure très appauvrie en sulfate dans des conditions atmosphériques proches de celles de sites côtiers antarctiques. La présence de saumure très pauvre en sulfate dans le Shelf de Ross (Cragin et al., 1983) vient appuyer aussi cette dernière remarque.

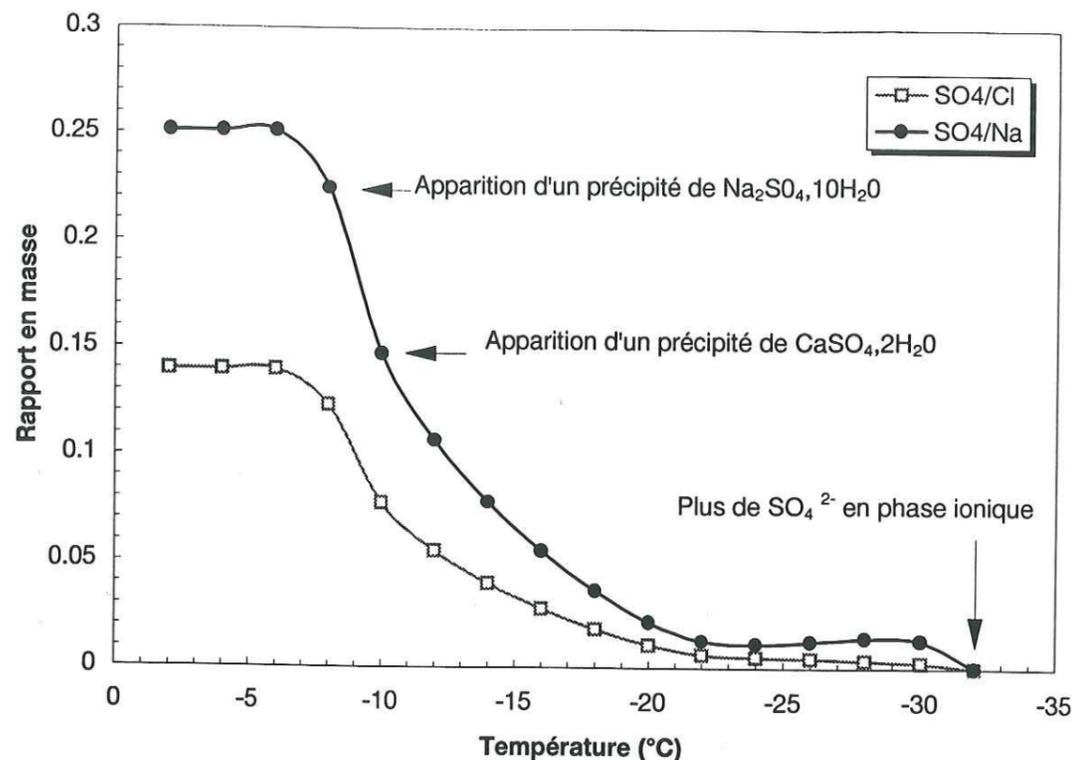


Figure 6.6 : Variations des rapports  $SO_4^-/Na^+$ ,  $SO_4^-/Cl^-$  dans la saumure en fonction de la température (d'après l'étude de Richardson, 1976).

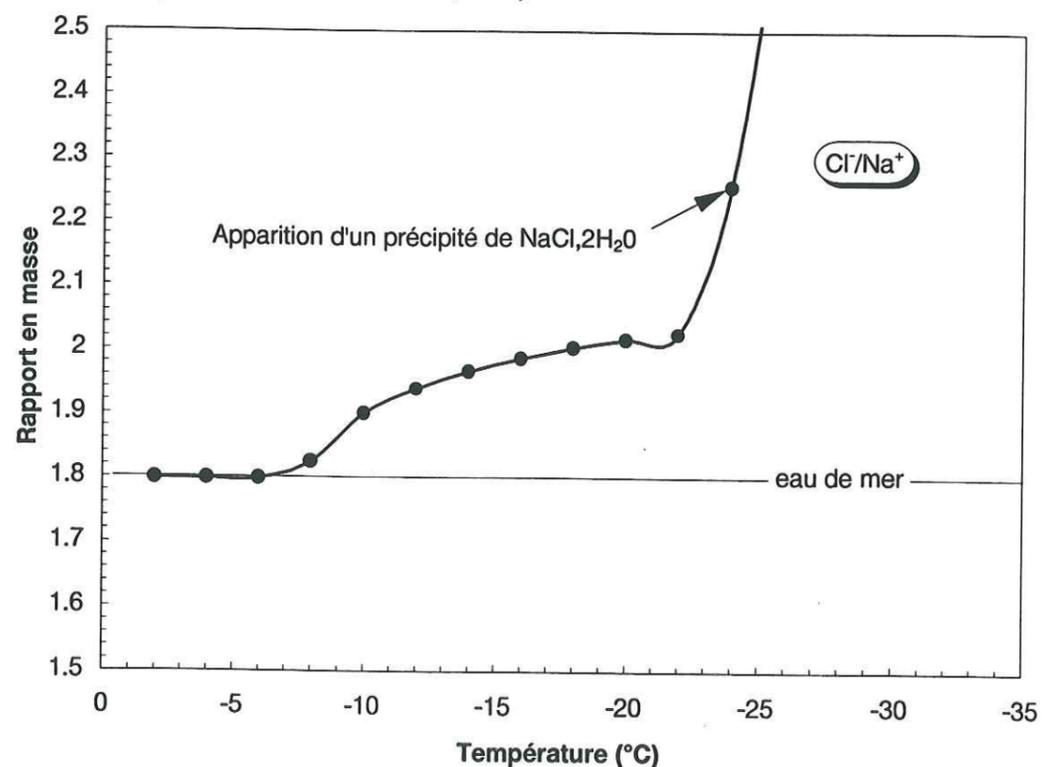


Figure 6.7 : Variations du rapport  $Cl^-/Na^+$  dans la phase liquide en fonction de la température. (d'après Richardson, 1976).

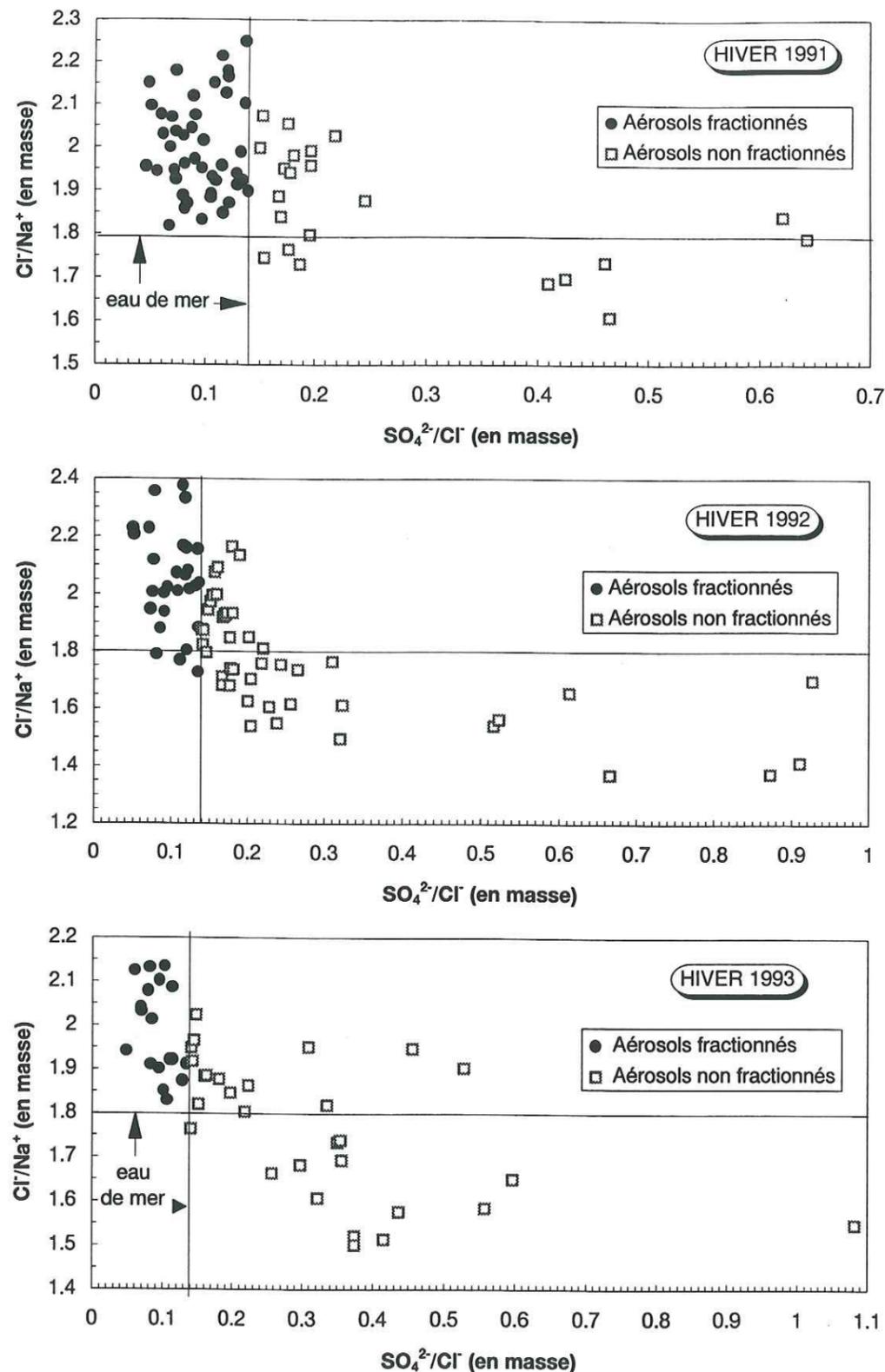
Afin de confirmer l'influence des processus de congélation sur le fractionnement de l'aérosol, il est intéressant de connaître le comportement du rapport  $Cl^-/Na^+$  dans cet aérosol. L'étude de Richardson montre, en effet, qu'un déficit de sulfate dans la saumure est aussi accompagné par une augmentation du rapport  $Cl^-/Na^+$ . Pour ce faire, nous avons reporté, pour les aérosols d'hiver, l'évolution du rapport  $Cl^-/Na^+$  en fonction du rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  (voir figure 6.8). Compte tenu des remarques faites préalablement sur l'obtention des concentrations en sodium (voir chapitre 3), nous avons éliminé systématiquement tous les échantillons présentant des teneurs en  $Na^+$  supérieures à 4 ppm. D'après la figure 6.8, il semblerait que les aérosols présentant un rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  inférieur à celui de l'eau de mer (aérosol que nous appellerons fractionnés) possèdent un rapport  $Cl^-/Na^+$  supérieur à ceux mesurés dans les aérosols "non fractionnés". Cette tendance est faible pour l'hiver 1991, elle est, en revanche, plus marquée pour les hivers suivants puisque tous les aérosols présentant des rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  inférieur à 0.14 possèdent des rapports  $Cl^-/Na^+$  supérieurs à 1.8.

Selon Richardson (1976), à un rapport  $SO_4^{2-}/Cl^-$  de 0.1 correspond un rapport  $Cl^-/Na^+$  de 1.9 (voir figures 6.6 et 6.7) ce qui n'est pas incompatible avec la valeur de 2 que nous observons dans l'aérosol d'hiver (voir tableau 6.3)

	Hiver 1991	Hiver 1992	Hiver 1993
$Cl^-/Na^+$	2.0 (0.1)	2.05 (0.17)	1.98 (0.17)
$SO_4^{2-}/Cl^-$	0.09 (0.03)	0.1 (0.02)	0.09 (0.02)

Tableau : rapports moyens  $Cl^-/Na^+$ ,  $SO_4^{2-}/Cl^-$  pour les aérosols fractionnés. Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type.

Il semble donc que le fractionnement de l'aérosol marin qui conduit à un appauvrissement en sulfate s'accompagne aussi d'une augmentation du rapport  $Cl^-/Na^+$ . Cette constatation vient donc appuyer la thèse d'un fractionnement de l'aérosol par des processus de congélation. Nous pouvons alors invoquer deux scénarios expliquant le fractionnement de l'aérosol durant l'hiver.



**Figure 6.8** : Evolution du rapport  $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$  en fonction du rapport  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$  dans l'aérosol d'hiver collecté à Dumont d'Urville. Les aérosols fractionnés correspondent aux rapports  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$  inférieurs à celui de l'eau de mer (0.14).

### 3.4 Deux scénarios pour expliquer le fractionnement de l'aérosol.

Nous avons vu que le gel de l'eau de mer entraînait son fractionnement chimique. On peut maintenant se demander où se produit ce fractionnement : au moment, voire avant l'émission ou au cours du transport dans l'atmosphère.

**Première hypothèse** : l'aérosol à Dumont d'Urville en hiver provient d'une source qui est, est déficitaire en sulfate. Contrairement au pack de l'hémisphère Nord, la banquise autour de l'Antarctique se caractérise par une plus grande quantité d'eau libre et de glace fine en son sein. En effet, les vents violents et les courants marins circumpolaires vont produire des ruptures au sein de la glace de mer et ainsi laisser apparaître l'eau libre qui pourra ensuite regeler. En hiver, au maximum d'extension de la banquise l'eau libre et la glace fine à l'intérieur de la banquise représente environ 21 % de la surface totale du pack (Gloersen et al., 1992). Les ruptures de la banquise ainsi que le gel de l'eau interstitielle peuvent sans doute être à l'origine de la libération de grosses quantités de saumure. Il existerait alors des zones à l'intérieur du pack (polynies) particulièrement riches en saumure qui constitueraient une source d'aérosols appauvris en sulfate.

**Deuxième hypothèse** : l'aérosol est arraché à la surface de la mer par le vent. Initialement sa composition chimique est identique à celle de l'eau de mer. Cependant au cours de son transport, et compte tenu de sa grande surface d'échange, il se retrouve rapidement en équilibre thermique avec l'air froid environnant. De la même façon que pour l'eau de mer, sa congélation entraîne son fractionnement chimique. Cependant, l'obtention d'un aérosol appauvri en sulfate nécessite en plus d'un fractionnement chimique, un fractionnement physique. En effet, le fractionnement chimique se produit à l'intérieur de la particule. Si cet aérosol fractionné arrive sur nos filtre en une seule entité, (partie solide plus partie liquide) ; l'analyse des filtres donnera la composition chimique de l'aérosol dans son ensemble c'est à dire une composition chimique moyenne identique à celle de l'eau de mer. Il faut alors invoquer des processus physiques à l'intérieur de la particule qui séparent la phase solide de la phase liquide. Le gel de l'aérosol peut certainement produire des forces de ruptures qui pourront entraîner sa cassure. Les études d'impacteur combinées à une analyse par microscopie permettraient de mieux appréhender ces processus physiques.

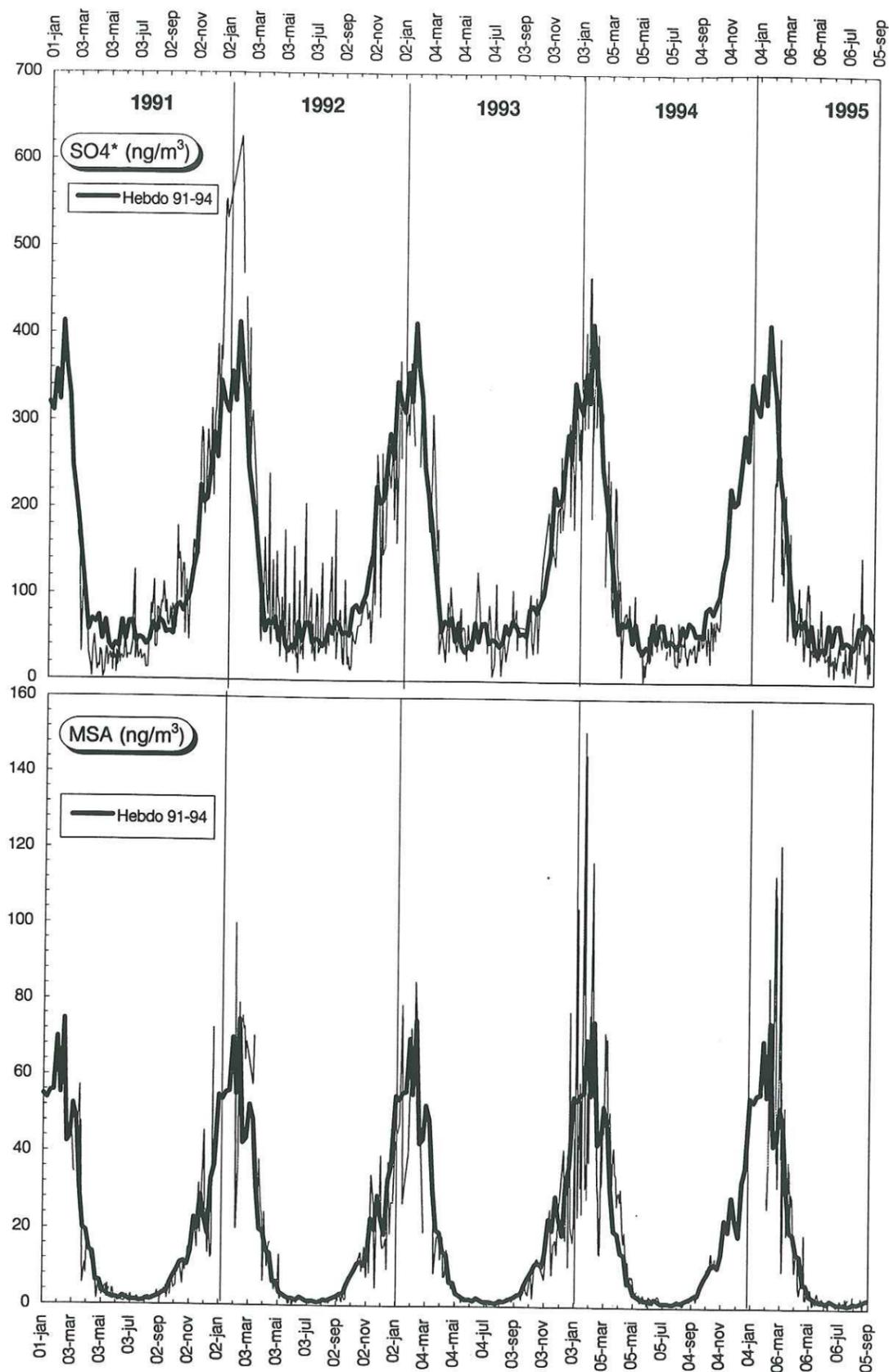
### 3.5. Conclusions

Le déficit de sulfate dans l'aérosol marin observé sur le littoral antarctique au cours de l'hiver est certainement dû à un fractionnement chimique lors du gel de l'eau de mer ou de l'aérosol. Les études d'impacteur initiées en 1995 à Dumont d'Urville permettront sans doute d'apporter des précisions sur les processus responsables de ce fractionnement.

Les températures requises pour obtenir des rapports  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  inférieurs d'un facteur 4 au rapport marin sont compatibles avec les températures atmosphériques régnant sur la côte antarctique durant l'hiver. A contrario, les températures d'été semblent trop élevées pour produire un tel fractionnement. Pour le calcul du sulfate en excès, nous avons donc corrigé uniquement les valeurs d'hiver (période allant de mai à octobre). Le  $\text{SO}_4^{*-}$  est calculé en utilisant, non plus le rapport 0.14 de l'eau de mer, mais celui estimé à partir des données de l'hiver 1994 (0.04). Nous avons choisi le rapport le plus faible afin de n'avoir plus aucunes valeurs négatives. Dans la suite de l'exposé, il faudra donc avoir toujours à l'esprit que ce type de correction peut surestimer les concentrations hivernales en sulfate en excès.

## DEUXIÈME PARTIE.

### LES VARIATIONS TEMPORELLES DES ESPÈCES SOUFRÉES SUR LE LITTORAL ANTARCTIQUE.



**Figure 6.9 :** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en sulfate en excès et en acide méthanesulfonique dans l'aérosol collecté à Dumont d'Urville de 1991 à 1995.

## Introduction

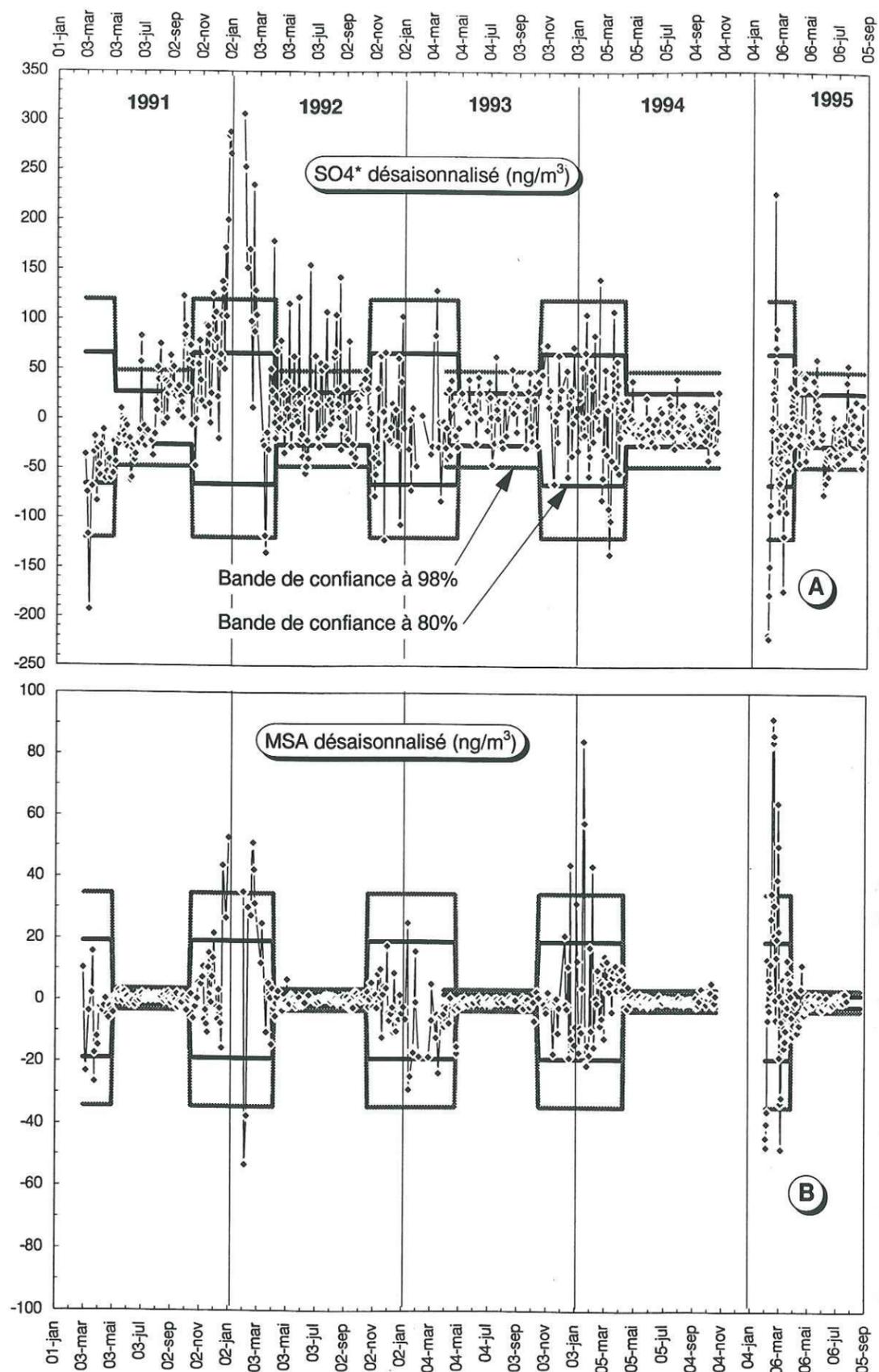
Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux variations temporelles des concentrations en composés soufrés atmosphériques observés sur le littoral antarctique. Pour ce faire, nous nous baserons sur la figure 6.9 qui représente les variations temporelles des teneurs en  $SO_4^*$  et en MSA mesurées à Dumont d'Urville. Dans cette figure, nous avons aussi reporté les concentrations "hebdomadaires" de ces différents composés. Cette concentration "hebdo" est calculée de la manière suivante : l'ensemble des prélèvements est regroupé en une seule année fictive, on effectue ensuite la moyenne de tous les points appartenant à la même semaine. Cette opération est répétée pour les 52 semaines que comporte une année. On obtient ainsi les variations hebdomadaires des différents composés sur l'année. Cette saisonnalité calculée est ensuite dupliquée pour les 5 années que couvre notre étude. La concentration "hebdo 91-94" (voir figure 6.9) a été calculée à partir de l'ensemble des données mesurées entre 1991 et 1994. De cette figure, on peut dégager deux faits marquants.

Premièrement, il existe une très forte saisonnalité au cours de l'année. Les valeurs d'hiver sont, en moyenne, inférieures d'un facteur 6 pour le  $SO_4^*$  et 30 pour l'acide méthanesulfonique aux valeurs d'été. Ces fortes variations saisonnières sont remarquablement stables d'une année sur l'autre. Ceci est particulièrement vrai pour l'acide méthanesulfonique où le démarrage de l'augmentation des concentrations se produit toujours autour du 2 septembre pour les 5 années de prélèvements.

Deuxièmement durant l'été 1991-1992 il semblerait que les concentrations en  $SO_4^*$  soient particulièrement élevées par rapport aux valeurs d'été observées les autres années.

Dans cette partie, nous nous focaliserons d'abord sur les variations interannuelles de MSA et de  $SO_4^*$  puisqu'un phénomène particulier semble se produire durant l'été 1991-1992. Ensuite nous essaierons de définir le ou les phénomènes naturels qui entraînent ces fortes variations saisonnières très régulières d'une année sur l'autre.

Cette étude sera basée sur les prélèvements atmosphériques que nous avons effectués à Dumont d'Urville mais aussi sur ceux obtenus à Georg von Neumayer et à Mawson.



**Figure 6.10 :** Variations temporelles du  $\text{SO}_4^*$  désaisonnalisé et du MSA désaisonnalisé et bandes de confiance à 80% et 98 %.

Chapitre 6 : Etude des composés soufrés ( $\text{MSA}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans l'atmosphère du littoral antarctique.

## I. Les variations interannuelles des composés soufrés : mise en évidence de sulfate volcanique.

### I.1 Étude descriptive.

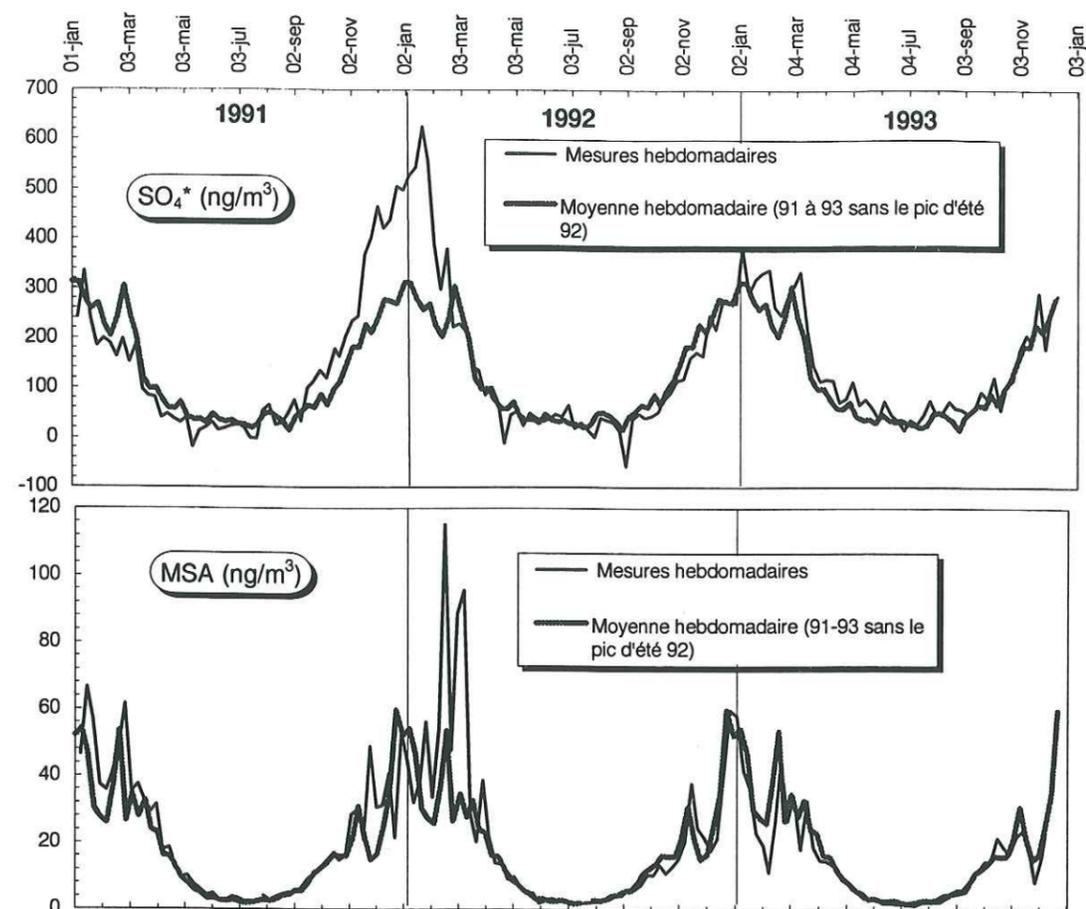
Pour mettre en évidence les variations interannuelles, nous avons désaisonnalisé les enregistrements de sulfate et de MSA. Pour ce faire, nous avons ôté, pour chaque prélèvement, la concentration "hebdomadaire" correspondante. Les résultats sont reportés dans la figure 6.10. Nous y avons aussi reporté les bandes de confiance à 80% ( $\pm 1.28\sigma$ ) et à 98% ( $\pm 2.33\sigma$ ). La variabilité des concentrations en MSA et en  $\text{SO}_4^*$  étant plus grande l'été que l'hiver (cf figure 6.10), nous avons calculé un écart type ( $\sigma$ ) d'hiver et un d'été.

#### I.1.1 Le sulfate en excès.

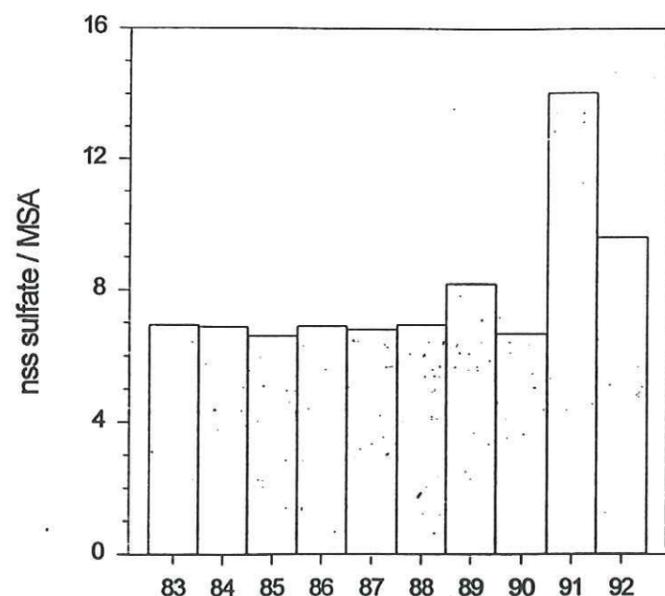
Sur la figure 6.10A, on retrouve bien l'existence de concentrations en  $\text{SO}_4^*$  particulièrement élevées durant l'été 1991-1992 par rapport aux étés suivants. Plus d'une dizaine d'échantillons présente des concentrations largement supérieures à la bande de confiance à 98%. Ce "surplus" de sulfate peut atteindre  $300 \text{ ng/m}^3$ , ce qui représente une augmentation atteignant 100% de la valeur des autres étés. Cet "excès" de sulfate apparaît courant Novembre 1991. Il est difficile cependant de donner une date plus précise compte tenu de la forte variabilité des concentrations en  $\text{SO}_4^*$  durant l'été. L'interruption des prélèvements au cours du mois de janvier 1992 (voir chapitre 2) est particulièrement gênante car elle nous empêche de situer exactement le maximum. Néanmoins, le prélèvement du 2 février 1992 présente encore ce large "surplus" de sulfate. La perturbation qui a produite cette augmentation de  $\text{SO}_4^*$  a donc pris place à Dumont d'Urville à partir de novembre 1991, a connu une phase maximale au cours du mois de janvier 1992 puis une phase de décroissance à partir de février 1992.

Concernant les mois d'hiver, on observe une plus grande variabilité des concentrations durant l'hiver 1992. Tout au long de cet hiver, un certain nombre de prélèvements présente des

Chapitre 6 : Etude des composés soufrés ( $\text{MSA}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans l'atmosphère du littoral antarctique.



**Figure 6.11 :** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en MSA et nss  $SO_4^{2-}$  à Mawson (Savoie et Prospero communication personnelle, données non publiées).



**Figure 6.12 :** Evolution temporelle du rapport MSA /  $SO_4^*$  de "printemps" (moyennes de septembre à décembre) dans l'aérosol de Georg von Neumayer (Wagenbach, communication, personnelle).

surplus de sulfate qui peuvent atteindre  $100 \text{ ng/m}^3$ .

### I.1.2 L'acide méthanesulfonique.

Il existe une très grande variabilité des concentrations de MSA durant l'été (cf figure 6.10B). En effet, un certain nombre de points sont en dehors des intervalles de confiance (valeurs supérieurs ou inférieurs) et ce quelque soit l'été considéré. Néanmoins, si l'on examine les valeurs d'été dans leur ensemble on observe aucune tendance inter annuelle. Concernant les valeurs d'hivers elles sont d'une remarquable stabilité et aucune tendance inter annuelle n'est identifiable.

Les figures 6.10A et 6.10B indiquent donc que l'acide méthanesulfonique durant l'été présente une variabilité beaucoup plus grande que le  $SO_4^*$ . En revanche, l'inverse est vrai pour les valeurs d'hiver. Le surplus de  $SO_4^*$  de l'été 1991 n'est pas visible dans les concentrations en MSA. Il en est de même pour les pics de sulfate que l'on observe durant l'hiver 1992.

### I.1.3. Mise en évidence d'une perturbation en sulfate en d'autres sites côtiers antarctique durant l'été 1991-1992.

#### I.1.3.1 A la base australienne de Mawson

Savoie et al., (1993) ont publié leurs valeurs de sulfate en excès observées à Mawson jusqu'en décembre 1991. Sur cette série de mesure, on remarque, en décembre 1991, des valeurs de sulfate en excès qui dépassent les  $400 \text{ ng/m}^3$  alors que les années précédentes les valeurs pour ce mois restent comprises entre 250 et  $300 \text{ ng/m}^3$ . Les auteurs n'ont pas discuté la forte valeur de décembre 1991, leur monitoring s'arrêtant justement ce mois là. Savoie et Prospero nous ont communiqué les concentrations en MSA et nss sulfate pour les années 1991, 1992, 1993 (voir figure 6.11). Comme pour nos échantillons, nous avons calculé les concentrations moyennes hebdomadaires en omettant les valeurs de l'été 1991. On constate tout d'abord que les maxima calculés pour l'été (de l'ordre de  $250 \text{ ng/m}^3$  pour le nss  $SO_4$  et de  $50 \text{ ng/m}^3$  pour le MSA) sont

cohérents avec les valeurs reportées pour les années antérieures (Savoie et al., 1993). Le "surplus" de sulfate (d'environ 200 ng/m<sup>3</sup>) durant l'été 1991-1992 est là aussi très visible. Il correspond à un doublement des concentrations en sulfate par rapport aux autres années. Ce surplus de sulfate qui n'est pas accompagné d'une augmentation notable de l'acide méthanesulfonique, apparaît sans ambiguïté en novembre 1991 et passe par un maximum en janvier 1992.

#### I.3.1.2 A Georg von Neumayer.

Wagenbach (communication personnelle) note une forte augmentation du rapport nss SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MSA à la base allemande durant le printemps (de septembre à décembre) 1991 (voir figure 6.12). Le rapport SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MSA qui est habituellement voisin de 7 passe à 14 pour l'année 1991 ce qui correspond à un doublement des concentrations en sulfate en excès durant cette période. Malheureusement, les données dont nous disposons intègrent une période de temps trop longue (4 mois) et nous ne pouvons pas connaître précisément le début de la perturbation ainsi que sa phase maximale. Si l'on se réfère à l'article de Wagenbach et al., (1988) la valeur médiane pour cette période de 4 mois est d'environ 150ng/m<sup>3</sup>. L'augmentation moyenne de sulfate pour les 4 mois considérés est donc d'environ 150 ng/m<sup>3</sup>.

#### I.3.1.3 Comparaison entre les trois stations.

Nous avons vu que le "surplus" de sulfate en excès observé pendant l'été 1991-1992 à Dumont d'Urville est aussi visible à Mawson et à Georg von Neumayer. Dans les trois stations, cette perturbation n'est pas accompagnée d'une hausse des concentrations en MSA. Il existe un bon synchronisme entre Dumont d'Urville et Mawson (excès visible à partir de Novembre 1991 et maximal durant Janvier 1992). L'amplitude du phénomène est très cohérente entre les trois stations et correspond à un doublement des concentrations en sulfate habituellement mesurées durant l'été austral soit un apport de sulfate d'environ 200 ng/m<sup>3</sup> (au maximum de la perturbation). Nous allons maintenant discuter l'origine de cette perturbation.

## I.2 Interprétation

### I.2.1 La perturbation de l'été 1991-1992.

Pour ce phénomène qui présente un caractère global pour l'ensemble de la côte antarctique, on ne peut pas invoquer une activité biologique de l'océan antarctique particulièrement intense durant cet été car elle serait alors accompagnée d'une perturbation en acide méthanesulfonique. En revanche, l'année 1991 a été marquée par deux éruptions majeures, celle du Mont Pinatubo (15°N ; 121°E) en juin, et du Cerro Hudson (45.9°S ; 72.96°W) en août. L'éruption du Cerro Hudson fut moins importante que celle du Pinatubo en terme de quantité de produits émis mais elle est plus proche du littoral antarctique.

#### I.2.1.1 L'éruption du Mont Pinatubo en juin 1991

Après 635 années de faible activité le Mont Pinatubo, situé sur l'île de Luzon aux Philippines (15°N, 121°E), entre en éruption le 15 juin 1991. Cette éruption a fait 300 morts et a entraîné l'évacuation de près de 200000 personnes. Cette éruption de type andésitique a injecté dans l'atmosphère environ 30 millions de tonnes d'aérosols ce qui représente près de trois fois la quantité d'aérosols émise lors de l'éruption du El Chichon en avril 1982 (Mc Cormick et al., 1992 ; Mc Cormick et al., 1995). De par la masse de matériel injectée, l'éruption du Pinatubo représente la plus grande perturbation atmosphérique naturelle de ce siècle (Mc Cormick et al., 1995). Cette quantité d'aérosols est cependant plus faible que celle estimée lors de l'éruption du Krakatau en 1883 (environ 50 millions de tonnes ; Pinto et al., 1989) ou du Tambora en 1815 (plus de 100 millions de tonnes). L'éruption du Pinatubo a été beaucoup étudiée par les scientifiques et a permis de valider un certain nombre d'hypothèses sur le rôle des aérosols volcaniques sur l'environnement. Grâce à cette éruption, les atmosphériciens ont ainsi pu confirmer le rôle prépondérant des processus hétérogènes dans la chimie atmosphérique et en particulier l'importance des aérosols volcaniques dans la partition entre NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>, d'une part, et dans la destruction l'ozone stratosphérique polaire d'autre part (Johnston et al., 1992 ; Dehsler et al., 1992 ; Solomon et al., 1993 ; Koike et al., 1993). Toujours grâce à cette éruption, certains

scientifiques ont pu confronter leurs modèles à cette expérience "grandeur nature". Ainsi, Hansen et al., (1992) ont utilisé l'ensemble des données recueillies sur l'aérosol volcanique du Pinatubo pour modéliser l'impact potentiel de cette éruption sur le climat terrestre. Zhao et al., (1995) ont comparé leur simulation d'aérosols volcaniques effectuée à l'aide d'un modèle microphysique et chimique avec les aérosols "réels". Les mesures satellitaires ainsi que celles au sol (lidar, ballons..) nous donnent une idée précise d'une part sur la dispersion du nuage volcanique et d'autre part sur son évolution chimique au cours du transport.

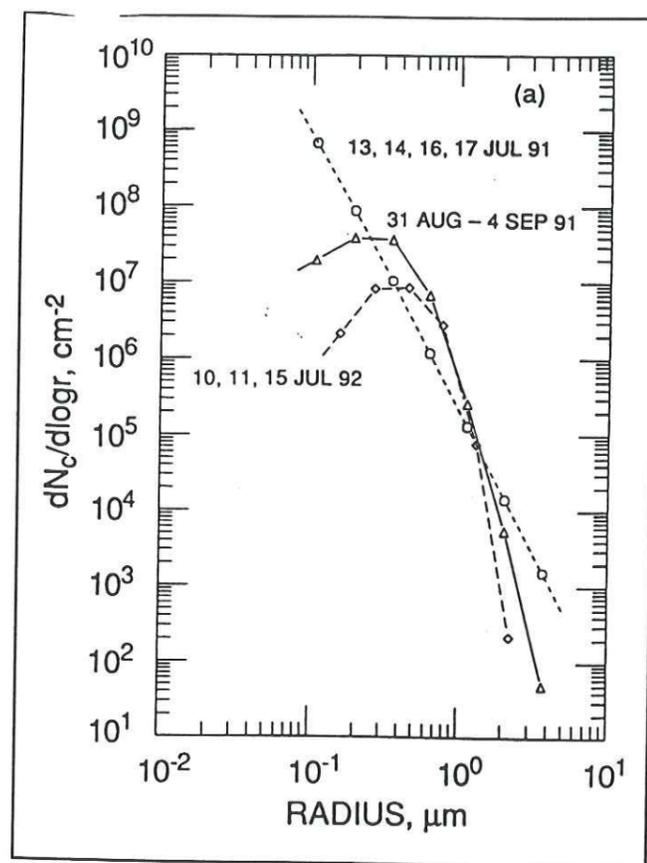
\* Evolution géographique du nuage volcanique.

Bien que le nuage volcanique ait pu atteindre 30 kilomètres d'altitude, l'essentiel du nuage est resté cantonné entre 20 et 25 km (Mc Cormick et Veiga, 1992). Dès son arrivée dans la stratosphère, le nuage est repris par les vents d'Est. Au bout de 3 jours, il a déjà parcouru plus de 3000 kilomètres vers l'Ouest et s'est "étiré" sur plus de 7000 kilomètres. 22 jours après son émission dans l'atmosphère, le nuage fait le tour du globe en longitude (Bluth et al., 1992). A la différence du nuage du El Chichon qui resta confiné dans la ceinture tropicale pendant près de six mois après son éruption, le nuage du Pinatubo a traversé rapidement la ceinture équatoriale pour atteindre, à la fin du mois d'août, les 50°S (Mc Cormick et Veiga, 1992 ; Pitts et Thomason, 1993). La progression du nuage vers les hautes latitudes Sud sera ensuite stoppée par la présence, durant l'hiver, du vortex polaire, véritable barrière protégeant les hautes latitudes de toute intrusion de masses d'air des plus basses latitudes. Ainsi, le nuage qui a atteint les 50°S durant le mois d'août 1991 sera présent au dessus des régions centrales antarctiques qu'à partir de la fin du mois d'octobre, période où le vortex polaire se disloque (Pitts et Thomason, 1993). Durant l'été 1991, un lidar DIAL (Differential Absorption Lidar) qui mesure à la fois la colonne totale d'ozone et les particules stratosphériques a été installé à Dumont d'Urville. Grâce à cet instrument, le nuage du Mont Pinatubo a été observé pour la première fois au dessus de la station les 3 et 4 septembre 1991 (période durant laquelle Dumont d'Urville se situait hors du vortex polaire, David 1995) soit près de deux mois plus tôt qu'au dessus des régions centrales. A Dumont d'Urville, la situation est plus subtile que pour les sites purement continentaux. Contrairement aux régions centrales antarctiques qui se situent en permanence dans le vortex polaire jusque début novembre, la base française est située en bordure de vortex. Compte tenu de

ces cycles de "dilatation-contraction" et de son déplacement géographique, le vortex, suivant l'époque considérée, englobera ou non la base. Cette alternance de période "dans le vortex" et "hors vortex" conditionnera la présence ou l'absence du nuage volcanique dans la stratosphère au dessus de la station française (David, 1995).

\* Evolution "chimique" du nuage volcanique.

Parmi les trente millions de tonnes injectées lors de l'éruption environ 20 millions étaient sous forme de dioxyde de soufre ce qui représente près du triple des émissions du El Chichon (Bluth et al., 1992), le reste étant sous la forme de cendre. Cette première estimation a ensuite été révisée à la baisse. Mc Peters, (1993) estime à 12-15 millions de tonnes la quantité de  $SO_2$  initialement émise ce qui représente environ le double de la masse injectée par le El Chichon. Au cours de son transport, le nuage de dioxyde de soufre va se convertir rapidement en un nuage de gouttelettes d'acide sulfurique. Bluth et al., (1992) estiment la perte de  $SO_2$  durant les 5 premiers jours à environ 1 à 1.5 millions de tonnes par jour. Toujours selon ces auteurs, quinze jours après, l'éruption le nuage volcanique ne possède plus que 60% du  $SO_2$  initialement émis. Read et al., (1993) observent une décroissance exponentielle de la quantité de  $SO_2$  dans le nuage volcanique entre le début de l'éruption et le mois de décembre 1991. Au bout de deux mois, plus de 80% du dioxyde de soufre originel est converti en particules d'acide sulfurique (Zhao et al., 1992 ; Read et al., 1993). Sheridan et al., (1992) ont étudié par microscopie électronique les aérosols volcaniques durant l'été (juillet et août) 1991. L'extrême majorité des fines particules (>99%) sont des particules d'acide sulfurique en phase aqueuse, celles-ci représentant plus de 95% des aérosols volcaniques. Ces gouttelettes d'acide sulfurique vont croître par des processus de coagulation - condensation. On assiste alors à une augmentation du rayon des particules en fonction du temps. D'un rayon effectif de 0.22  $\mu m$  en juillet 1991 elles passent à un rayon de 0.56  $\mu m$  en août - septembre puis à 0.86  $\mu m$  en juillet 1992 (Russel et al., 1993). Simultanément à ce grossissement des particules (qui se fait au dépend des plus petites), ces auteurs observent une réduction de la gamme de taille des particules (cf figure 6.13) car les plus gros aérosols formés vont pouvoir sédimenter par gravité.



**Figure 6.13 :** Evolution temporelle de la distribution en taille des particules du nuage volcanique du Pinatubo. (d'après Russel et al., 1993).

Si l'on extrapole ces résultats aux conditions antarctiques on peut conclure qu'en septembre, le nuage du à l'éruption du Pinatubo observé au dessus de Dumont d'Urville est essentiellement constitué de gouttelettes d'acides sulfurique submicroniques. Sa sédimentation au cours du temps pourra certainement influencer les concentrations atmosphériques en sulfate mesurées au sol.

\* Estimation d'une vitesse de descente des aérosols volcaniques.

Nous avons vu que le maximum de la perturbation de sulfate en excès observé au sol à Dumont d'Urville se situe en janvier 1992 soit environ 4 mois après la première apparition du

nuage volcanique au dessus de Dumont d'Urville. Le nuage est centré vers 24 kilomètres d'altitude (David, 1995). Si l'on considère que le maximum de la perturbation de sulfate mesurée au sol est due à la descente du nuage on peut facilement calculer un taux de descente moyen entre 0 et 24 kilomètres. La descente du nuage au sol serait donc de 6 kilomètres par mois. Les mesures LIDAR effectuées à Dumont d'Urville durant les années 1991 et 1992 permettent un suivi de la descente du nuage volcanique. La vitesse de descente du nuage au cours de ces deux années est estimée à 1.5 kilomètre par mois dans le vortex et à 0.5 kilomètre en dehors du vortex (David, 1995). Cette dernière valeur correspond à la vitesse de sédimentation gravitaire de l'aérosol ; elle est tout à fait cohérente avec les 0.8 kilomètre / mois calculé par Hirono et Shibato (1983) pour l'aérosol du El Chichon. La différence entre la vitesse dans le vortex et celle mesurée hors vortex (soit 1 kilomètre par mois) correspond à la vitesse de subsidence des masses d'air à l'intérieur du vortex. Shoerbel et, (1992) trouve une vitesse de descente diabatique des masses d'air à l'intérieur du vortex de 0.04 cm/s soit 1.04 kilomètre/mois ; valeur très proche de celle calculée par David, (1995). Les 6 kilomètres par mois calculés avec les mesures sol semblent donc être largement surestimés par rapport aux vitesses généralement mesurés pour des particules volcaniques. En d'autres termes, la descente du nuage volcanique que l'on observe par LIDAR est trop lente pour expliquer l'augmentation de sulfate mesurée au sol en janvier 1992. On peut alors émettre deux hypothèses :

\*Premièrement la vitesse de descente mesurée dans la moyenne stratosphère par LIDAR n'est pas extrapolable à la basse stratosphère voir à la troposphère (reprise des aérosols volcaniques par des plus grosses particules ?)

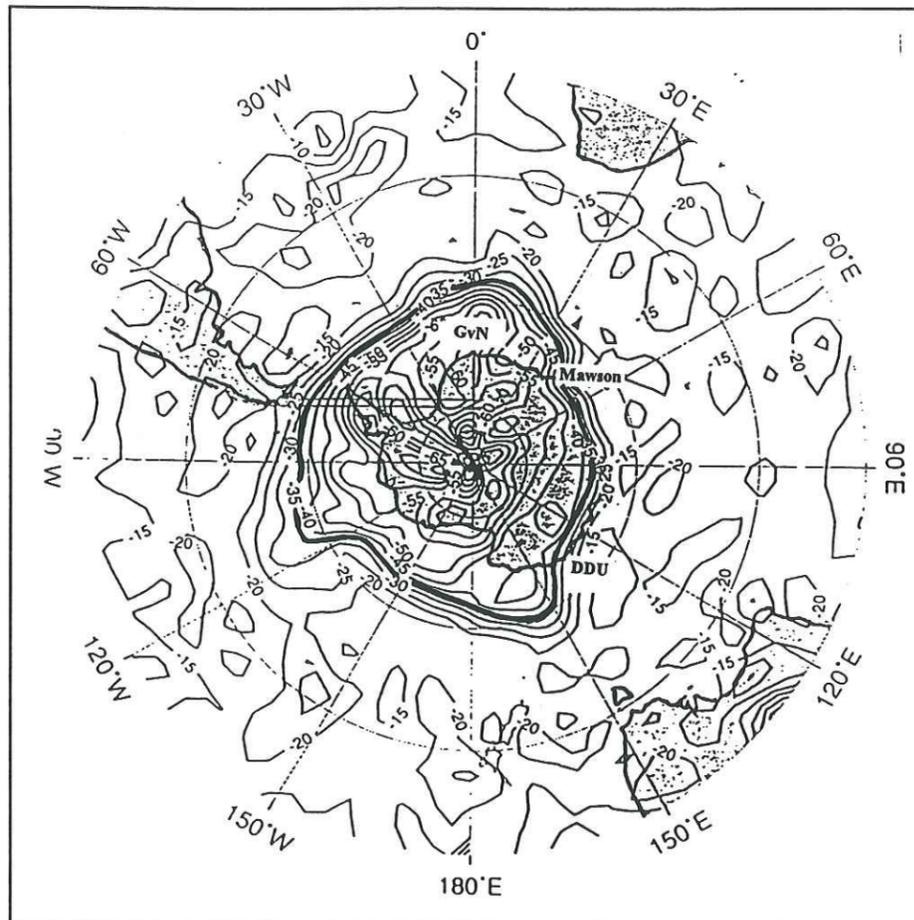
\*deuxième hypothèse: La perturbation de l'été 1991-1992 que l'on observe au sol n'est pas due à la sédimentation du nuage du Pinatubo.

L'étude de la position des autres stations côtières (Mawson et Georg von Neumayer) par rapport au vortex polaire va nous permettre de trancher entre ces deux hypothèses.

\* Situation de Mawson et Georg von Neumayer par rapport au vortex polaire.

Aujourd'hui, une des définitions les plus rigoureuses du vortex polaire à une température potentielle constante est donnée par la vorticité potentielle d'Ertel (Mc Intyre et Palmer, 1983).

Il existe donc des cartes de vorticité potentielle pour un certain nombre de surface isentropes. David, (1995) a utilisé les champs de vorticité potentielle à 475K ; la limite du vortex austral est définie par l'isocontour  $-35.10^{-6} \text{ K.m}^2.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Les valeurs inférieures à cette valeur correspondent à l'intérieur du vortex (voir figure 6.14).



**Figure 6.14 :** Exemple de carte de vorticité potentielle à 475 K. L'isocontour  $-35.10^{-6} \text{ K.m}^2.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  est surligné en caractère gras. DDU: Dumont d'Urville ; GvN : Georg von Neumayer.

Dans sa thèse, Christine David reporte un certain nombre de cartes de vorticité potentielle couvrant une période allant du 3 septembre au 18 octobre 1991. Elle a ainsi pu connaître la position précise du vortex par rapport à la station de Dumont d'Urville. Nous avons utilisé ces mêmes cartes pour connaître la position de Mawson et de Georg von Neumayer. Le tableau 6.4 résume la position, par rapport au vortex, de la base considérée en fonction du temps.

Date	Dumont d'Urville	Mawson	Georg von Neumayer
03/09/1991	hors	dans	dans
04/09/1991	hors	dans	dans
06/09/1991	bordure	dans	dans
07/09/1991	dans	dans	dans
08/09/1991	dans	dans	dans
10/09/1991	dans	dans	dans
11/09/1991	bordure	dans	dans
14/09/1991	hors	dans	dans
30/09/1991	bordure	dans	dans
15/10/1991	bordure	dans	dans
18/10/1991	hors	bordure	dans

**Tableau 6.4:** Situation de la station par rapport au vortex polaire (résultats tirés des cartes de vorticité potentielle à 475K ; David, 1995)

A Dumont d'Urville on assiste à une alternance de période "hors" et "dans" le vortex jusqu'au 18 octobre 1991. En revanche, les bases allemande et australienne se trouvent continuellement dans le vortex polaire du 3 septembre au 18 octobre. A 24 kilomètres (altitude où se trouve le nuage volcanique) le vortex forme une véritable barrière empêchant toute intrusion de masses d'air de plus basses latitudes (David, 1995). Le nuage volcanique n'a donc jamais pu atteindre les latitudes de ces deux stations au cours de cette période puisque la stratosphère au dessus des deux bases était "protégée" par la présence du vortex. Il est donc impossible de mesurer au sol un surplus de sulfate à partir du mois novembre sachant que le nuage volcanique n'était pas encore arrivé au dessus du site fin octobre. Le début de la perturbation observée au sol en Novembre 1991 ne peut donc en aucune façon provenir de la sédimentation du nuage émis par le Pinatubo. Le maximum de la perturbation observée au sol se situe en janvier 1992, or à cette date le nuage volcanique est encore situé à une vingtaine de kilomètres d'altitude (David, 1995). Il semble donc difficile que la perturbation au sol soit le résultat de la sédimentation gravitaire. On ne peut même pas invoquer des descentes excessivement rapides (foliation de la tropopause par exemple) car le nuage à cette époque est bien au dessus de cette limite troposphère-

stratosphère (10 kilomètres). Le maximum de la perturbation en sulfate observée en janvier 1992 ne peut, donc, pas provenir de la descente au sol des aérosols volcaniques du Pinatubo.

Ceci nous amène à nous intéresser à la seconde éruption majeure de l'année 1991, celle du Cerro Hudson en août 1991.

### I.2.1.2 L'éruption du Mont Cerro Hudson.

Le 8 août 1991, après 20 ans de faible activité, le Mont Cerro Hudson, volcan situé dans le Sud du Chili (45.9°S, 72.96°W) entre en éruption (Global Volcanism Network Bulletin, 1991). Du 12 au 15 août, on assiste à la phase paroxysmale de l'éruption. Durant ces 4 jours, un large nuage de cendres et de dioxyde de soufre est émis dans l'atmosphère. La masse de SO<sub>2</sub> émise lors du maximum d'activité est estimée à 1.5 MT (Doiron et al., 1991). Le nuage a pénétré la basse stratosphère essentiellement au dessous de 14 kilomètres (Doiron et al., 1991). Le nuage de SO<sub>2</sub> a été observé tout de suite à près l'éruption par l'instrument TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) embarqué sur le satellite Nimbus 7. Grâce à cet instrument, on peut connaître la position précise du nuage. Dès son arrivée dans la basse stratosphère, le nuage est repris par les vents d'Ouest de la ceinture dépressionnaire circumpolaire ; sa trajectoire prend donc une direction Est Sud Est. Le 20 août le commandant de bord du vol FL418 effectuant le trajet Melbourne - Sydney note la présence d'un "étrange" nuage à 260 kilomètres au Nord Est de Melbourne (Global Volcanism Network Bulletin, 1991). Très rapidement (entre le 15 et 21) le nuage volcanique encercle le globe dans une étroite bande de latitudes comprises entre 50°S et 65°S (Doiron et al., 1991). Le suivi satellitaire s'est effectué pendant 19 jours, jusqu'au 2 septembre 1991, date à partir de laquelle les concentrations en SO<sub>2</sub> deviennent inférieures à la détection limite de TOMS (cet appareil ne peut pas détecter l'acide sulfurique issue de l'oxydation de SO<sub>2</sub>). Durant cette période, le nuage a fait deux fois le tour du globe (Schoeberl et Doiron, 1993). Contrairement au nuage du Pinatubo qui n'a pas pu pénétrer le vortex polaire le nuage du Cerro Hudson a pu atteindre le centre du continent antarctique rapidement. Desler et al., (1992) observent la présence de fines couches d'aérosols entre 8 et 12 kilomètres d'altitude à Mc Murdo (78°S) à partir du 12 Septembre 1991. D'après Pitts et Thomason, (1993) une couche dense d'aérosols due à l'éruption du Cerro Hudson s'est étendue à toutes les latitudes polaires de l'hémisphère dès le mois d'octobre 1991. Le nuage du Cerro Hudson, contrairement à celui du

Pinatubo, a pu atteindre rapidement les hautes latitudes Sud rapidement car il voyage à une altitude où le vortex n'est pas présent (la base du vortex se situant vers 15 kilomètres). Les aérosols volcaniques du Cerro Hudson ont été observés pour la première fois au dessus de Dumont d'Urville le 6 Septembre 1991. Le maximum d'aérosols étant localisés vers 11 km (David, 1995). Le nuage volcanique du Cerro Hudson et celui du au Pinatubo apparaissent donc quasi simultanément dans l'atmosphère de Dumont d'Urville (voir paragraphe I.2.1.1).

Ces deux nuages seront facilement discernables puisque localisés à des altitudes très différentes. En effet deux couches distinctes d'aérosols l'une à 11 kilomètres l'autre au dessus de 20 kilomètres sont présentes dans l'atmosphère au dessus de Dumont d'Urville (cf figure 6.15).

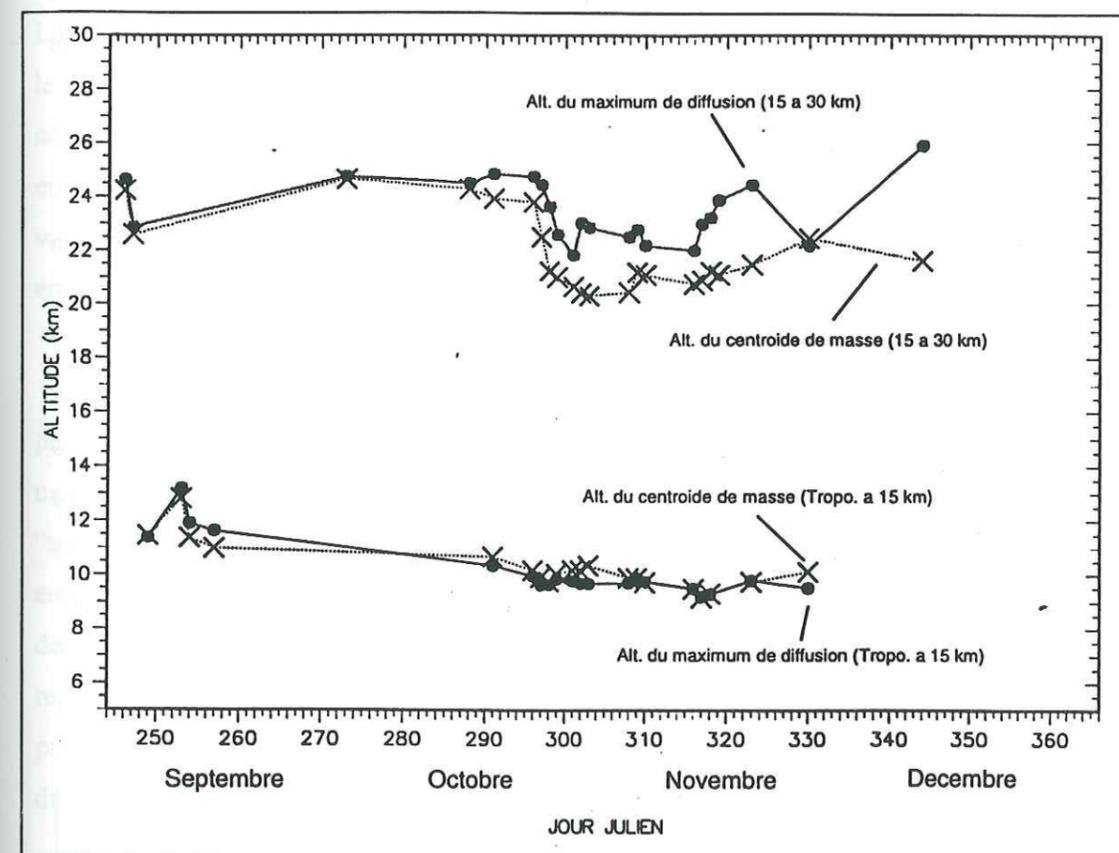


Figure 6.15 : Evolution de l'altitude de maximum de diffusion et du centroïde de masse des deux nuages volcaniques mesurés par LIDAR du 1<sup>er</sup> septembre au 31 décembre 1991 au dessus de Dumont d'Urville. (d'après David 1995).

Comme pour le nuage du Pinatubo, nous pouvons calculer une vitesse de descente de l'aérosol du Cerro Hudson. L'aérosol volcanique détecté au sol en janvier 1992 vient d'un nuage

situé à onze kilomètres d'altitude ce qui donne une vitesse de descente de 2.7 kilomètres par mois. Cette valeur reste supérieure à la vitesse de sédimentation gravitaire. Une simple descente de l'aérosol par gravité ne permet donc pas d'expliquer la date du maximum de la perturbation au sol. Il faut donc invoquer en plus de la sédimentation gravitaire des processus dynamique qui entraîne une descente rapide des masses d'air de la basse stratosphère. David (1995) note la disparition totale des aérosols volcaniques du Cerro Hudson de la basse stratosphère à la fin du mois de décembre 1991. D'après elle, les échanges troposphère-stratosphère qui sont devenus importants à partir d'octobre - novembre sont, en plus de la sédimentation gravitaire, les facteurs responsables de la disparition du nuage durant l'été 1991-1992. Ces remarques sont tout à fait cohérentes avec la chronologie de la perturbation en sulfate observée au sol. Le surplus de sulfate observé au sol sur les sites côtiers antarctiques durant l'été 1991-1992 est donc très certainement lié au nuage volcanique correspondant à l'éruption du Cerro Hudson.

I.2.2 Etude des concentrations atmosphériques hivernales : mise en évidence de la sédimentation du nuage volcanique du Pinatubo.

Toujours d'après les mesures lidar, le nuage du Pinatubo est toujours présent au dessus de Dumont D'Urville au cours de l'hiver 1992. Il est donc intéressant d'étudier les éventuelles répercussions au sol de ce nuage. Nous nous focaliserons sur les mesures hivernales (périodes où les concentrations en  $SO_4^*$  sont minimales) afin de nous affranchir de la saisonnalité ainsi que des fortes concentrations en sulfate biogénique qui risquent de masquer la présence éventuelle de sulfate volcanique. Dans le tableau 6.5, nous avons moyenné les concentrations en MSA et  $SO_4^*$  sur la période du 1<sup>er</sup> mai au 5 août et, ce pour chaque hiver.

	Hiver 1991 n=50	Hiver 1992 n=41	Hiver 1993 n=33	Hiver 1994 n=45	Hiver 1995 n=43
$SO_4^*$ (ng/m <sup>3</sup> )	33.4 (22.3)	62.0 (44.2)	56.9 (27.3)	41.06 (18.48)	34 (18.9)
MSA (ng/m <sup>3</sup> )	2.3 (1.3)	2.2 (1.7)	1.65 (1.1)	2.4 (1.8)	2.2 (1.3)

**Tableau 6.5:** Moyennes et écart types des concentrations hivernales (période du 01/05 au 05/08) de  $SO_4^*$  et MSA. n représente le nombre de données utilisées.

On observe aucune variation significative des concentrations en MSA, les valeurs étant centrées autour de 2ng/m<sup>3</sup> quelque soit l'année considérée. En revanche, les concentrations en  $SO_4^*$  montrent une augmentation d'un facteur 2 entre l'hiver 1991 et l'hiver 1992. La sédimentation du nuage se fait principalement sentir au cours de l'hiver 1992, puis diminue au fil des ans. La sédimentation du nuage a certainement dû se réaliser par des arrivées sporadiques d'aérosols volcaniques au sol car durant l'hiver 1992 on observe la présence de "pics" de sulfate qui se détachent du bruit de fond d'hiver. L'hiver 1991 n'ayant pas subi les perturbations volcaniques, il représente le niveau "hors volcanisme". Ce niveau est de nouveau atteint durant l'hiver 1995. En 3 ans (voir 3 ans et demi) le réservoir volcanique s'est donc entièrement vidé. Après l'éruption du El Fuego en 1974, les concentrations d'aérosols volcaniques au dessus de Laramie ont mis environ 4 ans pour revenir à leur niveau de base (Hofman et al., 1987). D'après le suivi lidar effectué à Hawaï depuis 1981, on peut estimer à environ 3 ans et demi le temps nécessaire à la sédimentation complète du nuage volcanique émis lors de l'éruption du El Chichon en Avril 1982 (Hofman et al., 1987 ; Defoor et al., 1992). Le temps de résidence des aérosols volcaniques calculé à partir de nos données est donc en accord avec ceux observés pour d'autres éruptions.

Nous venons de voir que les concentrations hivernales en  $SO_4^*$  ont été perturbées par la présence de sulfate d'origine volcanique. De ce fait, les concentrations de l'été 1992-1993 et dans une moindre mesure celles de l'été suivant (1993-1994) ont été également contaminées. Le "surplus" d'origine volcanique peut être estimé à 30 ng/m<sup>3</sup> environ pour l'hiver 1992 (différence entre la moyenne de l'hiver 1992 et celle de l'hiver 1991) et à 10 ng/m<sup>3</sup> pour l'hiver 1993. La baisse des concentrations entre l'été 1992-1993 et l'été suivant s'évalue donc à environ 20 ng/m<sup>3</sup> ce qui représente moins de 10% du sulfate total observé l'été. Cette diminution est beaucoup trop faible pour être "visible" sur nos enregistrements. Il est donc logique de ne pas observer une diminution des concentrations entre l'été 1992-1993 et l'été 1993-1994.

### I.3 Conclusions

Par l'étude des variations interannuelles du sulfate et du MSA nous avons pu mettre en évidence la présence de sulfate volcanique dans l'atmosphère du littoral antarctique. Les deux

éruptions majeures de l'année 1991 ont eu des répercussions très différentes. La sédimentation du nuage émis par l'éruption du Cerro Hudson produit au sol une perturbation de forte amplitude mais de courte durée (été 1991-1992). Par contre, la sédimentation du nuage du au Pinatubo est beaucoup plus diffuse mais plus lente Cette différence de comportement provient certainement de l'altitude respective des deux nuages. Les aérosols du Cerro Hudson ont été injecté juste au dessus de la tropopause polaire tandis que ceux du Pinatubo ont été émis vers 20 kilomètres. Tandis que les aérosols du Pinatubo vont séjourner dans la stratosphère plusieurs années, ceux du Cerro Hudson vont, par des échanges troposphère-stratosphère, se retrouver rapidement dans la troposphère où ils ont été rapidement rabattus au sol.

## II. Étude des variations saisonnières des espèces soufrées sur le littoral antarctique.

### II.1 introduction.

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés aux variations inter annuelles des concentrations atmosphériques en sulfate en excès et en acide méthanesulfonique. Nous avons mis en évidence l'existence d'une perturbation de sulfate d'origine volcanique durant l'été 1992, perturbation qui se surimpose aux variations saisonnières. Nous allons maintenant nous intéresser à ces variations naturelles c'est à dire d'origine non volcanique. Dans un premier temps, nous dégagerons les caractéristiques générales des variations observées à Dumont d'Urville. Ensuite nous examinerons dans quelle mesure ces variations observées à Dumont d'Urville se retrouvent en d'autres sites côtiers antarctiques et en particulier à Mawson et à Georg von Neumayer. De cette comparaison entre ces trois sites, nous discuterons les différences et similitudes qui existent entre ces trois stations. Ceci nous permettra de discuter les phénomènes prépondérants responsables de cette forte saisonnalité de ces dérivés soufrés issus des émissions de DMS par l'océan Austral.

## II.2. Etude descriptive.

### II.2.1. Présentation des données utilisées.

Dans le tableau 6.6, nous avons résumé l'ensemble des données utilisées auxquelles nous ferons appel dans cette discussion.

	Durée du monitoring	Durée d'un prélèvement	Pas de temps utilisé dans cette étude	Références
Dumont d'Urville	1991-1995	1 à 2 jours	1 semaine et 1 mois	Ce travail
Mawson	1991-93	1 semaine	1 semaine et 1 mois	Savoie et Prospéro (communication personnelle)
	1987-89	1 semaine	1 mois	Savoie et al., (1992)
Georg von Neumayer	1983-1993	3 semaines	3 semaines et 1 mois	Wagenbach, (1996)

Tableau 6.6 : Résumé des différentes données utilisées au cours de cette étude.

Nous avons utilisé l'ensemble de nos mesures réalisées à Dumont d'Urville. A notre travail, nous avons joint les mesures effectuées à Mawson de 1991 à 1993 par Savoie et Prospero ainsi que celles déjà publiées par ces auteurs pour la période antérieure. Enfin, nous ferons appel aux données relatives aux cycles saisonniers observés à Georg von Neumayer par Wagenbach (1996).

Afin d'étudier la saisonnalité il est nécessaire d'utiliser des données qui ne soient pas ou peu influencées par la présence de sulfate volcanique. Concernant les données publiées pour la station de Mawson, nous avons le choix entre utiliser le cycle saisonnier publié par Savoie et al., (1992) et celui présenté par Savoie et al., (1993). Or dans cette dernière étude, le cycle saisonnier

a été calculé à partir des prélèvements effectués de 1987 jusqu'au mois de janvier 1992 incluant donc la perturbation de l'été 1991-1992. Nous avons donc préféré utiliser le cycle saisonnier calculé à partir des mesures réalisées entre 1987 et 1989 même si ce dernier couvre une période de temps plus limitée. Le cycle présenté par Wagenbach (1996) correspond à l'ensemble des collectes atmosphériques effectuées à Georg von Neumayer de 1983 à 1993, il inclut donc la perturbation volcanique. Néanmoins, la perturbation de sulfate d'origine volcanique sera diluée dans les 10 années de prélèvements.

A partir de ces considérations, nous avons calculé le cycle saisonnier hebdomadaire. Pour les prélèvements réalisés à Dumont d'Urville, les moyennes hebdomadaires ont été calculées en ne tenant pas compte des mesures de l'année 1992. En revanche, pour les prélèvements effectués à Mawson entre 1991 et 1993, compte tenu du nombre beaucoup plus faible de mesures, nous avons oté uniquement les prélèvements de l'été 1991-1992. Ce calcul permet de ne pas tenir compte de la perturbation due à l'éruption du Cerro Hudson ; à contrario la sédimentation du nuage du Pinatubo risque d'être incluse dans le cycle saisonnier de sulfate. Pour pouvoir inter comparer l'ensemble de ces données, il faut que chaque groupe de mesure présentent une définition temporelle similaire. Pour les collectes effectuées à Mawson entre 1991 et 1993 d'une part et celles réalisées à Dumont d'Urville d'autre part, nous avons calculé les variations saisonnières mensuelles afin de les comparer avec les cycles publiés par Savoie et al., (1992).

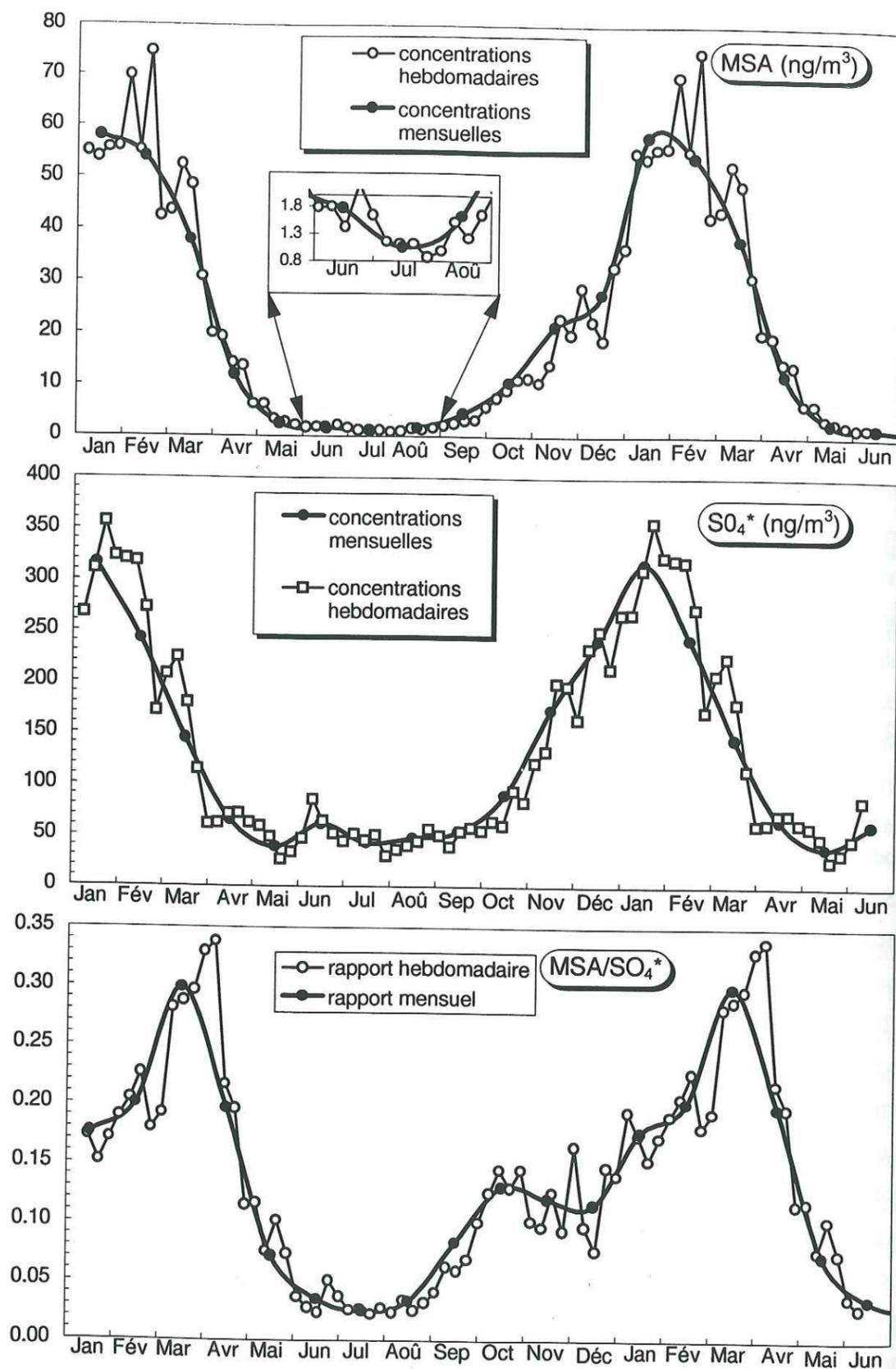
Tandis que la comparaison des concentrations atmosphériques en MSA entre les différentes stations peut être faite sans aucune difficulté, un problème subsiste concernant le sulfate en excès. En effet, les méthodes employées pour le calcul de  $SO_4^*$  diffèrent d'une étude à l'autre. A Mawson, le sulfate en excès a été calculé en retranchant au sulfate total la composante marine (c'est à dire  $0.25 \times [Na^+]$ ). En revanche, à la base allemande, Wagenbach a pris en compte le phénomène de fractionnement de l'aérosol marin, il a donc corrigé l'ensemble des mesures (été comme hiver) en retranchant au sulfate total  $0.058 \times [Na^+]$  (Minikin et al., 1994). Concernant nos prélèvements effectués à Dumont d'Urville, nous avons corrigé le sulfate en excès uniquement pour les valeurs d'hivers (cf première partie de ce chapitre). Une inter comparaison stricte des mesures atmosphériques en  $SO_4^*$  ne peut donc pas être réalisée sur l'ensemble des sites. Dans le tableau 6.7, nous avons regroupé le type de comparaison possible en fonction des sites de prélèvements et de la saison considérée.

	Dumont d'Urville	Mawson	Georg von Neumayer
Dumont d'Urville		été : ** hiver : *	
Mawson	été : ** hiver : *		été : * hiver : *
Georg von Neumayer	été : * hiver : **	été : * hiver : *	

**Tableau 6.7** Comparaisons possibles des concentrations en sulfate en excès entre les différents sites de prélèvements. Un \* correspond à une comparaison uniquement qualitative (méthodes de calcul de  $SO_4^*$  différentes), deux \*\* signifie qu'une intercomparaison quantitative est réalisable (même mode de calcul de  $SO_4^*$ ).

## II.2.2 Les caractéristiques générales du cycle saisonnier des espèces soufrées à Dumont d'Urville.

Dans la figure 6.16, nous avons reporté les cycle saisonniers calculés sur une base hebdomadaire et mensuelle, de l'acide méthanesulfonique, du sulfate en excès ainsi que du rapport  $MSA/SO_4^*$  à Dumont d'Urville. Pour les deux composés soufrés, nous observons un cycle saisonnier très prononcé ; le rapport été-hiver étant de 30 pour l'acide méthanesulfonique et, de 6 pour le sulfate en excès. Nous observons des concentrations très faibles en MSA (inférieures à  $2 \text{ ng/m}^3$ ) au milieu de l'hiver (de juin à août). A partir de cette date, les concentrations augmentent ; mais la hausse des concentrations commence à se faire ressentir véritablement à partir du début du mois de septembre. Cette augmentation des concentrations ne se fait pas de façon régulière. En effet, un premier saut de  $10 \text{ ng/m}^3$  par mois s'opère entre septembre et décembre, tandis qu'un autre, entre décembre et janvier, est plus brutal (de l'ordre de  $30 \text{ ng/m}^3$  par mois). On peut remarquer la présence d'un plateau en novembre lors de la phase ascendante du cycle. Le maximum de concentration est atteint fin janvier début février ; il s'ensuit une baisse des concentrations lente jusqu'en mars (de l'ordre de  $10 \text{ ng/m}^3$  par mois) puis plus rapide de mars à mai ( $\sim 25 \text{ ng/m}^3$  par mois). A partir du mois de mai les concentrations diminuent lentement pour atteindre la valeur de  $1 \text{ ng/m}^3$  en juillet.



**Figure 6.16 :** Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques en sulfate en excès, MSA et du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* observés à Dumont d'Urville.

Pour le sulfate en excès, compte tenu de la plus grande variabilité des concentrations d'hiver (de l'ordre de 50 ng/m<sup>3</sup>), le début de la hausse des concentrations est plus difficile à définir dans le temps. L'augmentation des concentrations est véritablement sensible à partir du mois d'octobre. Comme pour l'acide méthanesulfonique, les maxima de concentrations sont atteints en janvier (concentration de 300 ng/m<sup>3</sup>). A partir de cette date on assiste, contrairement à l'acide méthanesulfonique, à une baisse régulière, les valeurs d'hiver étant atteintes fin avril.

La baisse des concentrations en MSA observée de janvier à mars est plus lente que celle observée pour SO<sub>4</sub>\*. En effet, durant cette période les concentrations en SO<sub>4</sub>\* passent de 300 ng/m<sup>3</sup> à 150 ng/m<sup>3</sup> ce qui représente une diminution de 50 % du signal initial, tandis que les concentrations en MSA diminuent de 20 ng/m<sup>3</sup> soit une perte de 30 % du maximum. Ceci entraîne un rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* maximal observé à la fin de l'été (mois de mars). Ce rapport est minimal (inférieur à 5%) durant l'hiver puis augmente à partir de fin août ; cependant les valeurs restent relativement basses (entre 10 et 20 %) durant les mois d'été.

En résumé, les cycles saisonniers de l'acide méthanesulfonique et du sulfate en excès montrant tous deux des minima en hiver et des maxima en été, présentent néanmoins certaines différences. On note une augmentation en deux temps des concentrations en MSA (présence d'un "épaulement" au mois de novembre) et une baisse régulière des concentrations en MSA partir de janvier à avril ce qui donne un aspect "disymétrique" au signal de MSA. A l'inverse, le signal saisonnier de sulfate en excès présente une augmentation régulière d'octobre à janvier et une décroissance symétrique de janvier à avril.

### II.2.3 Le cycle saisonnier dans les autres stations antarctiques.

#### II.2.3.1 Mawson.

Le cycle mensuel du MSA publié par Savoie et al. (1992), ainsi que celui calculé correspondant aux années 1991-1993 sont reportés dans la figure 6.17. Les deux séries de données sont cohérentes entre elles en valeurs absolues comme en allure générale. En revanche, il en va autrement pour le cycle de SO<sub>4</sub>\*.

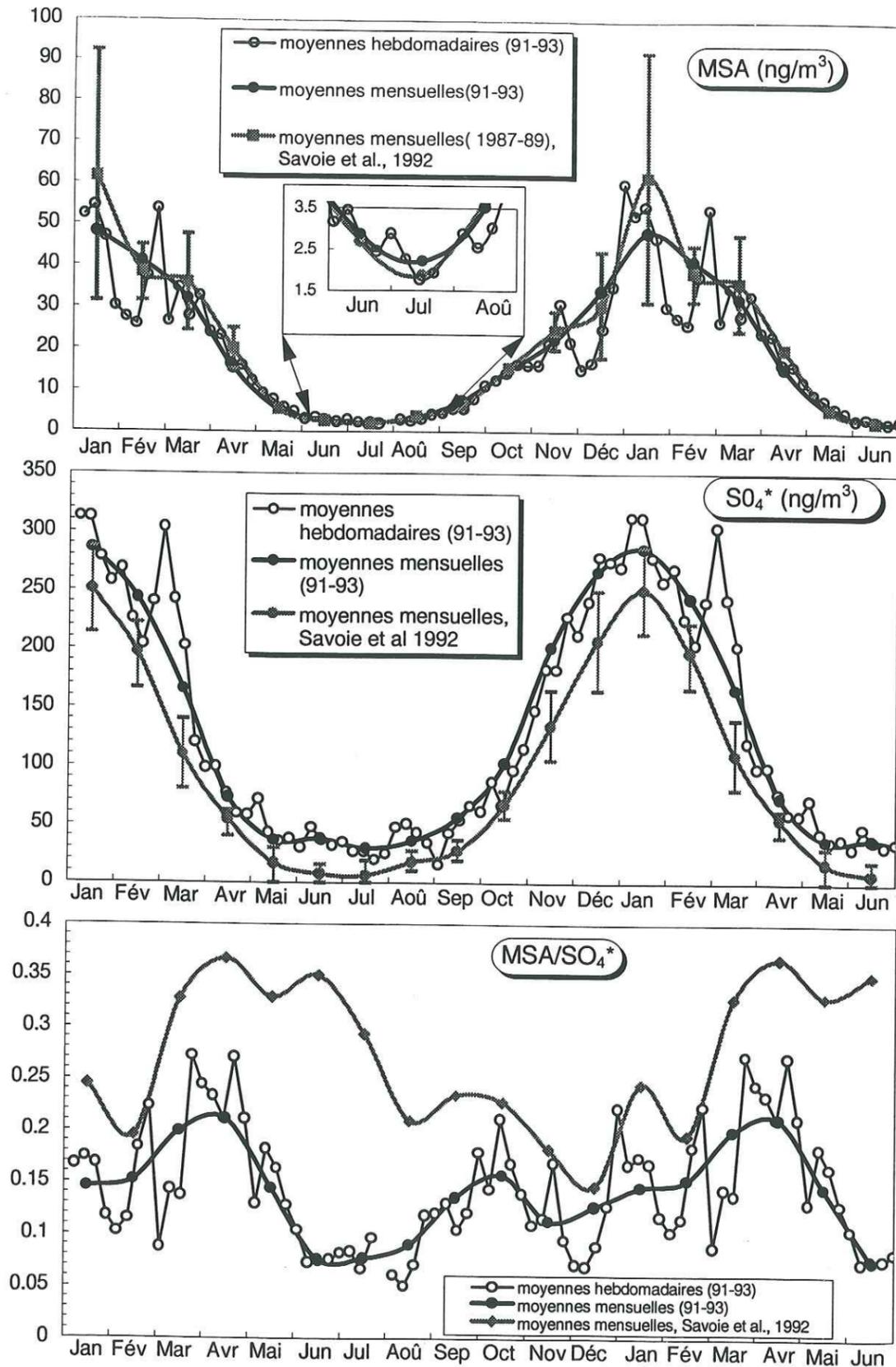


Figure 6.17 : Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques en  $\text{SO}_4^*$ , MSA et du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  observés à Mawson.

En effet, bien que les variations temporelles soient cohérentes entre les deux séries de mesures, on constate une différence systématique entre les données des années 1991-1993 et celles de 1987-1989, les valeurs de 1991-1993 étant supérieures de quelques  $25 \text{ ng/m}^3$  à celles publiées de 1987-1989. On retrouve là l'influence de l'éruption du Pinatubo. En effet, la différence rencontrée entre les deux signaux de  $25 \text{ ng/m}^3$  (si l'on tient compte de la variabilité "naturelle" inter annuelle). Cette valeur est tout à fait cohérente avec la fourchette de 10 à  $30 \text{ ng/m}^3$  de sulfate volcanique (paragraphe I.2.2). Cette différence dans les concentrations va surtout jouer sur les valeurs du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  durant l'hiver (voir figure 6.17). En effet, compte tenu des très faibles valeurs de  $\text{SO}_4^*$  et de MSA durant cette période (respectivement de 7 et  $2 \text{ ng/m}^3$ ), le rapport est particulièrement sensible à toute surestimation même minime dans les valeurs du dénominateur. Par exemple, pour une concentration en MSA de  $2 \text{ ng/m}^3$  (valeur typique d'hiver, voir figure 6.17) un apport de  $25 \text{ ng/m}^3$  au  $7 \text{ ng/m}^3$  de  $\text{SO}_4^*$  observé "hors volcanisme" durant l'hiver, se traduit par une chute du rapport de 0.28 à 0.07 soit une baisse de 300%! En revanche, pour des valeurs estivales en MSA et sulfate respectivement égales à 40 et  $200 \text{ ng/m}^3$  le même surplus de sulfate volcanique va seulement diminuer le rapport de 10%. A l'inverse, si le rapport calculé à partir des données de 1991 à 1993 peut être sous estimé par la présence de sulfate volcanique le rapport d'hiver publié par Savoie et al., (1992) a été calculé sans tenir compte du fractionnement  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  ce qui peut, cette fois ci, entraîner une surestimation.

Comparons maintenant les variations saisonnières de Mawson avec celles observées à Dumont d'Urville. Pour l'acide méthanesulfonique, nous obtenons une très bonne similitude des deux signaux saisonniers tant pour les valeurs rencontrées que pour l'évolution temporelle des concentrations. Comme à la base française, le maximum de 50 à  $60 \text{ ng/m}^3$  est atteint en janvier ; les valeurs minimales ( $1.5 \text{ ng/m}^3$ ) apparaissant en juillet. Lors de la remontée des concentrations au printemps, nous observons aussi un "épaulement" au mois de novembre. La phase de décroissance des concentrations, tout comme à Dumont d'Urville, est lente entre janvier et mars puis s'accroît fin mars. Le cycle obtenu par Savoie et al., (1992) à Mawson met bien évidence la présence d'un plateau en mars. Concernant le sulfate nous retrouvons la même allure générale du cycle observé à Dumont d'Urville à savoir une symétrie du signal par rapport au maximum de janvier. Les valeurs estivales publiées par Savoie et al., (1992) sont inférieures d'une vingtaine de  $\text{ng/m}^3$  à celles observées à Dumont d'Urville. Ceci nous confirme que la base française, sur la période étudiée est encore influencée par la présence de sulfate volcanique même lorsque l'année

1992 n'est pas considérée dans le calcul. Ceci est cohérent avec ce que l'on sait sur la durée de sédimentation du nuage volcanique, la disparition complète du nuage ayant pris au minimum 3 ans de 1992 à 1994.

La comparaison des données de la base australienne avec celles de la base française montre plusieurs points importants : Le cycle saisonnier de l'acide méthanesulfonique est pratiquement identique entre les deux sites. Concernant les variations de  $\text{SO}_4^*$ , nous avons pu mettre en évidence l'influence du sulfate volcanique dans la saisonnalité calculée à partir des données postérieures à 1991. Il faut cependant remarquer que la présence de cette composante volcanique n'influence pas de manière significative la forme du signal c'est à dire l'évolution temporelle des concentrations.

### II.2.3.2 A Georg von Neumayer

Wagenbach, (1996) présente uniquement les variations saisonnières de l'acide méthanesulfonique et du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$ . Nous avons pu néanmoins reconstituer les concentrations en  $\text{SO}_4^*$  à partir de ces données. En ce qui concerne l'évolution temporelle des concentrations en acide méthanesulfonique (cf figure 6.18) nous retrouvons, les mêmes caractéristiques générales que celles enregistrées à Mawson et à Dumont d'Urville. Nous observons la même dissymétrie du signal à savoir une montée brutale des concentrations (130  $\text{ng}/\text{m}^3$  par mois) de décembre à janvier, mois durant lequel le maximum de concentration est atteint ; puis une descente rapide en février suivie d'une légère montée des concentrations durant le mois de mars. A partir du mois de mai, les concentrations ont atteint leurs niveaux d'hiver et ne diminuent plus que très légèrement pour atteindre leurs minima (1.5  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) fin juillet. Ces valeurs minimales étant sensiblement égales à celles de Mawson (2  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) et Dumont d'Urville (1  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Même si l'allure générale est conservée il existe, toutefois, une différence entre l'enregistrement de Georg von Neumayer et ceux observés dans les deux autres stations. L'"épaulement" de Novembre observé à Dumont d'Urville et à Mawson n'est pas visible à la base allemande. Il semblerait que cette perturbation apparaisse un mois plus tôt à Georg von Neumayer mais de façon beaucoup plus atténuée. Une différence plus importante réside dans les valeurs atteintes durant l'été austral.

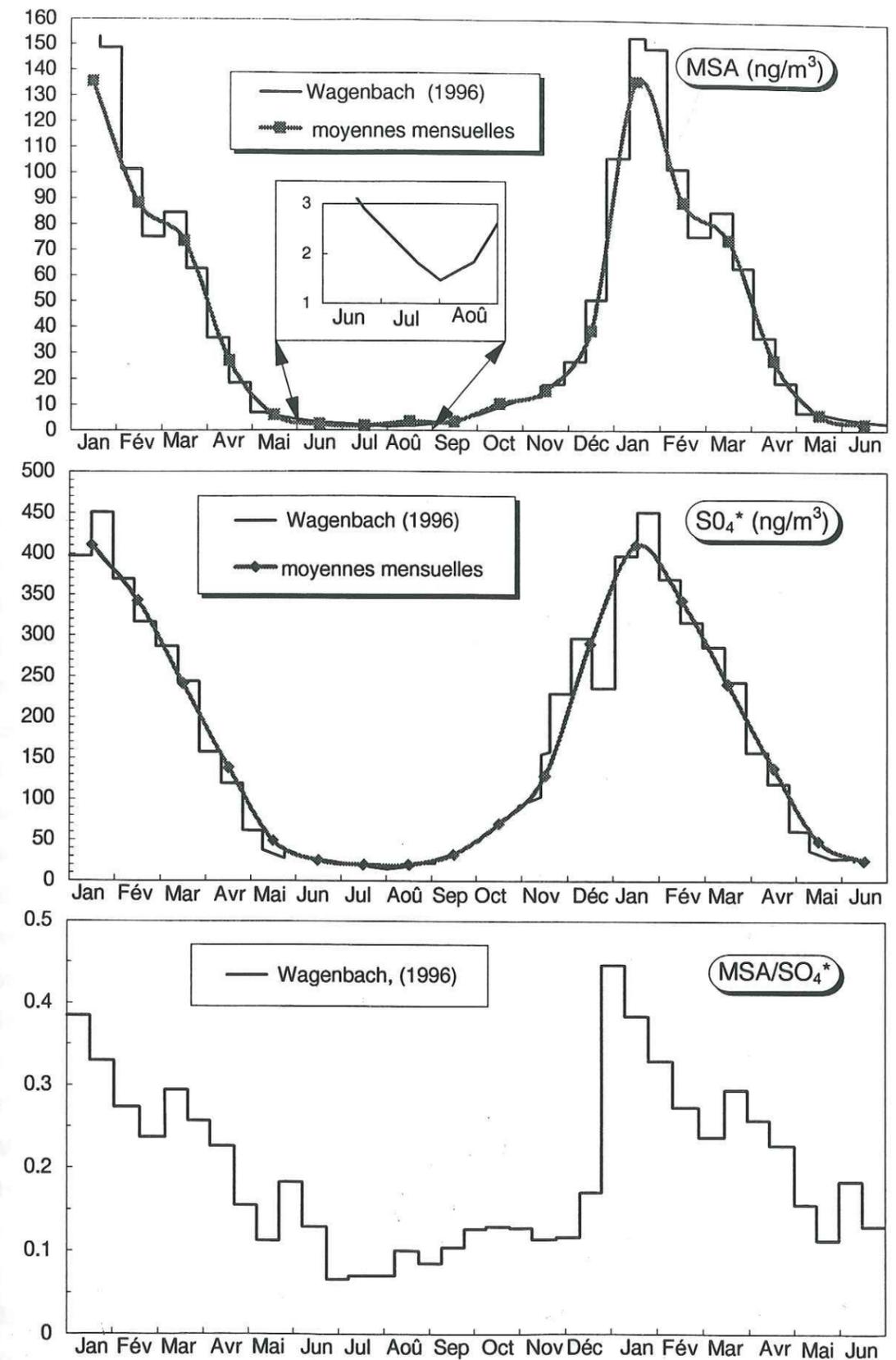


Figure 6.18 : Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques en  $\text{SO}_4^*$ ,  $\text{MSA}$  et du rapport  $\text{MSA}/\text{SO}_4^*$  observés à Georg von Neumayer (Wagenbach, 1996).

En effet, les concentrations en MSA à la base allemande sont deux fois plus élevées que celles de la base française et australienne pour la période comprise entre janvier et mars. (voir tableau 6.8).

	décembre	janvier	février	mars
Dumont d'Urville	28 ng/m <sup>3</sup>	58 ng/m <sup>3</sup>	54 ng/m <sup>3</sup>	38 ng/m <sup>3</sup>
Mawson	34 ng/m <sup>3</sup>	60 ng/m <sup>3</sup>	41 ng/m <sup>3</sup>	37 ng/m <sup>3</sup>
Georg von Neumayer	38 ng/m <sup>3</sup>	135 ng/m <sup>3</sup>	88 ng/m <sup>3</sup>	74 ng/m <sup>3</sup>

**Tableau 6.8:** Moyennes mensuelles des concentrations estivales en acide méthanesulfonique enregistrées sur la base française australienne et allemande.

Compte tenu des différentes méthodes de calcul utilisées pour le SO<sub>4</sub>\*, il nous est impossible de comparer les données de sulfate en excès enregistrées à Georg von Neumayer avec celles des autres stations (voir § 2.2) pour la période 1991-1995. Nous nous baserons donc sur l'article de Wagenbach et al., (1988) dans lequel les concentrations atmosphériques en sulfate en excès ne sont pas corrigées du fractionnement de l'aérosol marin. D'après cet article, les valeurs en SO<sub>4</sub>\* des étés 1983-1984 atteignent respectivement 400 et 300 ng/m<sup>3</sup>. Ces valeurs estimées sont supérieures de 30% environ au maximum de 250 ng/m<sup>3</sup> enregistré à Mawson en janvier. Ceci suggère que les teneurs atmosphériques relativement élevées en MSA observées à la base allemande s'accompagnent aussi de concentrations en SO<sub>4</sub>\* plus élevées. Bien que la comparaison ne concerne pas les mêmes années, la différence semble, toutefois, moins marquée pour le sulfate que pour le MSA. L'étude de Savoie et al., (1993) confirme cette remarque puisqu'ils observent aussi des concentrations en MSA durant l'été 2.4 fois plus élevées à Palmer (Péninsule Antarctique) qu'à Mawson, tandis que, pour le sulfate en excès, ils observent des concentrations supérieures de 10 % seulement en Péninsule.

Concernant l'allure du signal saisonnier de sulfate observé à la base allemande, à la différence des signaux des deux autres stations, nous observons une légère dissymétrie par rapport au maximum de janvier à Georg von Neumayer.

Comme à Dumont d'Urville, les valeurs minimales, du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* se situent durant l'hiver. Par contre, à la différence de la base française, les maxima (de l'ordre de 40 %) sont atteints en janvier tandis que durant cette période les rapports restent voisins de 15 % à

Dumont d'Urville.

En résumé, l'étude du cycle saisonnier des espèces soufrées (MSA et SO<sub>4</sub>\*) enregistré à Georg von Neumayer confirme l'évolution temporelle des concentrations observées sur les deux autres sites avec cependant un cycle saisonnier de sulfate plus dissymétrique. La différence marquante concerne dans les valeurs d'été de MSA et, dans une moindre mesure en SO<sub>4</sub>\*, qui sont plus élevées à la base allemande.

#### II.2.4 Conclusions.

Les trois stations Georg von Neumayer, Mawson et Dumont d'Urville sont situées à plus de 1000 kilomètres les unes des autres et donnent sur différents secteurs de l'Océan Antarctique. L'étude des composés biogéniques soufrés (MSA et SO<sub>4</sub>\*) dans ces trois stations permet d'appréhender à l'échelle d'une bonne partie de la zone côtière antarctique le comportement de ces espèces. Dans ce paragraphe, nous avons pu mettre en évidence des comportements similaires dans l'évolution temporelle des concentrations atmosphériques en MSA et en SO<sub>4</sub>\* observées dans les trois stations. Les valeurs de MSA et de SO<sub>4</sub>\* mesurées à Dumont d'Urville sont tout à fait cohérentes avec celles observées à Mawson. En revanche, on note des concentrations en acide méthanesulfonique et dans une moindre mesure en sulfate en excès plus élevées à la base allemande. Cette différence qui pourrait être le reflet d'une différence dans les flux d'émissions océaniques de composés biogéniques entre l'antarctique de l'Est (secteur de Dumont d'Urville et de Mawson) et le secteur de la mer de Weddel (secteur de Georg von Neumayer) sera discuté dans le paragraphe suivant. Concernant le rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* nous avons vu que les valeurs d'hiver sont excessivement sensibles à tout changement même minime dans l'évaluation des concentrations de SO<sub>4</sub>\*. Les rapports d'été atteignent des valeurs élevées de l'ordre de 15 à 40 %.

#### II.3. Discussion.

La seule source naturelle connue d'acide méthanesulfonique étant l'oxydation

atmosphérique du sulfure de diméthyle émis par l'activité planctonique des océans, nous allons résumer les connaissances actuelles sur les relations entre l'activité du phytoplancton, les émissions de DMS et les sous-produits d'oxydation (MSA et  $\text{SO}_4^*$ ).

### II.3.1 Les relations Phytoplancton, DMS, MSA, $\text{SO}_4^*$ .

Les biologistes utilisent différents marqueurs pour rendre compte de la productivité de phytoplancton (productivité primaire) par un océan ou une région de l'océan. Le plus souvent, ils définissent une masse de carbone photosynthétisée par mètre carré d'océan par unité de temps. La mesure de la concentration en chlorophylle a dans l'eau de mer peut aussi être employée pour témoigner de la présence plus ou moins forte, dans une région donnée, d'organismes phytoplanctoniques. Dans tous les cas, ces marqueurs traduisent uniquement une forte ou faible activité biologique et ne rendent pas compte de la taxinomie de la population phytoplanctonique. Or il est actuellement clairement admis que les émissions de sulfure de diméthyle par le phytoplancton marin sont, entre autre, dépendantes de l'espèce considérée (Barnard et al., 1984 ; Keller et al., 1989). Nous pouvons donc imaginer une forte activité phytoplanctonique (illustrée par de fortes concentrations en chlorophylle a par exemple) sans que cela se traduise nécessairement par de fortes concentrations en DMS dans l'eau de mer. Le flux océan-atmosphère de DMS est lui tributaire d'autres facteurs tels que la ventilation des couches de surface (voir chapitre 5). Enfin, le MSA et le  $\text{SO}_4^*$  sont les produits de fin de chaîne d'oxydation du DMS. La relation chlorophylle a - MSA est, pour toutes ces raisons, très certainement une relation complexe.

#### II.3.1.1 La relation "chlorophylle a- teneurs en DMS dans l'eau de mer".

Un certain nombre d'études se sont intéressées au problème de la représentativité de la chlorophylle a comme marqueur de la présence de DMS dans les océans. L'idée est séduisante car, si une relation entre DMS et chlorophylle peut être quantifiée ; grâce aux mesures satellitaires de chlorophylle dans l'océan, une vision des flux d'émissions de DMS à l'échelle de l'océan mondial est alors possible (Thompson et al., 1990; Matrai et al., 1993). Du fait de la grande

diversité géographique des régions productives d'une part, et des variations importantes de l'intensité du flux à court échelle de temps d'autre part, les simples mesures de terrain, même en multipliant les sites de mesures ne fournissent qu'une image fragmentaire à l'échelle de l'océan mondial. Les avis sont très partagés sur ce sujet, certaines études ont effectivement observé un même comportement entre chlorophylle a et DMS tandis que d'autres ne remarquent aucune corrélation.

Ainsi, au cours d'une croisière entre les Iles Hawaï et la côte péruvienne, Andreae, (1983) a été l'un des premiers à observer, par des mesures simultanées, la même tendance dans l'évolution des concentrations en chlorophylle a et en DMS dans l'eau de mer. Cette similitude dans les tendances a été confirmée par d'autres mesures effectués au cours d'une traversée de l'Atlantique entre l'Europe du Nord et le Chili (Bürgermeister et al., 1990). Grâce une traversée de l'Atlantique Sud le long du 19<sup>ième</sup> parallèle, Andreae et al., (1994) ont montré que, dans certaines régions, il existait une corrélation significative entre les concentrations océaniques en chlorophylle a obtenues par satellite et les teneurs océaniques en DMS.

En revanche, Leck et al., (1990) ont mesuré le sulfure de diméthyle dans la mer Baltique pendant un cycle annuel. Ils observent des teneurs minimales durant l'hiver et maximales durant l'été confirmant ainsi que ces variations saisonnières sont liées à l'activité biologique. Cependant, ils ne trouvent aucune corrélation entre les concentrations en DMS et les marqueurs habituels de l'activité phytoplanctonique tels que la chlorophylle a ou la biomasse totale de phytoplancton. Les teneurs en DMS sont, par contre, corrélées à la masse totale de zooplancton dans l'eau et en particulier avec celle de Copépodes (organismes brouteurs). Selon les auteurs, le facteur prédominant dans l'émission de DMS est, dans la région considérée, non pas l'activité phytoplanctonique, mais plutôt le broutage de ces algues par le zooplancton. Cette absence de corrélation a aussi été rapportée par Watanabe et al., (1995) au cours d'une traversée du Pacifique Nord.

Il semble difficile donc d'établir une corrélation nette entre les teneurs en chlorophylle a et celles en sulfure de diméthyle dans les océans car les variations spatio-temporelles des concentrations en DMS sont le résultat d'interactions complexes entre plusieurs facteurs (productivité primaire, spéciation de la population algale, broutage phytoplanctonique par le

zooplancton). C'est l'importance relative de ces différents facteurs qui conditionnera l'existence ou non d'une corrélation entre chlorophylle a et DMS. Chaque région ayant sa spécificité au niveau biologique (spéciation du phytoplancton en particulier) l'existence de la relation chlorophylle-DMS sera donc tributaire de la région océanique considérée.

En résumé, nous pouvons dire que la mesure de chlorophylle à elle seule ne peut donc pas entièrement expliquer les variations de concentrations en DMS observées dans l'eau de mer mais elle doit être plutôt considérée comme un paramètre parmi d'autres. L'étude de Andreae et Barnard (1984) confirme cette remarque puisqu'ils observent une corrélation significative entre chlorophylle a et DMS mais les variations des concentrations en chlorophylle expliquent seulement 33 % des variations spatio temporelles des concentrations en DMS.

### II.3.1.2 La relation "concentrations atmosphériques en DMS - concentrations atmosphériques en MSA et $SO_4^*$ "

L'existence d'une corrélation entre les concentrations atmosphériques en DMS et celles de ces produits de fin de chaîne dépend essentiellement de l'échelle de temps considérée. Mihalopoulos et al., (1992) observent, au cours d'une journée, une anticorrélation entre les concentrations atmosphériques en DMS et celles en MSA ce qui confirme que le MSA provient bien de l'oxydation du DMS. En revanche, à une échelle de temps plus longue (le mois par exemple) la saisonnalité observée pour le sulfure de diméthyle se retrouve bien dans les concentrations en MSA,  $SO_4^*$  et  $SO_2$  (Ayers et al., 1991 ; Nguyen et al., 1992 ; Gillet et al., 1993).

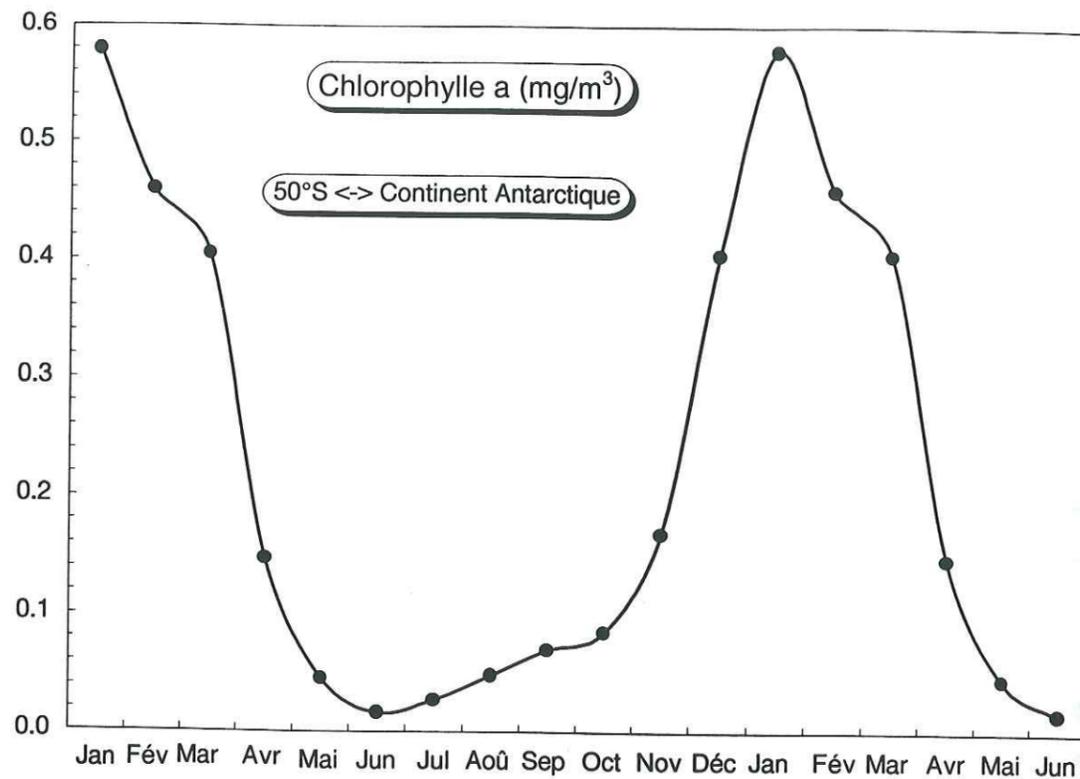
### II.3.1.3 Conclusions

Le fait de vouloir corréler la productivité du phytoplancton (mesurée par la chlorophylle a) avec les produits de fin de chaîne du cycle d'oxydation du DMS sous entend d'une part que la mesure de la chlorophylle a est un bon marqueur de la présence de DMS dans l'eau de mer d'une part et d'autre part que les variations des concentrations atmosphérique en DMS se retrouvent dans celles des produits de fin de chaîne. La relation chlorophylle a - DMS est loin

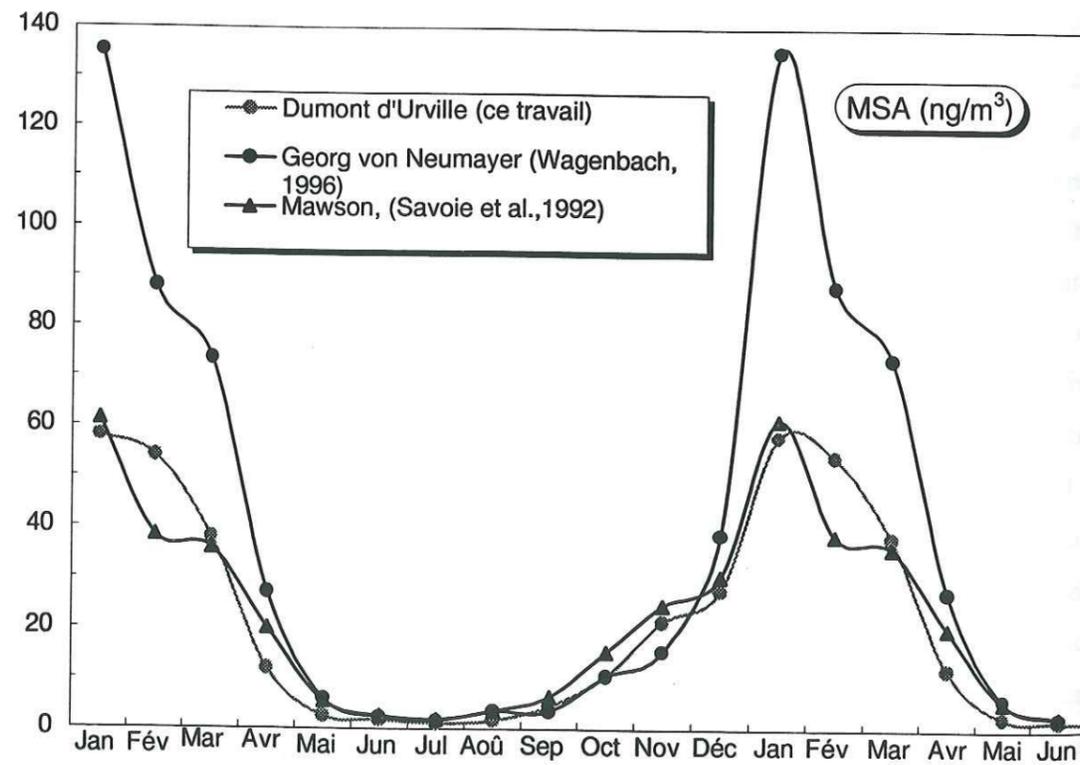
d'être simple et un certain nombre d'étude n'observe aucune relation. Une tentative de corrélation entre la productivité primaire de l'océan Antarctique et les concentrations atmosphériques en MSA et  $SO_4^*$  sur le littoral sera, dans tous les cas, très intéressante car elle permettra de connaître la représentativité de la chlorophylle a comme indicateur de la présence de DMS dans une région où ce problème n'a jamais encore été abordé.

### II.3.2. Mise en évidence d'une corrélation entre l'activité phytoplanctonique de l'océan Austral mesurée par satellite et les concentrations atmosphériques en MSA et $SO_4^*$ sur le littoral antarctique.

Seules les données satellitaires peuvent fournir des mesures couvrant une surface telle que l'Océan Austral. De 1978 à 1986, le capteur "Coastal Zone Color Scanner" (C.Z.C.S.), embarqué à bord du satellite Nimbus 7, a mesuré par l'étude de la lumière visible rétrodiffusée par les océans, les concentrations en chlorophylle a dans les couches océaniques superficielles (0-20 mètres). Cet appareil présente une résolution temporelle au sol de 0.856 kilomètres (Massom, 1991) et une fréquence de mesure de la journée, il permet donc de visualiser de façon précise les floraisons du phytoplancton et ce sur un pas de temps très court. En revanche, le fait de travailler dans le visible le rend dépendant des conditions météorologiques, une forte couverture nuageuse le rend inopérant limitant ainsi le nombre de mesures exploitables. L'ensemble des données est regroupé sous le serveur World Wide Web (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov>). Sous cette adresse électronique sont disponibles d'une part différents types de photographies satellites illustrant les concentrations en chlorophylle a dans différents océans, d'autre part une base de données regroupant les "données climatologiques" sur toute la surface du globe. Ces "données climatologiques" correspondent aux concentrations mensuelles ou saisonnières (durée de 3 mois) sur l'année, calculées à partir des 8 années de mesures journalières. Nous avons utilisé les concentrations mensuelles en nous focalisant sur les mesures concernant les latitudes 50°S et 80°S. Pour chaque degré en latitude et longitude, nous disposons d'une concentration moyenne de chlorophylle a exprimée en  $mg/m^3$ . L'ensemble de ces 10800 données constitue un fichier. Douze fichiers correspondant à chaque mois de l'année sont ainsi réalisés. Ces fichiers nous permettent de tracer l'évolution temporelle de la productivité primaire de n'importe quelle région océanique à l'intérieur de la bande de latitude 50°S-80°S.



**Figure 6.19 :** Variations temporelles des concentrations mensuelles en chlorophylle a (CZCS data) dans la région océanique comprise entre 50°S et le Continent Antarctique.



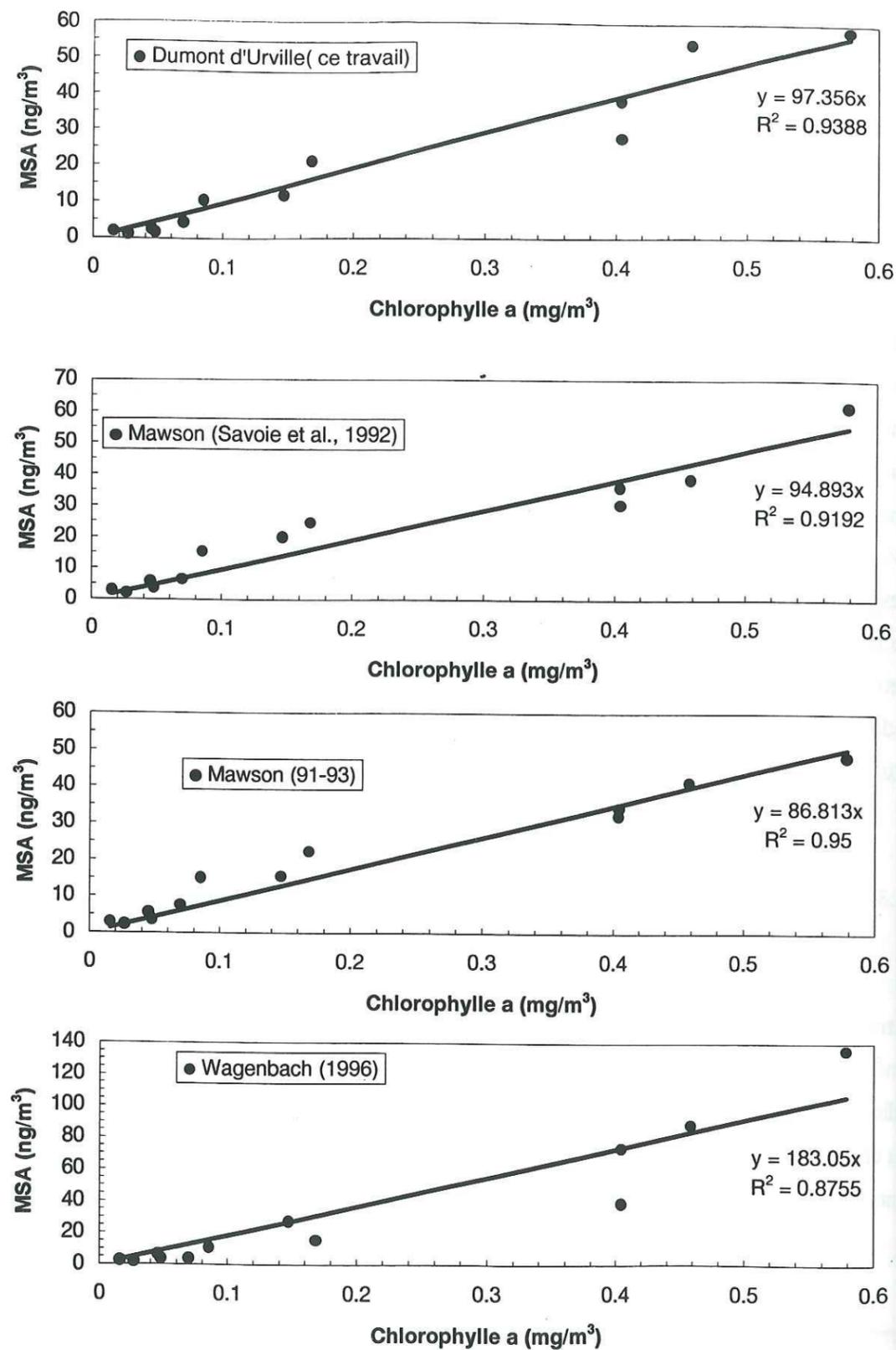
**Figure 6.20 :** Variations temporelles des concentrations atmosphériques en MSA observées à Dumont d'Urville, Mawson et Georg von Neumayer.

Dans la figure (6.19) nous avons reporté les concentrations mensuelles en chlorophylle a moyennées sur toute la bande 50°S-80°S. Nous observons un fort gradient été- hiver, les valeurs d'été dix fois supérieures à celles de l'hiver. Les minima sont atteints en juin tandis que les maxima apparaissent en janvier. Nous constatons la présence d'un épaulement au cours du mois de mars. Le fait le plus marquant est la similitude remarquable de ces variations saisonnières avec celles des espèces soufrées en particulier avec le signal de l'acide méthanesulfonique. A titre de comparaison, nous avons reporté dans la figure 6.20 la saisonnalité de l'acide méthanesulfonique observée sur les trois sites côtiers. Sur les figures 6.21 et 6.22 nous avons reporté les concentrations atmosphériques en MSA et  $SO_4^{*}$  en fonction de celles en chlorophylle a et ce, pour chaque site côtier antarctique. Nous observons une excellente corrélation entre les deux signaux (la corrélation est significative à  $P < 0.001$ ). D'après les variances ( $R^2$ ) calculées, plus de 90% de la saisonnalité observée pour l'acide méthanesulfonique et environ 80 % pour le sulfate en excès peut être expliqué par celle de la chlorophylle a. Ces très bonnes corrélations suggèrent que la population phytoplanctonique dans l'océan Antarctique est riche en espèces fortement émettrices de DMS. Avant d'aller plus loin dans la caractérisation des régions les plus fortement productrices, nous devons vérifier cette remarque afin de savoir si cette corrélation n'est pas fortuite.

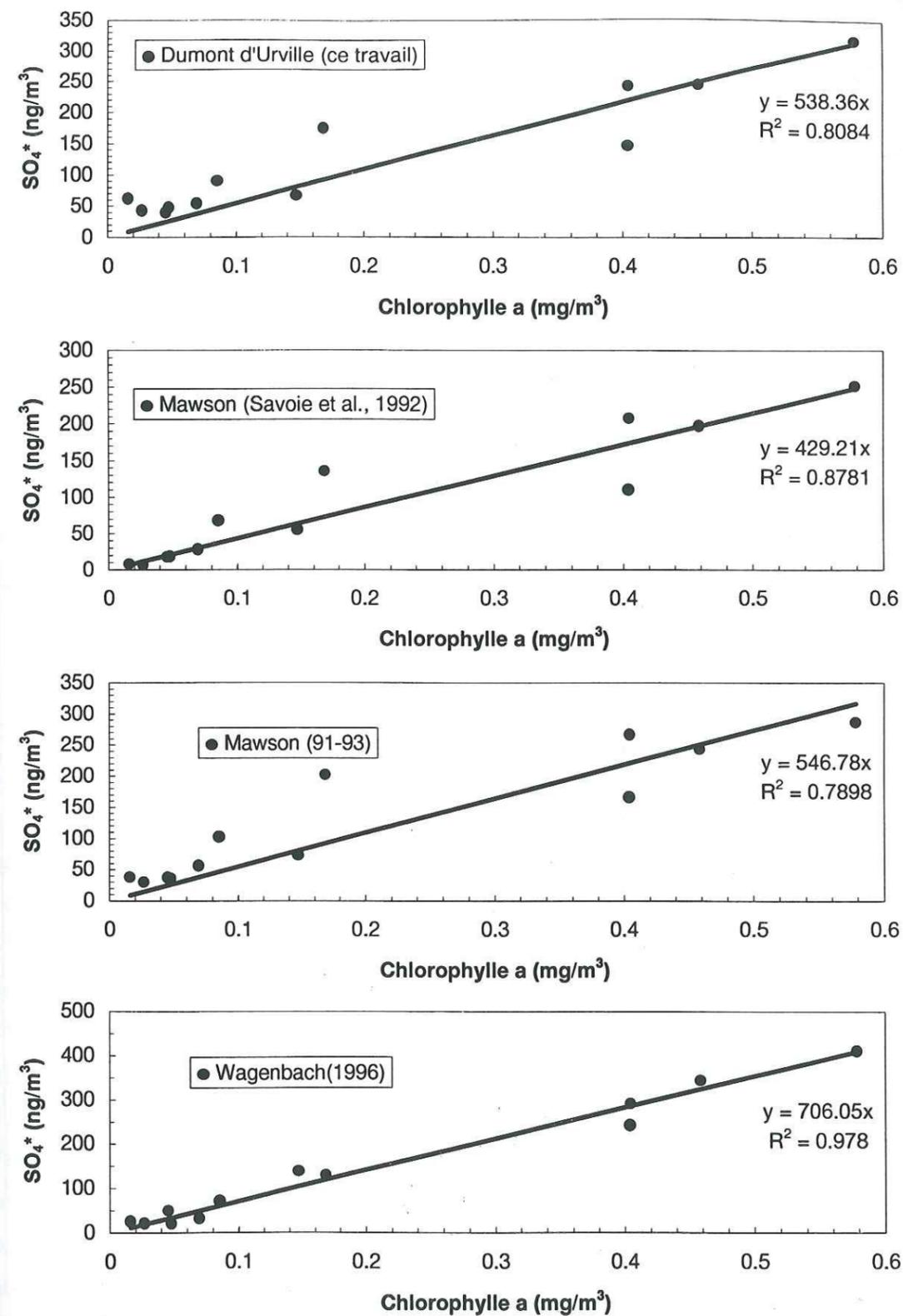
### II.3.3 Mise en évidence de la présence de *Phaeocystis Pouchetii* dans l'océan Antarctique

Jusqu' au début des années 80, les océanographes et les biologistes plaçaient l'Océan Austral et en particulier l'Océan Antarctique<sup>1</sup> parmi les régions les plus productives de l'Océan Mondial. En effet, compte de l'extrême richesse de cet océan en sels nutritifs (nitrate, phosphate et silicate) il était naturel de penser que cette richesse se répercuterait aussi sur le premier maillon de la chaîne alimentaire, c'est à dire le plancton végétal. Or de nombreuses études portant sur la quantité phytoplancton montrent que l'océan Austral dans son ensemble est, en fait, très pauvre

<sup>1</sup> L'océan Austral est limité au Nord par la convergence subtropicale (rencontre des eaux froides polaires et des eaux chaudes tropicales) et au Sud par le continent Antarctique. Par convention, on distingue 'Océan Austral de l'Océan Antarctique qui est lui situé au Sud du front polaire (zone de plongée des eaux froides). Pour plus de précisions se référer à l'article de Tréguer et Jacques (1986).



**Figure 6.21 :** Concentrations mensuelles en MSA dans l'atmosphère mesurées dans les différentes stations en fonction des concentrations mensuelles en chlorophylle a dans la région océanique s'étendant de 50° S jusqu'au Continent Antarctique.



**Figure 6.22 :** Concentrations mensuelles en  $SO_4^*$  dans l'atmosphère mesurées dans les différentes stations en fonction des concentrations mensuelles en chlorophylle a dans la région océanique s'étendant de 50° S jusqu'au Continent Antarctique.

en plancton végétal (Tréguer et Jacques, 1986). Parallèlement à ces études, de nombreux travaux se sont focalisés sur la caractérisation des différentes espèces vivant dans ce milieu froid et soumis à des fluctuations d'ensoleillement particulièrement fortes. Dans le tableau 6.9, nous avons regroupé les observations faites par différentes études dans plusieurs secteurs de l'océan Antarctique.

Secteur d'étude	Date	Phytoplancton observé	Remarques	Références
Ronne Ice Shelf (Mer de Weddel)	09/02/1968	Diatomées+ Dinoflagellés	Phaeocystis avec 1.7 millions de cellules au litre représente l'extrême majorité des espèces observées	El Sayed , 1971
Bransfield Strait (Péninsule)	Nov-déc 1980	Diatomées+ Phaeocystis pouchettii		Bodungen et al., 1986
Mer de Ross	déc 77- Janv 78	Phaeocystis pouchettii	espèce dominante sur la durée d'étude	El Sayed et al., 1983
Mac Murdo Sound (mer de Ross)	fin déc 1984	Phaeocystis pouchettii	plus de 95 % de l'ensemble des espèces rencontrées	Palmisano et al., 1986
Mer de Ross	janv-fév 1983	Nitzschia + autres diatomées		Smith et Nelson, 1985
Au large de la péninsule	23 nov- 2 déc 1983	Diatomée + Phaeocystis pouchettii	Phaeocystis pouchettii est l'espèce dominante	Garrisson et al.* 1987
Bransfield Straits (péninsule)		Phaeocysti pouchettii		Sieburth, 1960

Secteur d'étude	Date	Phytoplancton observé	Remarques	Références
Bransfield Straits (péninsule)	janv- fév 1985	diatomées	étude portant uniquement sur les grosses cellules (>1.5µm)	Mullin et Priddle, 1987
Au large de Davis	nov 87-janv 88	Phaeocysti pouchettii		Gibson et al., 1989
Au large de la Péninsule	Nov - déc 1983	Phaeocystis pouchettii +Diatomées	Phaeocystis pouchettii est l'espèce dominante avec Nitzschia	Fryxell et Kendrick, 1988*

Tableau 6.9: Etudes de la spéciation du phytoplancton en différentes régions de l'océan Antarctique.

\* ces deux études ont été réalisées durant la même campagne de collecte (AMERIEZ 83).

La plupart des études sur la spéciation du phytoplancton dans l'océan Antarctique ont été réalisées durant l'été austral, période où le plancton végétal fleurit et se trouve ainsi en grande quantité dans l'eau de mer. Les mers de Ross et de Weddel ainsi que la péninsule Antarctique, secteurs réputés pour leur forte productivité primaire, ont été particulièrement étudiées. Il existe un grand nombre d'espèces phytoplanctoniques vivant dans les eaux de l'Océan Antarctique et les études présentées dans le tableau 6.9 ne donnent pas une idée globale de la taxinomie de l'Océan Antarctique. Néanmoins nous pouvons déjà identifier quelques faits marquants. Les diatomées sont des espèces particulièrement abondantes dans les eaux antarctiques durant l'été austral. Parallèlement aux diatomées, plusieurs études observent, durant l'été, la floraison de *Phaeocystis pouchettii*. Cette floraison se traduit par des concentrations de l'ordre du million de cellules par litre (El Sayed, 1971) influençant ainsi les teneurs en chlorophylle a (Bunt et Lee, 1970). Cette floraison a été observée un peu partout sur le littoral antarctique (voir tableau 6.9) et semble donc être un phénomène de grande échelle. *Phaeocystis pouchettii* est donc une espèce importante dans la population du plancton végétal dans l'Océan Antarctique. D'après Marchant et al., (1991), le succès de *Phaeocystis* dans les eaux antarctiques est dû à sa capacité à produire un certain nombre de constituants extracellulaires qui la protègent des UV B. *Phaeocystis* serait alors mieux adapté que d'autres espèces à l'augmentation actuelle du rayonnement ultra violet

attendue suite au développement du trou d'ozone dans cette région. Cette espèce de Dinoflagellés est réputée pour être une forte productrice de DMS dans l'eau de mer (Barnard et al., 1984 ; Keller et al., 1989 ; Gibson et al., 1989) ; sa floraison durant les mois d'été risque donc d'être une source importante de sulfure de diméthyle dans l'eau de mer. L'observation grande quantité au moins d'une espèce fortement productrice de DMS dans les eaux antarctiques suggère que la corrélation entre la chlorophylle a dans l'eau et les concentrations atmosphériques en MSA et  $\text{SO}_4^*$  semble donc logique.

#### II.3.4 La caractérisation des régions sources à l'aide des teneurs en chlorophylle a.

Au paragraphe II.3.2, nous avons vu que plus de 80 % du cycle saisonnier des dérivés soufrés atmosphériques pourrait être attribué aux variations saisonnières de la teneur en chlorophylle a dans une bande de latitude s'étendant des cinquantièmes hurlants jusqu'au continent. Grâce à cette très bonne corrélation, nous allons approfondir cette étude en essayant de caractériser de façon plus précise qu'elles sont, à l'intérieur de cette bande de latitudes, les régions les plus actives. Dans la figure 6.23, nous avons reporté l'évolution temporelle des teneurs en chlorophylle a en fonction de la latitude.

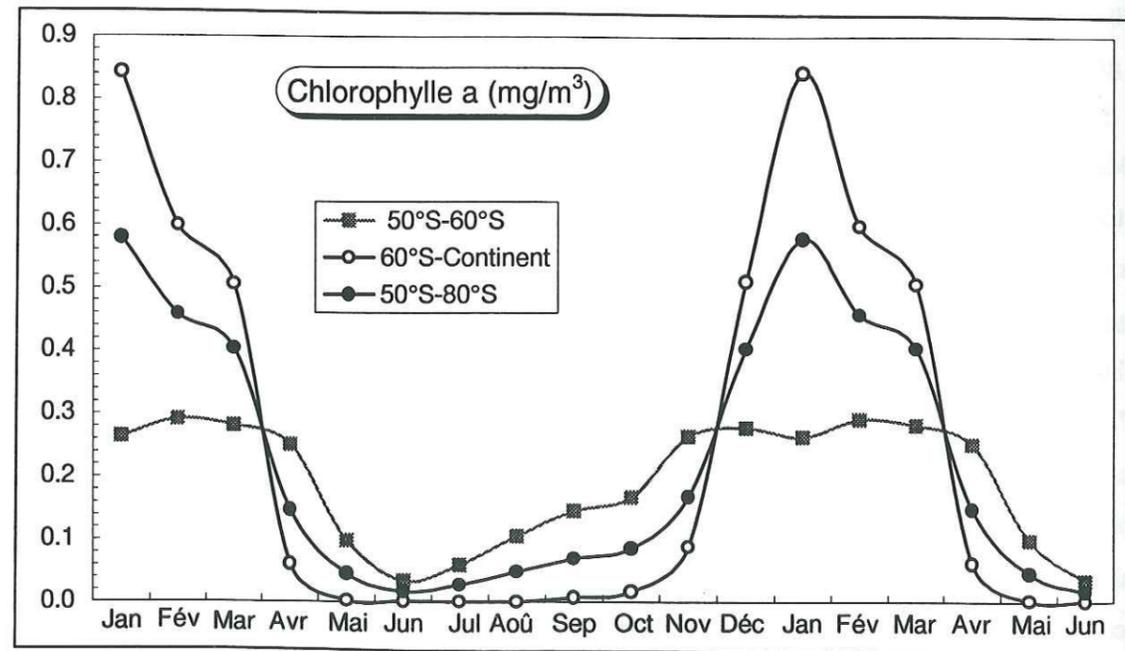


Figure 6.23 : Evolution temporelle des concentrations en chlorophylle a en fonction de la latitude.

Au fur et à mesure que l'on se focalise vers les hautes latitudes, les concentrations d'été augmentent, celles d'hivers diminuent, ce qui se traduit par un signal saisonnier de plus en plus brutal. Ceci montre que la floraison durant les mois d'été a tendance à se produire de préférence près des côtes plutôt que plus au large. Il faut noter qu'aux latitudes supérieures à  $60^\circ\text{S}$  les concentrations en chlorophylle a sont nulles de fin avril à novembre. La région entre le  $60^\circ\text{S}$  et le continent Antarctique ne peut donc en aucune façon avoir produit du DMS durant cette période de l'année. Il faut donc invoquer la bande de latitude  $50^\circ\text{S}$ - $60^\circ\text{S}$  pour expliquer la variation des concentrations atmosphériques durant l'hiver. Dans cette région, les concentrations minimales en chlorophylle a sont atteintes au mois de juin, tandis que de MSA dans l'atmosphère sont atteintes elles un mois plus tard (voir paragraphe II.2). Cette différence d'un mois dans les minima peut s'expliquer par un temps de vie du sulfure de diméthyle vis à vis de son oxydation atmosphérique plus long durant l'hiver. En effet, dans le chapitre 5, nous avons vu que l'attaque de DMS par les radicaux hydroxyles ne pouvait pas se produire compte tenu des très faibles concentrations atmosphériques en  $\text{OH}^\bullet$  durant cette période. L'attaque par les radicaux  $\text{NO}_3^\bullet$  conduit à des temps de vie calculés pour le DMS très variables (de la demie journée à 10 jours) suivant la constante réactionnelle et les concentrations atmosphériques en  $\text{NO}_3^\bullet$  considérés. Or, les concentrations en  $\text{NO}_3^\bullet$  sont très mal connues en atmosphère polaire et nous pouvons concevoir des concentrations plus faibles que les  $10^6$  molécules  $\text{cm}^{-3}$  modélisées (Martinerie communication personnelle) entraînant ainsi un temps de vie, en hiver, plus long pour le DMS.

Si l'on examine maintenant les concentrations en chlorophylle a au cours de l'été, il apparaît peu probable que la saisonnalité observée, durant l'été, pour les espèces soufrées atmosphériques soient uniquement le résultat de l'activité phytoplanctonique dans la bande de latitude  $50^\circ\text{S}$ - $60^\circ\text{S}$  qui reste plutôt stable de novembre à fin mars. Il faut plutôt invoquer les régions situées plus au Sud de l'océan qui présentent des variations saisonnières de chlorophylle a qui sont similaires à celles observées dans l'atmosphère. En résumé, cet examen détaillé des variations saisonnières du contenu en chlorophylle a suggère que les variations des espèces soufrées atmosphériques au cours de l'année sont influencées, durant l'hiver, par les régions situées au Nord du soixantième parallèle, tandis que de novembre à mars, ce sont les régions au Sud de  $60^\circ\text{S}$  qui induisent l'essentiel des variations saisonnières observées. Les régions plus septentrionales peuvent être alors considérées comme des régions de "bruit de fond" sur lesquelles se surimposent les variations dues à l'activité phytoplanctonique des plus hautes latitudes.

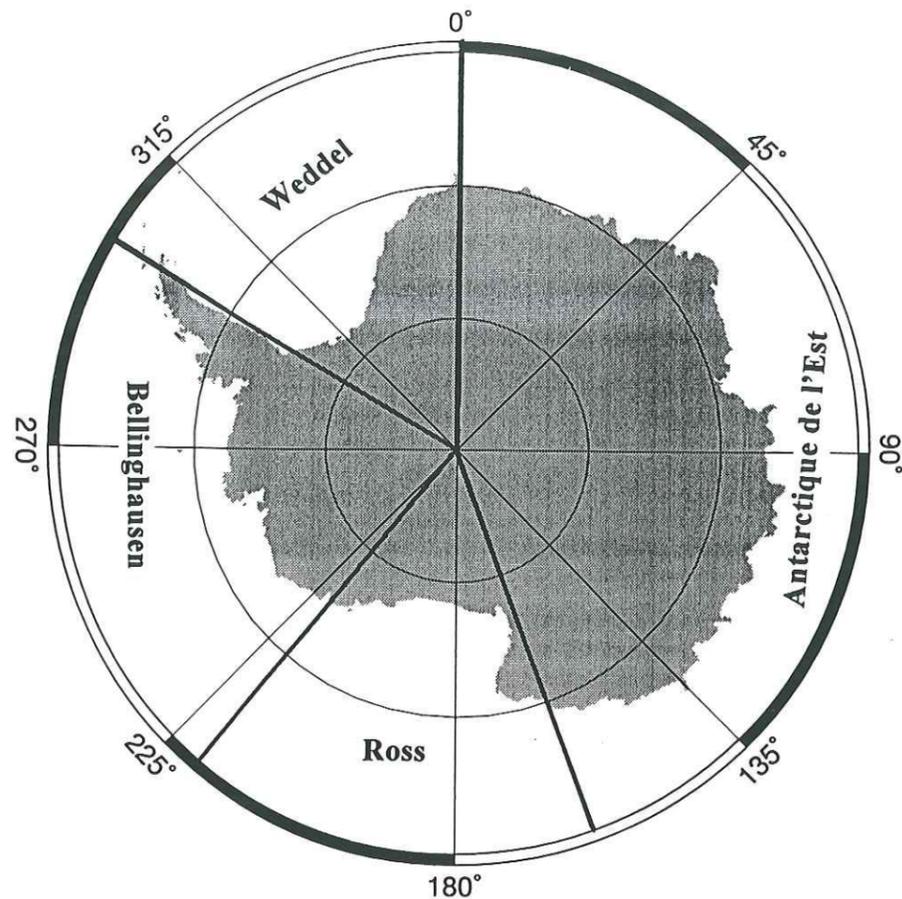


Figure 6.24 : Carte illustrant les différents secteurs que nous avons utilisés .

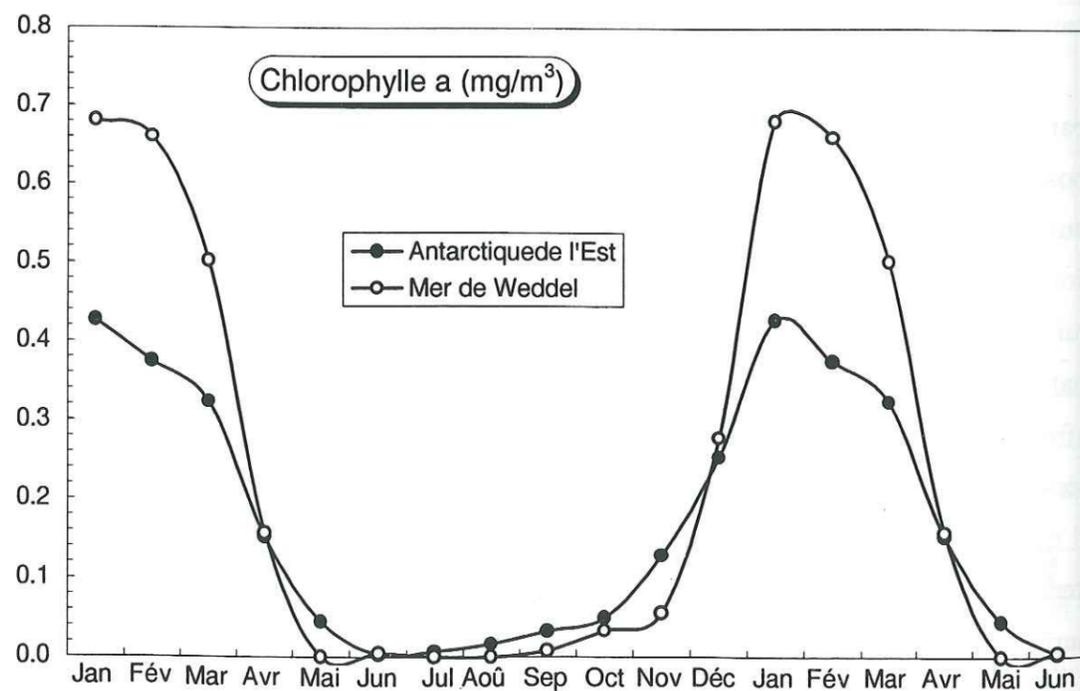


Figure 6.25 : Evolution temporelle des concentrations en chlorophylle a dans les couches océaniques superficielles en fonction du secteur considéré (voir figure 6.24).

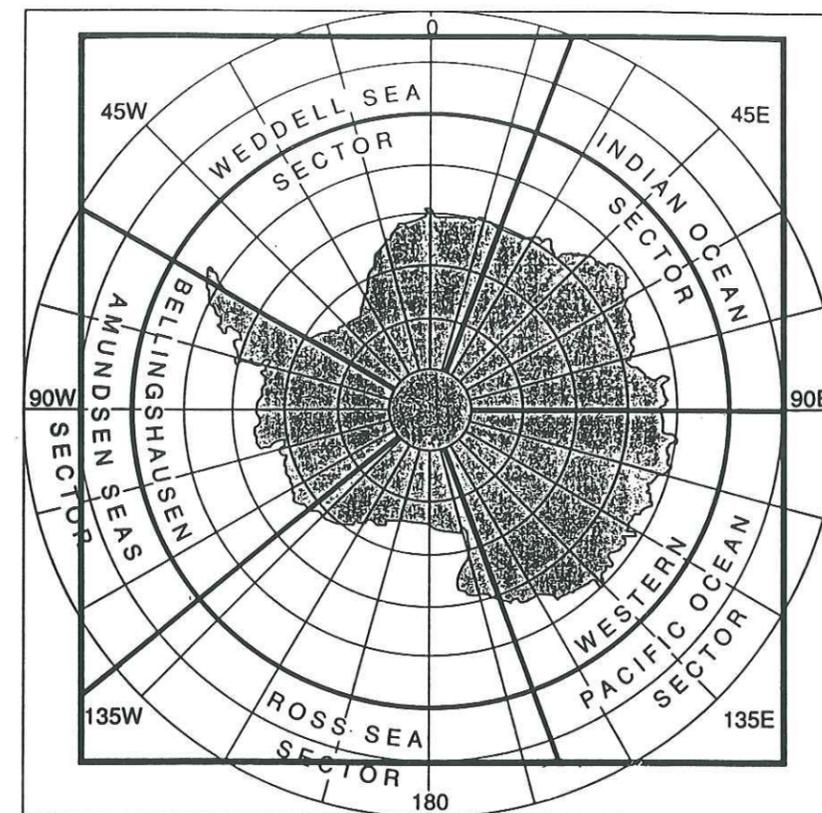
Nous allons maintenant examiner si les différences de concentrations estivales observées entre la base allemande d'une part, et les bases française et australienne d'autre part, (cf paragraphe II.2.3) peuvent être expliquées par des teneurs différentes en chlorophylle a. Pour ce faire, nous avons défini deux secteurs, l'un va de 300° à 360° de longitude Est qui correspond à la mer de Weddel, le second correspond à l'Antarctique de l'Est et s'étend de 0° à 160°E (voir figure 6.24). Les teneurs en chlorophylle a en fonction du mois pour ces deux secteurs montrent que la productivité primaire dans le secteur "Mer de Weddel" durant l'été est supérieure à celle observée en Antarctique de l'Est (figure 6.25). La différence entre les deux secteurs peut être estimée à 60 % sur la période de janvier à mars. Or, les concentrations atmosphériques en MSA mesurées à Geor von Neumayer sont supérieures de 100 % à celles observées sur les deux autres stations durant cette période (voir tableau 6.8). Si l'on suppose qu'il existe une relation plus ou moins linéaire entre les concentrations en chlorophylle a et celles des espèces soufrées atmosphériques (voir figures 6.21 et 6.22), la différence dans la productivité primaire entre les deux secteurs ne permet pas d'expliquer totalement la différence de concentrations atmosphériques entre les deux sites.

### II.3.5. Le rôle de la glace de mer dans les émissions de DMS.

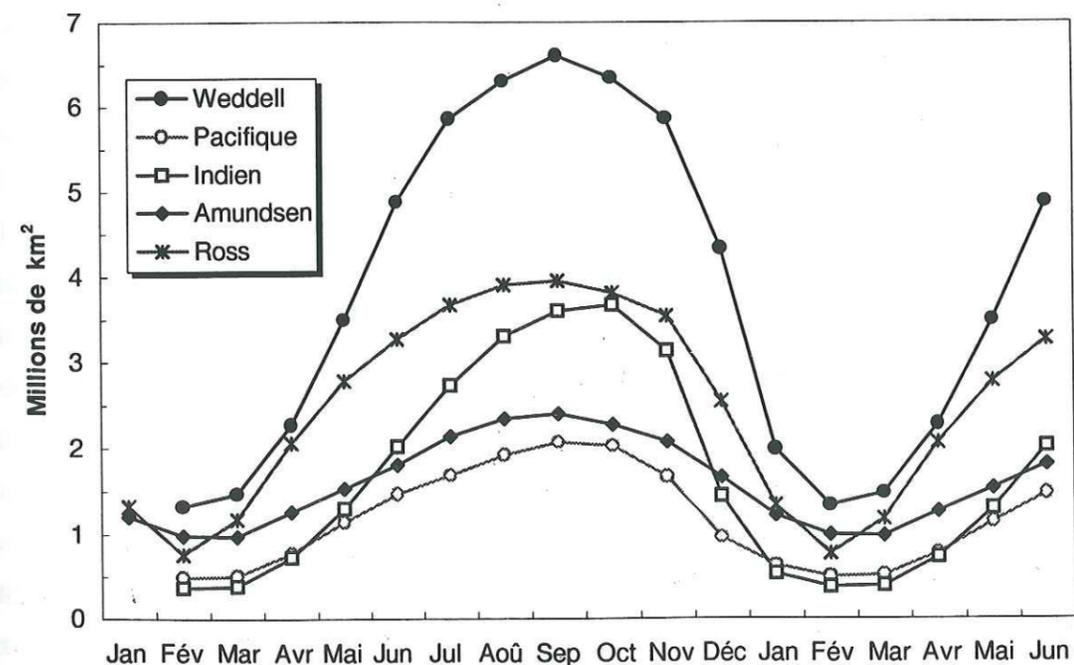
La floraison du plancton végétal dans l'océan Antarctique se localise le plus souvent en bordure de la glace de mer, à la frontière banquise- eau libre (Sullivan et al., 1988 ; Comiso et al., 1990). Smith et Nelson, (1985) et Sullivan et al., (1988) suggèrent le scénario suivant pour expliquer ce phénomène : lors du retrait de la banquise, l'eau de fusion provenant de la fonte de la glace de mer présente une salinité moindre que l'eau de mer environnante, elle reste donc en surface (sans se mélanger) au dessus des eaux océaniques plus salées et donc plus denses. Cette stratification des eaux de surface entraîne une meilleure stabilité verticale de la colonne d'eau. La stagnation des eaux de surface peu salées constitue alors un environnement très favorable à la floraison du plancton végétal, la forte turbulence des eaux de surface étant considérée comme un des phénomènes majeurs limitant la croissance phytoplanctonique (Tréguer et Jacques, 1986). La présence de grandes étendues de glace de mer dans les mers de Weddell et de Ross durant l'été (Gloersen et al., 1992, voir aussi paragraphe suivant) rendent ces régions particulièrement propices à la croissance du phytoplancton ce qui expliquerait alors la différence dans les teneurs

en chlorophylle que nous observons entre l'Antarctique de l'Est et la région de la mer de Weddell.

En plus de son rôle positif dans la floraison des couches océaniques superficielles, la glace de mer représente un milieu particulièrement riche en plancton végétal. En effet, les concentrations en chlorophylle *a* sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur à celles mesurées dans l'eau de mer sous-jacente (Palmisano et Sullivan, 1983). Les espèces les plus représentées sont, comme dans l'eau de mer, les diatomées et *Phaeocystis Pouchetii* (Garrison et al., 1987 ; Fryxell et Kendryk, 1988 ; Watanabe et al., 1990 ; Garrison et Close, 1993). *Phaeocystis Pouchetii* se localise soit dans la glace elle-même soit dans les canaux de saumures (Garrison et al., 1987). Pour pouvoir vivre dans ce milieu "hypersalin" d'une part et pour ne pas geler d'autre part, *Phaeocystis* va produire le DMSP intracellulaire. En effet le DMSP est utilisé par la cellule à la fois comme osmorégulateur et comme antigel (Kirst et al., 1991). Lors de la fonte de la glace de mer durant l'été, l'organisme va passer d'un milieu très salé à un milieu beaucoup moins concentré. Pour être en équilibre avec son nouvel environnement, la cellule va être obligée de relarguer vers l'extérieur le DMSP accumulé durant l'hiver. Ce processus est certainement une source importante de DMS dans l'eau, compte tenu des très fortes concentrations en *Phaeocystis pouchetii* qui caractérisent la glace de mer. Pour appréhender l'intensité et la durée du phénomène, il nous faut examiner d'une part la superficie de la banquise et d'autre part son évolution temporelle. La figure 6.27 extraite de l'atlas de Gloersen et al., (1992) représente justement l'évolution de la surface de glace de mer dans différents secteurs de l'Océan Antarctique (voir figure 6.26) pour les douze mois de l'année. Contrairement à l'Antarctique de l'Est où durant l'été le littoral est quasiment libre de glace, le secteur de la mer de Weddell contient encore de vastes étendues de glace de mer durant cette période. Au cours du mois de février, mois durant lequel les minima de glace sont atteints, le secteur de la mer de Weddell présente, en superficie, près de 3 fois plus de glace de mer que l'océan situé à l'Est de l'Antarctique. Cette différence entre Mer de Weddell et Antarctique de l'Est s'accroît aux mois de novembre et décembre. Nous pouvons donc logiquement penser que les émissions de sulfure de diméthyle lors de sa fonte de la banquise sera beaucoup plus importante dans le secteur de la mer de Weddell que dans le secteur de l'Antarctique de l'Est. Ceci est d'autant plus vrai que la surface de glace qui disparaît entre novembre et février peut être estimée à 5 millions de km<sup>2</sup> dans la mer de Weddell, tandis qu'elle n'est que de deux millions de km<sup>2</sup> environ en Antarctique de l'Est.



**Figure 6.26:** Carte illustrant les différents secteurs de l'océan Antarctique utilisés par Gloersen et al., (1992). Le secteur de la mer de Weddell défini par l'auteur est sensiblement le même que celui que nous avons défini (voir figure 6.24). La juxtaposition du secteur Pacifique et du secteur Indien correspond à l'Antarctique de l'Est.



**Figure 6.27:** Variations temporelles de la superficie de la banquise dans différents secteurs de l'océan Antarctique d'après Gloersen et al., (1992).

La glace de mer peut être donc considérée comme un paramètre important régulant aussi les émissions de sulfure de diméthyle durant l'été austral.

Cette discussion permet de suggérer une explication pour les différences dans les concentrations atmosphériques en acide méthanesulfonique entre les différents secteurs antarctiques. C'est probablement l'action conjuguée de la source "océanique" et de la source "glace de mer" qui se traduit par des concentrations atmosphériques en MSA dans la mer de Weddell près de deux fois supérieures à celles mesurées en Antarctique de l'Est.

Dans les paragraphes II.2.2 et II.2.3, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un épaulement en novembre lors de la phase ascendante du signal saisonnier de MSA. Cet épaulement n'étant pas visible dans les concentrations de chlorophylle a dans l'eau, on peut donc logiquement se demander si la glace de mer permet d'expliquer cette observation. Gibson et al., (1990) note une rapide augmentation de la concentration en DMS et en DMSP dans l'eau de mer sous la glace de mer le 16 Novembre 1987 à la station de Davis en Antarctique de l'Est. Selon les auteurs, cette augmentation est due au relargage de DMSP par les cellules présentes dans les canaux de saumures lors du début de la rupture de la banquise. Nous pouvons alors penser que ce phénomène lié surtout à la fonte de la glace de mer est un processus qui d'une part se répète d'une année sur l'autre et d'autre part qui se produit à grande échelle. Il pourrait donc être à l'origine de la "perturbation" atmosphérique en MSA observée à Dumont d'Urville et à Mawson. L'apparition de cette perturbation est synchrone avec le début de la rupture de la glace de mer en Antarctique de l'Est (voir figure 6.27). Ceci vient renforcer l'hypothèse du rôle important de la banquise dans les émissions de sulfure de diméthyle durant le mois de novembre. A l'inverse, la figure 6.27 montre que le début du retrait de la banquise dans le secteur de la Mer de Weddell se produit un mois plus tôt que dans les secteurs "Indien" et "Pacifique". Cette avance d'un mois est en très bon accord avec la date d'apparition de la perturbation en MSA observée à Georg von Neumayer. De plus, en Antarctique de l'Est, le recul de la banquise est de 16% en novembre, et de 7% en octobre dans le secteur de la mer de Weddell. Cette différence semble ainsi expliquer le fait qu'à Georg von Neumayer la perturbation est beaucoup plus faible voire inexistante. En conclusion, il semblerait que la perturbation dans les concentrations atmosphériques en acide méthanesulfonique que l'on observe en novembre à Dumont d'Urville et à Mawson soit le résultat d'un relargage rapide de DMS dans l'eau lors du début de la rupture de la banquise.

### II.3.6. Le rapport MSA / $SO_4^*$ sur le littoral antarctique

Dans le chapitre 5, nous avons vu que la température atmosphérique était susceptible de jouer un rôle majeur sur l'importance relative des produits d'oxydation du DMS (le MSA et le  $SO_4^*$ ). Dans ce paragraphe, nous discuterons si les valeurs observées du rapport sur les côtes antarctiques ainsi que ses variations temporelles supportent cette hypothèse d'un rôle de la température atmosphérique sur l'oxydation du DMS. Pour ce faire, nous allons estimer le rapport MSA/ $SO_4^*$  "théorique" attendu en utilisant la relation publiée par Bates et al., 1992 (figure 5.10) qui lie la température atmosphérique sur le lieu où est émis le DMS aux valeurs du rapport MSA/ $SO_4^*$ . Le choix des températures atmosphériques est relatif à la température à l'endroit où l'oxydation du sulfure de diméthyle se produit. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que, suivant la saison, la zone d'émissions de DMS qui contribue aux retombées de MSA et de  $SO_4^*$  sur le littoral antarctique n'était pas fixe. Il est donc nécessaire d'employer à la fois les températures observées dans la bande de latitude 50°S-60°S, (nous les utiliserons durant la période d'avril à novembre), et, pour les quatre mois restants, les températures mesurées dans la région s'étendant de 60°S jusqu'au littoral antarctique. Nous avons utilisé les températures de surface fournies par le Centre Européen pour la Prévision Météorologique à Moyen terme (Genthon C., communication personnelle). A partir de ces données, et de la relation de Bates et al., (1992), nous pouvons calculer le rapport MSA/ $SO_4^*$  "théorique". Les résultats sont reportés dans la figure 6.28. La comparaison de ce rapport théorique avec ceux réellement observés sur le littoral (voir figure 6.29) amène plusieurs remarques :

\* Les variations temporelles théoriques du rapport reproduisent qualitativement celles observées à Dumont d'Urville, à Georg von Neumayer et à Mawson. Dans les deux cas, les valeurs minimales du rapport apparaissent durant l'hiver tandis que les valeurs maximales se manifestent de décembre à mars. D'une façon générale, cette assez bonne similitude des signaux "théorique" et réels confirme notre hypothèse concernant l'évolution géographique des "régions sources". Si l'on s'intéresse aux variations temporelles du rapport durant l'été, on constate que l'augmentation du rapport entre janvier et mars observée à Dumont d'Urville et à Mawson est reproduite par le calcul. Ceci suggère que la différence dans la forme des signaux (aspect dissymétrique du signal de MSA qui ne se retrouve pas ou peu dans celui de  $SO_4^*$ ) serait due au refroidissement qui se produit à partir de janvier.

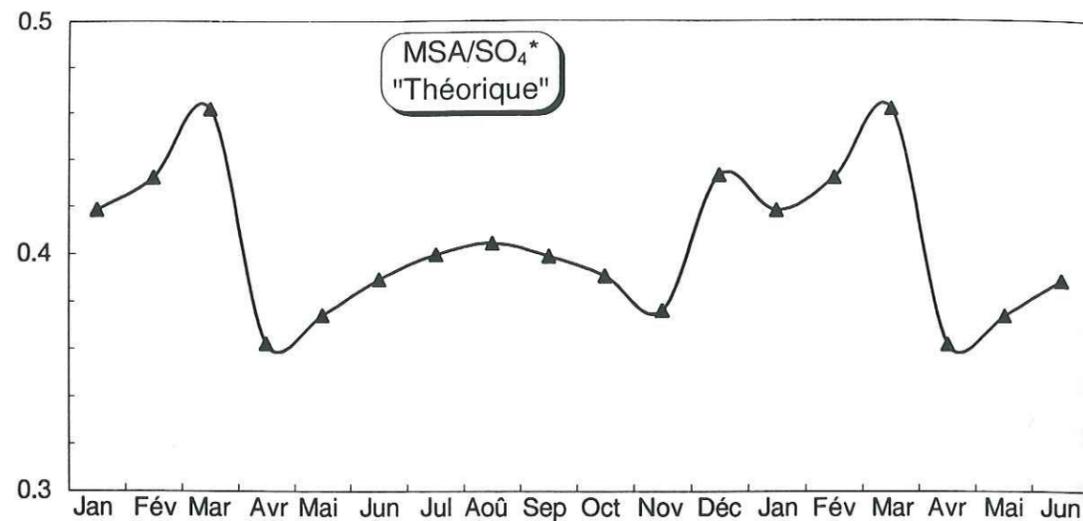


Figure 6.28 : Variations temporelles du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* "théorique" calculé à partir de la relation publiée par Bates et al., (1992b) et des données météorologiques fournies par le Centre Européen pour la Prévision Météorologique à Moyen Terme.

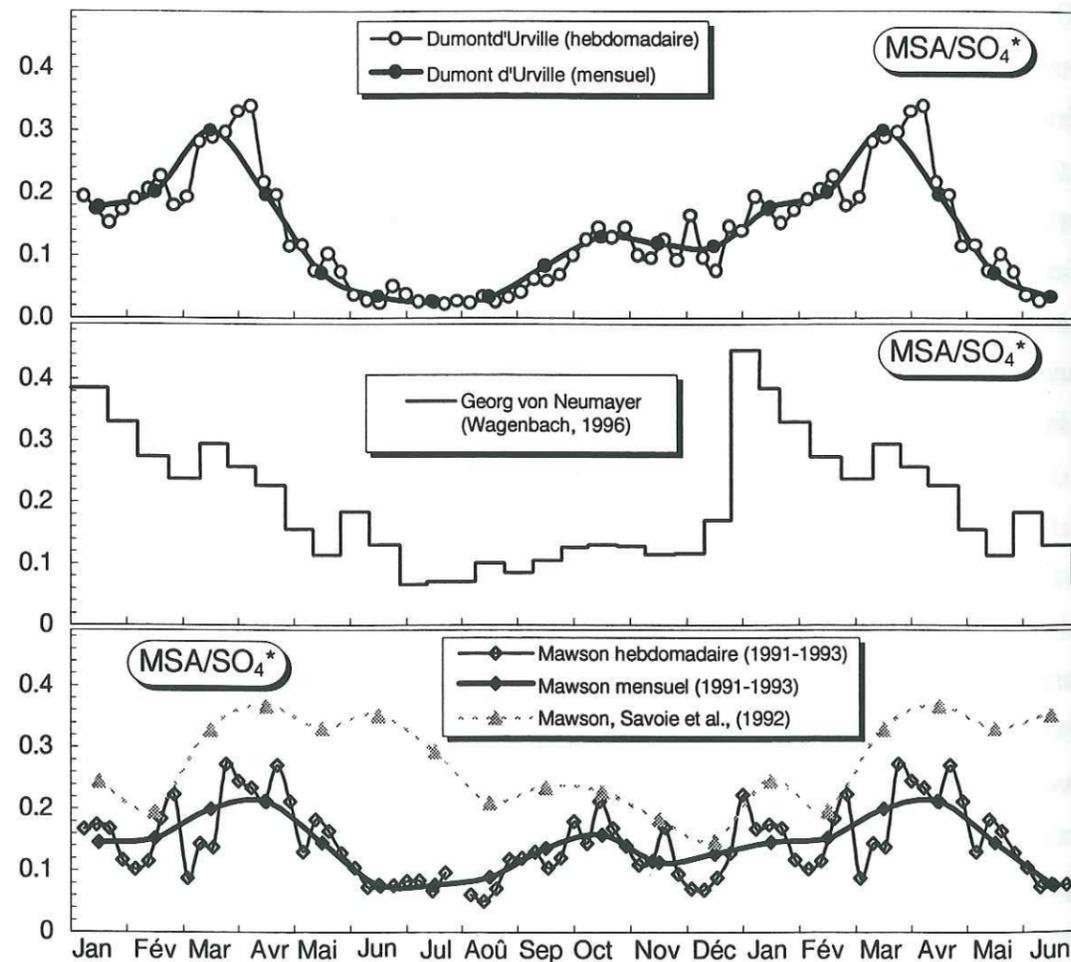


Figure 6.29 : Variations temporelles du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* observées sur le littoral antarctique.

\* La comparaison montre, néanmoins, une surestimation du rapport calculé en particulier pour les valeurs d'hiver où l'on observe des rapport réels avoisinants les 10% alors que le rapport "théorique" suggère une valeur de plus de 30%. Doit on invoquer l'existence d'une source supplémentaire de sulfate non issu de l'oxydation du sulfure de diméthyle qui viendrait diminuer les rapports MSA/SO<sub>4</sub>\*, ou encore un problème de surestimation des concentrations hivernales en SO<sub>4</sub>\* lié au fait que ces valeurs ont été corrigées (se référer à la première partie de ce chapitre) ?

II.3.6.1 Les faibles rapports MSA/SO<sub>4</sub>\* durant l'hiver : artefacts de mesures ou phénomènes réels ?

A Cape Grim, en Tasmanie, Ayers et al., (1991), Gillet et al., (1993) observent aussi des rapports inférieurs à 10% durant l'hiver tandis que les valeurs d'été atteignent 30%. En ce site, le calcul du sulfate en excès a été réalisé à partir de la relation couramment employée ( $SO_4^* = SO_4^{(total)} - 0.14 * Cl$ ), les auteurs ne mentionnant pas la présence de valeurs négatives pour le sulfate en excès durant l'hiver. En utilisant les concentrations en SO<sub>4</sub>\* et MSA mesurées dans la précipitation sur l'île d'Amsterdam (Nguyen et al., 1992), nous obtenons un rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* voisin. L'existence de rapports MSA/SO<sub>4</sub>\* faibles durant l'hiver austral sur le littoral antarctique se retrouve donc en d'autres sites où le problème du fractionnement de l'aérosol marin à températures négatives ne se pose pas.

Plusieurs hypothèses ont été avancées antérieurement pour expliquer une valeur du rapport MSA/SO<sub>4</sub>\* particulièrement faible durant l'hiver austral aux hautes et moyennes latitudes Sud. Savoie et al., (1992), Gillet et al., (1993) suggèrent l'existence d'une source supplémentaire de sulfate qui viendrait diminuer le rapport MSA/SO<sub>4</sub>\*. Savoie et al., (1992,1993) mettent en avant le sulfate d'origine continentale qui attendrait Mawson et viendrait donc perturber le rapport. En revanche, d'après Gillet et al., (1993), l'oxydation de CS<sub>2</sub> pourrait être la source possible du sulfate supplémentaire. Au chapitre 3, nous avons vu que la collecte du dioxyde de soufre par chambre à nébulisation est totalement inefficace en atmosphère polaire. Nous avons alors fait allusion à la possibilité de réactions d'oxydation sur des composés soufrés stables en atmosphère polaire qui produisent du dioxyde soufre préférentiellement dans le second nébuliseur.

Si cette hypothèse était vérifiée dans le futur, elle nécessiterait un réexamen des composés gazeux atmosphériques autre que le sulfure de diméthyle susceptibles de produire du sulfate dans ces régions.

### II.3.6.2 Quantification de cette composante non DMS.

Pour estimer le "bruit de fond" hivernal de sulfate à Dumont d'Urville nous devons considérer des périodes de temps qui ne sont pas influencées par la présence de sulfate volcanique (cf § I.2.2). Nous allons donc utiliser pour cette discussion les résultats obtenus durant les hivers 1991 et 1995, l'hiver 1991 n'étant pas encore influencé par les éruptions de l'année 1991 et l'hiver 1995 ne subissant plus la sédimentation du nuage volcanique du Pinatubo. Au cours de ces deux périodes, les concentrations en sulfate en excès et en acide méthanesulfonique sont respectivement de  $34 \text{ ng/m}^3$  et  $2.2 \text{ ng/m}^3$  (cf tableau 6.5) ce qui correspond à un rapport  $\text{MSA/SO}_4^*$  de 6% au lieu du "théorique" estimé à 36% (voir figure 6.28). A partir de ce rapport "théorique" et des concentrations en MSA nous estimons à  $6 \text{ ng/m}^3$  le sulfate d'origine biogénique associé à l'oxydation de DMS en hiver. Ceci conduit à une valeur de  $28 \text{ ng/m}^3$  pour le sulfate en excès qui ne serait pas lié aux émissions de DMS. A Georg von Neumayer, Wagenbach (1996) estime la quantité de sulfate non biogénique à  $15\text{-}30 \text{ ng/m}^3$  durant l'hiver. Savoie et al., (1993) quant à eux évaluent à  $26 \text{ ng/m}^3$  l'apport de sulfate non biogénique à Mawson. A Cape Grim, la température hivernale est de  $9^\circ\text{C}$  (Gillet et al., 1993) ce qui d'après la relation de Bates et al., (1992) donne un rapport  $\text{MSA/SO}_4^*$  "théorique" de 29%. Le rapport mesuré étant de 10% et les concentrations hivernales en MSA et  $\text{SO}_4^*$  respectivement de 3 et  $30 \text{ ng/m}^3$  (Gillet et al., 1993), la quantité de sulfate qui n'est pas associée à l'oxydation de DMS peut être estimée à une vingtaine de  $\text{ng/m}^3$  durant l'hiver. Que se soit sur le pourtour du continent antarctique ou en Tasmanie, nous retrouvons une quantité similaire de sulfate en excès non issu du DMS durant l'hiver austral.

A l'inverse, l'existence de ces  $15 \text{ à } 30 \text{ ng/m}^3$  de sulfate non issu de l'oxydation de DMS peut elle contribuer aux rapports relativement faibles que nous observons durant le printemps et l'été sur le littoral antarctique ? Si l'on soustrait aux concentrations en sulfate en excès mesurées durant cette période (de  $240 \text{ ng/m}^3$  à Dumont d'Urville et  $290 \text{ ng/m}^3$  à Georg von Neumayer et

$200 \text{ ng/m}^3$  à Mawson) le sulfate en excès non issu de l'oxydation de DMS ( $30 \text{ ng/m}^3$ ) on calcule un rapport  $\text{MSA/SO}_4^*$  de 13 et 15% soit une augmentation d'à peine 1% par rapport à l'évaluation faite sans prendre en compte les  $15 \text{ à } 30 \text{ ng/m}^3$  de sulfate non issu du DMS. Nous restons loin du rapport "théorique" estimé à 45%. De ce calcul, nous pouvons conclure que les  $15 \text{ à } 30 \text{ ng/m}^3$  de sulfate non issus de l'oxydation de DMS qui ont été estimés à partir des valeurs d'hiver ne permettent absolument pas de rendre compte des rapports "anormalement" faibles que l'on observe au printemps et au début de l'été. En fait, pour expliquer la différence entre les rapport "théorique" et celui observé en décembre il faudrait considérer un apport de sulfate "non - DMS" de l'ordre de  $200 \text{ ng/m}^3$  ce qui correspondrait à 70% du signal de sulfate en excès mesuré! On ne peut pas invoquer une contribution de sulfate terrigène pour expliquer de telles quantité de sulfate non issu de l'oxydation de DMS. Rappelons, en effet, que 80% des variations temporelles des concentrations en sulfate en excès semblent induites par les fluctuations de la chlorophylle dans l'eau. Une telle hypothèse, compte tenu de l'éloignement des régions continentales émettrices est d'ailleurs irréaliste. Concernant les autres sources océaniques de sulfate, d'après Saltzman et Cooper, (1989), 10% des concentrations en sulfate biogénique marin proviendrait des émissions de sulfure d'hydrogène ce qui dans notre cas correspond au maximum à une trentaine de  $\text{ng/m}^3$ . Les émissions d'hydrogène sulfuré ne permettent pas non plus d'expliquer les  $200 \text{ ng/m}^3$  de sulfate nécessaire pour obtenir un rapport  $\text{MSA/SO}_4^*$  cohérent avec la température atmosphérique. Il en va de même pour les émissions de  $\text{CS}_2$ . En effet, Staubes et Georgii (1993) ont mesuré ce composé au large de la Péninsule Antarctique et ils observent des concentrations le plus souvent inférieurs à 7 pptv tandis que les concentrations atmosphériques en DMS sont supérieures à 100 pptv. Il semble donc difficile d'expliquer les faibles rapports rencontrés durant le printemps et le début de l'été en termes d'apport de sulfate non produit par l'oxydation du sulfure de diméthyle. Il faut alors invoquer des processus physico-chimiques qui viendraient perturber le rapport  $\text{MSA/SO}_4^*$  au cours du transport de la masse d'air de la zone source vers les sites de collecte.

### II.3.6.3. Rôle des vents catabatiques dans la circulation des masses d'air au dessus de la calotte Antarctique : implications pour le rapport $\text{MSA/SO}_4^*$ .

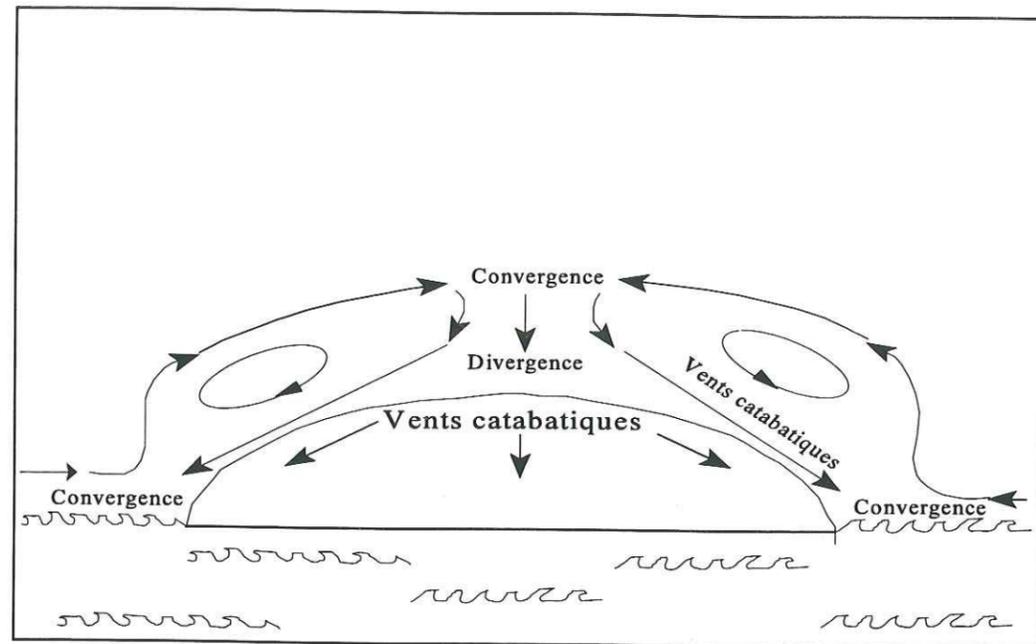


Figure 6.30 : Représentation schématique de la circulation des masses d'air au dessus de la calotte Antarctique (d'après James et al., 1989).

Le littoral Antarctique se caractérise par la présence de vents violents dus à l'écoulement gravitaire d'air froid en provenance de l'intérieur du continent (voir chapitre 2). Ces vents jouent un rôle important dans la circulation troposphérique aux hautes latitudes Sud (Parish et Bromwich, 1991). La figure 6.30 schématise le cheminement des masses d'air au dessus de la calotte Antarctique. La pénétration de masses d'air maritime vers l'intérieur du continent est empêchée par la présence des vents catabatiques soufflant dans les basses couches atmosphériques (0 à 1000 mètres, Pettré, communication personnelle). La rencontre de l'air froid catabatique et de l'air plus doux océanique va créer une zone dite de "convergence". Dans cette région, les masses les plus chaudes vont s'élever en altitude et se retrouver au dessus de la "couche catabatique". Au fur et à mesure de leur pénétration vers les zones froides du continent, ces masses d'air vont se refroidir, deviennent plus denses et descendent en altitude (zone de divergence). Nous obtenons ainsi une circulation de masses d'air caractérisée par une descente d'air froid le long de la pente du continent dans les basses couches atmosphériques et, au dessus, une remontée d'air plus chaud en provenance de l'océan. Ces considérations, certes très schématiques, montrent néanmoins que les masses d'air provenant de l'océan Austral peuvent

avoir été transportées sur de longues distances avant d'atteindre les basses couches en zones côtières.

L'étude menée à Cape Grim par Berresheim et al, (1987) montre une décroissance rapide du rapport  $MSA/SO_4^*$  avec l'altitude (voir figure 6.31).

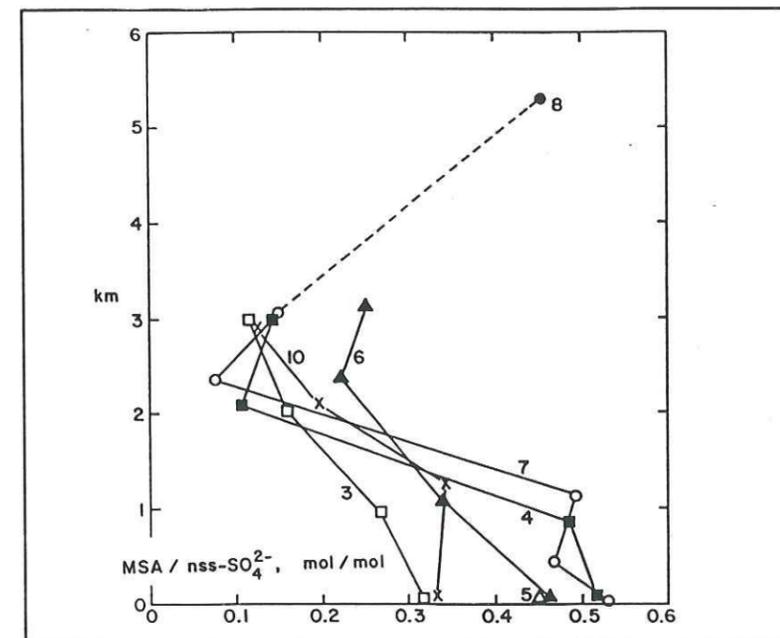


Figure 6.31 : Distribution verticale du rapport  $MSA/SO_4^*$  (molaire) dans l'aérosol atmosphérique prélevé à Cape Grim (d'après Berresheim et al., 1990).

Selon les auteurs les faibles rapports observés au niveau de la couche nuageuse (2-3 kilomètres) sont dus à une production de sulfate par l'oxydation en phase aqueuse du dioxyde soufre dans les gouttellettes nuageuses ; la vitesse de conversion de  $SO_2$  gazeux en sulfate particulaire en phase aqueuse (réaction hétérogène) étant 4 fois supérieure à la vitesse d'oxydation en phase gazeuse (processus homogène).

On peut alors suggérer le scénario suivant pour expliquer les faibles rapports  $MSA/SO_4^*$  observés durant l'été : les masses d'air issues de la région située au sud du  $60^\circ S$  s'élèvent au contact des vents catabatiques. Par la production de sulfate en altitude le rapport de sulfate diminue. Ces masses pénètrent vers l'intérieur du continent jusqu'à ce qu'elles soient

suffisamment froides pour descendre et être reprises par les vents catabatiques qui les ramènent jusqu'à la côte. Il faut bien avoir conscience que ce scénario est très schématique et ne représente qu'une ébauche d'explication. Il a néanmoins le mérite de montrer que le trajet d'une masse d'air océanique vers la côte Antarctique n'est pas forcément direct.

II.3.6.4 Situation géographique des régions les plus fortement émettrices dans la bande 60°S - littoral : importance sur le rapport  $MSA/SO_4^*$  observé à Georg von Neumayer en décembre - janvier.

Tandis que le rapport  $MSA/SO_4^*$  mesuré à Dumont d'Urville et à Mawson augmente régulièrement de décembre à mars, le rapport mesuré à Georg von Neumayer passe brutalement de 10% à plus de 40% en décembre janvier (voir figure 6.29). L'évolution du rapport théorique ne montre pas cette augmentation brutale durant cette période. Il semble donc difficile voir impossible d'expliquer cette hausse soudaine par la présence de conditions météorologiques et (en particulier de température) particulières durant cette période. Il nous reste à examiner la localisation des régions sources à l'intérieur de la zone s'étendant du soixantième parallèle jusqu'au littoral. En plus, des secteurs de la mer de Weddell (300°E à 360°E) et de l'Antarctique de l'Est (0°E-160°E), nous allons considérer deux autres secteurs : la mer de Ross (160°E à 220°E), et la mer de Bellingshausen (220°E-300°E). L'évolution temporelle sur l'année de la productivité primaire est reportée, pour chaque secteur dans la figure 6.32. D'après cette figure, nous constatons que les signaux observés dans les mers de Weddell, de Bellingshausen, et en Antarctique de l'Est sont en phase. A contrario, le signal dans le secteur de la mer de Ross devance d'un mois ceux des autres secteurs. Ceci est particulièrement vrai au mois de décembre, période durant laquelle les concentrations mesurées dans les trois secteurs (Weddell, Bellingshausen, Antarctique de l'Est) sont sensiblement égales (environ 0.3 mg chlorophylle a / m<sup>3</sup>) alors que dans le secteur de la mer de Ross les teneurs ont déjà atteint leurs valeurs maximales soit 0.72 mg chlorophylle a / m<sup>3</sup>. Cela signifie donc qu'en décembre, le secteur le plus productif se situe en mer de Ross, région située à l'opposé de la base allemande. Il en est tout autrement en janvier avec la productivité primaire dans le secteur de la mer de Weddell qui atteint son maximum (soit 0.7 mg chla / m<sup>3</sup>).

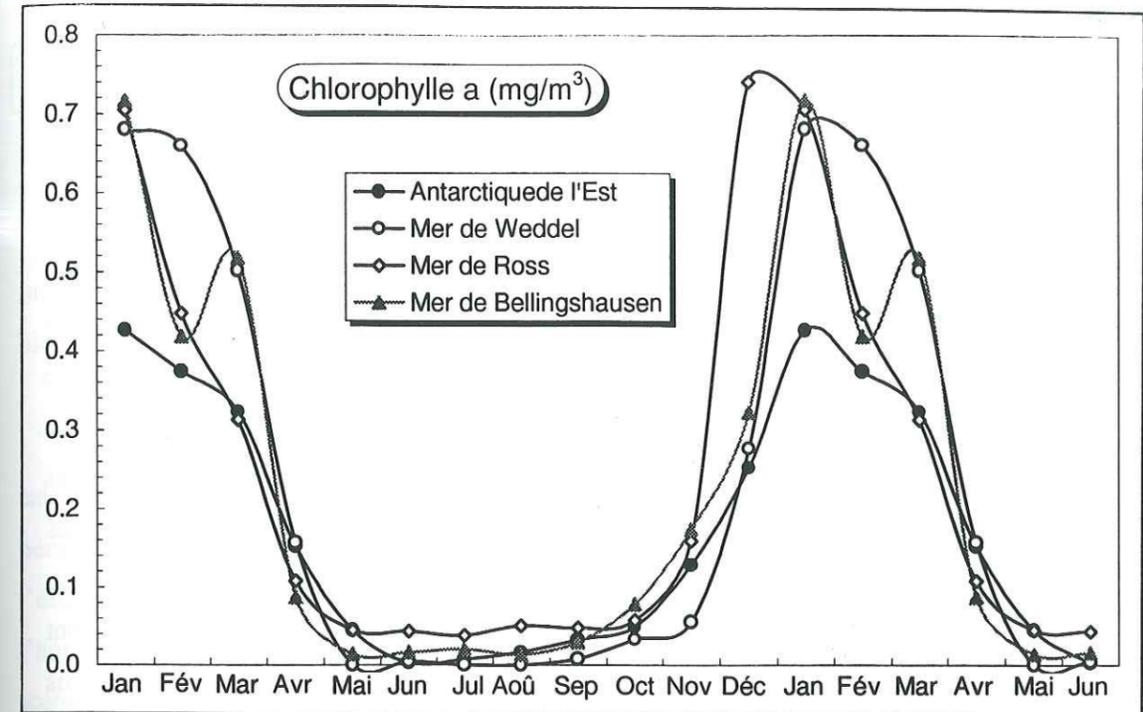


Figure 6.32: Evolution temporelle des concentrations en chlorophylle a dans les couches océaniques superficielles en fonction du secteur considéré (se référer à la figure 6.26).

De ce fait, en décembre les masses d'air susceptibles d'être les plus riches en espèces biogéniques soufrées subissent un long transport avant d'atteindre la base allemande tandis qu'en janvier ce sont des masses d'air "fraîches" qui arrivent à Georg von Neumayer. Or nous avons vu au paragraphe 2.7 du chapitre 5 que certains processus physicochimiques (perte par dépôt sec plus important pour  $MSA$  que pour  $SO_4^*$  ? ; oxydation de  $MSA$  en sulfate ?) sont susceptibles d'intervenir durant le transport et ainsi diminuer le rapport  $MSA/SO_4^*$ . Cette différence dans la localisation géographique des régions potentiellement les plus productives en espèces soufrées peut donc se répercuter au niveau du rapport  $MSA/SO_4^*$  atmosphérique mesuré à Georg von Neumayer et expliquer ainsi le saut brutal du rapport entre décembre et janvier.

### II.3.6.5 Conclusions

Le but de ce paragraphe était d'examiner si les valeurs du rapport  $MSA/SO_4^*$  observées sur le littoral antarctique pouvaient être expliquées par la température atmosphériques régnant dans

les régions sources. Pour ce faire, nous avons défini un rapport "théorique" qui est le reflet de la température atmosphérique sur les lieux d'émissions. Par la comparaison de ce rapport avec ceux réellement observés nous avons pu montrer que la variation saisonnière du rapport "théorique", tout en ayant une plus faible amplitude été -hiver, présentait la même tendance que celle des rapports observés, c'est à dire une augmentation des valeurs entre l'hiver et l'été. La différence majeure réside dans les valeurs rencontrées; celles du rapport théorique étant systématiquement supérieures à celles mesurées. Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis plusieurs hypothèses qui compte tenu des éléments dont nous disposons doivent être considérées comme des ébauches d'explications. Concernant le rapport hivernal, il semblerait que l'existence de valeurs "anormalement" faibles (par rapport aux rapports "théoriques") ne soient pas spécifiques aux côtes antarctiques mais plutôt à tout l'océan Austral. Cette différence entre les valeurs réelles et "théoriques" peut être mise sur le compte d'un apport de sulfate (environ 20 ng/m<sup>3</sup>) non issu de l'oxydation du sulfure de diméthyle. En revanche, l'existence de rapports trop faibles durant l'été austral n'est pas expliqué par cette source de sulfate non issu des émissions de DMS. Nous avons alors suggéré l'existence de processus physicochimiques qui diminueraient le rapport durant le transport des masses d'air entre les régions émettrices et le littoral antarctique ; la présence de vents catabatiques imposant souvent aux masses d'air océaniques un long trajet avant d'atteindre les régions cotières.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif premier de cette étude consacrée aux espèces soufrées atmosphériques mesurées sur le littoral Antarctique était d'étudier les paramètres régulant les émissions de soufre biogénique par l'océan environnant.

Tout d'abord, durant l'hiver, un grand nombre de prélèvements présentaient des valeurs calculées négatives ce qui signifie que l'aérosol marin atteignant le littoral antarctique durant cette période présente un appauvrissement en sulfate par rapport à l'eau de mer. En nous basant sur l'étude de Richardson (1976), nous avons pu montrer que le fractionnement observé dans l'aérosol d'hiver est du à des phénomènes de congélation. Nous avons alors suggéré deux scénarios qui pourraient expliquer ce déficit de sulfate dans l'aérosol d'hiver : gel de l'aérosol au cours de son transport dans l'atmosphère ou émissions de particules à partir d'une source déjà appauvrie (polynies).

Les variations temporelles des espèces soufrées atmosphériques observées à Dumont d'Urville montrent des concentrations en SO<sub>4</sub>\* particulièrement élevées durant l'été 1991-1992 ; ce phénomène se retrouvant à Mawson et Georg von Neumayer. Nous interprétons cette perturbation en terme de sulfate volcanique du aux deux grandes éruptions qui se sont produites durant l'année 1991 : l'éruption du Mont Pinatubo en juin 1991 et celle du Cerro Hudson en août de la même année. Après une étude détaillée de la position des trois stations par rapport au vortex polaire, nous avons montré que la perturbation de sulfate observé durant l'été austral 1991-1992 ne provenait pas de l'éruption du Pinatubo mais plutôt de celle du Cerro Hudson. Par ailleurs, la perturbation liée au Pinatubo, bien que plus faible, prend place courant 1992 dans l'atmosphère de Dumont d'Urville et persistera plusieurs années.

Après nous être affranchi de la présence de ce sulfate volcanique, nous avons étudié les variations saisonnières de l'acide méthanesulfonique et du sulfate en excès d'origine non volcanique. Les mesures satellitaires de chlorophylle a dans les couches océaniques superficielles

et les concentrations atmosphériques en MSA et  $\text{SO}_4^*$  suggèrent que les variations saisonnières des espèces soufrées atmosphériques en zones côtières antarctiques sont largement induites par les variations saisonnières de la productivité primaire mesurée à l'aide de la chlorophylle a dans l'eau de mer. Cette observation suggère la présence dominante d'organismes fortement émetteurs de DMS dans l'océan Austral. A partir des mesures satellitaires de chlorophylle a, nous avons pu caractériser, de façon précise, les régions susceptibles d'être les plus fortement émettrices de soufre biogénique pour le littoral antarctique. Ainsi, nous avons montré que durant l'hiver, les régions situées au Nord de  $60^\circ\text{S}$  sont responsables de la saisonnalité de MSA et  $\text{SO}_4^*$ . En revanche, durant l'été austral les régions plus méridionales (régions situées à la limite de la banquise) régulent les tendances observées.

La supériorité des concentrations atmosphériques mesurées à la base allemande par rapport à celles observées à Dumont d'Urville et à Mawson pourrait être également un reflet direct d'une productivité primaire dans les eaux de la mer de Weddel plus intense qu'en Antarctique de l'Est. La glace de mer semble également être un paramètre important dans l'intensité des émissions de composés soufrés biogéniques. Nous avons ensuite montré que le rapport MSA/ $\text{SO}_4^*$  observé dans les trois stations n'était pas cohérents avec les températures atmosphériques régnant dans les régions sources. La présence de sulfate non produit par l'oxydation de DMS (15 à 30  $\text{ng/m}^3$ ) peut expliquer les rapports hivernaux. En revanche, concernant les rapports d'été, nous ne pouvons pas invoquer cette raison. Il semble donc qu'une diminution du rapport au cours du transport des masses d'air de la région source vers les sites de prélèvements se produisent.

Dans le futur, il serait intéressant de mener un certain nombre d'études complémentaires afin de d'affiner certaines des hypothèses avancées. Concernant le fractionnement de l'aérosol marin, des études en laboratoire simulant le gel de l'aérosol nous permettraient de progresser sur le rôle de la congélation sur l'évolution du rapport chlore sur sodium. C'est dans le domaine de l'étude des composés biogéniques soufrés et en particulier du comportement du rapport MSA/ $\text{SO}_4^*$  que beaucoup reste à faire. En effet, très peu de choses sont connues sur le devenir de ces deux produits de fin de chaîne dans l'atmosphère antarctique. Les études d'impacteurs initiées à Dumont d'Urville en 1995, nous permettront, dans un futur proche, de connaître la distribution en taille de MSA et  $\text{SO}_4^*$ . Nous pourrons alors savoir si la différence de taille entre

MSA et  $\text{SO}_4^*$  pourrait expliquer les faibles rapports MSA/ $\text{SO}_4^*$ . Le suivi atmosphérique initié à Halley Bay en 1991 nous fournira des informations importantes sur les émissions de soufre biogénique par la Mer de Weddel. Il constituera, de ce fait, une étude tout à fait complémentaire à celle menée à Georg von Neumayer. Enfin pour avoir une vision encore plus précise des émissions de composés biogéniques soufrés, une station de prélèvement sera nécessaire dans le secteur de la mer de Ross. La poursuite du suivi atmosphérique à Dumont d'Urville pour plusieurs années permettra sûrement l'étude de cas particulier. Citons le cas d'un développement ENSO durant lequel des anomalies de la couverture de glace et de la température atmosphérique semblent attendues (Gloersen, 1995). La réponse atmosphérique en dérivés soufrés apportera alors des informations importantes. Enfin, la systématisation des mesures de  $\text{SO}_2$  et la mise en place de mesures de DMS dans l'atmosphère comme dans l'eau de mer sera un point important pour la connaissance du cycle de soufre aux hautes latitudes Sud.

CHAPITRE 7

**ÉTUDE DES COMPOSÉS AZOTÉS SUR LE  
LITTORAL ANTARCTIQUE**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux composés azotés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$ ) présents dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques. De la même façon que pour les composés soufrés et ce, afin d'avoir une vision globale sur l'ensemble du littoral antarctique, nous allons comparer le suivi atmosphérique que nous avons réalisé à Dumont d'Urville avec ceux effectués à Mawson et à Georg von Neumayer. Nous nous intéresserons tout d'abord aux concentrations en ammonium. Sachant que la faune présente à Dumont d'Urville influence de manière importante les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  (cf chapitre 4), nous examinerons dans quelle mesure les concentrations mesurées à Mawson et Georg von Neumayer sont influencées par l'activité animale. Nous tenterons ensuite d'estimer un flux d'émission d'ammoniac par l'avifaune à l'échelle de l'océan Austral.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux teneurs atmosphériques en nitrate en essayant de déterminer la source responsable de la saisonnalité observée. Grâce aux mesures simultanées d'acide nitrique et de nitrate particulaire, nous pourrions connaître quelle phase prédomine dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques.

## 2. L'ammonium dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques.

### 2.1 Introduction.

L'ammonium présent sous forme particulaire dans l'atmosphère provient de l'ammoniac gazeux qui neutralise une grande partie des acides atmosphériques (acide sulfurique, acide nitrique, acide méthanesulfonique...). L'ammoniac joue donc un rôle important dans la chimie de l'atmosphère puisqu'elle représente la base gazeuse dominante de la troposphère. Contrairement aux espèces acides qui ont été largement étudiées, les espèces basiques telles que l'ammoniac ont été peu étudiées et ce d'autant plus que les premières mesures de l'ammoniac et de l'ammonium présents dans l'atmosphère ont souffert d'artefact de mesures (Quinn et al., 1987 ; Silvente et Legrand, 1993).

Les principales sources d'ammoniac dans la troposphère sont résumées dans le tableau 7.1. Les émissions dues à l'activité humaine, principalement l'élevage, sont, à l'heure actuelle, la

source prépondérante d'ammoniac dans l'atmosphère puisqu'elles représentent près de 60% de l'ensemble des émissions vers l'atmosphère.

Sources considérées	Emissions en Tg N / an
<b>Anthropiques :</b>	<b>30.4</b>
Bovins utilisés pour leur lait	5.5
Bovins utilisés pour leur viande	8.7
Cochons	2.8
Chevaux / mulets / ânes	1.2
Moutons / chèvres	2.5
Volaille	1.3
Engrais	6.4
Combustion de biomasse	2
<b>Naturelles :</b>	<b>14.6</b>
Animaux sauvages	2.5
Végétations	5.1
Océans	7

**Tableau 7.1 :** Emissions d'ammoniac (en Tg N par an) en fonction des différentes sources (d'après Dentener et Crutzen, 1994).

D'après ce tableau, les émissions par les océans est la source naturelle prépondérante d'ammoniac. Cette estimation de 7 Tg N / an a été calculée à partir de la répartition spatiale des flux d'émissions de sulfure de diméthyle (Bates et al., 1987b) et d'une relation empirique établie par Liss et Galloway (1993) liant les émissions de DMS à celles de  $\text{NH}_3$  ; l'activité biologique étant à l'origine des émissions d'ammoniac dans l'eau de mer. Clarke et Porter (1993) observent, en effet, une relation entre les teneurs en chlorophylle dans l'eau de mer et les concentrations atmosphériques en ammonium particulaire. Il faut cependant prendre cette estimation de la source océanique avec beaucoup de précautions car la relation de Liss et Galloway (1993) est loin d'être vérifiée sur l'ensemble de l'océan mondial (Quinn et al., 1990).

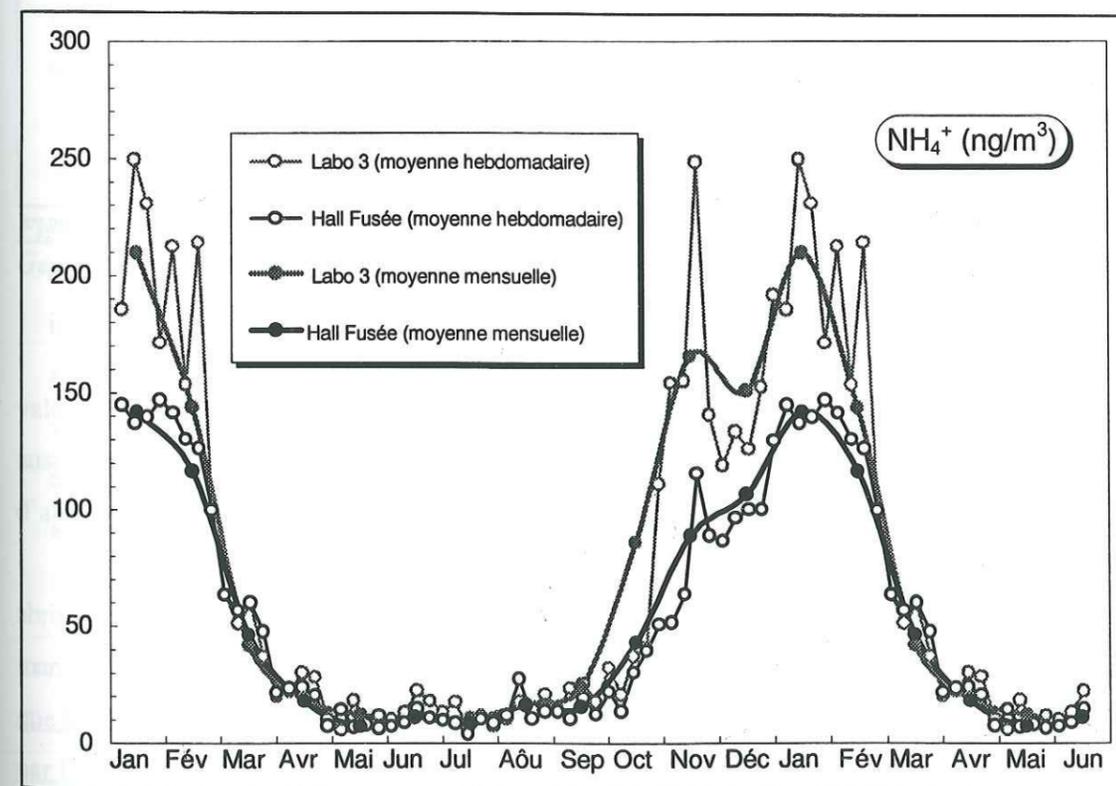
Sur le littoral antarctique, la source océanique pourrait donc jouer un rôle important ;

toutefois nous avons vu au chapitre 4 que la faune et en particulier la population de manchots est aussi une source d'ammoniac atmosphérique et donc d'ammonium. Dans cette partie, nous allons examiner les concentrations en ammonium mesurées dans les trois stations côtières antarctiques.

## 2.2 Les variations temporelles de l'ammonium sur le littoral antarctique.

### 2.2.1 A Dumont d'Urville.

La présence de colonies de manchots à Dumont d'Urville influence la teneur en ammoniac et ammonium de l'atmosphère locale. Nous avons ainsi montré que, durant l'été 1994, les concentrations au labo3 sont toujours supérieures à celles mesurées au hall fusée. Afin de tenir compte de cette différence dans les sites de prélèvements, nous avons calculé deux cycles saisonniers l'un avec l'ensemble des mesures effectuées au labo3, l'autre avec celles du Hall fusée. Ces deux cycles saisonniers sont présentés dans la figure 7.1.



**Figure 7.1 :** Cycle saisonnier de l'ammonium atmosphérique mesuré à Dumont d'Urville de 1991 à 1995.

D'après cette figure, on observe comme pour l'été 1994 une différence systématique entre les prélèvements effectués au labo3 et ceux réalisés au hall fusée. Cette différence est faible durant l'hiver (de quelques  $\text{ng/m}^3$ ) et est beaucoup plus importante durant l'été ( $70 \text{ ng/m}^3$ ). Le passage brutal des faibles différences hivernales aux fortes différences estivales est très brusque et se situe à la fin du mois d'octobre (cf les concentrations hebdomadaires de la figure 7.1). Cette date correspond exactement à l'arrivée massive des manchots adéliés sur l'île des Pétrés. En effet, nous avons remarqué que, durant l'année 1991, l'essentiel des manchots Adéliés arrivait le 20 octobre 1991 ; ceci a été confirmé par l'hivernant de l'année 1994 qui situe leur arrivée au 28 octobre 1994 (Laurent Hulot, communication personnelle). Durant le mois de novembre 1991, nous avons noté la présence d'une poussière rouge sur les filtres du labo 3, poussière qui provenait des différentes manchotières. Ce phénomène a aussi observée par Laurent Hulot qui parle de " tempête de fiente" le 28 et 29 octobre 1994. La présence de fientes sur nos filtres expliquent alors le pic d'ammonium que nous observons durant le mois de novembre. L'ensemble de la faune reste sur les îles jusqu'en mars. Ils vont donc alimenter les rookeries en matières organique fraîches tout au long de l'été austral. Un second paramètre à prendre en considération est la température atmosphérique car c'est elle qui conditionne l'activité bactérienne dans les sols ornithogéniques. Les variations de températures (cf figure 2.7) de novembre à mars se caractérisent par une augmentation de novembre à janvier, puis une baisse à partir de fin janvier. Ces variations sont synchrones avec celles des concentrations atmosphériques en ammonium. L'augmentation des températures favorisant le dégazage des sols ornithogéniques, l'évolution des teneurs en  $\text{NH}_4^+$  durant l'été peut, de ce fait, s'expliquer par les variations des températures atmosphériques. Cet effet de la température est renforcé par l'éclosion des oeufs qui a lieu mi décembre (Prévost et Mougin, 1970). A partir de cette date, aux 5900 couples reproducteurs présents sur l'île des Pétrés, (Thomas, 1986) viennent donc s'ajouter autant de poussins. Sur l'ensemble de l'année, c'est l'action conjuguée de la présence animale et des variations de températures qui peut expliquer le cycle saisonnier des teneurs en ammonium mesurées dans l'atmosphère de Dumont d'Urville.

### 2.2.2. Comparaison avec les mesures effectuées à Mawson et Georg von Neumayer.

La figure 7.2 représente le cycle saisonnier des concentrations atmosphériques en

ammonium mesurées à la base australienne (Savoie et al., 1993) et à la base allemande (Wagenbach, 1996). Nous y avons également reporté les variations saisonnières observées sur les deux sites de prélèvement à Dumont d'Urville.

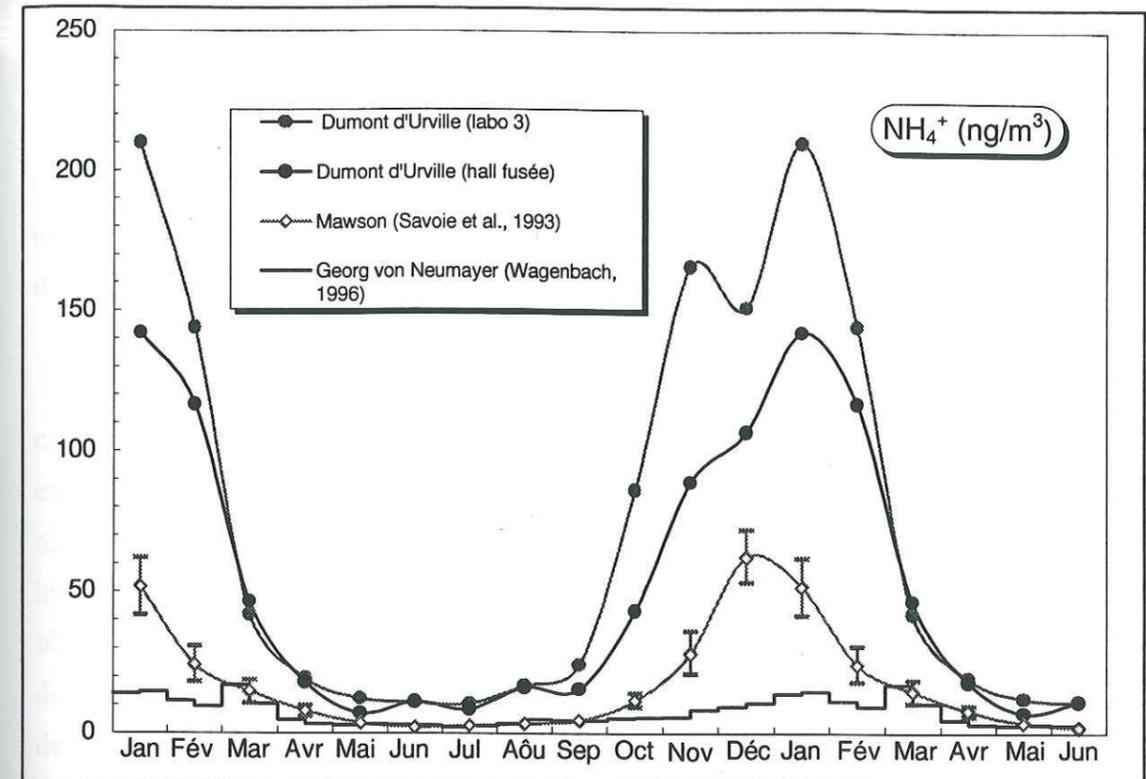
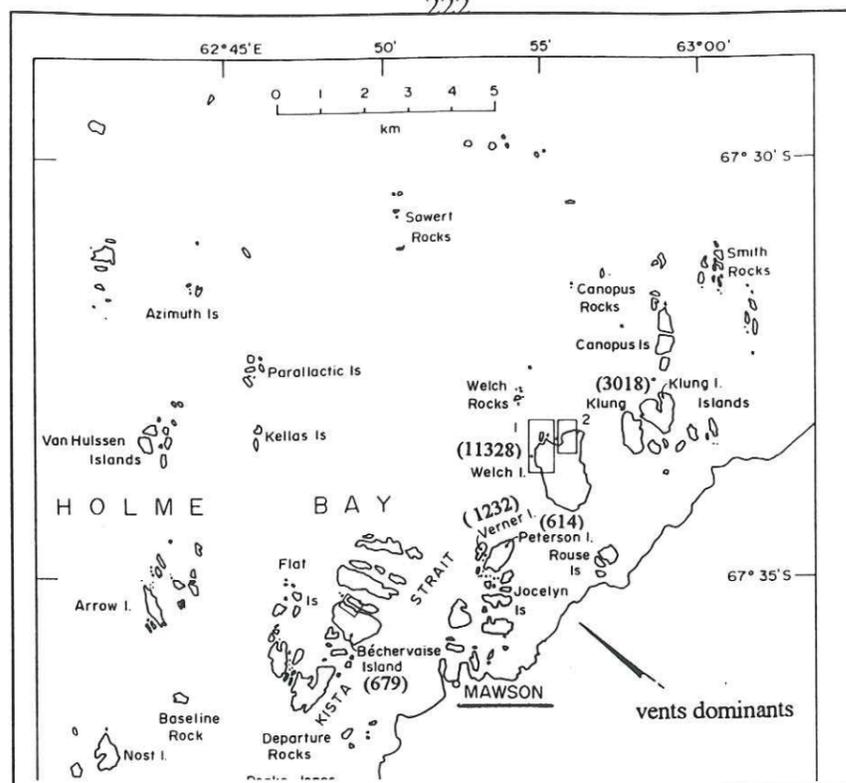


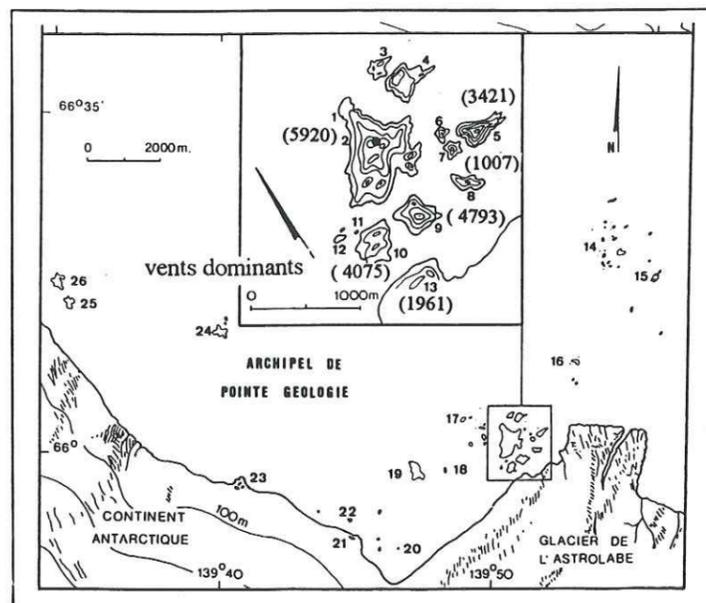
Figure 7.2 : Cycles saisonniers de l'ammonium atmosphérique obtenus à Dumont d'Urville, Georg von Neumayer et Mawson.

On observe une très grande disparité des concentrations entre les trois stations. Les valeurs estivales à la base française sont supérieures d'un facteur 3 à celles mesurées à la base australienne et d'un facteur 10 à celles observées à Georg von Neumayer. Intéressons nous tout d'abord aux mesures de la base australienne.

D'après le rapport de Woehler et al., (1989) les îles autour de Mawson (cf figure 7.3) abritent près de 17000 couples de manchots Adéliés, ce qui représente 60% de la population de manchots présents sur l'archipel de Pointe Géologie en Terre Adélie. Il y a donc de fortes chances que les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_4^+$  mesurées à Mawson soient elles aussi influencées par la présence d'une avifaune abondante dans ce secteur.



**Figure 7.3:** La station de Mawson et les îles avoisinantes. Les valeurs entre parenthèses représentent le nombre de couples de manchots Adélie sur chaque île (d'après Woehler et al., 1989).



**Figure 7.4 :** L'archipel de Pointe Géologie ; 1 : Ile des Pétrels ; 2 : Base de Dumont d'Urville ; 3 : Ile Cuvier ; 4 : ex Ile du Lion ; 5 : Ile Claude Bernard ; 6 : ex Ile Petite Buffon ; 7 : ex Ile Grande Buffon ; 8 : Ile Lamark ; 9 : Ile Jean Rostand ; 10 : Ile Alexis Carrel. Les valeurs entre parenthèses représentent le nombre de couple de manchots Adélie sur chaque île.

Le facteur 3 dans les concentrations atmosphériques entre Dumont d'Urville et Mawson ne peut être donc entièrement expliquée par la différence de population de manchots Adélie existant entre ces deux secteurs. Cependant, si l'on regarde la répartition spatiale des différentes colonies, on constate que, Mawson étant situé sur le continent et compte tenu de la présence de vents catabatiques, la base se situe au vent des îles qui abritent la faune (cf figure 7.3). En revanche, Dumont d'Urville est située sur l'île des Pétrels ; cette île se situe sous le vent de plusieurs autres îles (Rostand, Carrel, Lamarck, Claude Bernard) et du Nunatack du Bon Docteur (cf figure 7.4) sur lesquels il existe de nombreuses colonies de manchots (environ 28000 individus). Les émissions d'ammoniac par les manchotières se feront donc plus sentir à Dumont d'Urville qu'à Mawson.

A la base allemande, nous observons des concentrations près de 10 fois plus faibles que celles mesurées à Dumont d'Urville et 4 fois inférieures à celles mesurées à Mawson. Les concentrations maximales sont atteintes en mars ( $16 \text{ ng/m}^3$ ), avec des valeurs en moyenne de  $10 \text{ ng/m}^3$  de décembre à février. Dans ce secteur du littoral, les colonies de manchots sont quasi inexistantes durant l'été (Woehler, 1993) ce qui expliquerait les très faibles concentrations observées. Toutefois, on peut se demander si la saisonnalité observée n'est pas due à un résidu de contamination par la faune. En fait, le cycle saisonnier à Georg von Neumayer se différencie de ceux enregistrés dans les deux autres stations par la présence d'un pic durant le mois de mars (cf figure 7.2). L'existence de cette perturbation ne peut être expliquée par la présence de la faune locale puisque durant ce mois les manchots quittent le littoral. En revanche, au chapitre 6, nous avons souligné qu'il existe une floraison du phytoplancton dans l'océan Austral durant ce mois ; cette floraison se traduisant par une hausse des concentrations en chlorophylle a dans les couches superficielles océaniques. Il se pourrait donc que les variations saisonnières de l'ammonium observées à Georg von Neumayer ne soient pas influencées par la faune mais soient plutôt le reflet de l'activité phytoplanctonique dans l'océan Austral. Cette remarque sous entend donc que la faune sur le littoral antarctique n'est qu'une source locale et n'influence pas la totalité des régions côtières.

### 2.2.3 Estimation des émissions d'ammoniac par la faune à l'échelle de l'océan Austral.

Lindeboom (1984) estime à 210 kg par jour l'émission d'ammoniac par une population de 150000 manchots. Si l'on extrapole ce nombre aux trois mois d'été, on obtient une quantité d'ammoniac qui se volatilise de 20 tonnes. D'après Woehler (1993) le nombre total de couples reproducteurs de manchots dans l'océan Austral, s'élève à 27.6 millions, soit 55.2 millions d'individus. Cette population émettrait près de 7000 tonnes d'ammoniac durant l'été austral.

Le rapport  $\text{NH}_4^+ / (\text{MSA} + \text{SO}_4^*)$  à Georg von Neumayer durant l'été est estimé à 3%. Si l'on suppose que les quantités de MSA et de  $\text{SO}_4^*$  dans l'atmosphère sont représentatives de la quantité de DMS, nous obtenons un rapport  $\text{NH}_4^+ / \text{DMS}$  de 3%. Bates et al, (1992a) estiment à 2.6 MT de tonnes de soufre la quantité de DMS émise par la bande de latitude 50-65°S durant l'été austral. Les concentrations atmosphériques de  $\text{NH}_4^+$  à Georg von Neumayer ne semblant pas être contaminées par l'activité animale (cf paragraphe 2.2.2), la quantité d'ammonium émise par l'océan Austral durant l'été s'élève à 80000 tonnes. Si l'on se réfère au flux d'émissions publié par Dentener et Crutzen (1994) pour l'Océan Mondial on peut aussi calculer un flux d'émission d'ammoniac pour l'Océan Austral. Sachant que cet Océan représente 20% de l'Océan Mondial en superficie, son flux annuel d'émission de  $\text{NH}_3$  peut être alors estimé à environ  $1.4 \cdot 10^6$  tonnes d'azote soit 450000 tonnes d'ammonium émis pendant les trois mois d'été. Comparé à l'estimation faite à partir des données de Geor von Neumayer, nous constatons que le flux estival estimé à partir de l'étude de Dentener et Crutzen (1994) est supérieur de plus d'un facteur 5 à celui estimé à partir des mesures de la base allemande. Le flux annuel d'émission de  $\text{NH}_3$  publié par Dentener et Crutzen (1994) a été calculé à partir d'une relation  $\text{NH}_3 / \text{DMS}$  établie pour des régions océaniques de basses latitudes qui ne semble pas être validée pour l'Océan Austral, entraînant ainsi une surestimation du flux d'ammoniac de cet océan. Représentant 9% de la source océanique estimée à partir des données de Georg von Neumayer, la source animale doit être considérée comme une source locale qui peut néanmoins influencer grandement les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  sur certains sites côtier.

### 3. Le nitrate dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques.

#### 3.1 Introduction

Les sources de nitrate dans l'atmosphère son très variées. Dans le tableau 7.2, nous avons regroupé les différentes sources possibles avec les différentes estimations pour leurs flux d'émissions respectifs.

Sources considérées	Flux d'émissions (Tg N/an)	Références
Combustion de combustibles fossiles et autres activités industrielles	21 (14-28)	Logan, (1983)
Combustion de la biomasse	12 (4-24)	Logan, (1983)
Dégazage des sols	8* (1-10)**	*Logan, (1983) ; **Ehhalt et Drummond, (1982)
Eclairs	(2*-20)**- 100***	* Kumar et al., 1995 **Logan, (1983) ; Levine et al.,(1984) ***Franzblau et Popp, (1989)
Oxydation de l'ammoniac	1-10	Logan, (1983)
Oxydation de $\text{N}_2\text{O}$	0.64	Kasibhatla et al., (1991)
<b>TOTAL</b>	<b>23-173</b>	

Tableau 7.2: Budget global des  $\text{NO}_x$

Nous pouvons classer ces différentes sources en fonction de leur altitudes dans l'atmosphère. Le dégazage des sols, les émissions anthropiques ainsi que les feux de végétations émettent depuis la surface. L'oxydation de l'ammoniac ainsi que la production par les éclairs sont des sources agissant dans la troposphère. La source prépondérante dans la stratosphère vient de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{O}$ . Il existe d'autres sources de  $\text{NO}_x$  dans la moyenne et haute atmosphère (citons pour exemple la production de NO par l'activité solaire) ; cependant ces sources ne semblent pas devoir

influencer les concentrations de nitrate de la basse troposphère polaire (Legrand et Kirchner, 1990).

Les études menées sur le littoral antarctique conduisent à des conclusions très diverses quant à l'origine du nitrate atmosphérique. Savoie et al., (1992; 1993) estiment que le nitrate présent dans l'aérosol à Mawson provient, via un transport longue distance, des continents voisins et en particulier de l'Amérique du Sud. Cependant, des études très récentes sur le rapport isotopique  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  dans l'aérosol collecté à Georg von Neumayer (Pilchmayer et Wagenbach, 1995) suggèrent que le nitrate dans l'aérosol provienne partiellement de la stratosphère locale.

Dans cette partie, nous allons essayer de savoir dans quelle mesure les variations temporelles du nitrate particulaire observées à Dumont d'Urville sont cohérentes avec l'une ou l'autre de ces hypothèses. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la source continentale suggérée par les études américaines ; ensuite nous discuterons sur la source stratosphérique.

### 3.2 La source continentale.

Afin d'identifier un apport continental pour le nitrate à Dumont d'Urville, nous allons comparer l'enregistrement de  $\text{NO}_3^-$  avec celui de  $^{210}\text{Pb}$ .  $^{210}\text{Pb}$  est un bon marqueur des sources continentales puisqu'il est le descendant du  $^{222}\text{Rn}$ , ce dernier étant exclusivement émis par la surface des continents. Dans la figure 7.5, nous avons reporté d'une part, le cycle saisonnier des concentrations atmosphériques en  $^{210}\text{Pb}$  calculé à partir des données journalières de 1990 à 1992 (Balkanski, communication personnelle) et d'autre part le cycle saisonnier publié par Lambert et al., (1990) qui a été établi à partir des données de 1967 à 1981. Les deux séries de données sont très cohérentes. De mars à novembre, nous observons une légère augmentation des concentrations atmosphériques en  $^{210}\text{Pb}$  qui s'accroît brutalement en décembre, les maxima étant atteints en décembre -janvier. Si l'on compare ce cycle saisonnier avec celui du nitrate mesuré à Dumont d'Urville (cf figure 7.6) nous observons plusieurs différences importantes. Tout d'abord, on assiste à une hausse brutale des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  à partir du mois d'août tandis que l'enregistrement de  $^{210}\text{Pb}$  ne révèle pas de changement notable. D'autre part, les concentrations maximales en  $\text{NO}_3^-$  sont atteintes fin novembre -début décembre soit un mois plus tôt que pour les teneurs en  $\text{Pb}^{210}$ . De ce fait, l'augmentation des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  que nous observons d'août à décembre ne coïncide pas avec les apports d'origine continentale.

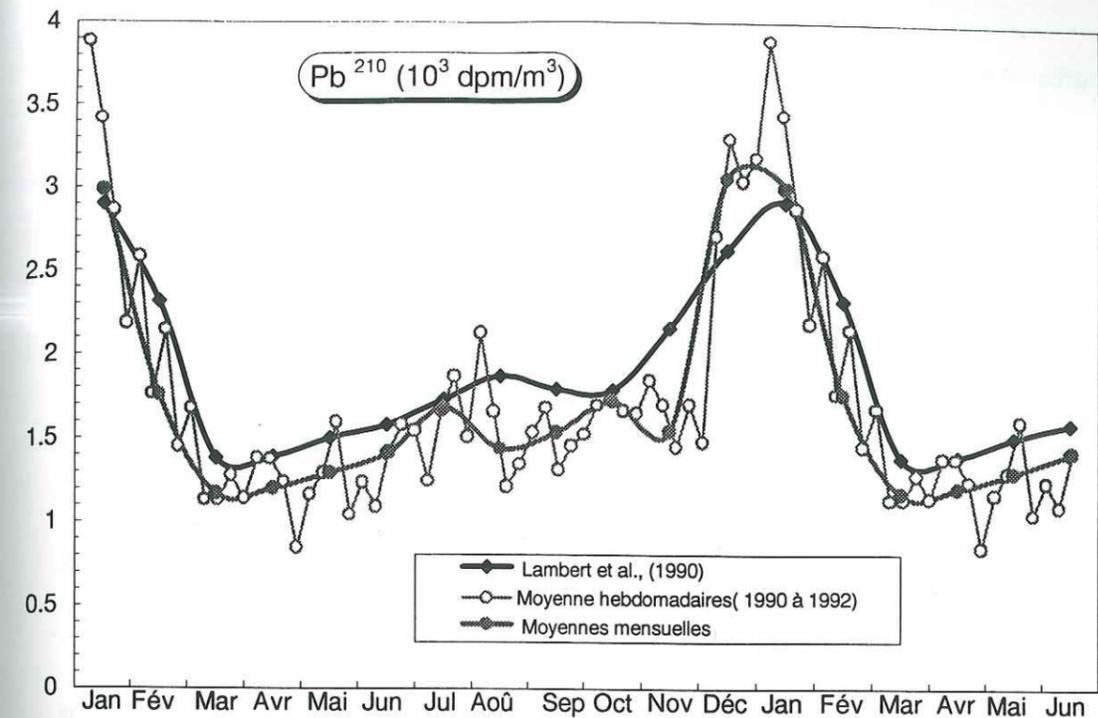


Figure 7.5: Cycle saisonnier des concentrations atmosphériques en  $^{210}\text{Pb}$  mesurées à Dumont d'Urville. Le cycle publié par Lambert et al., (1990) a été calculé à partir de l'ensemble des données collectées entre 1967 et 1981.

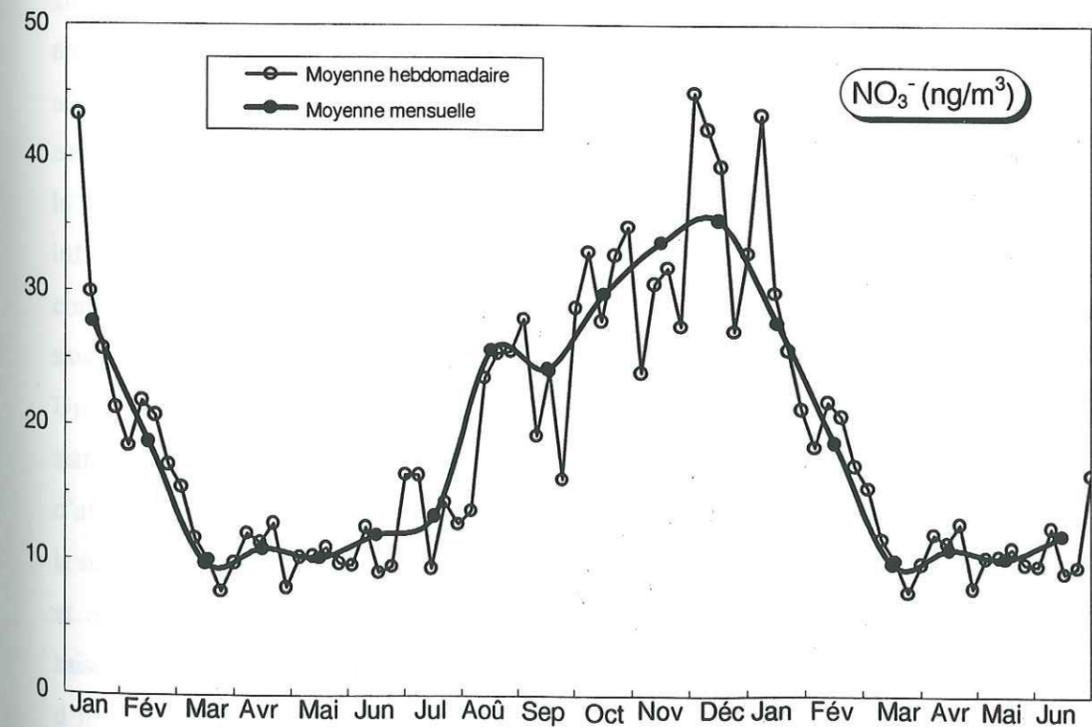
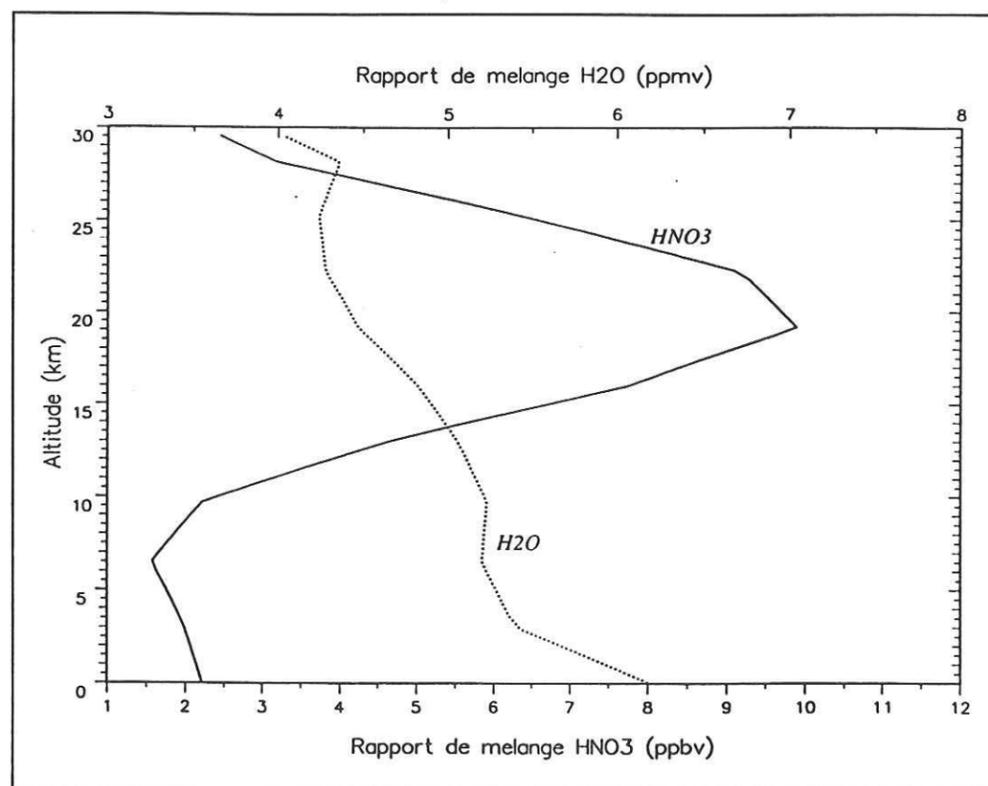


Figure 7.6: Cycle saisonnier des concentrations atmosphériques en nitrate dans l'aérosol collecté à Dumont d'Urville de 1991 à 1995.

### 3.3 La source stratosphérique.

#### 3.3.1 L'acide nitrique dans la stratosphère : une source de nitrate pour la troposphère ?

Les oxydes d'azote présents dans la stratosphère ont une importance primordiale dans le cycle de destruction de l'ozone (Crutzen et Arnold, 1986). Depuis une dizaine d'année, de nombreuses études portant sur l'évolution des concentrations stratosphériques en NO, NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub> ont donc été réalisées en différents endroits du globe. Quelque soit l'endroit considéré, les profils verticaux des concentrations atmosphériques en HNO<sub>3</sub> présentent la même forme générale ( cf figure 7.7) avec à une augmentation des concentrations entre la surface et une vingtaine de kilomètres d'altitude puis une diminution des concentrations au delà (Arnold et Knop, 1989 ; Godlman et al., 1992 ; Fast et al., 1993 ; Webster et al., 1994; Rinsland et al., 1994 ; Oelhaf et al., 1994)..



**Figure 7.7:** Profils des concentrations atmosphériques des vapeurs d'acide nitrique et d'eau en moyenne mesurées en avril pour une latitude de 66,32°S, d'après les mesures LIMS (Gille et al., 1984).

D'après toutes ces études les concentrations maximales en HNO<sub>3</sub> sont comprises entre 2 et une dizaine de ppbv. En Antarctique (66,32°S), Gille et al., (1984) estiment les concentrations maximales à 9 ppbv (cf figure 7.7). Les concentrations en vapeur d'acide nitrique dans la stratosphère sont donc plus de 500 fois supérieures aux concentrations maximales de nitrate que nous observons au sol (40 ng/m<sup>3</sup> environ soit 16 pptv ; cf figure 7.6). Par des échanges stratosphère - troposphère, la stratosphère peut donc constituer une source potentiellement importante d'acide nitrique gazeux pour les basses couches troposphériques

#### 3.3.2 Les échanges stratosphère-troposphère.

Le béryllium 7 est un radionucléide qui est largement utilisé comme marqueur de l'origine stratosphérique des masses d'air. En effet, il est produit dans la haute troposphère et la stratosphère par des réactions de spallation sur l'oxygène et l'azote par des rayonnements cosmiques de haute énergie (protons et neutrons). Les concentrations atmosphériques en <sup>7</sup>Be augmentent donc avec l'altitude. Comme le <sup>210</sup>Pb, le béryllium 7 va se fixer sur les aérosols atmosphériques submicroniques. Il faut souligner ici que les variations des concentrations atmosphériques en <sup>7</sup>Be observées au sol ne reflètent pas forcément des variations dans les échanges stratosphère - troposphère ; des phénomènes tels que le lessivage par les précipitations, la présence d'une couche d'inversion dans les basses couches atmosphériques peuvent aussi influencer les teneurs mesurées au sol. Le <sup>210</sup>Pb étant émis par la surface des continents et ses concentrations diminuant avec l'altitude, il est préférable d'employer le rapport <sup>7</sup>Be / <sup>210</sup>Pb pour savoir si une masse d'air est d'origine stratosphérique ou troposphérique (Baskaran et al., 1993). Un rapport élevé signifie alors que la masse d'air considérée a une forte composante stratosphérique tandis que des faibles rapports désignent une origine troposphérique pour la masse d'air. Les variations de ce rapport nous donnera donc une idée sur l'intensité des échanges entre la stratosphère et la troposphère. A partir des données de <sup>7</sup>Be et de <sup>210</sup>Pb mesurées par Lambert et al., (1990) nous pouvons calculer le rapport <sup>7</sup>Be / <sup>210</sup>Pb. La figure 7.8 représente le cycle saisonnier de ce rapport. Les valeurs maximales apparaissent en automne (mars-avril), les valeurs d'hiver et d'été étant sensiblement constantes. Il semble difficile d'expliquer les variations du nitrate par l'intensité des échanges stratosphère-troposphère puisque la saisonnalité observée pour le rapport <sup>7</sup>Be / <sup>210</sup>Pb est en opposition de phase avec celle observée pour le nitrate (cf figure

7.8).

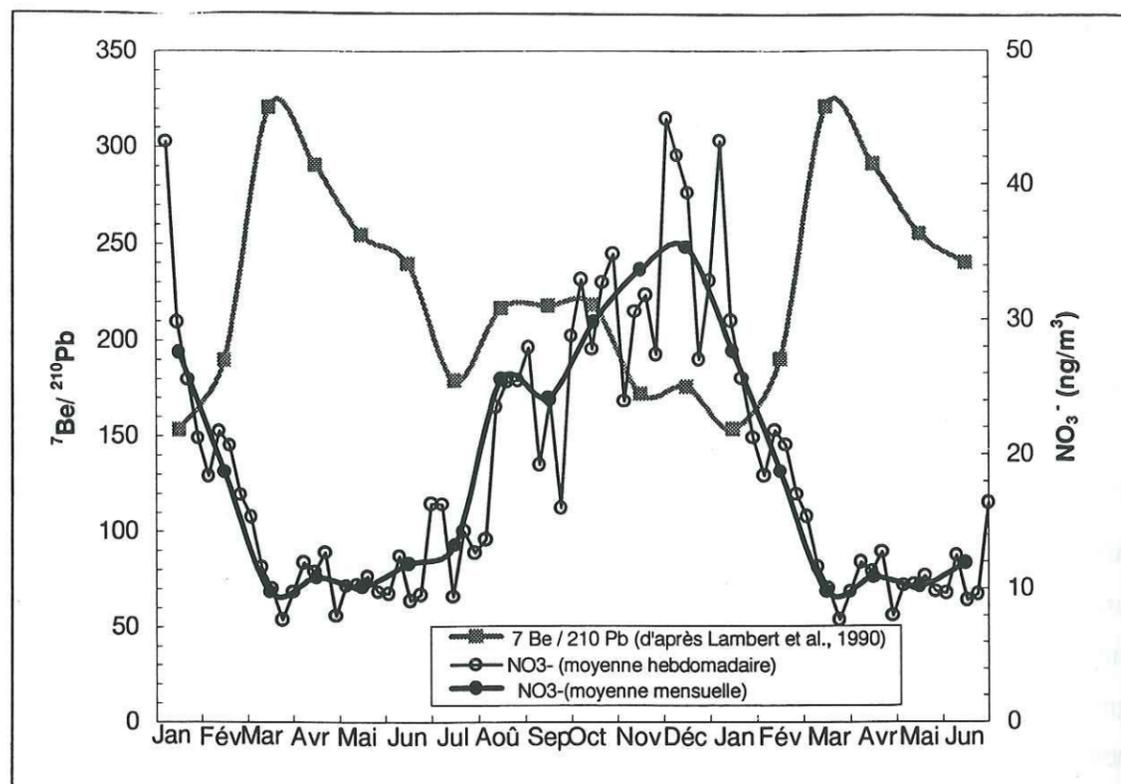
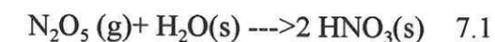


Figure 7.8 : Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques en  $\text{NO}_3^-$  et du rapport  ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$  à Dumont d'Urville.

Les variations de flux entre la stratosphère et la troposphère ne pouvant expliquer la saisonnalité de  $\text{NO}_3^-$ , il faut alors invoquer d'autres processus pour expliquer le cycle saisonnier de  $\text{NO}_3^-$ . Mulvaney et Wolff (1993) ont mesuré les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  dans le névé dans différentes carottes prélevées dans le secteur de la Mer de Weddel. Les concentrations maximales apparaissent durant le printemps et le début de l'été ce qui est tout à fait cohérent avec le cycle saisonnier observé à Dumont d'Urville. Selon Mulvaney et Wolff (1993), cette augmentation de concentrations serait à mettre en relation avec la sédimentation des nuages stratosphériques polaires durant cette période ; cette hypothèse ayant déjà été abordée par deux autres études menées dans les neiges de Pôle Sud (Mayewski et Legrand 1990 ; Legrand et Kirchner, 1988).

3.3.3 Le rôle des nuages stratosphériques polaires dans les variations des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  observées au sol.

Les nuages stratosphériques polaires (PSC) sont des nuages de hautes altitudes (11 à 25 kilomètres) constitués de cristaux de glace. On distingue deux types de PSC. Les PSC I qui correspondent à des nuages constitués de cristaux de trihydrate d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) se forment lorsque la température stratosphérique devient inférieure à 195K. Les PSC II sont formés de cristaux de glace  $\text{H}_2\text{O}$ , ils apparaissent lorsque la température dans la stratosphère est inférieure à 187K. A l'intérieur de cette catégorie, on peut distinguer une sous catégorie : les PSC type III qui présentent la même composition chimique que les PSC II mais qui sont dus à des mouvements ascendants de masses d'air dus à la présence d'un relief (mouvements orographiques ; Cariolle et al., 1989). La formation d'un PSC à une altitude donnée est donc liée à la condensation d'acide nitrique et d'eau à cette altitude. Cette condensation conduit à une perte rapide et quantitativement significative de ces composés en phase gazeuse. Le passage de ces cristaux de PSC sous la tropopause va donc être à l'origine d'une dénitrification et d'une déshydratation importante de la stratosphère (Fahey et al., 1990 ; Vömel et al., 1995) et, de ce fait, d'un apport d'eau et d'acide nitrique dans la troposphère. Compte tenu de leur composition chimique, les PSC de type I sont susceptibles, par leur sédimentation, d'influencer les teneurs en acide nitrique dans la troposphère. Les PSCII peuvent aussi jouer un rôle dans le budget des  $\text{NO}_x$  dans la stratosphère car des réactions hétérogènes à la surface des particules de glace d'eau pure sont susceptibles de produire de l'acide nitrique (citons pour exemple les réactions hétérogènes 7.1 et 7.2).



David, (1995) a étudié par LIDAR les différents types de PSC ainsi que leur chronologie d'apparition et de disparition au dessus de Dumont d'Urville. En effet, l'installation d'un LIDAR en 1989 à la base française permet le suivi continu des nuages stratosphériques polaires durant l'hiver austral. Deux observations par semaine sont planifiées hors période de formation des PSC (c'est à dire de janvier à mai et d'octobre à décembre). La fréquence de mesures augmente durant l'hiver et le début du printemps. Ainsi dès le mois de juin, lorsque les conditions météorologiques

le permettent, des mesures sont réalisées quotidiennement. Depuis 1989, le Service d'Aéronomie a donc pu constituer une base de donnée conséquente sur la climatologie de ce type de nuage. Les caractéristiques majeures des PSC observés au dessus de Dumont d'Urville sont résumés dans le tableau 7.3.

	Période hors volcanisme (1989-1991)	Période volcanique (1992-1993)
Type de PSC observé	exclusivement type I	exclusivement type I hormis deux PSC type II
Domaine d'altitude où se situent les PSC.	11 à 25 (avec une prédominance pour les bandes d'altitude 17-20 km et 20-23 km)	11 à 25 km (avec une prédominance pour les tranches d'altitudes 14-17 et 17-20 km)
Période durant laquelle les PSC sont observés.	De juillet à août	De juin à septembre
Vitesse de descente du nuage	3.5 +/- 0.4 km / mois	2.6-3.6 km / mois

**Tableau 7.3 :** Caractéristiques générales des nuages stratosphériques polaires observés au dessus de Dumont d'Urville entre 1989 et 1993 (d'après David, 1995).

David (1995) distingue deux périodes. De 1989 à 1991, la stratosphère n'est pas encore perturbée par la présence de sulfate volcanique dues aux éruptions du Pinatubo et du Cerro Hudson tandis que les hivers suivants, les aérosols volcaniques sont présents dans la stratosphère. Selon David (1995), la présence d'aérosols volcaniques va favoriser la formation de PSC comme en témoigne d'une part la période d'observation des PSC qui est plus longue pour les hivers postérieurs à 1991 et d'autre part leur altitude de formation (les PSC migrent vers les niveaux où les aérosols volcaniques sont présents). Il faut souligner ici que la durée pendant laquelle les PSC sont présents au dessus de Dumont d'Urville est beaucoup plus courte que pour des sites plus centraux. En effet, au dessus de la station de Pôle Sud, les nuages se forment dès juin, voir fin mai et disparaissent en septembre (Rosen et al., 1993). Cette différence vient du fait que, contrairement à Pôle Sud, Dumont d'Urville se situe en bordure du vortex. Les masses d'air sont donc alimentées par des apports en provenance de latitudes plus tempérées. Elles mettent donc

plus de temps à se refroidir à l'entrée de l'hiver et, au contraire, se réchauffent plus vite au début du printemps. Les températures stratosphériques n'étant pas suffisamment faibles pour que l'eau pure puisse se condenser, les nuages stratosphériques polaires observés dans la stratosphère de Dumont d'Urville sont de type I.

Les PSC étant essentiellement présents dans la stratosphère entre 14 et 23 kilomètres d'altitude, et leur vitesse de descente étant de 3.5 km /mois (cf tableau 7.3), ils mettraient de 4 à 6.5 mois pour atteindre le sol. Sachant qu'ils apparaissent dans la stratosphère en juillet - août, ils arriveraient au sol à partir de novembre. Il nous reste maintenant à tenter d'expliquer le démarrage de la hausse des concentrations en nitrate en août à Dumont d'Urville (cf figure 7.6). Si l'on se réfère au calcul précédent, les vitesses de descente des PSC par sédimentation ne peuvent pas rendre compte de la hausse des concentrations en nitrate observée au sol en août. Cependant, toujours d'après les travaux de David (1995), on peut remarquer qu'un certain nombre de PSC (les plus bas dans la stratosphère) ont déjà atteint la tropopause fin juillet. On peut alors imaginer que la descente d'air est plus rapide dans la troposphère et entraînerait ainsi une augmentation des concentrations en août. On peut aussi émettre une seconde hypothèse. Nous avons vu que la troposphère des régions côtières antarctiques se caractérise par la présence de vents catabatiques ; ces vents amenant de l'air froid de l'intérieur du continent vers le littoral. Or les études portant sur le suivi des PSC montrent qu'au centre du continent Antarctique, les PSC apparaissent début juin voir mi mai (Poole et Pitts, 1994 ; Rosen et al., 1993), soit un mois et demi plus tôt que dans la stratosphère au dessus de Dumont d'Urville. Si l'on considère que les PSC aux très hautes latitudes se situent entre 15 et 20 kilomètres d'altitude (Rosen et al., 1993), et qu'ils sédimentent à la vitesse de 3.5 kilomètres par mois (David, 1995 ; Turco et al., 1989), ils vont se retrouver dans la haute troposphère en juillet- août. Ces masses d'air riches en nitrate vont être très rapidement transportées, par les vents catabatiques, vers les régions littorales et provoquées la hausse des concentrations que l'on observe à partir du mois d'août. En d'autres termes, cela signifierait que la hausse des concentrations en nitrate mesurée début août à Dumont d'Urville est due à la sédimentation des PSC formés en mai-juin dans la stratosphère des régions centrales antarctiques. Nous pouvons alors avancer le scénario suivant pour expliquer la saisonnalité des teneurs troposphériques en nitrate mesurées à Dumont d'Urville. Les PSC qui se forment à l'entrée de l'hiver dans les régions centrales vont alimenter, grâce aux vents catabatiques, les régions littorales en nitrate ce qui se traduit par une hausse des concentrations

en  $\text{NO}_3^-$  à partir du mois d'août. Ensuite l'hiver avançant, les températures atmosphériques plus faibles rendent possible la formation de PSC au dessus de Dumont d'Urville ; leur sédimentation sera en partie responsable des concentrations atmosphériques en nitrate observées durant le printemps et l'été.

Après avoir discuté les variations temporelles des teneurs en nitrate observées à Dumont d'Urville, il nous faut maintenant élargir la discussion aux autres bases côtières antarctiques où a été mesuré le nitrate dans l'atmosphère. Ceci permettra de tester notre hypothèse sur l'origine stratosphérique du nitrate (sédimentation des PSC).

### 3.3.4 Les variations du nitrate à l'échelle du littoral antarctique.

Dans la figure 7.9, nous avons reporté les cycles saisonniers du nitrate atmosphérique mesuré à Dumont d'Urville, Mawson (d'après Savoie et al., 1993) et Georg von Neumayer (Wagenbach, 1996). Le premier fait marquant est la similitude des variations temporelles des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  mesurées sur les trois sites. Dans les trois stations, la hausse des concentrations se produit à partir du mois d'août, les teneurs maximales sont atteintes fin novembre. L'étude de Poole et Pitts (1994) basée sur des mesures satellitaires recueillies par SAM II de 1978 à 1989, présente la climatologie des nuages stratosphériques polaires à l'échelle du Continent Antarctique. Cette étude permet de connaître le pourcentage d'observations de PSC dans la stratosphère antarctique en fonction du mois considéré (cf figure 7.10). Le signal obtenu a qualitativement la même forme que la saisonnalité de  $\text{NO}_3^-$  ; ces deux signaux étant déphasés de trois mois et demi environ. Si l'on considère que la probabilité d'observer des PSC dans la stratosphère reflète le nombre de PSC présents, les concentrations maximales de  $\text{NO}_3^-$  observées fin novembre dans la troposphère peuvent donc être causées par la sédimentation des PSC observés en août voir en septembre pour les PSC les plus bas (cf figure 7.10). On peut alors calculer un taux de sédimentation des nuages stratosphériques polaires de 5 kilomètres par mois. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée par David (1995) quoique légèrement supérieure. Cependant il ne faut pas oublier que la valeur calculée par David correspond à une vitesse de descente dans la stratosphère tandis que celle que nous avons calculé correspond à un taux de descente entre 18 kilomètres et la surface.

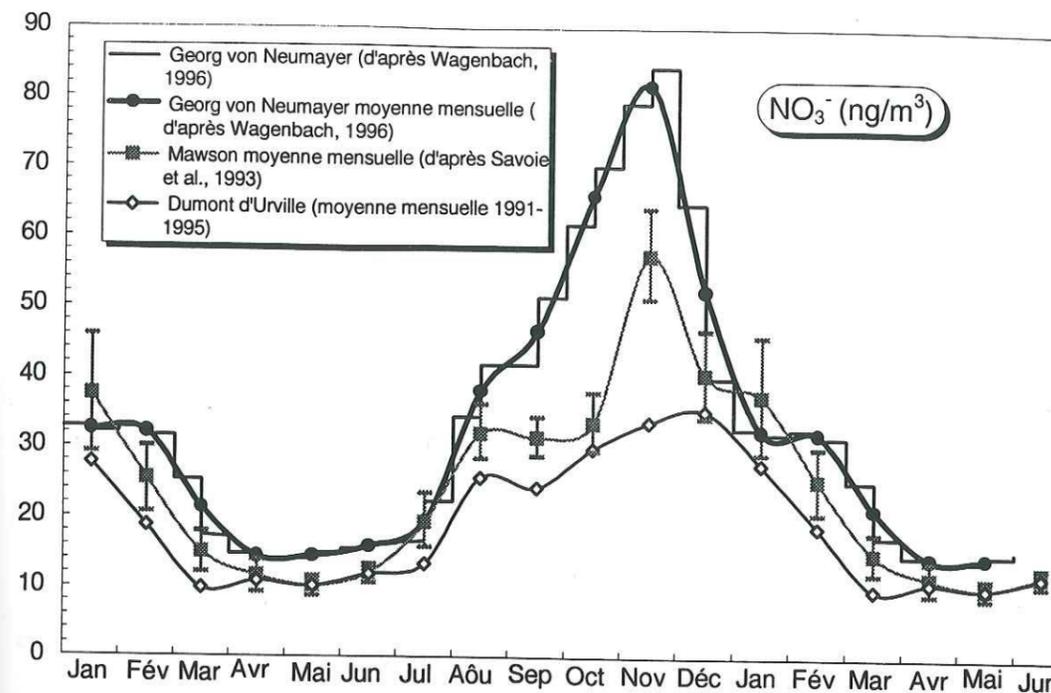


Figure 7.9: Cycle saisonnier du nitrate atmosphérique mesuré à Georg von Neumayer, Mawson et Dumont d'Urville.

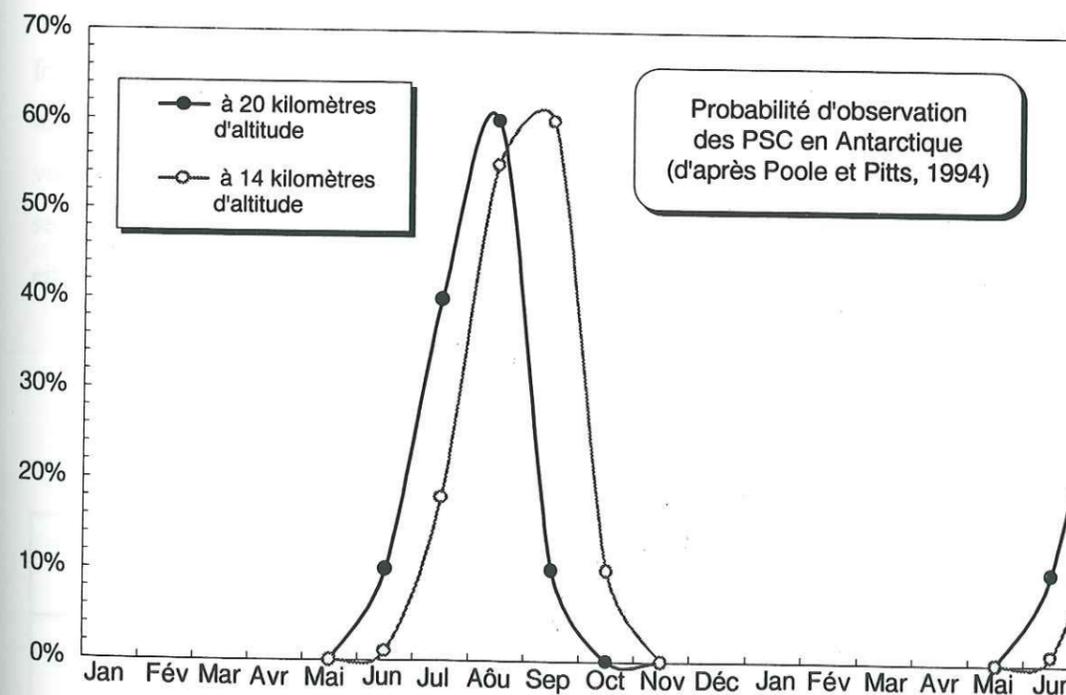
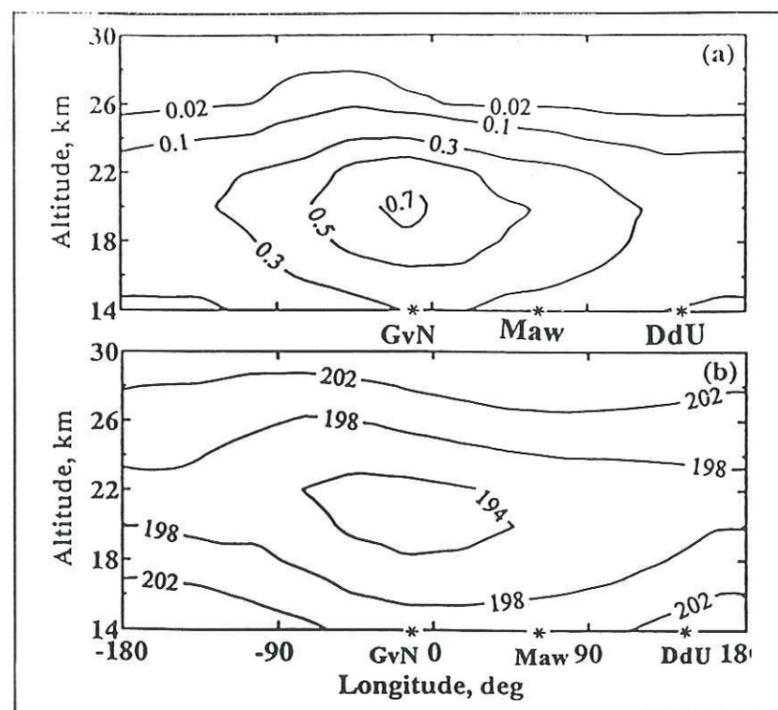


Figure 7.10: Probabilité d'observation des PSC au dessus de l'Antarctique en fonction du mois de l'année (d'après Poole et Pitts, 1994).

Si l'on s'intéresse maintenant aux valeurs des concentrations en  $\text{NO}_3^-$ , nous constatons que les teneurs maximales mesurées en novembre à la base allemande sont 1.3 fois supérieures à celles mesurées à la base australienne à la même date, elles même supérieures d'un facteur 1.7 à celles observées à Dumont d'Urville. Cette différence dans les valeurs de nitrate mesurées au sol dans les trois stations suggère l'existence de variations géographiques dans l'intensité de la source stratosphérique. En effet, l'étude Poole et Pitts (1994) montre que la probabilité d'observation de PSC est très variable en fonction de leur situation géographique et en particulier de la longitude ( cf figure 7.11).



**Figure 7.11:** moyennes sur 10 ans de la probabilité d'observations des PSC (a) et de la température en juillet mesurées par NOAA (b) en Antarctique en fonction de la longitude (d'après Poole et Pitts, 1994). GvN : Georg von Neumayer ; Maw : Mawson ; DdU : Dumont d'Urville.

D'après cette figure, nous constatons que la probabilité d'observer des PSC est liée à la température stratosphérique. A une altitude fixée, cette probabilité est maximale au niveau du méridien de Greenwich et décroît lorsque l'on s'en éloigne. Georg von Neumayer se situe à une

longitude de  $8^\circ\text{W}$ , Mawson à  $62^\circ\text{E}$  et Dumont d'Urville à  $144^\circ\text{E}$  (cf figure 7.11). La probabilité d'observer des PSC dans la stratosphère est donc plus grande au dessus de la base allemande qu'au dessus de Mawson et de Dumont d'Urville. Cette différence dans la probabilité d'observations de PSC au dessus des trois stations semble se répercuter au niveau des concentrations atmosphériques en nitrate au sol. En conclusion, la différence dans les valeurs de nitrate mesurées à Georg von Neumayer, Mawson et Dumont d'Urville corrobore l'hypothèse du rôle important joué par la sédimentation des nuages stratosphériques polaires dans le budget du nitrate troposphérique.

### 3.3.4 Importance relative de l'acide nitrique par rapport au nitrate dans la troposphère des sites côtiers antarctiques.

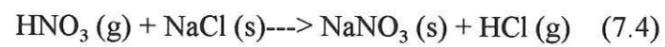
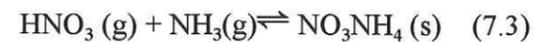
Les mesures d'acide nitrique réalisées avec des tubes dénudeur et des chambres à nébuliser à Dumont d'Urville nous permettent d'identifier dans quelle phase particulaire ou gazeuse, le nitrate est prédominant. Dans le tableau 7.4, nous avons regroupé les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  sous forme aérosol et en  $\text{HNO}_3$  (sous forme gazeuse). D'après ce tableau, nous constatons que l'acide nitrique représente tout au plus 10% du nitrate total. Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que la sédimentation des PSC influençait le budget du nitrate observées au sol. On doit alors se demander quels sont les processus responsables de la transformation de l'acide nitrique gazeux en aérosol de nitrate.

	$\text{HNO}_3$ *( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	$\text{HNO}_3 / (\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-)$
<b>Eté 1992-1993</b> (25/10/1992--> 27/02/1993)	1.98 (1.36)	30 (17)	6%
<b>Eté 1993-1994</b>	2.3 (0.3)	27	8%
<b>Hiver 1992</b> (24/05->08/09/1992)	1.1 (1.0)	9.5 (10.2)	10%

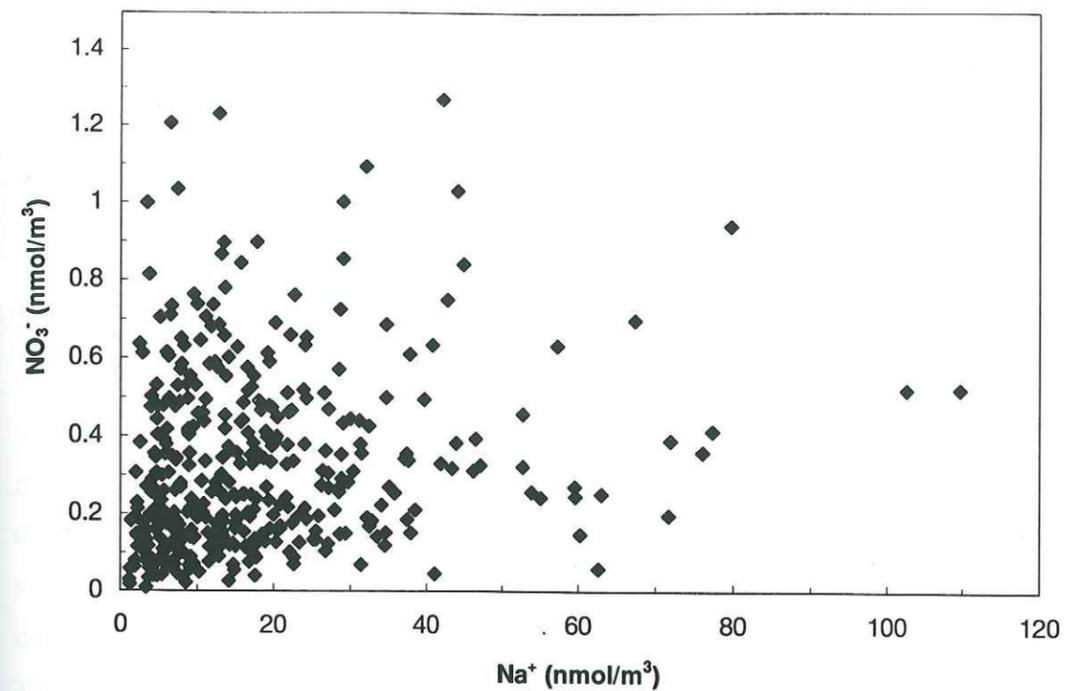
	HNO <sub>3</sub> *(ng/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ng/m <sup>3</sup> )	HNO <sub>3</sub> / (HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Hiver 1993 (01/05-> 27/08/1993)	1.1(1.2)	10.1 (6.2)	10 %

**Tableau 7.4:** Comparaison des concentrations atmosphériques en nitrate particulaire et en acide nitrique (les concentrations considérées sont celles mesurées sur le premier tube dénudeur, cf chapitre 3). Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types à la moyenne.

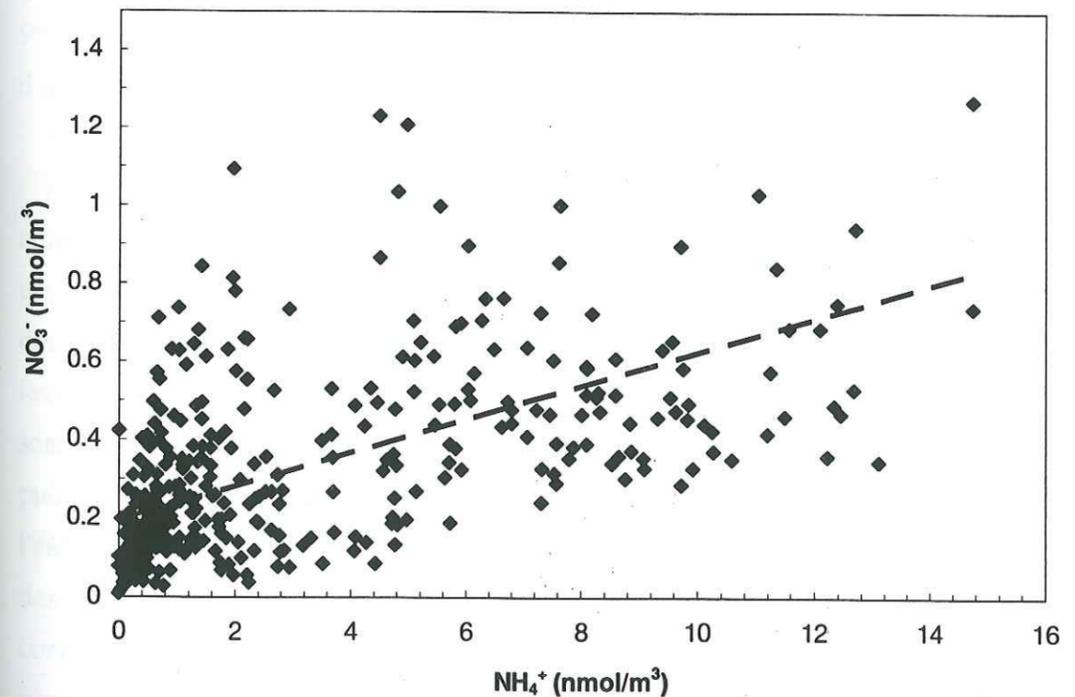
On peut invoquer deux processus. Tout d'abord, compte tenu des très fortes concentrations en ammoniac à Dumont d'Urville nous pouvons imaginer une neutralisation rapide de l'acide nitrique par l'ammoniac gazeux qui produirait du nitrate d'ammonium (phase particulaire ; réaction 7.3). Par ailleurs, à un collage de HNO<sub>3</sub> sur les particules de sel de mer peut également expliquer cette formation de nitrate particulaire (réaction 7.4)



Le problème est de savoir si le nitrate est préférentiellement sous la forme de nitrate de sodium ou de nitrate d'ammonium. Si l'on reporte les concentrations de nitrate exprimées en nmol/m<sup>3</sup> en fonction de celles en sodium nous obtenons aucune corrélation significative (cf figure 7.12). Cette absence de corrélation ne signifie pas nécessairement que la capture de l'acide nitrique par le sel de mer ne se produit pas mais plutôt que les fortes teneurs en sel de mer sont toujours en excès par rapport à la réaction 7.4. L'existence d'une tendance entre le nitrate et l'ammonium (cf figure 7.13) suggère l'existence de nitrate d'ammonium. Le rapport molaire NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est largement inférieur à 1. Ceci est cohérent avec l'excès d'ammoniac par rapport aux concentrations d'acide nitrique que nous observons durant l'été 1994 (cf chapitre 4). En effet, l'ammoniac présent dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, compte tenu de ses très fortes teneurs va pouvoir neutraliser en plus de l'acide nitrique, tous les autres acides présents dans l'atmosphère. Il est donc logique d'obtenir un rapport NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> inférieur à 1 puisque l'aérosol correspond un mélange de sulfate d'ammonium, de nitrate d'ammonium, d'oxalate d'ammonium (etc.). Nos seules données ne nous permettent de connaître laquelle des réactions 7.3 et 7.4 est



**Figure 7.12:** Evolution des concentrations atmosphériques en nitrate exprimées en nmol/m<sup>3</sup> en fonction des teneurs en sodium.



**Figure 7.13:** Evolution des concentrations atmosphériques en nitrate en fonction de celles en ammonium.

prépondérante. En revanche, la comparaison de nos mesures d'acide nitrique avec celles réalisées à Georg von Neumayer peut apporter un élément de réponse.

En effet, Georg von Neumayer se différencie de Dumont d'Urville par des teneurs en  $\text{NH}_4^+$  beaucoup plus faibles (cf paragraphe 2.2.2) tandis que les concentrations en sel de mer sur l'année sont sensiblement égales (cf chapitre 6). Dans le tableau 7.5, nous avons reporté les concentrations atmosphériques en acide nitrique collecté sur filtre Nylon et celles en nitrate particulaire collecté sur filtre Téflon à la base allemande (Wagenbach, communication personnelle).

	$\text{NO}_3^-$ (ng/m <sup>3</sup> ) Téflon	$\text{HNO}_3$ (ng/m <sup>3</sup> )- filtre Nylon 1	$\text{HNO}_3$ (ng/m <sup>3</sup> )- filtre Nylon 2	$\text{HNO}_3^- /$ ( $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ )
Été 1990-1991	23	14	3.5	38-43%
Hiver 1991	12	5	2.7	30-39%

**Tableau 7.5:** Concentrations atmosphériques en nitrate et acide nitrique mesurées à Georg von Neumayer (Wagenbach, communication personnelle).

Pour des concentrations en nitrate total (particulaire et gaz) similaires entre les deux stations, la contribution relative de l'acide nitrique est plus importante à la base allemande qu'à Dumont d'Urville (se référer au rapport  $\text{HNO}_3 / (\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-)$  des tableaux 7.4 et 7.5) Les concentrations estivales en sodium étant sensiblement égales à Georg von Neumayer et à Dumont d'Urville (respectivement de 590 et 650 ng/m<sup>3</sup>), la différence dans les rapports  $\text{HNO}_3 / (\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-)$  peut s'expliquer par la formation plus importante de nitrate d'ammonium à Dumont d'Urville puisque les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  y sont 10 supérieures et ce quelque soit la saison considérée (cf figure 7.2). Si l'on suppose que le nitrate se trouvait initialement exclusivement sous forme d'acide nitrique, les mesures réalisées à la base allemande et à la base française permettent d'estimer à environ 63% la fraction de  $\text{HNO}_3$  qui est piégée par le sel de mer et à 27% celle neutralisé par l'ammoniac à Dumont d'Urville. Les mesures d'impacteur permettront de confirmer ou infirmer cette remarque. En effet, le nitrate d'ammonium qui est issu d'une conversion gaz-particule est essentiellement dans la fraction fine de l'aérosol tandis que le nitrate de sodium est présent sur les particules de plus grosses tailles (Kadowaki, 1977 ; Matsumoto et Tanaka, 1996).

#### 4. Conclusions.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes, de nouveau, intéressés aux concentrations atmosphériques en ammonium sur le littoral antarctique. En effet au chapitre 4, nous avons mis en évidence l'influence prépondérante de l'activité animale sur les concentrations atmosphériques en  $\text{NH}_4^+$  mesurées à Dumont d'Urville. Partant de cette considération, nous avons voulu savoir si les concentrations atmosphériques observées à Mawson et à Georg von Neumayer n'étaient pas elles aussi perturbées par la faune. La présence d'une avifaune abondante à proximité de la base australienne durant l'été austral influence certainement les teneurs en ammonium de ce site. Il ne semble donc pas évident d'invoquer, comme le suggère Savoie et al., (1992), une origine biogénique marine pour expliquer les variations saisonnières des concentrations atmosphériques en ammonium observées sur cette base. En revanche, les valeurs de  $\text{NH}_4^+$  mesurées à Georg von Neumayer ainsi que leurs variations temporelles suggèrent une origine biogénique marine. Un calcul très simple nous permis de montrer que les émissions d'ammoniac par l'ensemble de la population de manchots présents dans l'océan Austral représentent environ 9% de la source océanique et de ce fait, doivent être plutôt considérées comme des sources locales d'ammoniac qui peuvent cependant grandement influencer certains sites.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au nitrate atmosphérique afin d'identifier la source responsable de la saisonnalité observée. La comparaison des enregistrements de  $\text{NO}_3^-$  et  $^{210}\text{Pb}$  réalisés à Dumont d'Urville montre que les apports de nitrate des surfaces continentales de l'hémisphère Sud ne permettent pas d'expliquer les variations dans les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  observées à la station française. Les échanges stratosphère-troposphère sont incapables de rendre compte des variations temporelles des teneurs atmosphérique en  $\text{NO}_3^-$  puisque nous observons une anticorrélation entre  $\text{NO}_3^-$  et le rapport  $\text{Be} / ^{210}\text{Pb}$ . En revanche, l'étude de la chronologie d'apparition et de disparition des nuages stratosphériques polaires au dessus de Dumont d'Urville n'est pas incompatible avec le cycle saisonnier de  $\text{NO}_3^-$ . La comparaison de nos données avec celles obtenues à Mawson et Georg von Neumayer montrent une grande similitude de l'allure des signaux saisonniers avec une différence notable dans la valeur des maxima. Cette différence supporte l'idée d'un rôle de la stratosphère par la sédimentation des PCS, leur distribution géographique étant cohérente avec la position de ces trois sites antarctiques

par rapport à la position moyenne du vortex polaire. L'ensemble de ces présomptions suggère que les variations saisonnières du nitrate observées sur les sites côtiers antarctiques sont largement influencées par la sédimentation des PSC. Enfin, la comparaison des concentrations atmosphériques en acide nitrique et en nitrate particulaire montre que la phase gazeuse est minoritaire en atmosphère marine. La comparaison des concentrations respectivement mesurées à Dumont d'Urville et à Georg von Neumayer suggère qu'à la base française, environ 63 % de l'acide nitrique est adsorbé sur les particules de sels de mer tandis que 27 % est neutralisé par l'ammoniac atmosphérique.

## CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Lorsque nous avons entrepris ce travail, les études portant sur le maillon atmosphérique des cycles biogéochimiques du soufre et de l'azote en régions côtières antarctiques étaient encore peu nombreuses. En effet, seules les stations de Mawson (67°36'S ; 62°30' E) et de Georg von Neumayer (70°S ; 8°W) réalisaient, depuis le milieu des années 1980, un suivi continu de la composition chimique des aérosols atmosphériques. Dès 1991, nous avons initié, avec le soutien du C.N.R.S, de l'I.F.R.T.P. et de la Communauté Européenne, un programme d'étude de la chimie de la basse atmosphère à Dumont d'Urville, seule station française permanente en Antarctique.

Avant toute tentative d'interprétation de nos données atmosphériques en termes de géochimie, il fut indispensable de les valider car, contrairement à la base allemande, Dumont d'Urville ne possède pas de secteur "propre" réservé aux collectes atmosphériques. Ceci nous a amené à nous intéresser aux problèmes de contamination liés d'une part à l'activité de la base et d'autre part à l'activité animale à proximité de la base. Par un étude détaillée, nous avons montré que les prélèvements atmosphériques réalisés à Dumont d'Urville n'étaient pas affectés de manière significative par les émissions des différents types de combustions. En revanche, les mesures d'ammonium, d'oxalate et d'ammoniac nous ont permis d'identifier une contamination causée par la dégradation bactérienne de l'acide urique produit par les colonies de manchots Adélie présentes en grand nombre à Dumont d'Urville.

Une première partie de notre travail était dédiée à l'étude des deux espèces soufrées majoritaires issues de l'oxydation du sulfure de diméthyle produit par l'activité biogénique marine : l'acide méthanesulfonique et le sulfate en excès. La présence de valeurs calculées négatives pour le sulfate en excès nous a incité à nous intéresser aux problèmes du fractionnement de l'aérosol marin. Le gel de poches d'eau de mer ou de l'aérosol au cours de son transport est responsable de ce déficit de sulfate. Nous avons montré, pour la première fois, que le rapport  $Cl^-/Na^+$  dans l'aérosol marin en hiver est lui aussi fractionné et ce, en accord avec les études de laboratoire reproduisant le fractionnement chimique lors du gel de l'eau de mer.

Après avoir établi une méthode apte à évaluer les concentrations en sulfate en excès dans ces régions, nous avons étudié les variations temporelles de l'acide méthanesulfonique et du sulfate en excès dans la basse atmosphère du littoral antarctique. L'étude des variations inter

annuelles entre 1991 et 1995 montrent l'existence d'une perturbation en sulfate d'origine volcanique durant l'été 1991-1992. L'étude comparative de la perturbation en trois stations (Dumont d'Urville, Georg von Neumayer et Mawson) situées différemment par rapport au vortex polaire montre que cette perturbation en sulfate (été 1991-1992) provient de la sédimentation du nuage volcanique produit par l'éruption du Cerro Hudson et non pas du nuage due à l'éruption du Pinatubo. Cette dernière se traduit par une augmentation ultérieure et plus modeste des concentrations atmosphériques en sulfate en excès mais qui persistera pendant plusieurs années. Nous nous sommes, par ailleurs, intéressés aux phénomènes responsables des fortes variations saisonnières des concentrations atmosphériques en MSA et en sulfate en excès en période non volcanique. Nos résultats établissent, pour la première fois, une très bonne corrélation entre le cycle saisonnier de l'activité phytoplanctonique dans les couches euphotiques de l'océan Austral et le cycle saisonnier des teneurs atmosphériques en MSA et  $\text{SO}_4^*$ . Grâce à cette très bonne corrélation, nous avons pu définir de façon précise les régions émettrices de DMS. Durant l'hiver austral, ce sont les régions situées au nord du soixantième parallèle qui sont les zones émettrices de sulfure de diméthyle, tandis que durant l'été austral ce sont les régions au Sud de  $60^\circ\text{S}$  qui sont responsables de la saisonnalité observée sur le littoral antarctique. De plus, les variations géographiques de la productivité primaire de l'océan Austral se répercutent sur les concentrations atmosphériques en espèces soufrées observées. Si la productivité primaire permet d'expliquer une bonne part des variations spatiales et temporelles de MSA et de  $\text{SO}_4^*$ , la glace joue également un rôle sur les émissions de DMS. Les variations saisonnières du rapport MSA/  $\text{SO}_4^*$  (maxima en été et minima en hiver) sont compatibles avec la localisation géographique des régions sources en fonction de la saison. En revanche, les valeurs observées sont largement inférieures aux valeurs "théoriques" prédites en considérant les températures atmosphériques régnant dans ces régions. Il semblerait donc qu'une modification du rapport se produise durant le transport de la masse d'air entre les zones d'émissions et les côtes antarctiques, ce transport n'étant pas forcément direct.

Le dernier chapitre de ce travail est dédié aux composés azotés présents dans l'atmosphère des régions côtières. Nous avons montré tout d'abord que les concentrations atmosphériques en ammonium mesurées à Mawson étaient certainement contaminées par la présence d'une faune abondante à proximité de la station. Nos résultats remettent ainsi en cause l'interprétation antérieure de ces variations en terme d'émission biogénique marine (Savoie et al., 1992). Nous avons montré que la sédimentation des nuages stratosphériques polaires peut expliquer les

*Conclusions:*

variations temporelles du nitrate présent dans la troposphère du littoral antarctique ainsi que la différence des concentrations observées à Dumont d'Urville, Mawson et Georg von Neumayer. Notre conclusion est donc en contraction avec les études américaines de Savoie et al., (1992-1993) qui suggéraient un transport longue distance depuis les zones continentales pour rendre compte des apports de nitrate du littoral antarctique.

A l'avenir, les mesures de la granulométrie des aérosols par impacteur nous apportera des informations sur le problème du fractionnement de l'aérosol et sur la granulométrie du sulfate et du MSA. Concernant ce thème des dérivés soufrés, la mesure du sulfure de diméthyle dans l'eau de mer à Dumont d'Urville couplée à des études sur la spéciation du phytoplancton marin, sera riche en enseignement sur la relation "productivité primaire -DMS". La mesure du DMS dans l'atmosphère associée à celle du  $\text{SO}_2$  permettra de mieux appréhender le cycle d'oxydation de ce composé, sachant que nous mesurons déjà les deux principaux produits de fin de chaîne (MSA et  $\text{SO}_4^*$ ). Pour l'étude des composés azotés atmosphériques, les mesures d'impacteur seront également très utiles pour confirmer l'importance relative du sel de mer et de l'ammoniac pour la conversion gaz ( $\text{HNO}_3$ ) particules ( $\text{NO}_3^-$ ). Enfin, le maintien de ces études sur plusieurs années garantit l'obtention de séries de mesures qui seront ultérieurement très utiles. Citons pour exemple les variations inter annuelles qui peuvent être provoquées par des phénomènes naturels discrets dans le temps (éruption volcanique, développement ENSO), ou encore les tendances à long terme (émissions croissantes de  $\text{SO}_2$  d'origine anthropique dans l'hémisphère Sud, conséquences de l'augmentation de la quantité d'UV qui atteint la surface de l'océan polaire sur les émissions biogéniques de DMS et de COS).

*Conclusions.*

**ANNEXES**

**ANNEXE I : ÉTALONNAGES (ET CALCUL D'ERREUR ) UTILISÉS LORS DE L'ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.**

L'erreur (e) au seuil de confiance de 5 % est calculée à partir de la formule suivante :

$$e = (tS_h)/p$$

où t représente le coefficient de la loi de Student à n-2 degré de liberté (n étant le nombre de points de la régression linéaire), p est la pente de la droite d'étalonnage et  $S_h$  est la variance totale du facteur analytique (dans notre cas ce facteur correspond à la surface du pic).

$$S_h = S_2^2 \cdot (1 + 1/n)$$

$S_2^2$  étant la variance résiduelle autour de la droite de régression et est définie par la relation :

$$S_2^2 = \sum (S_i - S_i')^2 / (n-1)$$

où  $S_i$  est la surface mesurée d'un pic pour un échantillon de concentration  $C_i$  de la régression linéaire,  $S_i'$  étant la surface calculée par la régression linéaire.

Nombre de degrés de liberté	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.02$
1	6.314	12.706	31.821
2	2.920	4.303	6.965
3	2.353	3.182	4.541
4	2.132	2.776	3.747
5	2.015	2.571	3.365
6	1.943	2.447	3.143
7	1.895	2.365	2.998
8	1.860	2.306	2.896
9	1.833	2.262	2.821
10	1.812	2.228	2.764

**Tableau A.I. :** Extrait d'une table de distribution de t (Loi de Student -Fisher)

Les erreurs sur les étalonnages ont été calculées au seuil de confiance de 5%.

**Na<sup>+</sup>**

C	0	500	2000	3000	100	1200	300
Surface=S	2,45e+06	1,14e+08	4,10e+09	6,11e+08	2,27e+07	2,59e+08	6,90e+07

**Tableau A.I.2:** Etalonnage de Na<sup>+</sup> sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 80.1$$

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

C	0	250	1000	1500	50	600	150
Surface=S	0,00e+00	1,98e+07	7,21e+07	1,07e+08	3,09e+06	4,60e+07	8,55e+06

**Tableau A.I.3:** Etalonnage de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

$$e = \pm 24.6$$

**K<sup>+</sup>**

C	0	125	500	750	25	300	75
Surface=S	0,00e+00	1,64e+07	6,30e+07	9,56e+07	1,47e+06	4,01e+07	9,18e+06

**Tableau A.I.4:** Etalonnage de K<sup>+</sup> sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 25.6$$

**Mg<sup>++</sup>**

C	0	250	500	750
Surface=S	0	41105560	83283944	125658022

**Tableau A.I.5:** Etalonnage de Mg<sup>+</sup> sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

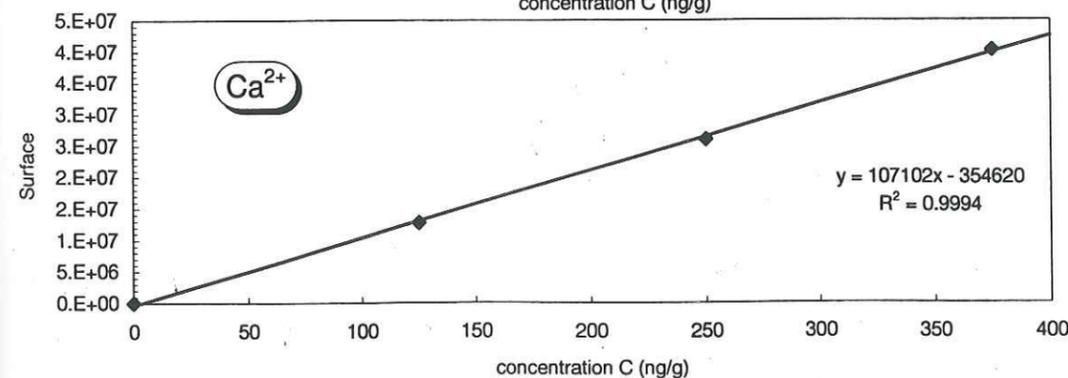
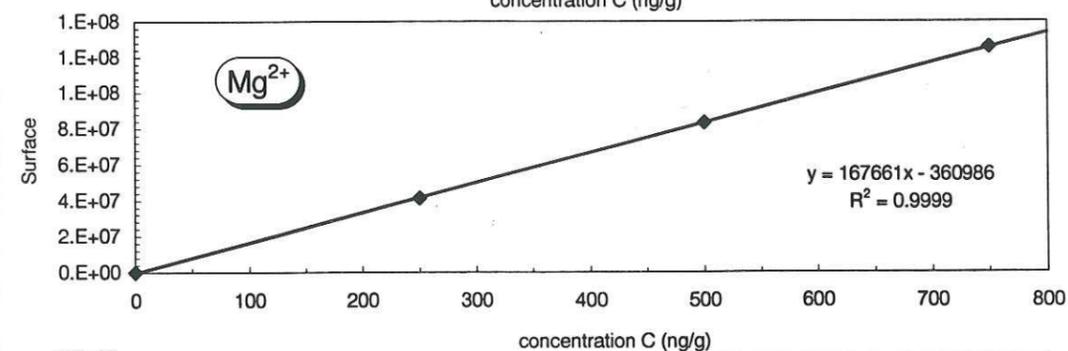
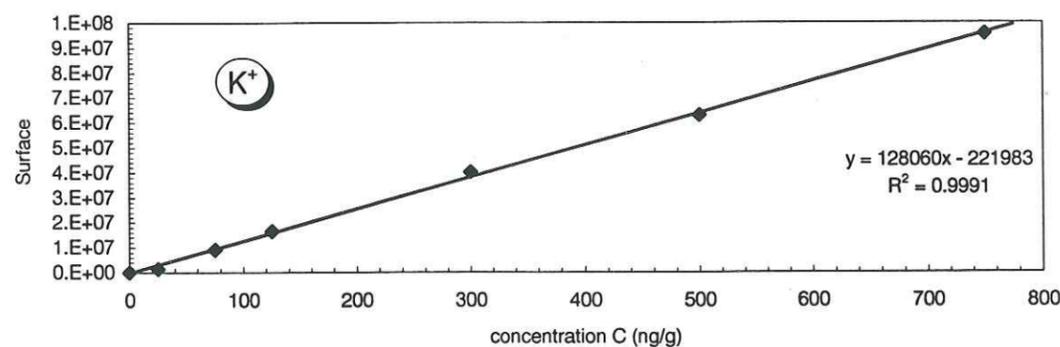
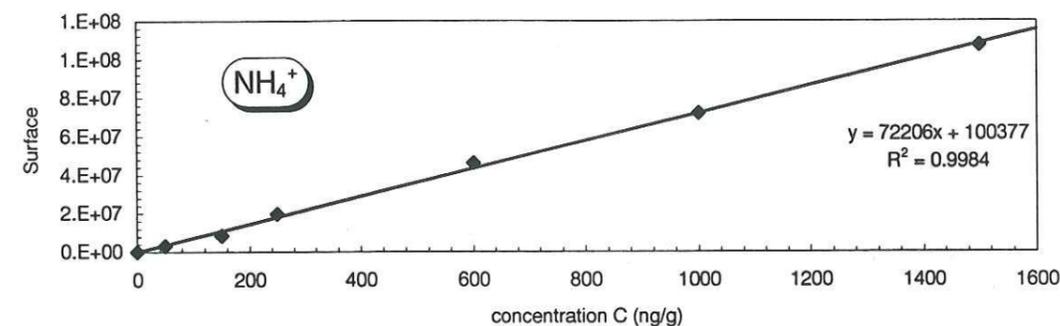
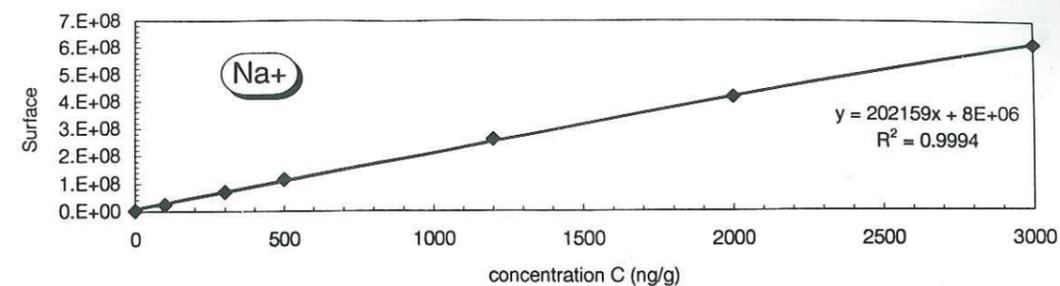
$$e = \pm 13.4$$

**Ca<sup>++</sup>**

C	0	125	250	375
Surface=S	0	12721902	25979454	40206632

**Tableau A.I.6:** étalonnage de Ca<sup>+</sup> sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 24.1$$



$F^-$ 

C	0	10	20	30	1	3	5
S	0	1785	3533	5500	144	455	958

**Tableau A.I.7:** Etalonnage de  $F^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

$$e = \pm 0.9$$

 $CH_3COO^-$ 

C	0	50	100	150	5	15	25
S	0	3145	6581	9512	312	952	1522

**Tableau A.I.8:** Etalonnage de  $CH_3COO^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

$$e = \pm 4.4$$

 $HCOO^-$ 

C	0	10	20	30	1	3	5
S	0	587	1100	1589	59	189	301

**Tableau A.I.9:** Etalonnage de  $HCOO^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

$$e = \pm 1.3$$

 $CH_3SO_3^-$ 

C	0	100	400	600	20	60	200
S	0	4201	17256	26736	839	2215	8289

**Tableau A.I.10:** étalonnage de  $CH_3SO_3^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

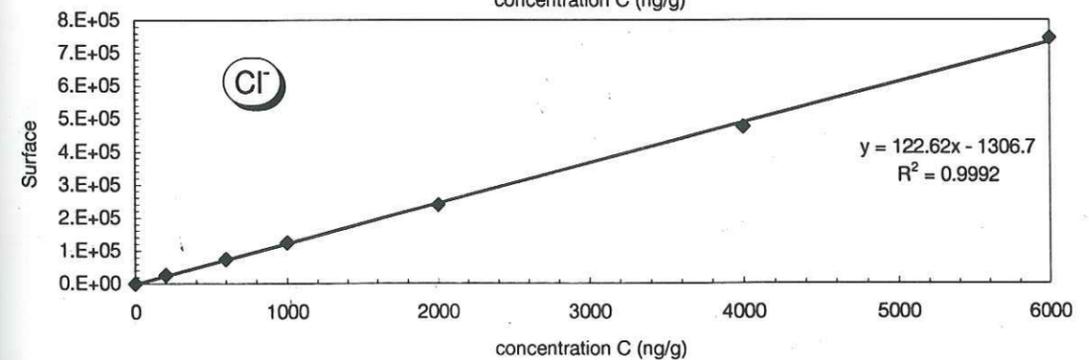
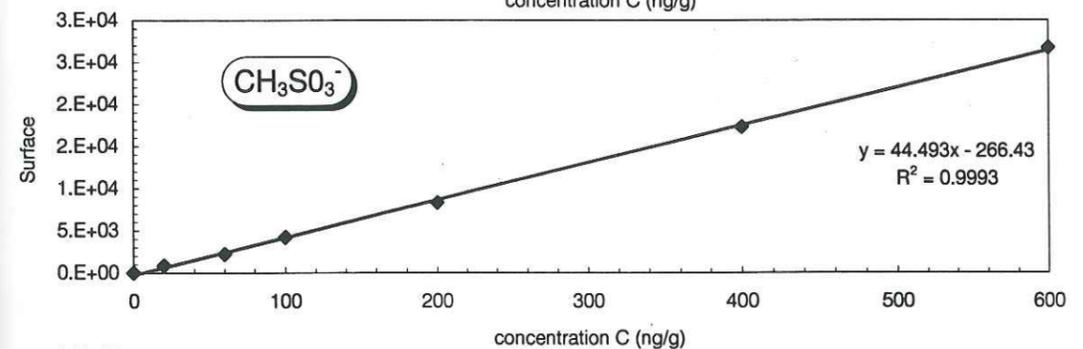
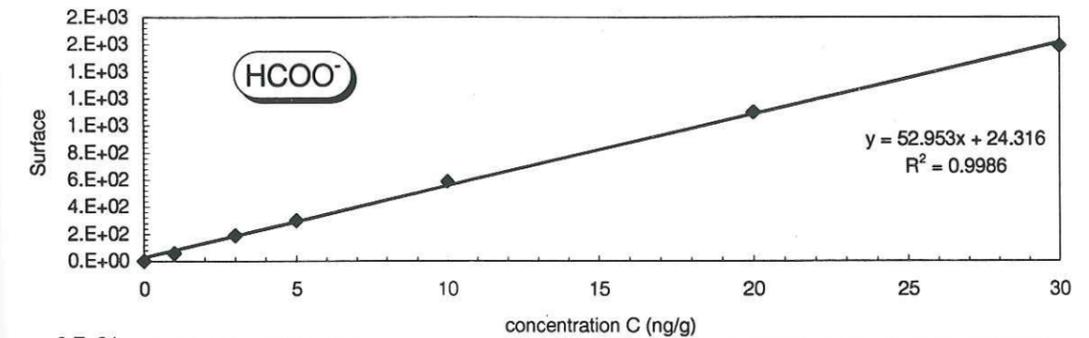
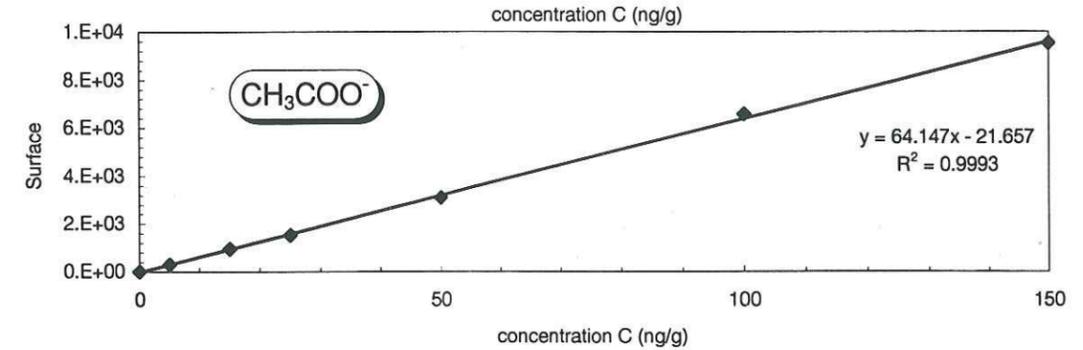
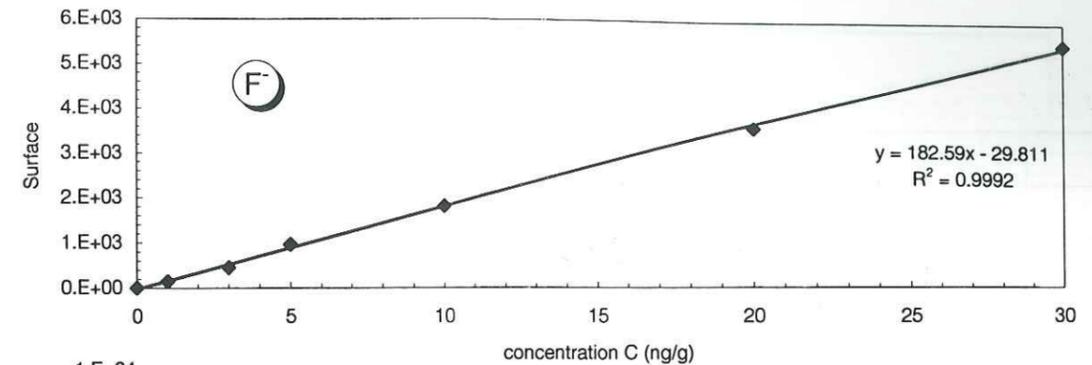
$$e = \pm 18.6$$

 $Cl^-$ 

C	0	1000	4000	6000	200	600	2000
S	0	123869	475560	744786	26514	74547	237718

**Tableau A.I.11:** Etalonnage de  $Cl^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur).

$$e = \pm 186$$



$NO_2^-$ 

C	0	10	40	60	2	6	20
S	0	1563	5279	7226	295	568	2085

**Tableau A.I.12 :** Etalonnage de  $NO_2^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 6.5$$

 $Br^-$ 

C	0	50	200	300	10	30	100
S	0	3073	11361	17801	571	1836	6036

**Tableau A.I.13 :** Etalonnage de  $Br^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 10$$

 $NO_3^-$ 

C	0	100	400	600	20	60	200
S	0	6863	266850	42099	1374	4089	13503

**Tableau A.I.14 :** étalonnage de  $NO_3^-$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 17.95$$

 $SO_4^{2-}$ 

C	0	1000	4000	6000	200	600	2000
S	0	86772	316609	497870	18762	74547	237718

**Tableau A.I.15 :** Etalonnage de  $SO_4^{2-}$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

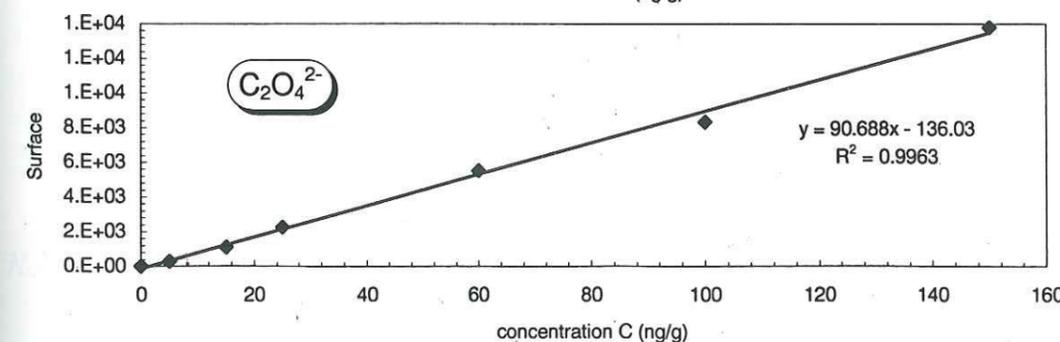
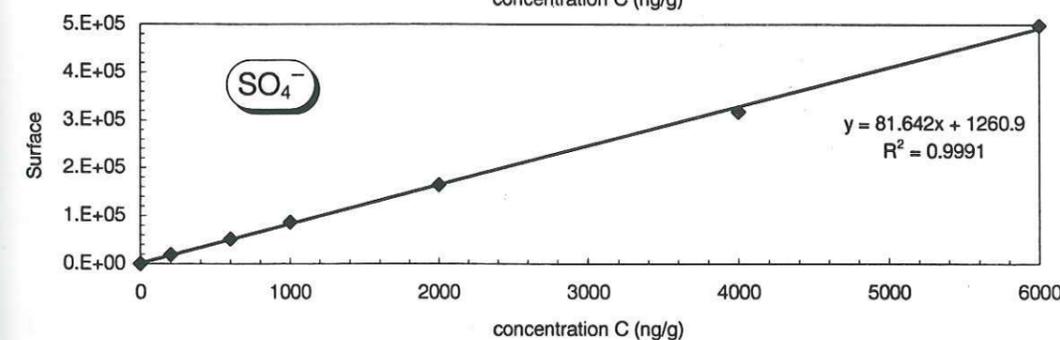
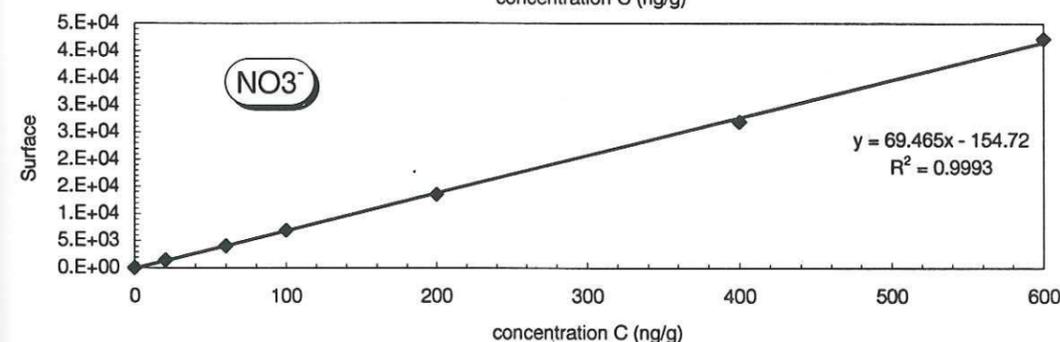
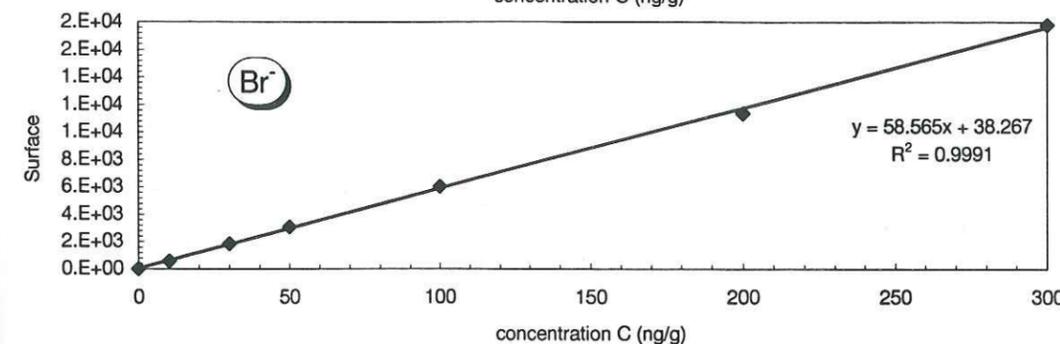
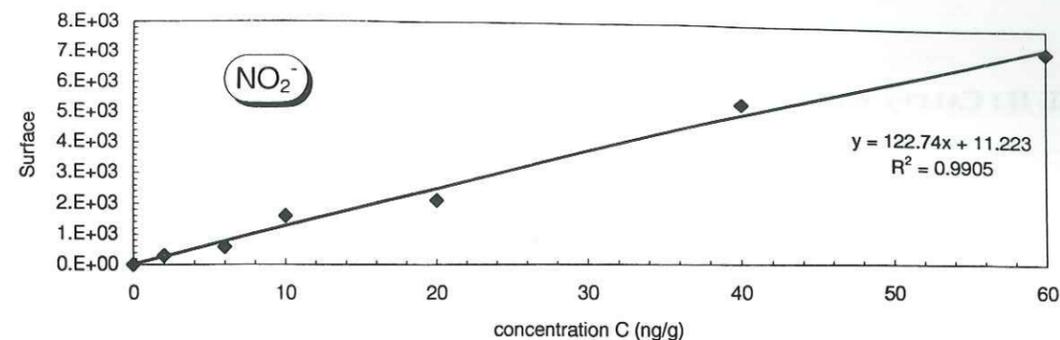
$$e = \pm 200$$

 $C_2O_4^{2-}$ 

C	0	25	100	150	5	15	60
S	0	2240	8313	13789	279	1098	5520

**Tableau A.I.16 :** étalonnage de  $C_2O_4^{2-}$  sur le chromatographe Dionex 4000i (unités ; C: ng/g, S : unité arbitraire donnée par l'intégrateur)

$$e = \pm 10.3$$



## ANNEXE II : CALCUL D'ERREUR SUR LES CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES.

La concentration atmosphérique d'une espèce donnée est fournie par la relation suivante :

$$C_{air} = \frac{C_{extraction} \times V_{extraction}}{V_{stp}}$$

$C_{extraction}$  est la concentration en masse mesurée par chromatographie

$V_{extraction}$  est le volume de liquide utilisée lors de l'extraction (c'est à dire 10ml)

$V_{stp}$  est le volume pompé ramené aux conditions standarts de pression et de température (298K ; 1 atm).

$$V_{stp} = \frac{V_{corrigé} \times P_{atmos} \times T_{stp}}{T_{ext} \times P_{stp}}$$

$P_{atmos}$  est la pression atmosphérique régnant sur le site de prélèvement (fournie par la station météorologique).

$T_{stp}$  est la température pour les conditions standarts  $T_{stp} = 298$  K

$P_{stp}$  est la pression pour les conditions standarts  $P_{stp} = 1 \text{atmos} = 1013$  mbars

$T_{ext}$  est la température sur le site du prélèvement (fournie par la station météorologique)

$V_{corrigé}$  est le volume lu ( $V_{lu}$ ) sur le compteur volumétrique corrigé de la perte en charge (DP) lue sur le manomètre différentiel :

$$V_{corrigé} = \frac{V_{lu}}{P_{atmos}} \times (P_{atmos} - DP)$$

d'où

$$V_{stp} = \frac{V_{lu} \times T_{stp}}{T_{ext} \times P_{stp}} \times (P_{atmos} - DP)$$

ainsi

$$C_{air} = \frac{C_{extraction} \times V_{extraction} \times T_{ext} \times 1013}{V_{lu} \times 298 \times (P_{atmos} - DP)}$$

L'incertitude relative sur la concentration atmosphérique est de la forme

$$\frac{\Delta C_{air}}{C_{air}} = \frac{\Delta C_{extraction}}{C_{extraction}} + \frac{\Delta V_{extraction}}{V_{extraction}} + \frac{\Delta T_{ext}}{T_{ext}} + \frac{\Delta V_{lu}}{V_{lu}} + \frac{\Delta P_{atmos}}{P_{atmos} - DP} + \frac{\Delta DP}{P_{atmos} - DP}$$

L'incertitude absolu sur  $V_{lu}$  est de l'ordre du  $\text{dm}^3$  (donnée constructeur). On pourra donc pour tous les pompages ( $50 \text{m}^3$  minimum) négliger l'incertitude relative sur le  $V_{lu}$  qui est au maximum égale 0.002 %.

L'incertitude relative sur le volume d'extraction ( $V_{extraction}$ ) mesuré par micropipette nous est donnée par le constructeur ; elle est de 0.6%.

La température est mesurée au dixième de degré ; or si l'on considère la température la plus basse à Dumont d'Urville ( $-40^\circ\text{C}$  soit 233 K) nous obtenons une incertitude relative sur la température atmosphérique négligeable de 0.04%.

La pression atmosphérique  $P_{atmos}$  est mesurée au dixième d'hectopascals. Elle est d'environ 1000 hectopascal ; la perte de charge (DP) maximale rencontrée est de 400 hectopascals soit une différence de 600 hectopascals. L'incertitude relative est donc d'environ 0.1/600 soit 0.02% ; elle sera donc négligée.

Le manomètre utilisé pour la mesure de la perte de charge est de classe 1. L'erreur de lecture ( $\Delta DP$ ) correspond à une demie division soit 0.01 bar.

$$d'où \frac{\Delta DP}{P_{atmos} - DP} \text{ est égale à } 1.6\% \text{ environ}$$

$$\text{Nous avons donc } \frac{\Delta C_{air}}{C_{air}} = \frac{\Delta C_{extraction}}{C_{extraction}} + 2.2 \%$$

**On peut donc conclure que l'incertitude sur les concentrations atmosphériques est sensiblement égale à celle donnée par la chromatographie ionique.**

ANNEXE III : CHIMIE DES NEIGES DE SURFACE ET COMPARAISON AVEC LES CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES.

A.III.1 Introduction.

Cette annexe est consacrée à l'étude de la neige de surface collectée à Dumont d'Urville de 1991 à 1993. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la composante marine ensuite nous focaliserons notre attention sur les composés soufrés (MSA et nss  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et azotés ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

A.III.2 La composante marine.

Dans la figure A.III.1, nous avons reporté les concentrations en éléments marins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) en fonction de la date de prélèvement. Les enregistrements sont trop discontinus (absence de données durant les étés) pour observer une éventuelle tendance saisonnière. En revanche, si l'on reporte les concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  en fonction de celles en  $\text{Na}^+$  nous constatons une dépendance très marquée des concentrations (cf figure A.III.2) ; les rapports  $\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$  et  $\text{K}^+ / \text{Na}^+$  étant très proches de ceux existant dans l'eau de mer. Cette similitude montre que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont des éléments essentiellement marins dans la précipitation, à Dumont d'Urville. D'autres part, les très fortes concentrations mesurées (du ppm voir de la centaine de ppm) montre que l'influence de la mer y est extrêmement marquée.

Dans le tableau A.III.1, nous avons regroupé la concentration moyenne mesurée dans l'atmosphère pour chaque élément et celles mesurées dans la précipitation ainsi que le rapport de lessivage qui est défini par la relation suivante (Davidson et al., 1987) :

$$R = \frac{\rho_a \times C_n}{C_a} \quad (\text{A.III.1})$$

où  $\rho_a$  est la densité de l'air exprimée en  $\text{g m}^{-3}$

$C_n$  est la concentration dans la neige (exprimée en  $\text{ng/g}$ )

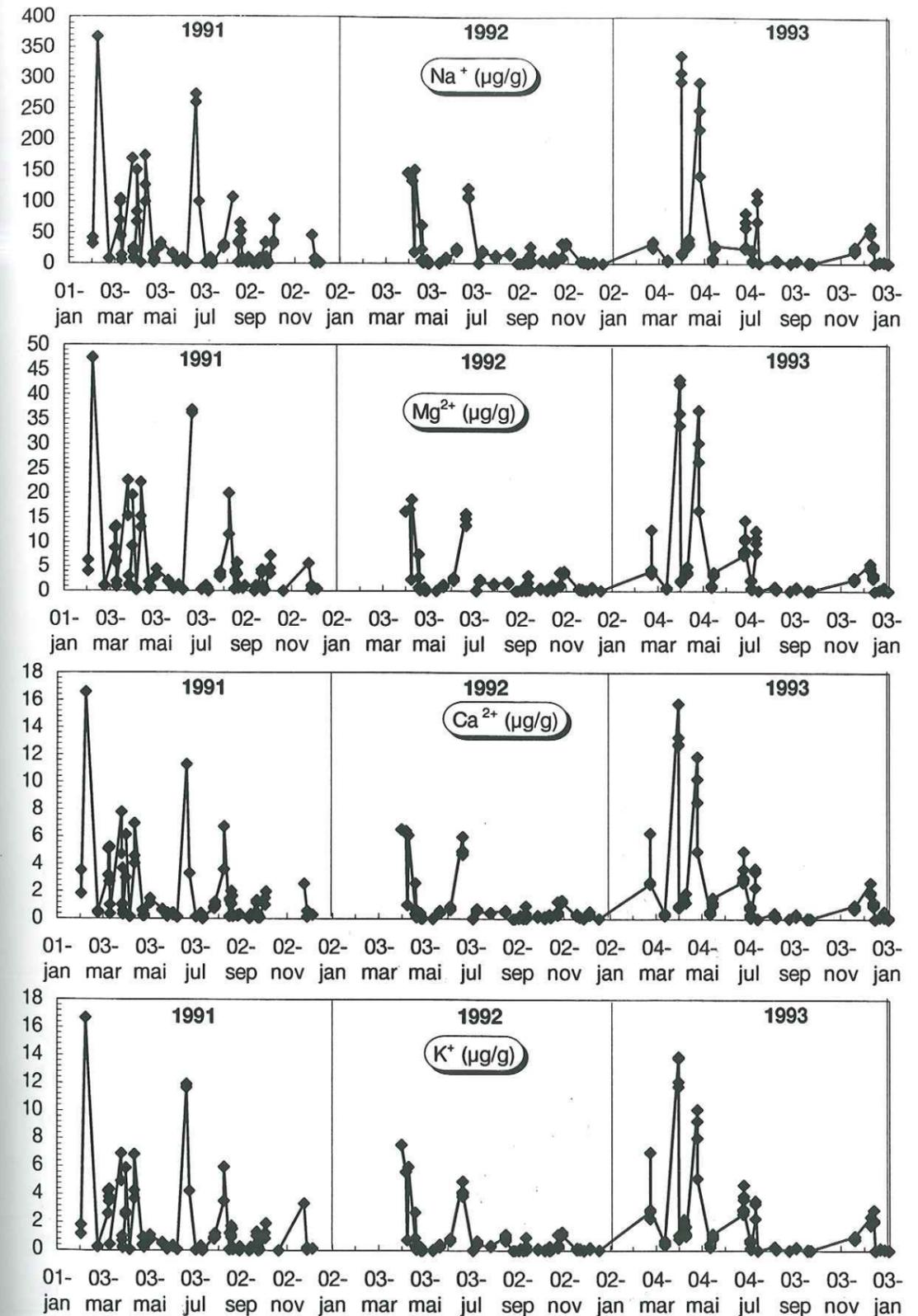
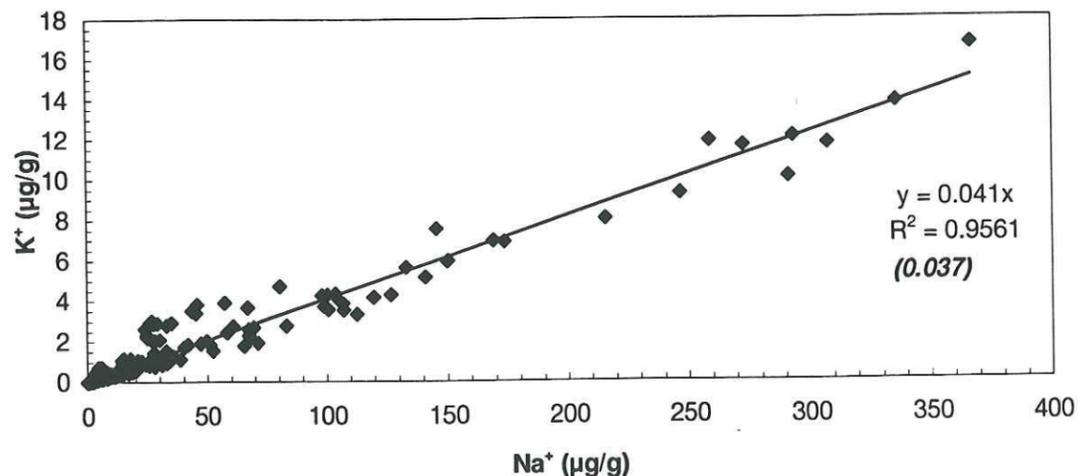
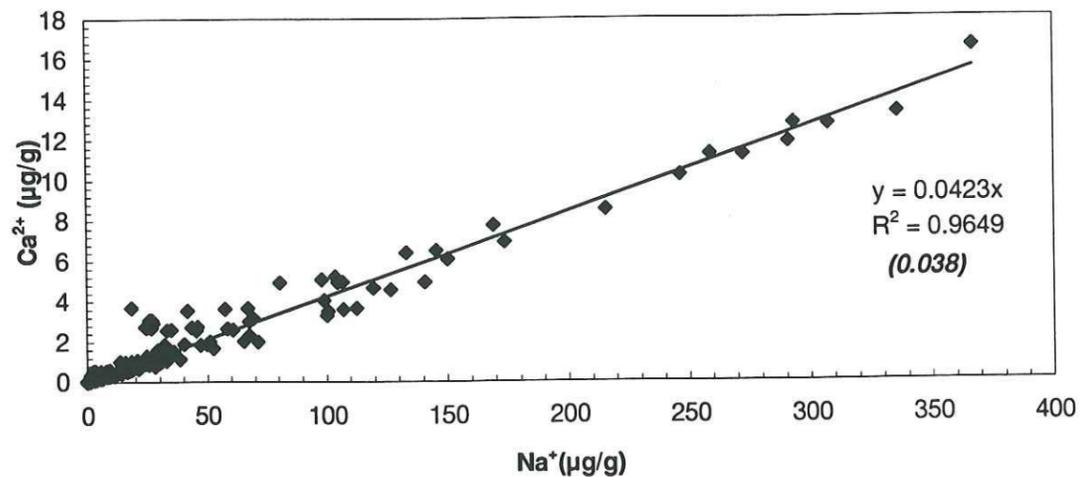
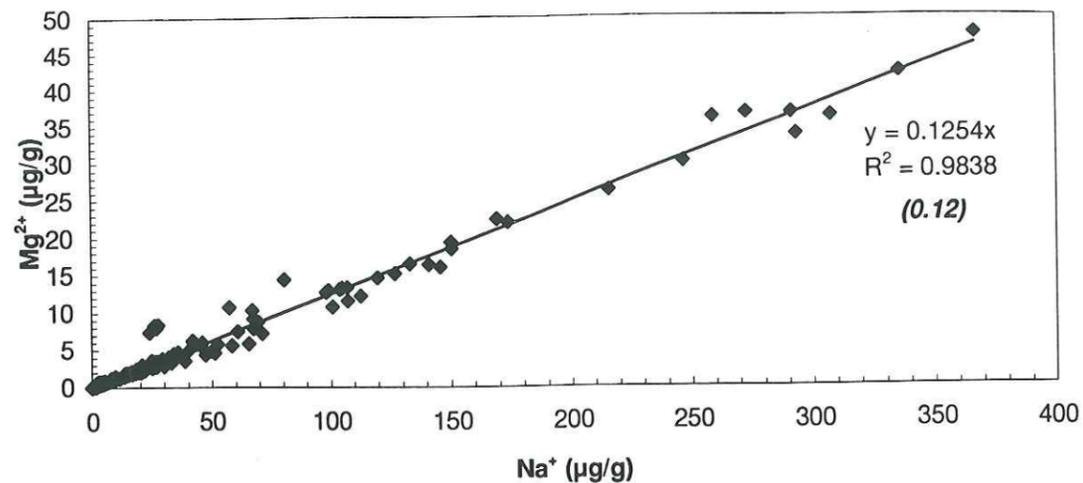


Figure A.III.1 : Evolution temporelle des concentrations en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  dans les neiges collectées à Dumont d'Urville de 1991 à 1993.



**Figure A.III.2 :** Evolution des concentrations en  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  dans les neiges de surface en fonction celles en  $Na^+$ . Les valeurs entre parenthèses indiquent le rapport existant dans l'eau de mer

$C_a$  est la concentration dans l'air (en  $ng/m^3$ ).

	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$K^+$
air ( $ng/m^3$ )	398 (355)	53 (47)	20 (19)	20 (18)
neige ( $ng/g$ )	27155 (54507)	3838 (7412)	1377 (2520)	1314 (2442)
R	$8.8 \cdot 10^4$	$9.4 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^4$	$8.6 \cdot 10^4$

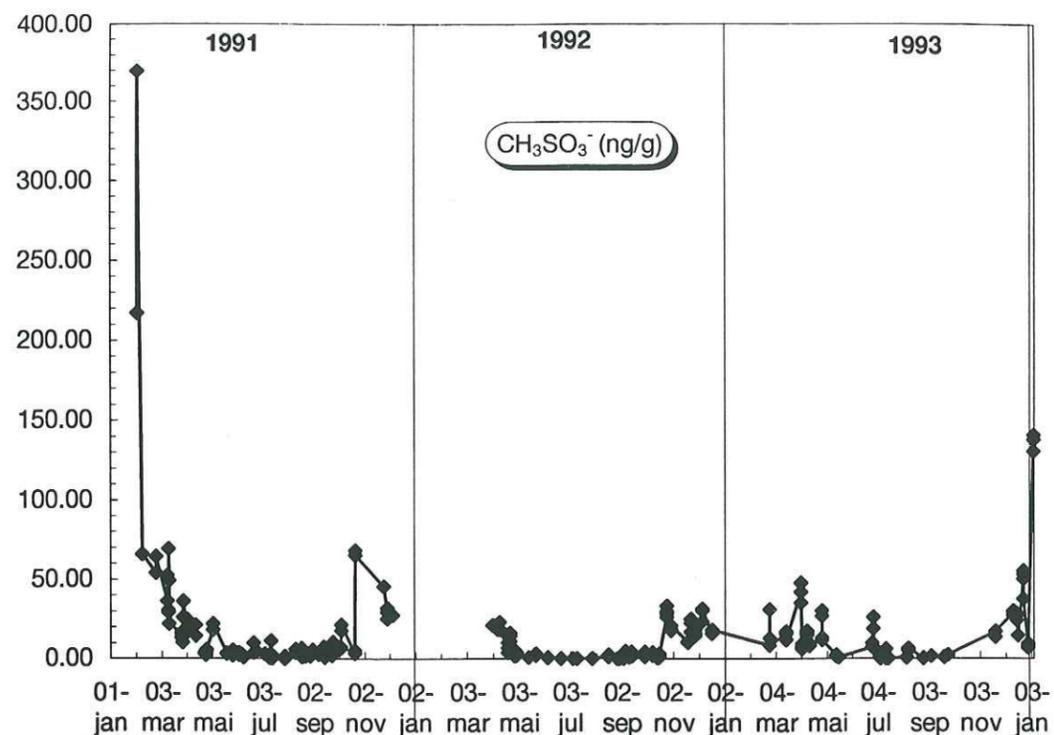
**Tableau A.III.1 :** Comparaison des concentrations en  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $K^+$  mesurées dans l'air et dans la neige. R représente le rapport de lessivage calculé à partir de la relation AIII.1. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type à la moyenne.

D'après ce tableau nous constatons que les rapports de lessivages pour les espèces marines sont sensiblement égaux.

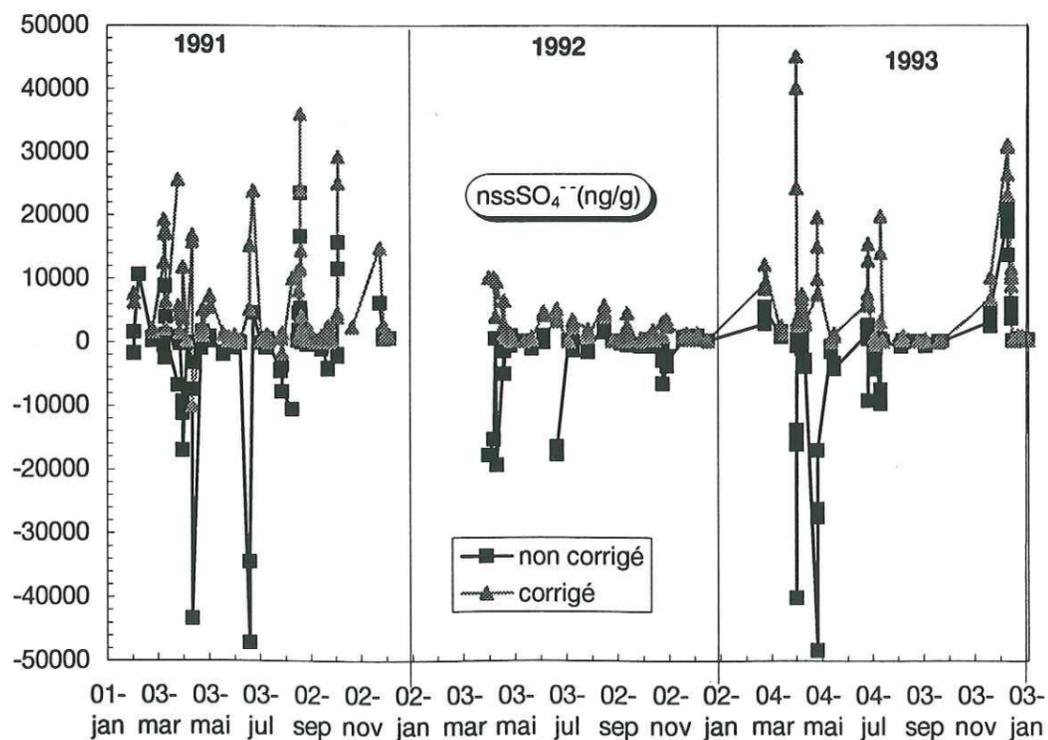
### A.III.3 Les composés sulfurés dans la précipitation.

Les figures A.III.3 et A.III.4 représentent les variations temporelles de l'acide méthanesulfonique et du sulfate en excès dans la précipitation à Dumont d'Urville. Le cycle saisonnier que nous observons pour les concentrations atmosphériques en MSA semble être retranscrit dans la précipitation. La concentration moyenne dans l'atmosphère sur les 5 ans de prélèvements est de  $16 ng/m^3$  tandis que celle observée dans la précipitation est de  $13 ng/g$ . Nous obtenons un rapport neige/air de 0.8 d'où un rapport de lessivage de 1040. En revanche, aucune tendance particulière n'est visible dans l'enregistrement de nss  $SO_4^{2-}$ . Dans cet enregistrement, nous observons, comme pour les concentrations atmosphériques, la présence de valeurs négatives qui traduit l'existence d'un fractionnement de l'aérosol marin. Nous avons donc corrigé l'ensemble des données avec la même méthode que celle utilisée pour les teneurs atmosphériques (cf chapitre 6).

L'absence de cycle saisonnier dans les enregistrements de nss  $SO_4^{2-}$  peut s'expliquer par un artefact de calcul. En effet, l'incertitude absolue sur nss  $SO_4^{2-}$  est égale à la somme de l'incertitude sur le sodium plus celle sur le sulfate. Si l'on considère une erreur relative moyenne sur les concentrations en  $Na^+$  et  $SO_4^{2-}$  de 5% (erreur sur l'analyse chromatographie ionique) et sachant que les concentrations moyennes de  $SO_4^{2-}$  et  $Na^+$  dans les neiges sont respectivement de  $6 \mu g/g$  et  $27 \mu g/g$  nous obtenons une erreur absolue pour nss  $SO_4^{2-}$  de  $1.6 \mu g/g$ . Or si l'on



**Figure A.III.3:** Evolution temporelle des concentrations en  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  dans les neiges de surface collectées à Dumont d'Urville de 1991 à 1993.



**Figure A.III.4:** Evolution temporelle des concentrations en  $\text{nss SO}_4^{2-}$  dans les neiges de surface collectées à Dumont d'Urville de 1991 à 1993.

Annexe III : Chimie des neiges de surface et comparaison avec les concentrations atmosphériques.

suppose que le sulfate d'origine biogénique présente le même rapport de lessivage que MSA, comme le suggère Jaffrezo et al., (1994) et Galloway et al., (1993), les concentrations maximales "théoriques" pour  $\text{nss SO}_4^{2-}$  dans la précipitation seraient de 300 ng/g. Cette valeur étant largement inférieure à son incertitude ; il n'est donc pas surprenant d'observer aucune variations saisonnières.

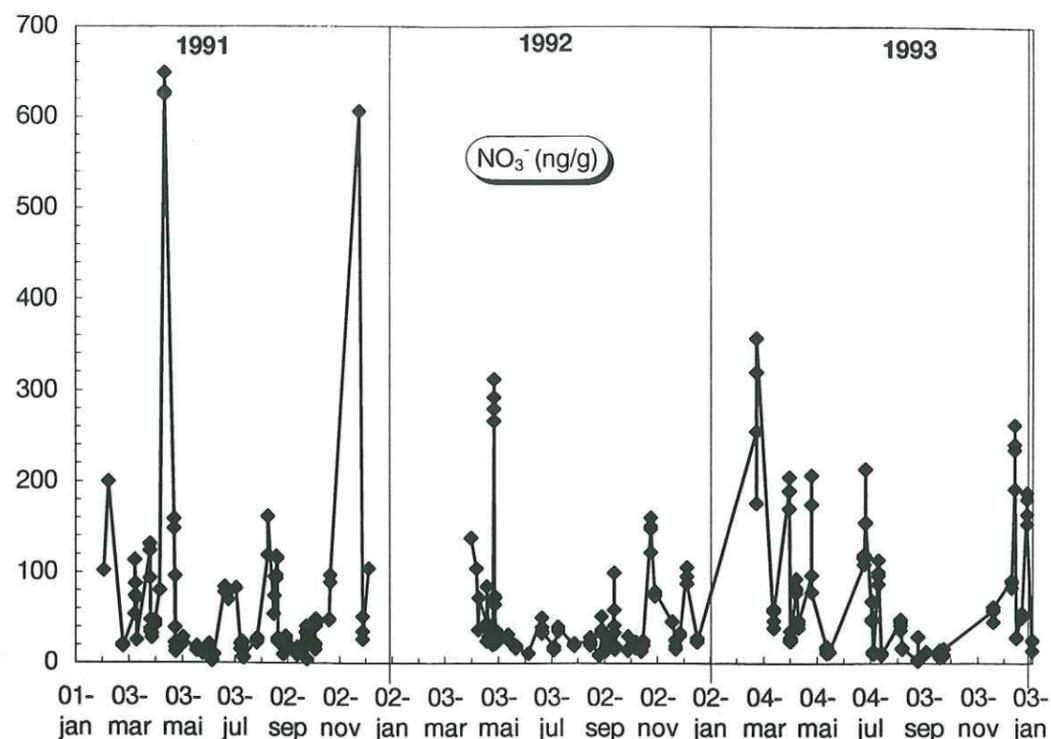
#### A.III.4 Les composés azotés dans la précipitation.

Compte tenu des lacunes dans le suivi des neiges de surface et en particulier de l'absence d'échantillons durant les étés, il est difficile de distinguer un éventuel cycle saisonnier pour  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  (cf figures A.III.5 et A.III.6). De plus, nous constatons une forte disparité dans les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  pour des échantillons collectés lors de la même chute de neige. Dans le tableau A.III.2, nous avons regroupé quelques exemples flagrants illustrant cette disparité dans les concentrations mesurées.

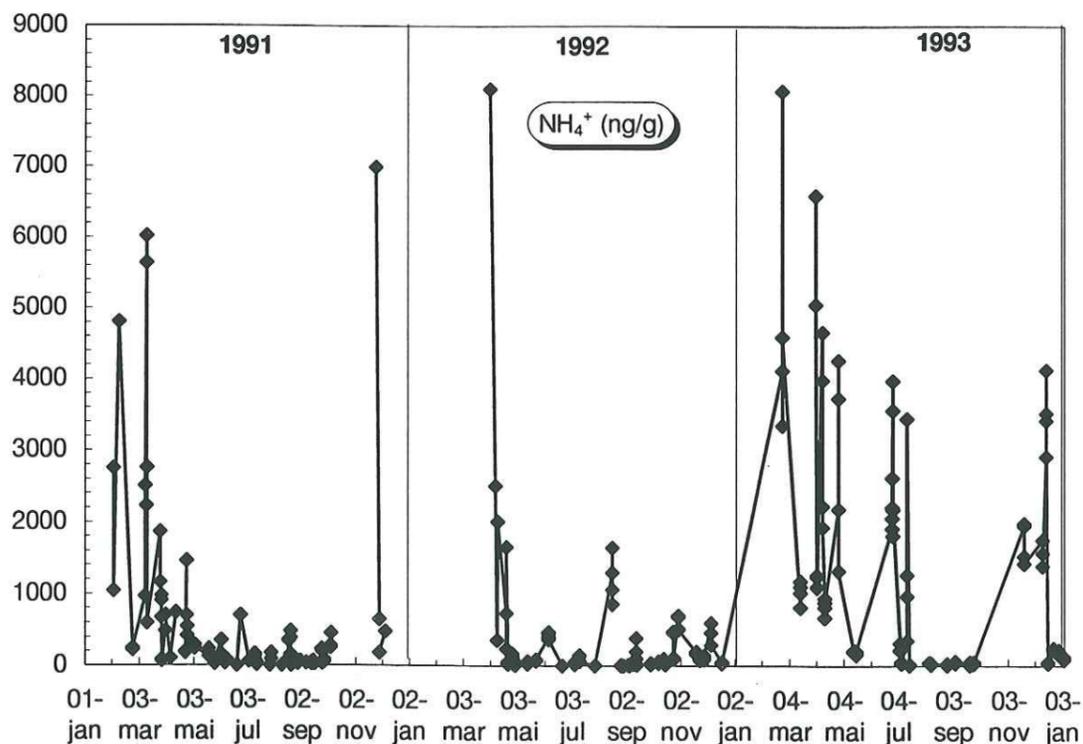
Date de la chute de neige	$\text{NH}_4^+$ (ng/g)
10/03/1991	963
	2501
16/12/1993	2921
	4133
	3425
	3527
13/07/1993	350
	1257
	965
	3453
28/06/1993	3988
	2176
28/04/1993	4267
	1321
	2179
	3737

**Tableau A.III.2:** Exemples de disparité dans les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  mesurées dans plusieurs échantillons collectés lors de la même chute de neige et au même endroit.

Annexe III : Chimie des neiges de surface et comparaison avec les concentrations atmosphériques.



**Figure A.III.5 :** Evolution temporelle des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  dans les neiges de surface collectées à Dumont d'Urville de 1991 à 1993.



**Figure A.III.6 :** Evolution temporelle des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  dans les neiges de surface collectées à Dumont d'Urville de 1991 à 1993.

Pour une même chute de neige et pour des échantillons collectés sur le même site, nous mesurons des concentrations qui peuvent être différentes de près d'un facteur 10! Ceci vient du fait que la distinction entre neige tombante et neige soufflée est, à Dumont d'Urville, particulièrement difficile à établir. La remobilisation de neige contaminée par les manchotières suffirait, compte tenu des fortes émissions de  $\text{NH}_4^+$  par cette source, à fausser nos mesures. Il semble, de ce fait, illusoire de vouloir calculer un rapport de lessivage pour  $\text{NH}_4^+$  sachant que les concentrations mesurées dans nos échantillons ne sont pas forcément représentatives des teneurs réelles de la précipitation. En revanche, cette disparité dans les valeurs est beaucoup moins flagrante pour les mesures de  $\text{NO}_3^-$ . Il est donc possible de calculer un rapport de lessivage pour cette espèce. Sachant que les concentrations moyennes dans la neige et dans l'air sont respectivement de 40 ng/g et de 20 nous obtenons un rapport de lessivage de 2600.

#### A.III.5 Comparaison des rapports de lessivage.

Cette comparaison ne peut se faire qu'en considérant des ordres de grandeurs puisqu'il subsiste toujours un doute sur la représentativité de nos échantillons de neige; la distinction neige tombante et neige remobilisée étant loin d'être évidente. Concernant  $\text{NO}_3^-$  et MSA les rapports de lessivage sont du même ordre de grandeur. En revanche, ceux calculés pour les espèces marines sont supérieurs d'un facteur 10. Cette différence peut s'expliquer par des dépôts directs d'eau de mer au sol qui ne se retrouvent pas dans les prélèvements atmosphériques, compte tenu d'une part de la présence de l'"entonnoir" protégeant le porte filtre et d'autre part de l'altitude (1.8 mètre) du mât de prélèvement.

Très peu d'études concernant la détermination des rapports de lessivage ont été menées en atmosphère antarctique. Seul Wagenbach (1996) montre à la fois des concentrations de nitrate mesurées dans la neige et dans l'air à Georg von Neumayer. Si l'on se réfère à ces enregistrements nous obtenons un rapport de lessivage compris entre 1000 et 4000 selon la saison considérée. La valeur mesurée à Dumont d'Urville est comprise dans cette fourchette. Malgré une certaine disparité dans les concentrations mesurées dans nos échantillons de neige, le rapport de lessivage ne semble pas souffrir de cette hétérogénéité.

Les études sur l'étude de la fonction de transfert air-neige sont plus nombreuses en Arctique et en particulier au sommet de la calotte groenlandaise à Dye 3 et à Summit. A partir des

mesures de MSA effectuées dans la neige et dans l'air à Dye 3 par Jaffrezo et al., (1994), nous pouvons estimer un rapport de lessivage pour cette espèce d'environ 1000 ( ce qui signifie que la masse de MSA mesurée dans un gramme de neige est égale à celle comprise dans un mètre cube d'air). Ce rapport de lessivage est tout à fait cohérent avec celui que nous avons mesuré à Dumont d'Urville. Que se soit en Arctique ou en Antarctique, les processus d'incorporation de l'acide méthanesulfonique dans la précipitation conduisent au même rapport de lessivage. De plus, les variations temporelles des concentrations atmosphériques que l'on observe en Arctique et en Antarctique sont bien retranscrites dans les neiges de surface. Ces deux dernières constatations sous entendent donc que les processus "post-dépôts" n'influencent pas de manière significative les concentrations en acide méthanesulfonique dans les neiges de surface.

#### A.III.6 Conclusion

La présence quasi permanente de vent lors des chutes de neiges à Dumont d'Urville rend la distinction entre neige tombante et neige remobilisée très délicate. De plus, la discontinuité dans les différents enregistrements (absence d'échantillons durant les étés) rend le suivi des variations temporelles très difficile. Ces deux remarques limitent donc de façon importante l'étude de la fonction de transfert "air-neige" sur ce site. Malgré ces difficultés, nous avons essayé de déterminer des rapports de lessivage pour les quelques espèces dont les concentrations mesurées dans la neige de surface nous semblent être représentatives de la précipitation. L'utilisation de ces rapports doit être faite avec beaucoup de précautions et seul l'ordre de grandeur doit être considéré. Que se soit pour le nitrate et l'acide méthanesulfonique nous obtenons des rapports de lessivages qui semblent être cohérents avec ceux mesurés à Georg von Neumayer et à Dye 3. Concernant les espèces marines ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) des dépôts directs d'eau de mer au sol n'est pas à exclure ce qui expliquerait, d'une part les très fortes concentrations de ces espèces dans les neiges de surface et, d'autre part les rapports de lessivage particulièrement élevés.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Allen A.G., Harrison R., M., Erisman J. W., 1989  
Field measurements of the dissociate of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols.  
*Atmos. Envir.*, 23, pp 1591-1599.
- Allison I., Worby A., 1994  
Seasonal changes of sea ice characteristics off East Antarctica.  
*Annals of Glacio.*, 20, pp 195-201.
- Andreae M., O., 1980  
Dimethylsulfoxide in marine and freshwaters.  
*Limnol. Oceanogr.*, 25 (6), pp 1054-1063.
- Andreae M., O., 1983  
Dimethyl Sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere : a global view  
*Science*, 221, pp 744-747
- Andreae M., O., Barnard W.R., 1984  
The marine chemistry of dimethylsulfide.  
*Marine Chemistry*, 14, pp 267-279.
- Andreae M., O., Fereck RJ, Bermond F., Byrd K. P., Engstrom R.T., Hardin S., Houmère P.D.,  
Le Marrec F., Raemdonck H., Chatfield R. B., 1985  
Dimethyl sulfide in the marine atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 90, pp 12891-12900.
- Andreae M., O., 1986  
The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds.  
The role of sea-air exchange in geochemical cycling.  
P. Buat -Ménard (ed), D., Reidel Publishing Compagny - Dordrecht, pp 331-362.
- Andreae T. W., Andreae M. O., Schebeske G., 1994  
Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic  
1. Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer  
*J. Geophys. Res.*, 99 ( D11), pp 22819-22829.
- Arnold F., Knop G., 1989.  
Stratospheric nitric acid vapour measurements in the cold Arctic vortex : implications for nitric acid  
condensation.  
*Nature*, 338, pp 746-749.
- Atkinson R., Pitts Jr.J. N., Aschmann S.M., 1984  
Tropospheric reactions of dimethyl sulfide with  $\text{NO}_3$  and OH radicals  
*J. Phys. Chem.*, 88, pp 1584-1587.
- Ayers G. P., 1980  
Ammonia gas concentration over the Southern Ocean.  
*Nature*, 284, pp 539-540.

- Ayers G. P., 1983  
Ammonia and ammonium concentrations in the antarctic atmosphere  
*Atmos. Envir.*, 17 N°4, pp 815-818.
- Ayers G. P., Gras J.L., 1983  
The concentration of ammonia in Southern Ocean air.  
*J. Geophys. Res.*, 88 (10), pp10655-10659.
- Ayers G. P., Ivey J. P., Goodman H. S., 1986  
Sulfate and methanesulfonate in the maritime aerosol at Cape Grim, Tasmania.  
*J. Atmos. Chem.*, 4, pp 173-185
- Ayers G. P., Ivey J. P., Gillett R. W., 1991  
Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air.  
*Nature*, 349, pp 404-406
- Ayers G. P., Gillett R. W., 1995  
Short-term variability in marine atmospheric dimethylsulfide concentration.  
*Geophys. Res. Lett.*, 22 (18), pp 2513-2516.
- Bandy R. A., Scott D. L., Blomquist, Chen S. M., Thornton D. C., 1992  
Low Yields of SO<sub>2</sub> from Dimethyl Sulfide Oxidation in the marine Boundary Layer.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (11), pp 1125-1127.
- Barnard W. R., Andreae M. O., Watkins W.E., Bingemer H., Georgii H. W., 1982  
The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 87, pp 8787-8793.
- Barnard W. R., Andreae M. O., Iverson R., 1984  
Dimethylsulfide and *Phaeocystis Pouchetii* in the southeastern Bering Sea.  
*Continental shelf Res.*, 3, pp 103-113.
- Barnes I., Becker K.H., Martin D., Carlier P., Mouvier G., 1987  
FTIR study of the DMS/NO<sub>2</sub>/I<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> photolysis system : the reaction of IO with DMS.  
*Int. J. Chem. Kinetics*, 19, pp 489-501.
- Barnes I., Bastian V., Becker K. H., 1988  
Kinetics and mechanisms of OH radicals with Dimethyl Sulfide.  
*Int. J. Chem. Kinetics*, 20, pp 415-431.
- Barnes I., Becker K.H., Martin D., Carlier P., Mouvier G., Jourdain J.L., Laverdet G., Le Bras G., 1989  
Impact of halogenoxides on dimethyl sulfide oxidation in the marine atmosphere.  
Biogenic sulfur in the environment.  
E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds), American Chemical Society - Washington, pp 464-475.

- Baskaran M., Coleman C. H., Santschi P. H., 1993  
Atmospheric depositional fluxes of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb at Galveston and college station, Texas.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D11), pp 20555-20571.
- Bates T. S., Charlson R. J., Gammon R. H., 1987a  
Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur  
*Nature* 329, pp319-320.
- Bates T. S., Cline J. D., Gammon R. H., Kelly-Hansen S. R., 1987b  
Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 92 (C3), pp 2930-2938.
- Bates T. S., Lamb B.K., Guenther A., Dignon J., Stroiber R.E., 1992a  
Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp 315-337.
- Bates T. S., Calhoun J. A., Quinn P. K., 1992b  
Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particle over the south Pacific ocean.  
*J. Geophys. Res.*, 97 (D9), pp 9859-9865.
- Berresheim H., 1987  
Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and antarctic ocean .  
*J. Geophys. Res.*, 92 (D11), pp 13,245-13,262.
- Berresheim H., Andreae M. O., Ayers G. P., Gillett R. W., Merrill J. T., Davis V. J., Chameides W. L., 1990  
Airborne Measurements of Dimethylsulfide, Sulfur Dioxide, and Aerosol ions over the Southern Ocean South of Australia.  
*J. Atmos. Chem.*, 10, pp 341-370.
- Berresheim H., Eisele F. L., Tanner D. J., Mc Innes L. M., Ramsey-Bell D. C., Covert D. S., 1993  
Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the northeastern pacific coast.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D7), pp 12,701-12,711.
- Bigg E. K., Gras J. L., Evans C., 1984  
Origin of Aikten particle in remote regions of the southern hemisphere.  
*J. Atmos. Chem.*, 1, pp 203-214.
- Blanchard Duncan C, Woodcock, A. H., Cipriano R. J., 1984  
The vertical distribution of the concentration of sea salt in the marine atmosphere near Hawai.  
*Tellus*, 36B, pp 118-125.
- Bluth G. J., Doiron S. C., Schnetzler C. C., Krueger A. J., Walter L., 1992  
Global tracking of the SO<sub>2</sub> clouds from the june, 1991 Mount Pinatubo eruptions.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp151-154.

- Bluth G. J., Schnetzler C. C., Krueger A. J., Walter L., 1993  
The contribution of explosive volcanism to global atmospheric sulphur dioxide concentrations.  
*Nature*, 366, pp 327-329.
- Bodungen B., V., Smetacek V., Tilzer M.M., Zeitzschel B., 1986  
primary production and sedimentation during spring in the Antarctic Peninsula region.  
*Deep-Sea Res.*, 33, N°2, pp 177-194.
- Brasseur G., Hitchman M. H., Walters S., Dymek M., Falise E., Pirre M., 1990  
An interactive chemical dynamical radiative two dimensional model of the middle atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (D7), pp 5639-5655.
- Brimblecombe P., Shooter D., 1986  
Photo-oxidation of dimethyl sulphide in aqueous solution.  
*Mar. Chem.*, 19, pp 343-353.
- Bunt J.S., Lee C. C., 1970  
Seasonal primary production in Antarctic sea ice at Mc Murdo Sound in 1967  
*J. Marine Research*, 28, pp 304-320
- Blanchard D. C., Woodcock A., Cipriano R. J., 1984  
The vertical distribution of the concentration of sea salt in the marine atmosphere near Hawaii.  
*Tellus*, 36B, pp 118-125.
- Bunt J. S., Wood E.J.F., 1970  
Seasonal primary production in Antarctic sea ice at Mac Murdo Sound.  
*J. M. Res.*, 28, pp 304-320.
- Bürgermeister S., Zimmermann R. L., Georgii H. W., Bingemer H. G., Kirst G. O., Janssen M., Ernst W., 1990  
On the biogenic origin of dimethylsulphide : relation between chlorophyll, ATP, organismic DMSP, phytoplankton species, and DMS distribution in Atlantic surface water and atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (D12), pp 20,607-20,615.
- Bürgermeister S., Georgii H. W., 1991  
Distribution of methanesulfonate, nss sulfate and dimethylsulphide over the Atlantic and the North Sea.  
*Atmo. Envir.*, 25A(3/4), pp 587-595.
- Butkovskaya N.I., Lebras G., 1994  
Mechanisms of the  $\text{NO}_3 + \text{DMS}$  reaction by discharge flow mass spectrometry.  
*J. Phys. Chem.*, 98, pp 2582-2591.
- Caltabiano T., Romano R., Budetta G., 1994  
 $\text{SO}_2$  flux measurements at Mount Etna (Sicily)  
*J. Geophys. Res.*, 99 (D6), pp 12,809-12,819.

- Carriole D., Muller S., Cayla F., Mc Cormick M. P., 1989  
Mountain waves, Polar stratospheric Clouds, and the ozone depletion over Antarctica.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D9), pp 11233-11240.
- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., Warren S. G., 1987  
Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate.  
*Nature* 326, pp655-661
- Clarke A., Porter J. N., 1993  
Pacific marine aerosol 2. Equatorial gradient in chlorophyll, ammonium, and excess sulfate during SAGA 3.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (C9), pp 16997-17010.
- Comiso J.C., Maynard N. G., Smith Jr W. O., Sullivan C. W., 1990  
Satellite ocean color studies of Antarctic ice edges in summer and autumn.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (C6), pp9481-9496.
- Cragin J. H., Gow A. J., Kovacs A., 1983  
Chemical fractionation of brine in the Mc Murdo Ice Shelf, Antarctica.  
CRREL Report 83-6, 10pp.
- Crutzen P.J., 1976  
The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere  
*Geophys. Res. Lett.*, 3, pp73-77.
- Crutzen P.J., Arnold F., 1986  
Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere : a major cause for the spring time 'ozone hole'.  
*Nature*, 324, pp 651-655.
- Dacey J. W. H., Wakeham S. G., 1986  
Oceanic dimethylsulphide : production during zooplankton grazing on phytoplankton.  
*Science*, 233, pp 1314-1316.
- David Christine, 1995  
Etude des nuages stratosphériques polaires et des aérosols volcaniques en régions polaires par sondage laser.  
Thèse de doctorat de l'université de Paris VI (section physique), 273pp.
- Davidson C.I., Honrath R.E., Kadane J.B., Tsay R.S., Mayewski P.A., Lyons Berry W. and Heidam N.Z. (1987).  
The scavenging of atmospheric sulfate by arctic snow.  
*Atmospheric Environment* 21, pp 871-882.
- Daykin E. P., Wine P. H., 1990  
A study of the reactions of  $\text{NO}_3$  radicals with organic sulfides : reactivity trend at 298 K.  
*Int. J. Chem. Kin.*, 22, pp 1083-1094.

- Defoor T. E., Robinson E., Ryan S., 1992  
Early Lidar observations of the June 1991 Pinatubo eruption plume at Maua Loa observatory, Hawaii, 1992  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp187-190.
- Delille D., 1987  
Spatial Distribution of coastal antarctic seawater bacteria : relationship with avifauna.  
*Polar Biol.*, 8, pp 55-60.
- Delille D., 1990  
Factors affecting the horizontal patchiness of coastal Antarctic seawater bacteria.  
*Polar Biol.*, 11, pp 41-45.
- Dentener F. J., Crutzen P. J., 1994  
A three-dimensional model of the global ammonia cycle.  
*J. Atmos. Chem.*, 19, pp331-369.
- Deshler T., Adriani A., Gobbi G. P., Hofmann D.J., 1992  
Volcanic aerosol and ozone depletion within the antarctic polar vortex during the austral spring of 1991.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (18), pp1819-1822.
- Deshler T., Hoffmann D. J., Johnson B. J., Rozier W. R., 1992  
Balloonborne measurements of the Pinatubo aerosols size distribution and volatility at Laramy, Wyoming during the summer of 1991  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp199-202.
- Dlugokencky E.J., Howard C., 1988  
Laboratory studies of NO<sub>3</sub> radical reactions with some atmospheric sulfur compounds  
*J. Phys. Chem.*, 92, pp 1188-1193.
- Doiron S. D., Bluth G. J., Schnetzler C., Krueger A. J., Walter L., 1991  
Transport of Cerro Hudson SO<sub>2</sub> clouds.  
*EOS*, Vol 72, N°45, pp489-490.
- Dominé F., Ravishankara A. R., Howard C. J., 1992  
Kinetics and mechanisms of the reaction of CH<sub>3</sub>S, CH<sub>3</sub>SO and CH<sub>3</sub>SS with O<sub>3</sub> at 300 K and low pressures.  
*J. Phys. Chem.*, 96, pp 2171-2178.
- Durham J. L., Spiller L. L., Ellestad T. G., 1987  
Nitric acid-nitrate aerosol measurement by a diffusion denuder : a performance evaluation  
*Atmos. Environ.*, 21, pp 589-598.
- Eberlein K., Leal M., Hammer K. D., Hickel W., 1985  
Dissolved organic substances during a *Phaeocystis Pouchettii* bloom in the German Bight (North Sea).  
*Marine Biology*, 89, pp 311-316.

- El Sayed S. Z., 1971  
Observations on phytoplankton bloom in the Weddel Sea.  
*Antarctic Res. Series, Biology of the antarctic seas IB*, 17, pp301-312.
- El Sayed S. Z., Biggs D. C., Holm Hansen O., 1983  
Phytoplankton standing crop, primary productivity, and near surface nitrogenous nutrient fields in the Ross Sea, Antarctica  
*Deep Sea Res.*, 30 (8A), pp 871-886.
- Ehhalt D., Drummond J. W., 1982  
The tropospheric cycle of NO<sub>x</sub>, chemistry of the unpolluted and polluted troposphere edited by W. H. Georgii and W. Jaeschke, pp 219-251.  
D. Reidel, Hingham, Mass.
- Fahey D. W., Kelly K. K., Kawa S. R., Tuck A. F., Loewenstein M., Chan K. R., Heidt L. E., 1990.  
Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres.  
*Nature*, 344, pp 321-324.
- Fast H., Mc Elroy C. T., Wardle D. I., Rosen J. M., 1993  
Wintertime measurements of stratospheric HNO<sub>3</sub> as part of the isy polar ozone projet.  
*Geophys. Res. Lett.*, 20 (22), pp 2547-2550.
- Fereck R.J., Andreae M.O., 1984  
Photochemical production of carbonyl sulphide in marine surface waters.  
*Nature*, 307, 148-150.
- Fischer W.H., Lodge J.P., Pate J.B., Cadle R.D., 1969  
*Antarctic Atmospheric Chemistry : Preliminary Exploration*  
*Science*, 164, pp 66-67.
- Fogelqvist E., 1991  
Dimethylsulphide (DMS) in the Weddel Sea surface and bottom water.  
*Marine Chemistry*, 35, pp 169-177.
- Franzblau E., Popp C. J., 1989  
Nitrogen oxides produced from lightning.  
*J. Geophys. Res.*, 94, pp 11089-11104.
- Fryxell G. A., Kendrick G. A., 1988  
Austral spring microalgae across the Weddel Sea ice edge : spatial relationships found along a northward transect during AMERIEZ 83.  
*Deep sea Res.*, 35 (1), pp 1-20.
- Galloway J. N., Whelpdale D., M., 1980  
An atmospheric sulfur budget for eastern North America.  
*Atmos. Environment*, 14, pp 409-417

- Galloway J. N., Savoie D. L., Keene W. C., Prospero J. M., 1993  
The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the north atlantic ocean.  
*Atmos. Environ.*, 27A, pp 235-250.
- Garrison D. L., Close R., 1993  
Winter ecology of the sea ice biota in Weddel Sea pack ice, 1993  
*Marine Ecology Progress Series*, 17, pp 17-31.
- Garrison D. L., Buck K. R., Fryxell G. A., 1987  
Algal assemblages in antarctic pack ice and in ice-edge plankton  
*J. Phycol.*, 23, pp 564-572.
- Gibson J. A. E., Garrick R. C., Burton H. R., Mc Taggart A. R., 1990  
Dimethylsulfide and the alga *Phaecystis Pouchetii* in antarctic coastal waters.  
*Marine Biology*, 104, pp 339-346.
- Gibson J. A. E., Garrick R. C., Burton H. R., Mc Taggart A. R., 1988  
Dimethylsulfide concentrations in the ocean close to the antarctic continent.  
*Geomicrobiology Journal*, 6, pp 179-184.
- Gille J. C., Russell III J. M., Bailey P. L., Remsberg E. E., Gordley L. L., Wayne F., Evans J., Fischer H., Gandrud B. W., Girard A., Harries J. E., Beck S. A., 1984.  
Accuracy and precision of the nitric acid concentrations determined by the Limb Infrared Monitor of the Stratosphere experiment on Nimbus 7.  
*J. Geophys. Res.*, 89, pp5179-5190.
- Gillet R. W., Ayers G. P., Ivey J. P., Gras J. L., 1993  
Measurement of dimethyl sulfide, sulfur dioxide, methanesulfonic acid and non sea salt sulfate at the Cape Grim baseline station.  
In Restelli G. And Angeletti G. (Eds),  
*Dimethylsulphide : Oceans, Atmosphere, and Climate*, pp 117-128.
- Gjessing Y., 1984  
Marine and non-marine contribution to the chemical composition of snow at the Riiser-Larsenisen ice shelf in Antarctica.  
*Atmos. Environment*, 18 (4), pp 825-830.
- Gjessing Y., 1989  
Excess and deficit of sulfate in polar snow.  
*Atmos. Environ.*, 23 (1), pp 155-160.
- Global Volcanism Network Bulletin, vol 16, n°7, pp 2-4, Smithsonian Institution, Washington, D. C., 1991
- Gloersen P., Campbell W. J., Cavalieri D. J., Comiso J. C., Parkinson C. L., Zwally H. J., 1992  
Arctic and Antarctic sea ice, 1978-1987 : satellite passive-microwave observations and analysis.  
N.A.S.A. SP-511

- Gloersen P., 1995  
Modulation of hemispheric sea-ice cover by ENSO events.  
*Nature*, 373, pp 503-506.
- Goldman A., Murcray F. J., Blatherwick R. D., Kusters J. J., Murcray D. G., Rinsland C. P., Flaud J. M., Camy-Peyret C., 1992.  
Stratospheric HNO<sub>3</sub> measurement from 0.002-cm<sup>-1</sup> resolution solar occultation spectra and improved spectroscopic line parameters in the 5.8- $\mu$ m region.  
*J. Geophys. Res.*, 97 (D2), pp2561-2567.
- Gras J. L., 1993  
Condensation nuclei size distribution at Mawson, Antarctica : seasonal cycle.  
*Atmos. Environ.*, 27A, pp 1417-1425.
- Gras J. L., Adriaansen A., 1985  
Concentration and size distribution nuclei at Mawson, Antarctica.  
*J. Atmos. Chem.*, 3, pp93-106.
- Grosjean D., 1984  
Photooxydation of methyl sulfide, ethyl sulfide and methanethiol.  
*Envir. Sci. Technol.*, 18 (6) pp 460-468.
- Hansen J., Lacis A., Ruedy R., Sato M., 1992  
Potential climate impact of Mount Pinatubo eruption  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp215-218.
- Harrison R. M., Sturges W. T., Kitto A. M., Yuanqian II, 1990  
Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols.  
*Atmos. Environ.*, 23, pp 1591-1599.
- Herbert A., Thomason L. W., Radionov V. F., Leiterer U., 1993  
Comparison of trends in the tropospheric and stratospheric aerosols optical depths in the Antarctic.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D10), pp18441-18447.
- Hirono M., Shibata T., 1983  
Enormous increase of stratospheric aerosols over Fukuoka due to volcanic eruption of El Chichon in 1982.  
*Geophys. Res. Lett.*, 10 (2), pp152-154.
- Hoff R. M., 1992  
Differential SO<sub>2</sub> column measurements of the Mt Pinatubo volcanic plume.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp175-178.
- Hofmann D. J., Rosen J. M., Harder J. W., Rolf S. R., 1987  
Observation of the decay of the El Chichon stratospheric aerosol cloud in antarctica.  
*Geophys. Res. Lett.*, 14 (6), pp614-617.

- Hogan A., Barnard S., Samson J., Winters W., 1982  
The transport of heat, water vapor and particulate material to the South Polar plateau.  
*J. Geophys. Res.*, 87 (C6), pp4287-4292.
- Hoppel W.A., 1987  
Nucleation in the MSA-water vapor system.  
*Atmos. Env.*, 27 (12), pp 2703-2709.
- Hynes A. J., Wine P. H., Semmes D.H., 1986  
Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides.  
*J. Phys. Chem.*, 90, pp 4148-4156.
- Hutchinson, 1950  
Survey of existing knowledge of biogeochemistry. 3. The biogeochemistry of vertebrate excretion  
*Bull. Am. Mus. Nat. Hist.*, 96, pp 71-4
- Ikegami M., Okada K., Zaizen Y., Makino Y., 1994  
Sea-salt particles in the upper tropical troposphere.  
*Tellus*, 46 B, pp 142-151
- Jaenicke R., Dreiling V., Lehman E., Koutsenogui P. K., Stigl J., 1992  
Condensation nuclei at the German Antarctic Station " Georg von Neumayer " .  
*Tellus*, 44B, pp 311-317
- Jaffrezo J. L., Dibb J., E., Davidson C.I., 1991  
GISP 2 studies of the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland  
*Eos Trans. AGU*, 72, pp 250-251.
- Jaffrezo J. L., Davidson C. I., Legrand M, Dibb J E., 1994  
Sulfate and MSA in the air and snow on the Greenland Ice Sheet.  
*J. Geophys. Res.*, 99 (D1), pp 1241-1253.
- Jaenicke R., Dreiling V., Lehman E., Koutsenogui P. K., Stigl J., 1992  
Condensation nuclei at the German Antarctic Station " Georg von Neumayer " .  
*Tellus*, 44B, pp 311-317.
- James I.N., 1989  
The Antarctic drainage flow : implications for hemispheric flow on the Southern Hemisphere  
*Antarct. Sci.*, 1, pp 279-290.
- Jensen N.R., Hjorth J., Lohse C., Skov H., Restelli G., 1992  
Products and mechanisms of the gas phase reactions of NO<sub>3</sub> with CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>SCD<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SH  
and CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp95-108.
- Johnston P. V., Mc Kensie R. L., Keys J. G., Matthews W. A., 1992  
Observations of depleted stratospheric NO<sub>2</sub> following the Pinatubo volcanic eruption.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp211-213.

- Junge C. E., Chagnon W., Manson J. E., 1961  
Stratospheric aerosols.  
*J. Meteorol.*, 18, pp 81-108.
- Kadowaki S., 1977  
size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area.  
*Atmos. Env.*, 11, pp 671-675.
- Kasibhatla P. S., Levy H. II, Moxim W. J., Chameides W. L., 1991  
The relative impact of stratospheric photochemical production on tropospheric NO<sub>y</sub> levels: a model study.  
*J. Geophys. Res.*, 96, pp 18631-18946.
- Keller M.D., Bellows W.K., Guillard R.R.L., 1989  
Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton.  
In : Biogenic Sulfur in the Environment, Saltzman and Cooper, eds., Am Chem Soc. Symposium Series v.393, Wash. DC, pp166-182.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., 1984  
Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) in the Earth's atmosphere.  
*Atmos. Env.*, 18 (9), pp 1805-1813.
- Kirst G.O., Thiel C., Wolff H., Nothnagel J., Wansek M., Ulmke R., 1991  
Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in ice-algae and its possible biological role.  
*Marine Chemistry*, 35, pp 381-388.
- Koike M., Kondo Y., Matthews W. A., Johnston P. V., Yamazaki K., 1993  
Decrease of stratospheric NO<sub>2</sub> at 44 °N caused by Pinatubo volcanic aerosols.  
*Geophys. Res. Lett.*, 20 (18), pp1975-1978.
- Kreidenweis S.M., Seinfeld J.H., 1988  
Nucleation of sulfuric acid water and methanesulfonic acid -water solution particles : implications for the atmospheric chemistry of organosulfur species.  
*Atmos. Env.*, 22 (2), pp 283-296.
- Kumar P. P., Manohar G. K., Kandalgaonkar S. S., 1995  
global distribution of nitric oxide produced by lightning and its seasonal variation.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (C3), pp 3353-3363.
- Lambert G., Ardouin B., Sanak J., 1990  
Atmospheric transport of trace elements toward Antarctica.  
*Tellus*, 42B, pp 76-82.
- Leck C., Larsson U., Bågander L. E., Johanson S., Hajdu S., 1990  
Dimethyl sulfide in the Baltic Sea : annual variability in relation to biological activity  
*J. Geophys. Res.*, 95 (C3), pp 3353-3363.

- Leck C., Rodhe H., 1991  
Emissions of marine biogenic sulfur to the atmosphere of northern Europe.  
*J. Atmos. Chem.*, 11, pp 63-86.
- Legrand M., Delmas R., 1988a  
Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow.  
*Tellus*, 38B, pp 236-249.
- Legrand M., Delmas R., 1988b  
Reply to C.M. Laird, E.J. Zeller, G.A.M Dreschloff.  
*Tellus*, 40B, pp 237-240.
- Legrand M., Kirchner S., 1988  
Polar atmospheric circulation and chemistry of recent (1987-1983) south polar precipitation.  
*Geophys. Res. Lett.*, 15, pp879-882.
- Legrand M., Kirchner S., 1990  
Origins and variations of nitrate in South Polar precipitation.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (D4), pp 3493-3507.
- Legrand M., Feniet-Saigne C., 1991  
Methanesulfonic acid in South Polar snow layers : a record of strong El Niño ?  
*Geophys. Res. Lett.*, 18 (2), pp187-190.
- Legrand M., Feniet-Saigne C., Saltzman E. S and Germain C., 1992  
Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp 245-260.
- Legrand M., De angelis M., Maupetit F., 1993  
Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography.  
*J. of Chromatography*, 640, pp 251-258.
- Leopold A., 1995  
Contribution à l'étude de la fonction de transfert air- neige pour les gaz acides (acides organiques, HNO<sub>3</sub>, HCl).  
Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I spécialité chimie, 170pp.
- Levine J. S., Augustsson T. R., Anderson I. C., Hoell J. M. Jr, Brewer D. A., 1984  
Tropospheric sources of NO : lightning and biology.  
*Atmos. Env.*, 18 N°9, pp 1797-1804.
- Lindeboom, 1984  
The nitrogen pathway in a penguin rookery  
*Ecology*, 65(1), pp 269-277.

- Liss P. S., Galloway J. N., 1993  
Air-sea exchange of sulfur and nitrogen and their interaction in the marine atmosphere.  
In *Interactions of C, N, P, and S Biogeochemical Cycles and Global Change*  
Edited by R. Wollast, F. T. Mackenzie and L. Chou (eds), Springer - Verlag, Berlin
- Liss P. S., Malin G., Turner S.M., Holligan P.M., 1994  
Dimethyl sulphide and Paeocystis : a review.  
*Journal of Marine System*, 5, pp 41-53.
- Logan J., 1983  
Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets.  
*J. Geophys. Res.*, 88 (C15), pp 10785-10807.
- Lovelock J.E., Maggs R.J., Rasmussen R.A., 1972  
Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle.  
*Nature*, 237, pp 452-453.
- Luer Stryer, 1992  
La biochimie.  
Université de Stanford  
traduction française, Flammarion  
editeur : Médecine-Sciences, Flammarion.
- Mac Cormick M. P., Veiga R. E., 1992  
SAGE II measurements of early Pinatubo aerosols.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp155-158.
- Mac Cormick M. P., Thomason L. W., Trepte C. R., 1995  
Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption  
*Nature*, 373, pp399-404.
- Mac Intyre M.E., Palmer T.N., 1983  
Breacking planetary waxes in the stratosphere.  
*Nature*, 305, pp593-600.
- Mac Peters, 1993  
The atmospheric SO<sub>2</sub> budget for Pinatubo derived from NOAA-11 SBUV/2 spectral data  
*Geophys. Res. Lett.*, 20 (18), pp1971-1974.
- Maguin F., Mellouki A., Laverdet G., Poulet G., Le Bras, 1991  
Kinetics of the reactions of the IO radical with dimethyl sulfide, methanethiol, ethylene and propylene.  
*International J. of Chemical Kinetics*, 23, pp 237-245.
- Maname Y., Pueschel R.F., 1980  
A method for the detection of individual nitrate particules.  
*Atmos. Env.*, 14, pp 629-639.

- Mankin W. G., Coffey M. T., Goldman A., 1992  
Airborne observations of SO<sub>2</sub>, HCl, and O<sub>3</sub> in the stratospheric plume of the Pinatubo volcano in July 1991.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp 179-182.
- Maroulis P.J., Bandy A.R., 1977  
Estimate of the contribution of biologically produced dimethyl sulfide to the global sulfur cycle  
*Science*, 196, pp 647-648.
- Marchant H.J., Davidson A.T., Kelly G.J., 1991  
UV-B protecting compound in the marine alga *Phaeocystis pouchetii* from Antarctica.  
*Marine Biology*, 109, pp 391-395.
- Massom R., 1991  
Satellite remote sensing of polar regions : applications, limitations and data availability  
Polar research series edited by Bernard Stonehouse, 300pp.
- Matrai P. A., Balch W.M., Cooper D., Saltzman E.S., 1993  
Ocean color and atmospheric dimethyl sulfide : on their mesoscale variability.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D12), pp 23,469-23,476.
- Matsumoto K., Tanaka H., 1996  
Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride : an approach based on phase equilibrium.  
*Atmos. Environ.*, 30 (4), pp 639-648.
- Maupetit F., Delmas R.J., 1992  
Chemical composition of falling snow at Dumont d'Urville, Antarctica.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp 31-42.
- Mayewski P. A., Legrand M. R., 1990  
Recent increase in nitrate concentration of Antarctic snow.  
*Nature*, 346, N° 6281, pp 258-260.
- Merle d'Aubigné T., 1994  
Mise au point de la mesure du SO<sub>2</sub> atmosphérique par chambre à nébulisation. Exemples d'applications.  
D.E.A. de Mécanique des Milieux Géophysiques et Environnement, Université Joseph Fourier de Grenoble I, 38pp.
- Mihalopoulos N., Bonsang B., Nguyen B. C., Kanakidou M., Belviso S., 1989  
Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground : possible implications of vegetation.  
*Atmos. Environment*, 23, pp 2159-2166.
- Mihalopoulos N., Nguyen B. C., Boissard C., Campin J. M., Putaud J. P., Belviso S., 1992  
Field study of dimethylsulfide oxidation in the boundary layer : variations of dimethylsulfide, methanesulfonic acid, sulfur dioxide, non sea salt sulfate and aikten nuclei at a coastal site.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp 459-477.

- Milne P.J., Zika R. G., Saltzman E. S., 1989  
Rate of reaction of methanesulfonic acid, dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone with hydroxyl radical in aqueous solution.  
Biogenic sulfur in the environment  
E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds), American Chemical Society - Washington, pp 518-528
- Minikin A., Wagenbach D., Graf W., Kipfstuhl, 1994  
Spatial and seasonal variations of the snow chemistry at the central Filchner-Ronne ice shelf, Antarctica.  
*Annals of glaciology*, 20, pp 283-290
- Möller D., 1984  
On the global natural sulphur emission  
*Atmos. Environ.*, 18 (1), pp 29-39.
- Mozurkewich M., 1993  
The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size.  
*Atmos. Environ.*, 27A (2), pp 261-270.
- Mulvaney R., Pasteur E. C., Peel D. A., Saltzman E. S., Whung P. Y., 1992  
The ratio of MSA to non sea sulfate in Antarctic Peninsula ice cores  
*Tellus*, 44B, pp 295-303.
- Mulvaney R., Coulson G. F. J. and Corr H. F. J., 1993  
The fractionation of sea salt and acids during transport across an Antarctic ice shelf.  
*Tellus*, 45B, pp 179- 187.
- Mulvaney R., Wolff E., 1993  
Evidence for winter/spring denitrification of the stratosphere in the nitrate record of antarctic firn cores.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D3), pp 5213-5220.
- Myrcha A., Pietr S.J., Tatur A., 1985  
The role of Pygoscelid penguin rookeries in nutrient cycles at Admiralty Bay, King George island.  
In *Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs*, pp 156-162  
ed. By W.R. Siegfried, P.R. Condy, and R.M. Laws
- Noxon J.F., 1983  
NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the mid-pacific troposphere.  
*J. Geophys. Res.*, 88 (C15), pp 11017-11021.
- Nguyen B. C., Mihalopoulos N., Belviso S., 1990  
Seasonal variation of atmospheric Dimethylsulfide at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean.  
*J. Atmos. Chem.*, 11, pp 123-141.

- Nguyen B. C., Mihalopoulos N., Putaud J.P., Gaudry A., Gallet L., Keene W.C., Galloway J.N., 1992.  
Covariations in oceanic dimethyl sulfide, its oxydation products and rain acidity at Amsterdam island in the Southern Indian Ocean  
*J. Atmos. Chem.*, 15, pp 39-53.
- Oelhaf H., Clarmann T., Fisher H., Friedl-Vallon F., Fritzsche C., Linden A., Piesch C., Seefeldner M., Völker W., 1994.  
Stratospheric ClONO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> profiles inside the Arctic vortex from MIPAS-B limb emission spectra obtained during EASOE.  
*Geophys. Res. Lett.*, 21 (13), pp1263-1266.
- Olson T.M., Fessenden R. W., 1992  
Pulse radiolysis study of the reaction of OH<sup>•</sup> radicals with methanesulfonate and hydroxymethanesulfonate.  
*J. Phys. Chem.*, 96, pp3317-3320.
- Palmisano A.C., Sullivan C.W., 1983  
Sea ice microbial communities (SIMCO)  
1. Distribution, abundance, and primary production of ice microalgae in Mac Murdo Sound, Antarctica in 1980  
*Polar Biol.*, 2, pp 171-177.
- Palmisano A.C., SooHoo J. B., Soo Hoo S., Kottmeier S., Craft L. L., Sullivan C. W., 1986  
Photoadaptation in *Phaeocystis Pouchetii* beneath annual sea ice in Mc Murdo Sound, Antarctica  
*J. Plankton Res.*, 8(5), pp891-906
- Parish T., Bromwich D.H., 1991  
Continental-scale simulation of the Antarctic katabatic wind regime.  
*Journal of Climate*, 4, pp 135-146.
- Pettré P., Payan C., Parish T., 1993  
Interaction of katabatic flow with local thermal effects in a coastal region of Adelie Land, East Antarctica.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D6), pp 10429-10440.
- Pichlmayer F., Wagenbach D., 1995  
An EA/MS method for source characterisation of airborne nitrates utilizing the stable isotope ratio of nitrogen.  
Proceeding of the 46th Pittsburg conference, New Orleans, LA, March 5-10, 1995  
Seibersdorf report, exemplar 43, OEFZS-A--3369.
- Pitts M. C., Thomason L. W., 1993  
The impact of the eruptions of Mount Pinatubo and Cerro Hudson on Antarctic aerosol levels during the 1991 austral spring  
*Geophys. Res. Lett.*, 20 (22), pp2451-2454.

- Pollack J. B., Ackerman T. P., 1983  
Possible effects of the El Chichon volcanic cloud on the radiation budget of the northern tropics.  
*Geophys. Res. Lett.*, 10 (11), pp1057-1060.
- Poole L. R., Pitts M. C., 1994  
Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989.  
*J. Geophys. Res.*, 99 (D6), pp 13083-13089.
- Prévost J., Mougou J. L., 1970  
Guide des oiseaux et mammifères des Terres Australes et Antarctiques Françaises.  
Les guides du naturaliste  
Ed. par Delachaux et Niestlé S.A., Neuchâtel (Suisse).
- Prospero J. M., Savoie D. L., Saltzman E. S., Larsen R., 1991  
Impact of oceanic sources of biogenic sulphur on sulphate aerosol concentrations at Mawson, Antarctica.  
*Nature*, 350, pp 221-223.
- Pszenny A. A. P., 1992  
Particle size distributions of methanesulfonate in the tropical Pacific marine boundary layer.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp 273-284.
- Pszenny A. A. P., Castelle A. J., Galloway J. N., Duce R. A., 1989  
A study of the Sulfur Cycle in the Antarctic Marine Boundary Layer.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D7), pp 9818-9830.
- Putaud J. P., Belviso S., Nguyen B. C., Mihalopoulos N., 1993  
Dimethylsulfide, aerosols, and condensation nuclei over the tropical northeastern Atlantic ocean.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D8), pp 14,863-14,871.
- Quinn P. K., Charlson R.J., Zoller W., 1987  
Ammonia, the dominant base in the remote marine troposphere : a review.  
*Tellus*, 39B, pp 413-425.
- Quinn P. K., Charlson R.J., Bates T.S., 1988  
Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean.  
*Nature*, 335, pp 336-338.
- Quinn P. K., Bates T. S., Johnson J. E., Covert D. S., Charlson R.J., 1990  
Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific ocean.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (D10), pp 16405-16416.
- Ramsay A. J., 1983  
Bacterial biomass in ornithogenic soils of Antarctica.  
*Polar Biol.*, 1, pp 221-225.

- Ramsay A. J., Stannard R. E., 1986  
Numbers and viability of bacteria in ornithogenic soils of Antarctica.  
*Polar Biol.*, 5, pp 195-198.
- Read W. G., Froidevaux L., Waters J. W., 1993  
Microwave limb sounder measurement of stratospheric SO<sub>2</sub> from the Mt Pinatubo volcano  
*Geophys. Res. Lett.*, 20 (12), pp1299-1302.
- Richardson C., 1976  
Phase relationships in sea ice as a function of temperature  
*J. of Glacio.*, 17, N°77, pp 507-519.
- Rinsland C. P., Gunson M. R., Abrams M. C., Lowes L. L., Zander R., Mahieu E., Goldman A., Ko M. K. W., Rodriguez J. M., Sze N. D., 1994  
Heterogeneous conversion of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to HNO<sub>3</sub> in the post -Mount Pinatubo eruption stratosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 99 (D4), pp 8213-8219.
- Rosen J. M., Kjome N. T., Oltmans S. J., 1993  
Simultaneous ozone and Polar Stratospheric Cloud observations at South Pole during winter and spring 1991.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D7), pp 12741-12751.
- Russell P. B., Livingston J. M., Dutton E. G., Pueschel R. F., Reagan J. A., Defoor T. E., Box M. A., Allen D., Pilewskie P., Herman B. M., Kinne S. A., Hofman D. J., 1993  
Pinatubo and pre-Pinatubo optical-depth spectra : Mauna Loa measurements, comparaisons inferred particle size distributions, radiative effects, and relationship to Lidar data.  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D12), pp 22,969-22,985.
- Saltzman E.S., Savoie D.L., Prospero J.M., Zika R.G., 1983  
Methane sulfonic acid in the marine atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 88 (C15), pp 10897-10902.
- Saltzman E. S., Savoie D. L., Prospero J. M., Zika R. G., 1986  
Methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in pacific air : regional and seasonal variations.  
*J. Atmos. Chem.*, 4, pp227-40.
- Saltzman E.S., Cooper W.J., 1989  
Dimethyl Sulfide and Hydrogen Sulfide in marine air  
in Biogenic sulfur in the environment.  
E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds), American Chemical Society - Washington, pp 330-351.
- Saltzman E.S., 1995  
Ocean/Atmosphere cycling of dimethylsulfide.  
In *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*  
edited by R.J. Delmas  
NATO ASI Series I : Global Environmental Change, Vol. 30, pp65-89.

- Savoie D. L., Prospero J., Saltzman E.S., 1989  
Non sea salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados : evidence for long-range transport.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D4), pp 5069-5080.
- Savoie D. L., Prospero J., 1994  
Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa.  
*J. Geophys. Res.*, 99 (D2), pp 3587-3596.
- Savoie D. L., Prospero J., Larsen R.J., Saltzman E.S., 1992  
Nitrogen and Sulfur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides.  
*J. Atmos. Chem.*, 14, pp181-204.
- Savoie D. L., Prospero J., Larsen R. J., Huang F., Izaguirre M. A., Huang T., Snowdon T. H., Custals L., Sanderson C. G., 1993  
Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station and Marsh (King George Island).  
*J. Atmos. Chem.*, 17, pp 95-122.
- Schoeberl M. R., Hartmann D. L., 1991  
The dynamics of the stratospheric polar vortex and its relation to spring ozone depletions  
*Science*, 251, pp 46-52.
- Schoeberl M. R., Lait L. R., Newman P. A., Rosenfield J. E., 1992  
The structure of the polar vortex.  
*J. Geophys. Res.*, 97 (D8), pp7859-7882.
- Schoeberl M. R., Doiron S.C., Lait L. R., Newman P. A., Krueger A.J., 1993  
a simulation of the Cerro Hudson SO<sub>2</sub> cloud  
*J. Geophys. Res.*, 98 (D2), pp2949-2955.
- Sheridan P. J., Schnell R. C., Hofmann D. J., Deshler T., 1992  
Electron microscope studies of Mt Pinatubo aerosols layers over Laramie, Wyoming during summer 1991.  
*Geophys. Res. Lett.*, 19 (2), pp 203-206.
- Shooter D., Brimblecombe P., 1989  
Dimethylsulphide oxidation in the ocean.  
*Deep-sea Research*, 36 (4), pp 577- 585
- Sieburth J.Mc.N., 1960  
Acrylic acid, an "antibiotic principle in Phaeocystis blooms in Antarctic waters.  
*Science*, 132, pp 676-677.
- Silvente E., 1993  
Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires  
Thèse de troisième cycle de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I spécialité physique, 157pp

- Silvente E., Legrand M., 1993  
Ammonium to sulphate ratio in aerosol and snow of greenland and antarctic regions.  
*Geophys. Res. Lett.*, 20, pp 687-690.
- Silvente E., Legrand M., 1995  
A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland.  
NATO ASI Series I : Global Environmental Change, Vol. 30, pp225-240.
- Solomon S., Sanders R. W., Garcia R. R., Keys J. G., 1993  
Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mount Pinatubo.  
*Nature*, 363, pp 245-248.
- Smith W.O., Nelson D.M., 1985  
Phytoplankton bloom produced by a receding ice edge in the Ross Sea : spatial coherence with the density field.  
*Science*, 227, pp 163-165.
- Speir T. W., Cowling J. C., 1984  
Ornithogenic soils of the Cape Bird Adelie penguin rookeries, Antarctica  
1. Chemical properties  
*polar Biol.*, 2, pp 199-205.
- Speir T. W., Ross D. J., 1984  
Ornithogenic soils of the Cape Bird Adelie penguin rookeries, Antarctica  
2. Ammonia evolution and enzyme activities.  
*Polar Biol.*, 2, pp 207-212.
- Spiro P. A., Jacob D. J., Logan J. A., 1992  
Global inventory of sulfur emissions with  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  resolution  
*J. Geophys. Res.*, 97 (D5), pp 6023-6036.
- Staubes R., Georgii H.-W., 1993  
Biogenic sulfur compounds in seawater and the atmosphere of the Antarctic region.  
*Tellus*, 45B, pp 127-137.
- Staubes R., Georgii H.-W., 1993  
Biogenic sulfur compounds in seawater and the atmosphere of the Antarctic region.  
*Tellus*, 45B, pp 127-137.
- Stelson A.W., Seinfeld J. H., 1982  
Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant.  
*Atmos. Envir.*, 16 (5), pp 983-992.
- Stroiber R.E., Williams S.N., Huebert B., 1987  
Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes.  
*J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 33, pp 1-8.

- Sullivan C.W., Mc Lain C.R., Comiso J.C., Smith Jr, W.O., 1988  
Phytoplankton standing crops within an antarctic ice edge assessed by satellite remote sensing.  
*J. Geophys. Res.*, 93 (C10), pp 12487-12498.
- Thomas T., 1986  
L'effectif des oiseaux nicheurs de l'archipel de Pointe Géologie (Terre Adélie)  
et son évolution au cours des trentes dernières années.  
*L'oiseau et R.F.O.*, V. 56 (4), pp 349-368.
- Thompson A. M., Essaias W., E., Iverson R. L., 1990  
Two approaches to determining the sea to air flux of dimethyl sulfide : satellite ocean color and a photochemical model with atmospheric measurements.  
*J. Geophys. Res.*, 95 (D12), pp 20551-20558.
- Toon O.B., Kasting J.F., 1987  
The sulfur cycle in the marine atmosphere.  
*J. Geophys. Res.*, 92 (D1), pp 943-963.
- Trefzer, 1992  
Vergleich der ionischen Zusammensetzung von aerosol und neuschneeproben aus dem Bereich der Georg von Neumayer station, Antarktis.  
Diplomarbeit, Institut für Umweltp Physik der Universität Heidelberg, 86p.
- Tréguer P., Jacques G., 1986  
L'océan Antarctique.  
*La recherche*, 178, pp 746-755.
- Turco R. P., Toon O. B., Hamill P., 1989  
Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole.  
*J. Geophys. Res.*, 94 (D14), pp 16493-16510.
- Turner S. M., Malin G., Liss P. S., 1988  
The seasonal variation of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nersshore waters.  
*Limnol. Oceanogr.*, 33(3), pp364-375.
- Turner S. M., Malin G., Liss P. S., 1989  
Dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in European coastal and shelf waters.  
In : *Biogenic Sulfur in the Environment*, Saltzman and Cooper, eds., Am Chem Soc. Symposium Series v.393, Wash. DC, pp183-200.
- Turner S. M., Nightingale P.D., Broadgate W., Liss P. S., 1995  
The distribution of dimethyle sulphide and dimethylsulphoniopropionate in Abtarctic waters and sea ice.  
*Deep Sea Research II*, 42, 4-5, pp 1059-1080.

- Turnispeed A. A., Barone S. B., Ravishankara A. R., 1992  
Observation of  $\text{CH}_3\text{S}$  addition to  $\text{O}_2$  in the gas phase  
*J. Phys. Chem.*, 96, pp 7502-7505.
- Turnipseed A. A., Barone S. B., Ravishankara A. R., 1993  
Reactions of  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$  with  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$ .  
*J. Phys. Chem.*, 97, pp 5926-5934.
- Ugolini, 1972  
Ornithogenic soils of Antarctica.  
In : Ilano GA (ed) Antarctica terrestrial biology. *Ant Res Ser* vol 20, pp 181-193.
- Vairavamurthy A., Andreae M.O., Iverson R.L., 1985  
Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations  
*Limnol. and Oceanogr* 30, pp 59-70
- Vömel H., Olmans S. J., Hofmann D. J., Deshler T., Rosen J. M., 1995  
The evolution of the dehydration in the Antarctic stratospheric vortex.  
*J. Geophys. Res.*, 100, pp 13919-13926.
- Wagenbach D., Görlach U., Moser K., 1988  
Coastal antarctic aerosol : the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content.  
*Tellus*, 40B, pp 426-436.
- Wagenbach D., Graf W., Minikin A., Trefzer U., Kipfstuhl J., Oerter H., Blidow N., 1994  
Reconnaissance of chemical and isotopic firn properties on top of Berkner Island, Antarctica.  
*Annals of Glaciology*, 20, pp 307-312.
- Wagenbach D, 1996 (sous presse).  
Coastal Antarctica : atmospheric chemical composition and atmospheric transport.  
NATO ARW, process of chemical exchange between the atmosphere and polar snow.
- Wakeham S.G., Dacey J.W.H., 1989  
Biogeochemical cycling of dimethyl sulfide in marine environments  
Biogenic sulfur in the environment.  
E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds), American Chemical Society - Washington, pp 152-166.
- Wallington T. J., Atkinson R., Winer A. M., Pitts J. N., 1986  
Absolute rate constant for the gas-phase reactions of the  $\text{NO}_3^-$  radical with  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  over the temperature range 280-350 K.  
*J. Phys. Chem.*, 90, pp 5393-5396.
- Wanninkhof R., Ledwell J. R., Broecker W.S., 1985  
Gaz exchange -wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake.  
*Science*, 227, pp 1224-1226.

- Wanninkhof R., 1992  
Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean.  
*J. Geophys. Res.*, 97, pp 7373-7381.
- Watanabe K., Satoh H., Hoshiai T., 1990  
Seasonal variation in ice algal assemblages in the fast ice near Syowa station in 1983/1984.  
in *Ecological Change and Conservation*  
edited by K.R. Kerry and G. Hempel  
Antarctic Ecosystems, pp 136-142.
- Watanabe S., Yamamoto H., Tsunogai S., 1995  
Relation between the concentrations of DMS in surface seawater and air in the temperate North Pacific region.  
*J. Atmos. Chem.*, 22, pp 271-283.
- Watts S.F., Watson A., Brimblecombe P., 1987  
Measurements of the aerosol concentrations of methanesulphonic acid, dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphone in the marine atmosphere of the british Isles.  
*Atmos. Envir.*, 21 (12), pp 2667-2672.
- Watt S.F., Brimblecombe P., Watson A., 1990  
methane sulphonic acid, dimethyl sulphoxyde and dimethyl sulphone in aerosols.  
*Atmos. Envir.*, 24A (2), pp 353-359.
- Webster C. R., May R. D., Allen M., Jaeglé L., Mc Cormick M. P., 1994  
Balloon profiles of stratospheric  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  for testing the heterogeneous hydrolysis of  $\text{N}_2\text{O}_5$  on sulfate aerosols.  
*Geophys. Res. Lett.*, 21 (1), pp 53-56.
- Wilson T., R., S., 1975  
Salinity and the major elements of seawater.  
*Chemical Oceanography*, I (J. P. Riley and G. Skirrow, ed.), pp 365- 413.
- Woehler E. J., Johnstone G. W., Burton H. R., 1989  
The distribution and abundance of Adélie penguins, *Pygoscelis adeliae*, in the Mawson area and at the Rookery Island (specially protected area 2), 1981 and 1988.  
*Anare Research Notes* 71, 36pp.
- Woehler E. J., 1993  
The distribution and abundance of antarctic and subantarctic penguins.  
Published by the Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR), 76 pp.
- Wolff E. W., 1995  
Nitrate in polar ice.  
In *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*  
edited by R.J. Delmas  
NATO ASI Series I : Global Environmental Change, Vol. 30, pp195-224.

Yin F., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H., 1990  
Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyle Disulfide. I : Mechanism Development  
J. Atmos. Chem., 11, pp 309-364.

Yin F., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H., 1990  
Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyle Disulfide. II : Mechanism Evaluation.  
J. Atmos. Chem., 11, pp 365-399.

Zhao J., Turco R. P., Toon O. B., 1995  
A model simulation of Pinatubo volcanic aerosols in the stratosphere  
J. Geophys. Res., 100 (D4), pp 7315-7328.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE 2 : DUMONT D'URVILLE, UNE NOUVELLE STATION POUR L'ÉTUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA TROPOSHÈRE ANTARCTIQUE</b> .....	5
1. Les recherches en zones côtières antarctiques.....	6
1.1. Les régions côtières antarctiques.....	8
1.2. Dumont d'Urville et le programme STEP.....	8
2. La base française de Dumont d'Urville.....	12
2.1. Description de la station.....	12
2.2. Un aperçu des conditions climatologiques régnant à Dumont d'Urville.....	14
2.2.1. Les vents catabatiques.....	14
2.2.2. La température.....	16
2.2.3. Le rayonnement solaire reçu.....	18
2.3. Les sites de prélèvements.....	19
2.3.1. Les prélèvements atmosphériques.....	19
2.3.1.1. La collecte sur l'île des Pétrels.....	19
2.3.1.2. L'île du Gouverneur.....	20
2.3.1.3. Sites de prélèvements et types de collecte.....	20
2.3.2. Les neiges de surface.....	21
2.4. Les lignes de prélèvements atmosphériques.....	21
2.5. Stratégie de prélèvement.....	24
2.5.1. Les prélèvements atmosphériques.....	24
2.5.1.1. La collecte des aérosols.....	24
2.5.1.2. La collecte des gaz.....	25
2.5.1.3. La collecte des neiges de surface.....	26
3. Conclusion.....	26
<b>CHAPITRE 3 : TECHNIQUES DE PRÉLÈVEMENTS ET D'ANALYSE</b> .....	27
1. Introduction.....	28
2. Les problèmes de contamination.....	28
2.1. La contamination par les matériaux.....	29
2.2. La contamination par les gaz ambiants.....	29

3. L'outil analytique : la chromatographie ionique.....	30
3.1 Rapel de son principe.....	30
3.2 L'étalonnage.....	32
3.3 Le matériel utilisé.....	32
4. Les prélèvements atmosphériques.....	33
4.1. Le choix des techniques de prélèvements.....	33
4.2. Les prélèvements d'aérosols.....	33
4.2.1. Déroulement d'un prélèvement.....	33
4.2.2. Le stockage des échantillons.....	34
4.2.3 Extraction des filtres.....	36
4.2.4 Analyse de l'extrait.....	37
4.2.4.1 Analyse des anions.....	37
4.2.4.2 Analyse des cations.....	40
4.2.5. Les "blancs".....	42
4.3 Le prélèvement des espèces gazeuses.....	44
4.3.1 Introduction.....	44
4.3.2. La collecte de $\text{HNO}_3$ et de $\text{HCl}$ par tubes dénudeurs.....	44
4.3.2.1. Principe et efficacité théorique.....	44
4.3.2.2. Le choix de l'enduit absorbant.....	46
4.3.2.3. Préparation d'un tube dénudeur.....	46
4.3.2.4. Extraction des tubes et analyse de la solution.....	46
4.3.2.5. Les "blancs".....	48
4.3.2.6. "Rendement" des tubes dénudeurs.....	48
4.3.3. Les prélèvements par chambre à nébulisation.....	53
4.3.3.1. Principe.....	53
4.3.3.2. Déroulement d'un prélèvement.....	54
4.3.3.3. Analyse des échantillons.....	55
4.3.3.4. "Les blancs".....	55
4.3.3.5. Rendement des chambres à brouillard.....	55
4.3.3.6. Comparaison des concentrations atmosphériques en $\text{HNO}_3$ mesurées par tube dénudeur et par chambre à nébulisation.....	57

5. La collecte des neiges de surface.....	58
5.1. Déroulement d'un prélèvement.....	58
5.2. Analyse.....	58
5.2.1. Analyse des anions.....	58
5.2.2. Analyse des cations.....	60
6. Conclusions.....	63

#### CHAPITRE 4 : LES PROBLÈMES DE POLLUTION ET LA FIABILITÉ DE L'ÉTUDE DE LA BASSE ATMOSPHÈRE À DUMONT D'URVILLE.....

1. Introduction.....	66
2. La campagne d'été 1994.....	67
2.1 Choix du site de prélèvement.....	67
2.2 La station de prélèvement.....	67
2.2.1. Description des installations.....	68
2.2.2. L'installation électrique.....	69
2.3. La stratégie de prélèvement.....	70
2.4. Les résultats.....	71
2.4.1. La collecte des aérosols.....	71
2.4.2. La collecte de l'ammoniac durant l'été 1994.....	84
2.5 Conclusion.....	86
3. Les sols ornithogéniques : une source importante de pollution ?.....	87
3.1 Introduction.....	87
3.2 Composition chimique des sols ornithogéniques et dégradation bactérienne de l'azote organique.....	88
3.3 La faune à Dumont d'Urville et son rôle dans la contamination de nos prélèvements atmosphériques.....	92
3.4. Conclusion.....	93
4. L'incinération des ordures ménagères : un problème pour nos mesures atmosphériques.....	94
4.1 Méthodologie d'étude.....	94
4.2. La gestion des feux.....	94
5. La combustion de fuel par les bâtiments : une source importante de pollution ?.....	96

5.1. Introduction.....	96
5.2. Méthodologie d'étude.....	96
5.3 Conclusion.....	100
6. Comparaison avec les autres stations antarctiques, conclusions et perspectives.....	101
<b>CHAPITRE 5 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SOUFRE DANS L'ATMOSPHÈRE : COMPORTEMENT AUX HAUTES LATITUDES.....</b>	<b>104</b>
1. Introduction.....	105
2. Les origines du soufre atmosphérique.....	106
2.1 La source océanique.....	106
2.1.1. Le soufre particulaire.....	106
2.1.2 Le soufre gazeux.....	107
2.1.2.1 Le sulfure de carbonyle.....	107
2.1.2.2 Le disulfure de carbone.....	108
2.1.2.3 l'hydrogène sulfuré.....	108
2.1.2.4. Le sulfure de diméthyle : CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> .....	108
2.2. La source continentale.....	109
2.2.1. Le sols.....	109
2.2.2. Les volcans.....	109
2.2.3. Autres sources continentales.....	110
2.3 La source anthropique.....	111
2.4 Importance relative des composés émis suivant leurs origines.....	111
2.5 Conclusion.....	113
3. Sources et puits de sulfure de diméthyle (DMS) en atmosphère marine.....	114
3.1. Introduction.....	114
3.2 Les émissions de sulfure de diméthyle.....	115
3.3 Les puits de DMS : son oxydation dans l'atmosphère.....	117
3.3.1 Le radical OH.....	117
3.3.1.1. La voie d'addition.....	118
3.3.1.2. La voie d'abstraction.....	119
3.3.2 Le radical NO <sub>3</sub> .....	120
3.3.3. Le radical IO.....	121

3.3.4 Synthèses des connaissances actuelles.....	122
3.4. Comportement du DMS aux hautes latitudes.....	125
3.5 Le rapport MSA/ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ex dans l'atmosphère : un reflet de l'action de la température sur l'oxydation du DMS ?.....	127
3.6 Les facteurs susceptibles de modifier le rapport MSA/ SO <sub>4</sub> * durant le transport... 132	
3.6.1 Distribution en taille des aérosols de MSA et de SO <sub>4</sub> *.....	132
3.6.2 Oxydation de MSA duran le transport.....	132
3.6.3. Conclusions.....	133
4 Conclusions.....	134

## **CHAPITRE 6 : ÉTUDE DES COMPOSÉS SOUFRÉS (MSA ET SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) DANS L'ATMOSPHÈRE DU LITTORAL ANTARCTIQUE.....**

### **Première Partie : Le calcul du "sulfate en excès" : mise en évidence du fractionnement de l'aérosol marin.....**

1. Introduction.....	139
2. La composante marine de l'aérosol à Dumont d'Urville.....	139
2.1. Introduction.....	139
2.2. Le choix de "l'indicateur marin".....	140
2.3. Le variations temporelles des espèces marines.....	142
3. Le fractionnement de l'aérosol marin.....	145
3.1. Le cacul d'un "nouveau" rapport SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Cl <sup>-</sup> .....	145
3.2 Comparaison avec d'autres études.....	147
3.3 L'étude de Richardson (1976) : implications sur les rapports SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Na <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup> .....	149
3.4 Deux scénarios pour expliquer le fractionnement de l'aérosol.....	153
3.5 Conclusions.....	154

### **Deuxième Partie : Les variations saisonnières des espèces soufrées sur le littoral antarctique... 155**

Introduction.....	157
<b>I. Les variations inter annuelles des composés soufrés : mise en évidence de sulfate volcanique.... 159</b>	
I.1. Etude descriptive.....	159

I.1.1 Le sulfate en excès.....	159
I.1.2 L'acide méthanesulfonique.....	161
I.3.1. Mise en évidence d'une perturbation en sulfate sur d'autres sites côtiers antarctiques durant l'été 1991-1992.....	161
I.3.1.1 A la base australienne de Mawson.....	161
I.3.1.2 A Georg von Neumayer.....	162
I.3.1.3 Comparaison entre les trois stations.....	162
I.2 Interprétation.....	163
I.2.1 La perturbation de l'été 1991-1992.....	163
I.2.1.1 L'éruption du Mont Pinatubo en juin 1991.....	163
I.2.1.2 L'éruption du Mont Cerro Hudson.....	170
I.2.2. Etude des concentrations atmosphériques hivernales : mise en évidence de la sédimentation du nuage volcanique du Pinatubo.....	172
I.3 Conclusions.....	173
<b>II. Etude des variations saisonnières des espèces soufrées sur le littoral antarctique.....</b>	<b>174</b>
II.1 Introduction.....	174
II.2 Etude descriptive.....	175
II.2.1 Présentation des données utilisées.....	175
II.2.2. Les caractéristiques générales du cycle saisonnier des espèces soufrées à Dumont d'Urville.....	177
II.2.3 Le cycle saisonnier dans les autres stations antarctiques.....	179
II.2.3.1 A Mawson.....	179
II.2.3.2 A Georg von Neumayer.....	182
II.2.4 Conclusions.....	185
II.3 Discussion.....	185
II.3.1. Les relations Phytoplancton, DMS, MSA, SO <sub>4</sub> *.....	186
II.3.1.1 La relation "chlorophylle a- teneurs en DMS dans l'eau de mer".....	186
II.3.1.2 La relation "concentrations atmosphériques en DMS concentrations atmosphériques en MSA et SO <sub>4</sub> *".....	188
II.3.1.3 Conclusions.....	188

II.3.2 Mise en évidence d'une corrélation entre l'activité phytoplanctonique de l'Océan Austral mesurée par satellite et les concentrations atmosphériques en MSA et SO <sub>4</sub> * sur le littoral antarctique.....	189
II.3.3 Mise en évidence de la présence de Phaeocystis Pouchetii dans l'Océan Antarctique.....	191
II.3.4. La caractérisation des régions sources à l'aide des teneurs en chlorophylle.....	196
II.3.5 Le rôle de la glace de mer dans les émissions de DMS.....	199
II.3.6 Le rapport MSA/ SO <sub>4</sub> * sur le littoral antarctique.....	203
II.3.6.1. Les faibles rapports MSA/ SO <sub>4</sub> * durant l'hiver : artefacts de mesure ou phénomène réel ?.....	205
II.3.6.2. Quantification de cette composante.....	206
II.3.6.3 Rôle des vents catabatiques dans la circulation des masses d'air au dessus de la calotte Antarctique : implications pour le rapport MSA/SO <sub>4</sub> *.....	207
II.3.6.4. Situation géographique des régions les plus fortement émettrices la bande 60°S-littoral : importance sur le rapport MSA/SO <sub>4</sub> * observé à Georg von Neumayer en décembre -janvier.....	210
II.3.6.5 Conclusions.....	211
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>213</b>
<b>CHAPITRE 7 : ÉTUDE DES COMPOSÉS AZOTÉS SUR LE LITTORAL ANTARCTIQUE.....</b>	<b>216</b>
1. Introduction.....	217
2. L'ammonium dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques.....	217
2.1 Introduction.....	217
2.2. Les variations temporelles de l'ammonium sur le littoral antarctique.....	219
2.2.1. A Dumont d'Urville.....	219
2.2.2. Comparaison avec les mesures effectuées à Mawson et Georg von Neumayer.....	220
2.2.3. Estimation des émissions d'ammoniac par la faune à l'échelle de l'Océan Austral.....	224
3. Le nitrate dans l'atmosphère des régions côtières antarctiques.....	225
3.1. Introduction.....	225

3.2. La source continentale.....	226
3.3. La source stratosphérique.....	228
3.3.1. L'acide nitrique dans la stratosphère : une source de nitrate pour la troposphère ?.....	228
3.3.2. Les échanges stratosphère-troposphère.....	229
3.3.3. Le rôle des nuages stratosphériques polaires dans les variations des concentrations en $\text{NO}_3^-$ observées au sol.....	231
3.3.4. Les variations du nitrate à l'échelle du littoral antarctique.....	234
3.3.5. Importance relative de l'acide nitrique par rapport au nitrate dans la troposphère des sites côtiers antarctiques.....	237
4. Conclusions.....	241
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>243</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>247</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>266</b>

