



HAL
open science

Le site antarctique de Lock-In : analyse de l'air interstitiel et détermination de l'âge des gaz dans le névé polaire

Anthony Lemoine

► To cite this version:

Anthony Lemoine. Le site antarctique de Lock-In : analyse de l'air interstitiel et détermination de l'âge des gaz dans le névé polaire. *Climatology*. 2016. hal-03990848

HAL Id: hal-03990848

<https://hal.inrae.fr/hal-03990848>

Submitted on 15 Feb 2023

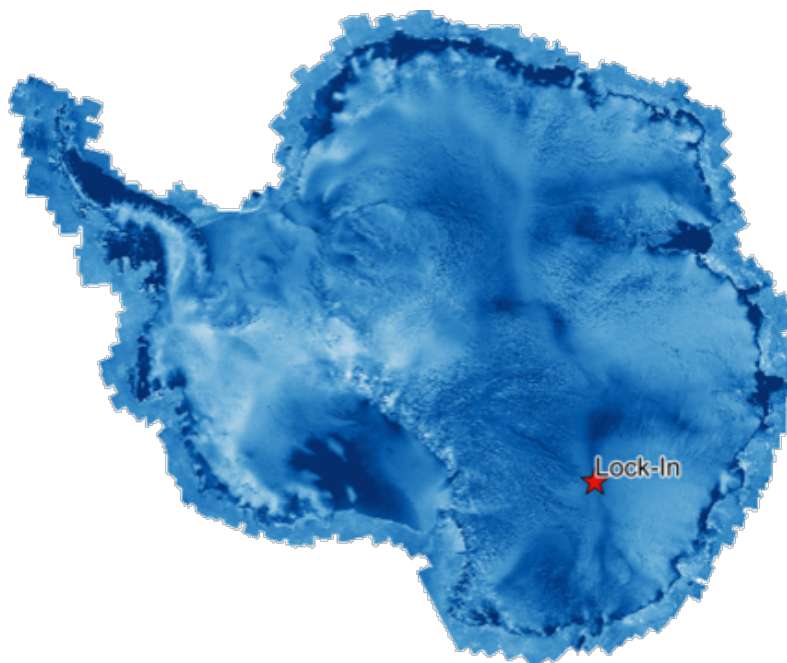
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Université Grenoble Alpes
PSTE4237 - Mémoire de recherche
Master de 1^{ère} année – Sciences de la Terre et de l'Environnement

Le site antarctique de Lock-In : analyse de l'air interstitiel et détermination de l'âge des gaz dans le névé polaire

Anthony Lemoine



Le site de Lock-In en Antarctique

Stage encadré par Xavier Faïn et Patricia Martinerie
au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Année 2015-2016

Sommaire

Sommaire.....	2
Résumé	3
Abstract	3
Remerciements	4
Introduction et objectifs du stage.....	5
1. Contexte scientifique.....	6
1.1. Le projet Lock-In	6
1.2. Le névé polaire	6
1.3. Le site de forage	7
2. Méthodes	8
2.1. Détection optique du CH ₄ , CO et N ₂ O.....	8
2.2. Pompage de l'air du névé et analyse de terrain.....	8
2.3. Analyse des bouteilles en laboratoire	10
2.4. Modèle de diffusion des gaz dans le névé	12
3. Mesures en espèces gazeuses dans le névé Lock-In.....	13
3.1. Post-traitement des mesures in situ réalisées sur le terrain	13
3.2. Mesures bouteilles réalisées en laboratoire.....	14
3.3. Interprétation et discussion	14
4. Modélisation de la diffusivité au site de Lock In : résultats.....	16
4.1. Profil de diffusivité	16
4.2. Influences des paramètres et des mesures sur le modèle de diffusivité	17
4.3. Distributions d'âges du CO.....	20
Conclusion.....	21
Références bibliographiques	22
Annexe 1 : protocole des spectromètres SARA	23
Annexe 2 : standards utilisés pour la calibration des SARA	25
Annexe 3 : droites de calibrations utilisées pour les mesures bouteilles en laboratoire	26

Résumé

Nous présentons les premières analyses de gaz traces en CO₂, CH₄, CO et N₂O dans le névé du site antarctique de Lock-In situé à 136 km de la station franco-italienne Concordia. Pour cela, vingt échantillons d'air du névé ont été prélevés de la surface à 108 m de profondeur en janvier 2016. Ces prélèvements ont ensuite été analysés à l'aide d'un spectromètre SARA (Spectroscopie par Amplification Résonante d'Absorption). Suite à la préparation de scénarios atmosphériques pour CO₂ et CH₄, nous avons utilisé un modèle direct pour calculer un profil de concentration de ces gaz dans le névé. Ce profil de concentration a été contraint avec les mesures de CO₂ et CH₄ dans un modèle inverse pour obtenir la diffusivité du névé. Cette diffusivité nous a permis de déduire une distribution d'âges dans le névé. Nous avons pu ainsi dater l'air du névé profond à 100 ans. Les différences de concentrations entre le haut et le bas du névé montrent l'influence de l'activité humaine au cours du dernier siècle.

Abstract

We present the first gas analyses of CO₂, CH₄, CO and N₂O in the Antarctic firn at the Lock-In site located at 136 km from the French-Italian Concordia station. For this twenty firn air samples were collected from the surface to 108 m depth. These samples were analysed using a OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectrometry) spectrometer. We first prepared atmospheric scenarios for CO₂ and CH₄ that we used in a direct model in order to calculate a gas concentration profile in the firn. This concentration profile was forced to CO₂ and CH₄ measurements in an inverse model in order to calculate the firn diffusivity. This diffusivity allowed us to infer age distribution in the firn. We were able to date the air in deep firn : 100 years. By linking this age concentration profile, we could show that differences in concentrations between the top and bottom of the firn are due to human activity during the last century.

Remerciements

Je tiens sincèrement à remercier Xavier Faïn pour m'avoir permis de réaliser mon stage au sein de l'équipe ICE³ au LGGE car c'est un rêve que je souhaitais réaliser depuis longtemps. Je lui suis également très reconnaissant de m'avoir fait réaliser des mesures d'échantillons d'air sur le spectromètre laser du laboratoire « gaz ». Je tiens aussi à lui dire merci pour m'avoir aidé lorsque je rencontrais des difficultés avec le spectromètre et pour avoir répondu à mes interrogations.

Je remercie Patricia Martinerie pour m'avoir fait découvrir son modèle de diffusivité du névé. Je lui adresse un très grand remerciement pour son écoute et sa patience lorsqu'il s'agissait de répondre à mes questions sur le fonctionnement des simulations. Je lui suis en particulier reconnaissant de m'avoir fait découvrir le langage de commandes sous linux pour les calculs de diffusivités.

Grâce à vous deux, j'ai fait un stage très enrichissant et vous m'avez conforté dans la voie que je veux suivre.

Introduction et objectifs du stage

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle et la révolution industrielle, les impacts anthropiques sur le climat n'ont fait qu'augmenter. Pour caractériser l'évolution future de ces changements il est nécessaire de comprendre le climat passé et en particulier l'évolution de la composition atmosphérique. Le névé polaire et les archives glaciaires constituent des moyens uniques de reconstruire cette atmosphère passée pour mieux caractériser l'évolution des gaz à effet de serre. Depuis le premier pompage d'air interstitiel du névé sur le site de Summit en 1989 par une équipe du LGGE et de l'Université de Bern (Schwander *et al.*, 1993a), l'étude des gaz traces dans le névé et des carottes de glace permet de mieux comprendre la relation entre le climat et la composition de l'atmosphère. C'est dans ce contexte que le projet Lock-In est né, dans le but d'apporter des réponses à des questions scientifiques comme la meilleure compréhension de la différence d'âge entre les bulles d'air du névé et l'âge de la glace des carottes ou encore la reconstruction de l'évolution atmosphériques au cours des dernières décennies.

Mon implication dans le projet Lock-In s'est portée sur cette dernière question, plus particulièrement en cherchant à caractériser la diffusivité du névé et l'âge des gaz traces au site antarctique de Lock-In. L'objectif de ce stage a été d'analyser des concentrations en CH₄, CO et N₂O dans des échantillons d'air du névé de Lock-In prélevé de la surface à 108m de profondeur, et à utiliser les mesures des concentrations en CH₄ (complétées par des mesures en CO₂ réalisées exclusivement sur le terrain) afin de calculer une diffusivité des gaz dans le névé à ce site antarctique. Pour cela, j'ai procédé à l'analyse d'échantillons d'air avec un spectromètre laser. J'ai aussi pu m'initier à la modélisation du transport des gaz dans le névé en utilisant un modèle développé au LGGE. En plus des tâches d'analyses et de modélisation, une partie de mon temps a été consacrée au traitement et à l'analyse des données et à la mise en place d'un protocole expérimental pour la mesure des échantillons.

Dans une première partie de mon rapport, je vais m'intéresser au contexte scientifique du projet de Lock-In, notamment au travers d'une présentation du névé polaire et de la localisation du site de forage. Ensuite, je développerai les méthodes utilisées à la fois sur le terrain et en laboratoire pour l'analyse des échantillons et j'introduirai également le fonctionnement des modèles de transport des gaz dans le névé. Puis je m'intéresserai à la comparaison des mesures de terrain et de laboratoire. Enfin, je présenterai et analyserai les principaux résultats issus du modèle avant de m'intéresser aux perspectives suite à l'obtention de ces résultats.

1. Contexte scientifique

1.1. Le projet Lock-In

La zone de lockin (ou zone de fermeture) désigne la zone de piégeage des gaz à la base du névé, lorsque celui-ci se transforme en glace. Le taux d'accumulation est important car c'est le paramètre qui contrôle le temps mis par une couche pour traverser la zone de lockin. La vitesse d'enfoncement du névé et donc le temps mis par une couche pour traverser la zone de piégeage vont avoir un rôle important sur le lissage de l'enregistrement des variations de la composition en gaz de l'atmosphère dans les carottes de glace. Le projet Lock-In visait à réaliser, pour la première fois, un forage dans une zone d'accumulation de 4-5 cm pour y étudier les processus de piégeage des gaz dans la glace profonde. Il est coordonné par Patricia Martinerie du LGGE.

1.2. Le névé polaire

Le névé polaire est un milieu poreux dans lequel les gaz issus de l'atmosphère vont diffuser. La densité du névé augmente avec la profondeur, cela se traduit par une diminution de la porosité qui entraîne une baisse de la diffusivité. Cette variation de densité avec la profondeur permet d'observer 3 zones principales dans le névé (figure 1) :

- la zone convective : qui se caractérise par un échange rapide des gaz entre l'atmosphère et les couches superficielles du névé. Le renouvellement de l'air y est important.
- la zone diffuse : cette zone est principalement gouvernée par la diffusion moléculaire des gaz.
- la zone de fermeture de bulles : la diffusion est quasi nulle dans cette zone. La porosité ouverte se transforme en porosité fermée. La fermeture des bulles d'air, emprisonnant définitivement les gaz dans le névé, devient le processus physique dominant : c'est la zone de close-off.

Dans la zone de fermeture des bulles, le passage d'une porosité ouverte à une porosité fermée ne se fait pas de manière instantanée mais de manière progressive sur une plage de dizaines de mètres de profondeur. Cela a pour conséquence que l'air enfermé dans les bulles ne présente pas un âge unique mais une distribution d'âges.

Le troisième processus important est l'enfoncement du névé et de l'air qu'il contient au fur et à mesure que la neige tombe en surface, dont la vitesse est contrôlée par le taux d'accumulation.

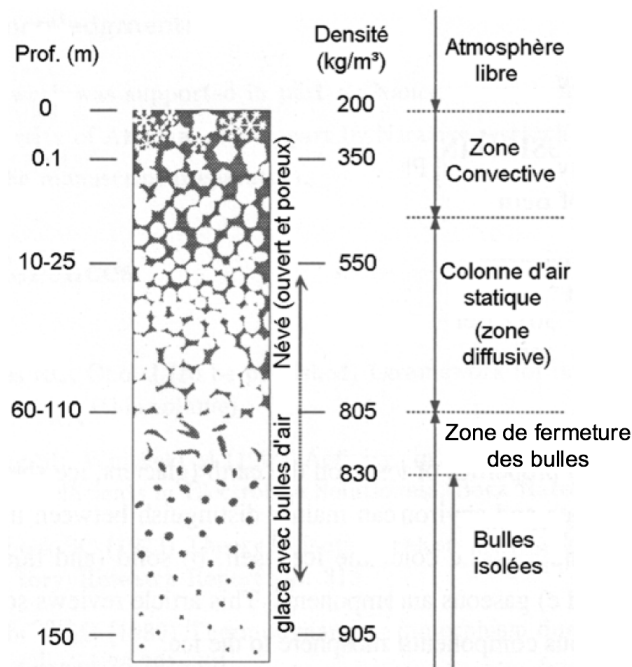


Figure 1 – Coupe schématique de la structure du manteau neigeux antarctique (adaptée de Schwander, 1993b)

1.3. Le site de forage

Le site de Lock-In est un site de forage inédit qui se situe 136 km à l'aval de la station Concordia-Dôme C le long du trajet reliant cette station à la base côtière de Dumont d'Urville. La campagne de pompage d'air s'est déroulée à 3200 m d'altitude du 7 au 16 janvier 2016 au cours de laquelle des échantillons d'air ont été prélevés entre 0 et 108 m de profondeur dans la porosité ouverte du névé. Des carottes de glace ont également été collectées jusqu'à 200 m de profondeur. L'accumulation de Lock-In a été estimée à 4,5 cm/an par Verfaillie *et al.* (2012), à partir d'une prospection radar (GPR) depuis Dôme C sur une distance de 600 km en direction de Dumont d'Urville.

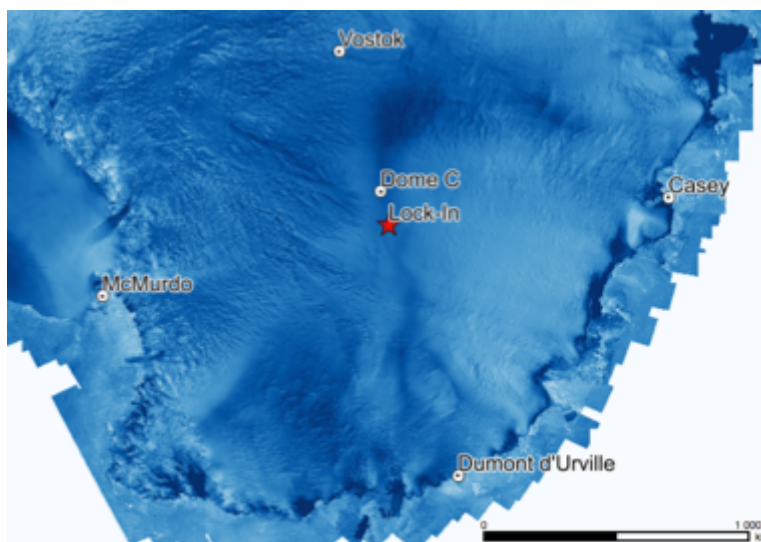


Figure 2 - Localisation du site de forage de Lock-In situé à 136 km de Dôme C

2. Méthodes

2.1. Détection optique du CH₄, CO et N₂O

Les mesures CH₄, CO et N₂O réalisées et exploitées dans le cadre de ce stage ont été analysées à l'aide de spectromètres laser SARA (Spectroscopie par Amplification Résonante d'Absorption ; Kassi et Romanini, 2008). Un faisceau laser traverse une cavité composée de 3 miroirs (figure 3) dans laquelle le gaz circule. L'absorption du rayonnement laser par les molécules gazeuses (loi de Beer-Lambert) permet de déduire leurs concentrations. Le laser utilisé émet à une longueur d'onde de 2326 nm pour le CH₄ et le CO et de 2270 nm pour le N₂O, ce qui correspond au domaine du proche infrarouge. Le choix de l'utilisation des SARAs s'est fait car ce sont des appareils robustes, facilement transportables et dont le temps de réponse pour l'analyse des échantillons est relativement rapide (Kassi et Romanini, 2008). Un des avantages de la détection optique est de permettre une mesure non destructive qui autorise à connecter deux spectromètres SARA en série.

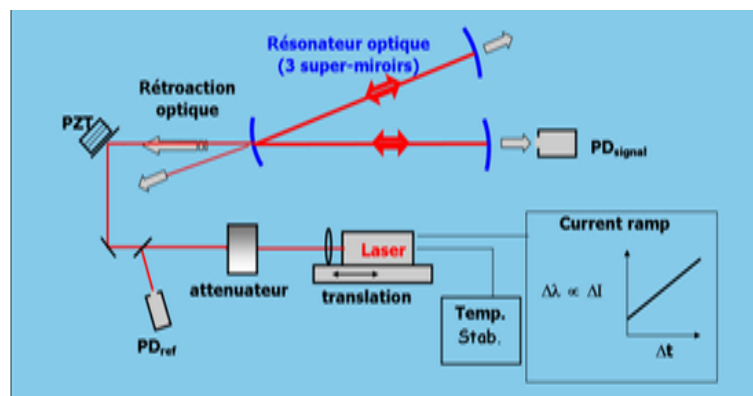


Figure 3 - Cavité du spectromètre à 3 miroirs, (Danièle Romanini, LiPhy)

2.2. Pompage de l'air du névé et analyse de terrain

Sur le terrain, les échantillons d'air du névé ont été prélevés à l'aide d'un système (figures 4 et 5) qui a été décrit pour la première fois par Schwander *et al.* (1993a). Ce dispositif se compose principalement d'un carottier électromécanique, d'un manchon en caoutchouc, de tuyaux (ou lignes) et de plusieurs pompes. En premier, un trou est foré à l'aide du carottier jusqu'à la profondeur où l'on souhaite réaliser le prélèvement. Le carottier est ensuite remonté à la surface et sorti du trou de forage. Le manchon gonflable d'une longueur de 3 m est alors introduit dans le trou de 10 cm de diamètre. Le manchon est composé d'une tête en aluminium à chacune de ces extrémités. La tête de la partie haute du manchon est reliée à un câble tracteur, à une ligne pour le gonflage du manchon, à une autre ligne pour la purge et enfin à une dernière ligne pour le prélèvement des échantillons d'air. La ligne de prélèvement et la ligne de purge traversent le manchon dans son intégralité pour déboucher à son extrémité opposée basse. Deux disques en aluminium sont montés sur la tête basse. La ligne de purge aboutit dans l'espace compris entre les deux disques alors que la ligne de prélèvement débouche sous les deux disques en bas du manchon (figure 5).

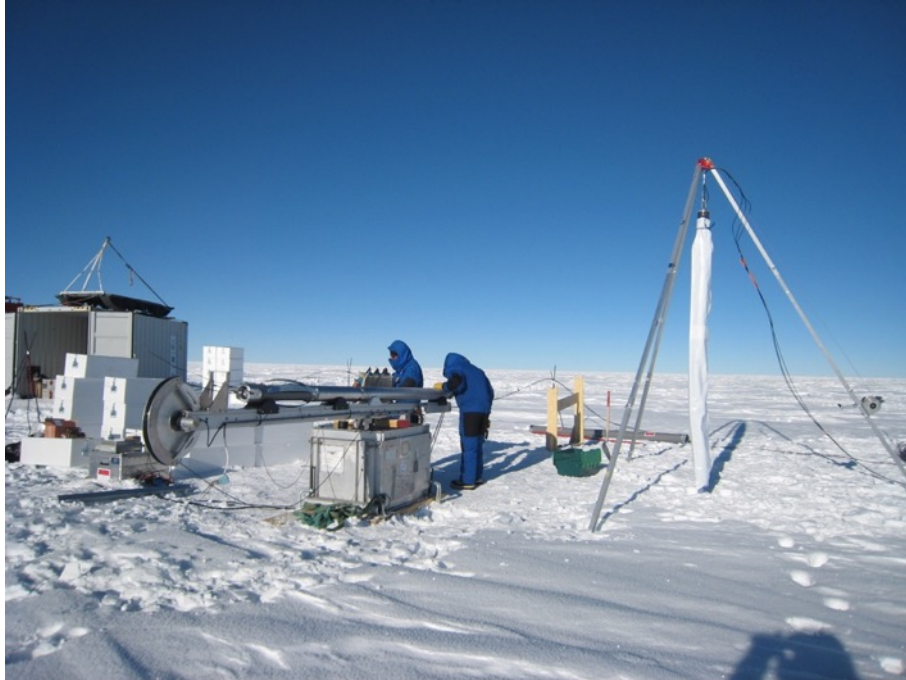


Figure 4 - Système de prélèvement de l'air (photo Patricia Martinerie). Le manchon, à droite, est accroché sur son trépied avant descente dans le trou de forage. Il est protégé dans une gaine blanche.

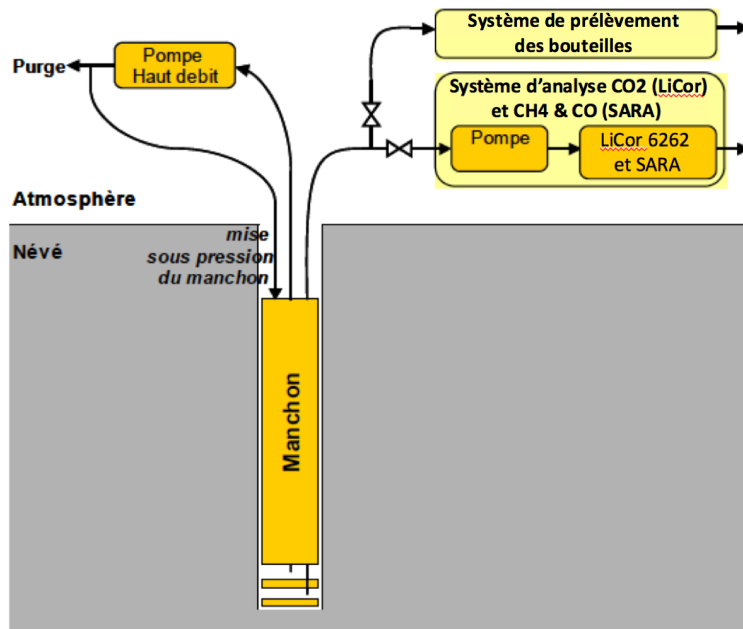


Figure 5 - Système de pompage utilisé, (adapté de Xavier Faïn, 2007)

Le manchon est gonflé, avec de l'air prélevé sous ce dernier, jusqu'à assurer une parfaite étanchéité avec la paroi du névé. La cavité située sous le manchon devient complètement hermétique avec l'atmosphère et le pompage de l'air interstitiel du névé peut débuter. Cependant, lors de l'introduction du manchon dans le trou de forage un effet piston introduit de l'air de surface dans le névé. Il est nécessaire de purger cet air contaminé avant de prélever l'air du névé. La concentration en CO_2 de l'air purgé est analysée instantanément à l'aide d'un analyseur infrarouge LiCor 6262. Les émissions anthropiques de ces dernières décennies sont responsables d'une augmentation importante de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. En profondeur, l'air du névé est plus ancien qu'en surface ce qui induit des concentrations plus

faibles en CO_2 . Lorsque les concentrations en CO_2 de l'air purgé atteignent un niveau stable, il est considéré qu'il n'y a plus de d'air contaminé dans l'espace sous-jacent du manchon. Le prélèvement des échantillons en bouteilles peut alors commencer.

A Lock-In, deux types de bouteilles ont été remplis au cours de chacun des prélèvements : des bouteilles en acier inoxydable « SilcoCan » de 3 litres et des bouteilles en verre de 1 litre. Une fois les échantillons prélevés à la profondeur souhaitée, le manchon est dégonflé et remonté à la surface. Le carottier fore de nouveau jusqu'à la prochaine profondeur et les opérations de prélèvements décrites précédemment sont réitérées. L'échantillonnage se fait ainsi jusqu'à atteindre la zone de fermeture des bulles, c'est-à-dire jusqu'à 108 m, au-delà, la porosité du névé étant complètement fermée, il n'est plus possible de pomper de l'air. Lors de chaque prélèvement d'air du névé, les concentrations en CH_4 et CO sont également analysées et enregistrées en temps réel à l'aide d'un spectromètre SARA. Ces mesures serviront de comparaison avec celles que nous avons faites en laboratoire pour détecter des anomalies éventuelles. Par la suite, les mesures terrains seront définies comme « mesures in situ » par opposition aux mesures faites sur les échantillons au LGGE qui seront nommées « mesures bouteilles ».

2.3. Analyse des bouteilles en laboratoire

Nous avons réalisé l'analyse des bouteilles à l'aide de deux spectromètres SARA (figure 6). Un premier SARA (gris) est dédié à l'analyse du méthane et du monoxyde de carbone et un second spectromètre (bleu) à celle du méthane et du protoxyde d'azote. Seules les mesures du méthane du premier spectromètre (CH_4 & CO) ont été utilisées car c'est un modèle de SARA plus précis pour l'analyse du méthane. Les SilcoCans prélevés sur le terrain avec des pressions allant de 1,4 bars pour l'échantillon le plus profond à de 2,6 bars pour les échantillons les moins profonds ont été analysés.

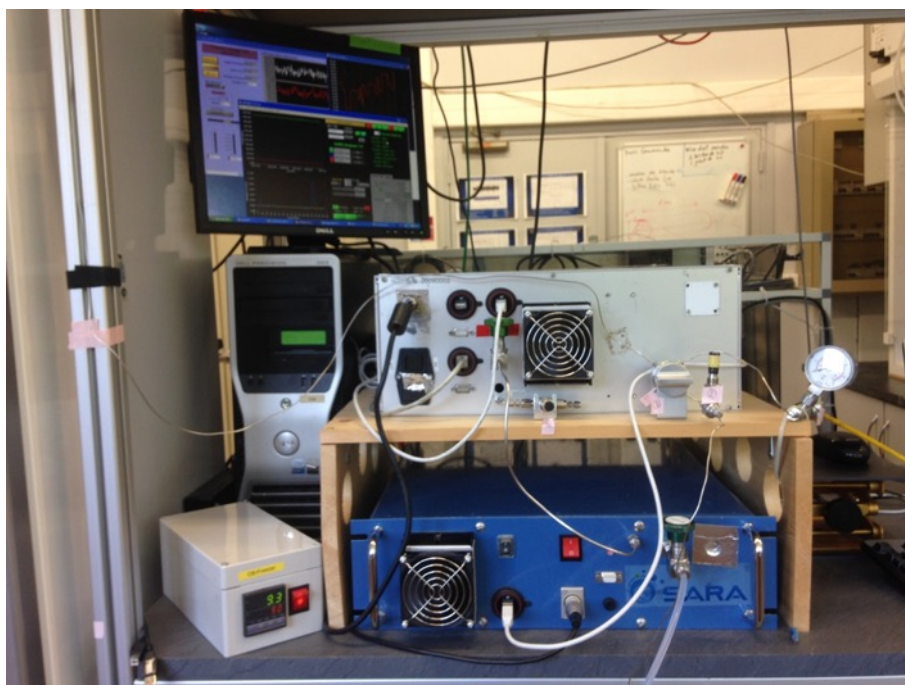


Figure 6 - Spectromètres SARA montés en série pour l'analyse de CH_4 & CO (gris) et CH_4 & N_2O (bleu)

Le protocole expérimental est décrit dans l'annexe 1 et fait appel au montage de la figure 7. Le dispositif mis en place comprend 3 modes de fonctionnement :

- un mode permettant le passage d'un gaz standard pour la calibration des spectromètres, ce gaz circule entre le débitmètre et le SARA en traversant les vannes 6-3-4.
 - un mode contribuant à faire le vide sur la ligne de mesure avant analyse. L'air va de la bouteille à la pompe en empruntant les vannes 1-2-3-5.
 - un mode permettant l'analyse de l'échantillon gazeux. Dans ce cas, l'air circule de la bouteille aux SARA en passant par les vannes 1-2-3-4.
- L'un des avantages de ce système est de pouvoir faire passer un standard en même temps que l'on réalise le vide de la ligne de mesure. Cela permet entre autres d'optimiser la durée d'utilisation de l'appareil.

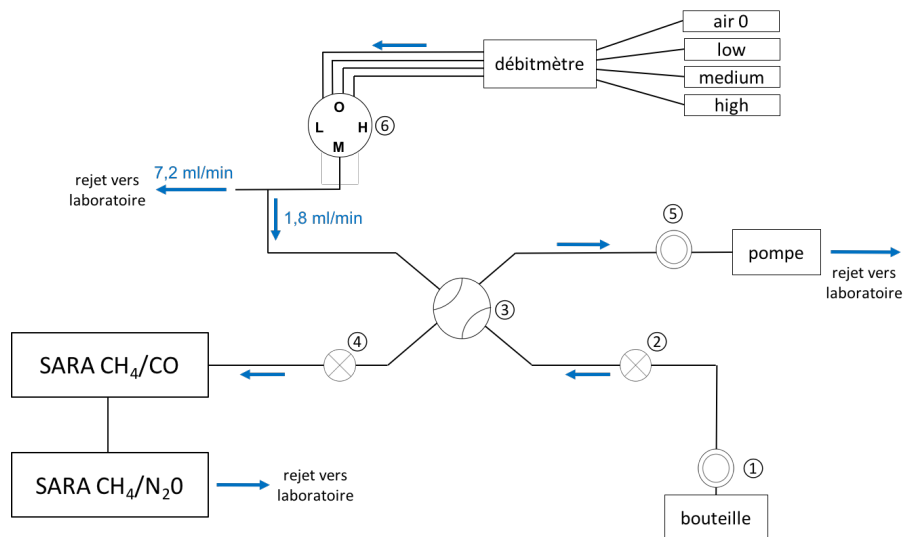


Figure 7 - Dispositif utilisé pour l'analyse des échantillons gazeux. Les numéros désignent les vannes utilisées. Les vannes 1 et 5 sont des vannes robinets, 2 et 4 des vannes pointeau, 3 et 6 des vannes 4 voies. La vanne 6 permet la sélection d'un standard (low, medium ou high) ou le passage de l'air zéro

La bouteille est connectée à la ligne de mesure. Le vide de la ligne est effectué pour éviter toute contamination et un rinçage est fait avec de l'échantillon provenant de la bouteille. L'acquisition des données débute lorsque les concentrations mesurées sont stables ainsi que la pression et le flux d'air à l'intérieur de la cavité des spectromètres. La mesure dure entre 40 et 60 minutes afin de calculer une teneur en gaz moyenne satisfaisante et pour ne pas vider complètement la bouteille en cas d'autres mesures à effectuer. Avant ou après chaque mesure, un standard est passé à l'intérieur des SARAs pour procéder à leur calibration. Un standard est un mélange synthétique de différents gaz dont les concentrations sont connues. Deux séries de standards de 3 concentrations différentes chacune ont été utilisées (voir annexe 2). La précision des spectromètres (définie comme une déviation standard) est typiquement de 1 ppbv pour le CH₄, 0,3 ppbv pour le CO, et 5,5 ppbv pour le N₂O pour des intervalles de temps semblables à ceux des mesures. Finalement, la mesure quotidienne de gaz standard a permis de vérifier l'absence de dérive des spectromètres SARA.

2.4. Modèle de diffusion des gaz dans le névé

La modélisation du transport des gaz dans le névé polaire permet de calculer la distribution d'âges que l'on peut observer dans le névé. Nous avons utilisé en premier un modèle direct qui permet de calculer, à partir de l'historique des concentrations atmosphériques, un profil de concentration dans le névé. L'historique des concentrations utilisé porte sur les deux derniers millénaires. Nous avons mis à jour la partie la plus récente en ajoutant les données atmosphériques de la NOAA pour la période 2011-2016¹. Les données disponibles pour la station atmosphérique de Pôle Sud s'arrêtent en 2014. Pour extrapoler les données manquantes jusqu'en février 2016, nous avons analysé la tendance des concentrations à l'échelle globale, dont les données sont disponibles jusqu'en avril 2016, que nous avons ensuite corrigée pour prolonger à la série de mesures de la station de Pôle Sud. Une fois les scénarios atmosphériques reconstruits, nous pouvons nous intéresser plus particulièrement au modèle de transport des gaz dans le névé qui comprend un paramètre libre important : le profil de diffusivité en fonction de la profondeur. La diffusivité représente l'inverse de la tortuosité des pores, elle s'exprime en m²/an. Il est nécessaire de faire certaines hypothèses simplificatrices sur la structure du névé qui ont été formulées par Arnaud (1997) :

- le névé est supposé isotherme et l'accumulation est considérée constante au cours de la période étudiée.
- la structure physique du névé est supposée stationnaire sur la période de temps modélisée.
- les chocs des molécules de gaz avec les parois du névé sont négligés devant les chocs intermoléculaires.
- le névé est vu comme un espace à une dimension.

Pour calculer cette diffusivité, Patricia Martinerie du LGGE et Emmanuel Witrant du GIPSA-lab ont développé un modèle inverse qui présente l'avantage d'être un modèle multi-gaz. Dans notre cas, nous l'avons contraint avec les mesures des concentrations en CO₂ et CH₄ et avec leur écart-type respectif. Le modèle ajuste la diffusivité afin que les concentrations calculées par le modèle direct, à partir des scénarios atmosphériques de CO₂ et CH₄, coïncident au mieux avec les concentrations mesurées dans le névé.

Le modèle inverse fait l'estimation de la diffusivité par optimisation d'une fonction de coût qui est calculée à partir de la relation suivante :

$$f(z) = \sum_{z=1}^n \left(\frac{X(z)_{mesure} - X(z)_{modèle}}{\sigma(z)} \right)^2 \quad (1)$$

avec : X la mesure de concentration du gaz
 σ l'erreur sur la mesure
 z la profondeur de mesure

Pour déterminer par la suite une distribution d'âges, nous remplaçons le scénario atmosphérique par une fonction de Dirac. La fonction de Green est la réponse du névé (à tous les pas de temps et d'espace) à cette fonction Dirac. Une fois le névé contraint avec sa diffusivité la fonction de Green (ou réponse impulsionnelle) permet de déterminer la distribution de d'âges des gaz à chaque profondeur.

¹ <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/>

3. Mesures en espèces gazeuses dans le névé Lock-In

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux résultats des différentes mesures de concentration de CO₂, CH₄, CO et N₂O dans le névé de Lock-In. La figure 8 synthétise les profils de concentration obtenus pour ces gaz après calibration des mesures brutes. Ces mesures brutes viennent de deux séries distinctes : la première, issue des mesures in situ réalisées sur le terrain par J. Chappellaz et P. Martinerie, et la seconde, issue des mesures bouteilles que nous avons réalisées au LGGE. Le CO₂ n'est disponible que par les mesures in-situ, le N₂O n'a été mesuré que sur les bouteilles. En revanche pour CH₄ et CO, des données in situ et bouteille existent.

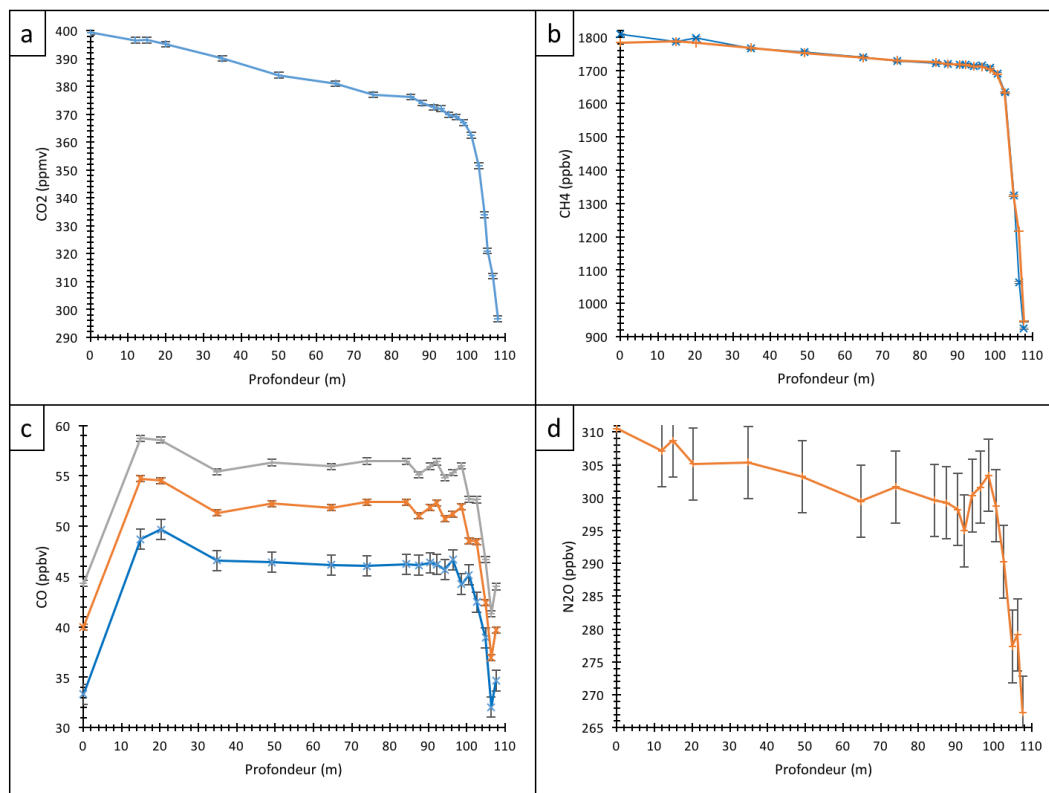


Figure 8 - Profils de concentration en CO₂ (a), CH₄ (b), CO (c) et N₂O (d) du forage de Lock-In. Les mesures in situ sont en bleu et les mesures bouteilles en orange. Le profil du CO (c) est un cas particulier, les mesures in-situ sont en bleu, et les mesures bouteilles sont représentées sur deux échelles de calibration : celle de la NOAA en orange et celles du CSIRO en gris. Les barres d'erreurs sont bien représentées pour le méthane mais elles sont trop petites pour être visible sur le graphe.

3.1. Post-traitement des mesures in situ réalisées sur le terrain

Pour les données in situ terrains de CH₄ et CO, nous avons tout d'abord extrait des fichiers journaliers du SARA les données brutes sur les plages temporelles correspondantes aux prélèvements d'air du névé. Sur le site de Lock-In, le spectromètre a été calibré par le passage de gaz standard deux fois par jour. Les mesures brutes nécessitent une calibration. Pour cela nous avons tracé la concentration du standard mesuré en fonction de la concentration connue qui nous a permis d'obtenir pour chaque journée de prélèvement une droite de calibration affine de la forme $y=a*x+b$. Nous avons ensuite appliqué cette calibration aux mesures brutes in situ afin d'obtenir les profils calibrés du CH₄ (en bleu sur la figure 8b) et du CO (en bleu sur la figure 8c).

Pour le CO₂, la calibration est légèrement différente avec le LiCor puisqu'un 'zéro' est directement fait sur l'appareil avant de faire circuler dans ce dernier un standard unique de

concentration connue (390,46 ppmv). Les concentrations enregistrées sur le site de LockIn pendant le forage par le LiCor sont ainsi directement les valeurs calibrées (figure 8a). Nous avons procédé en laboratoire (au LGGE) à (i) la vérification de la linéarité de la réponse du LiCor en fonction de la concentration et (ii) l'évaluation de l'incertitude de la mesure CO₂ (évaluée à 1 ppmv, valeur utilisée ensuite dans l'équation (1)).

3.2. Mesures bouteilles réalisées en laboratoire

La procédure que nous avons utilisée pour cette analyse est décrite dans le paragraphe 2.3. Nous avons mesuré vingt bouteilles en acier inoxydable dont l'une (à la profondeur 12 m) a été identifiée sur le terrain par J. Chappellaz comme contaminée. Nous n'avons donc pas représenté cette profondeur sur les profils des mesures bouteilles (en orange et gris) de la figure 8. Nous verrons dans la partie suivante (section 3.3), après analyse des résultats, si d'autres bouteilles ont été contaminées. Après avoir effectué les mesures, nous avons utilisé la même méthode de calibration que pour les profils terrain in situ de CH₄ et CO. Cependant, la grande stabilité du SARA en laboratoire nous a permis d'appliquer des calibrations CH₄ et CO unique à l'ensemble des mesures (cf. Annexe 3). Nous obtenons les courbes orange et grise des figures 8b, c et d. Le CO est un cas particulier car les échelles de mesure des concentrations des standards utilisés par la NOAA et le CSIRO sont différentes pour ce gaz. Il nous est apparu pertinent de garder cette distinction pour les mesures calibrées sur la figure 8b avec l'échelle NOAA en orange et l'échelle CSIRO en gris.

Pour nous assurer de la reproductibilité des mesures, nous avons procédé à la ré-analyse de 5 bouteilles en acier inoxydable. Les mesures sont concluantes car les concentrations mesurées entre les deux analyses sont proches voire identiques. Par exemple pour le méthane, nous avons remarqué des différences comprises entre 0 et 5,1 ppbv (soit entre 0 et 0,3 %). Pour le CO, entre 0,7 et 1,6 ppbv (soit entre 1,5 et 3,1 %) avec la calibration NOAA et entre 0,7 et 1,6 ppbv (soit entre 1,3 et 2,8 %) avec la calibration CSIRO. Pour N₂O, nous trouvons des différences entre 0,4 et 15 ppbv (soit entre 0,1 et 4,6%). On peut expliquer ces différences en partie par la précision de la mesure qui est plus faible par rapport à celle de CH₄ et CO comme nous l'avons vu à la section 2.3.

Nous avons aussi mesuré des concentrations dans des bouteilles en verre. Le verre est plus inerte, et l'objectif ici était d'évaluer une contamination possible par les bouteilles acier. Les différences observées sont faibles, mais légèrement supérieures aux écarts observés lors de la ré-analyse des bouteilles en acier. Pour le méthane, les écarts vont de 0,2 à 1,4 ppbv (soit entre 0,01 et 0,1 %), pour le CO entre 4,5 et 5,2 ppbv (0,8 à 2,7 %) avec calibration NOAA et de 0,4 à 1,3 ppbv (0,8 à 2,4 %) avec calibration CSIRO. Pour N₂O les différences varient de à 3,6 et 46,1 ppbv (soit entre 1,1 et 14,2 %). Ces observations nous permettent de mettre en évidence que les bouteilles en acier inoxydable sont inertes et qu'elles ne participent pas à la contamination des échantillons. Les bouteilles en acier présentent l'avantage d'avoir un volume trois fois plus important que celui des bouteilles en verre. Cela permet par exemple de disposer d'une quantité d'air plus importante pour des analyses.

3.3. Interprétation et discussion

On peut distinguer deux groupes de gaz au sein de ceux que nous avons étudié. Le premier est celui dont l'histoire atmosphérique est très bien connue, notamment grâce à l'étude des carottes de glaces et au suivi instrumental atmosphérique sur les dernières décennies. C'est le cas de CO₂, CH₄ et N₂O. Le second groupe est celui des gaz comme CO, dont l'histoire atmosphérique est inconnue dans l'hémisphère sud avant le début du monitoring atmosphérique dans les années 90s, mais que l'on cherche à reconstruire à l'aide du modèle de diffusivité

Pour les gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, N₂O), nous pouvons constater que l'allure des profils obtenus dans le névé de Lock-In (figure 8) est cohérent avec l'augmentation de leurs

teneurs atmosphériques connues par ailleurs au cours du dernier siècle car les concentrations mesurées en surface sont plus importantes qu'en profondeur. Par exemple, pour le méthane, la teneur en gaz est deux fois plus faible au fond du névé qu'en surface. Nous pouvons noter une rupture de pente commune aux profils autour de 100 m de profondeur. Cette transition représente le passage de la zone diffusible à la zone de fermeture des bulles (figure 1).

Si l'on s'intéresse au profil de CO₂ (figure 8a), nous remarquons que la décroissance en surface est plus marquée, ce qui reflète une augmentation plus soutenue du CO₂ atmosphérique ces dernières années par rapport au méthane.

Pour le profil du méthane (figure 8b), nous disposons de mesures de terrain in situ et de mesure en bouteille réalisées au laboratoire. Le profil issu des bouteilles est très proche du profil in situ. Cependant, nous remarquons certaines différences, notamment à 106,3m de profondeur, l'avant dernier prélèvement au fond du névé. A cette profondeur, la concentration est de 1062,9 ppbv in situ et de 1217,1 en bouteille. La valeur plus élevée des mesures bouteilles indique qu'il y a eu une contamination lors du prélèvement de l'air dans la bouteille. La contamination est due à une fuite le long du manchon qui entraîne un apport d'air atmosphérique en profondeur. Plus précisément cette fuite augmente la concentration en CH₄ dans la bouteille (car la concentration du CH₄ dans l'air atmosphérique est supérieure à celle du névé). La comparaison des mesures in situ et en laboratoire du méthane nous ont donc permis de confirmer la contamination dans la bouteille prélevée à 106,3 m et d'exclure cette donnée dans l'utilisation du modèle inverse.

Le CO a été mesuré sur le terrain (in situ) et en laboratoire comme le méthane. Les profils des mesures bouteilles (en orange et gris) sont différents car l'échelle internationale de calibration de la NOAA n'est pas la même que celle du CSIRO. Les trois profils de la figure 8c présente le même signal mais avec des concentrations plus hautes pour les mesures bouteilles que pour les mesures in situ. Cette observation est surprenante car nous n'avons rien vu de similaire sur le profil du CH₄ où les mesures in situ et bouteilles s'accordent. Pour expliquer ces différences, nous pouvons faire l'hypothèse d'un problème intrinsèque à des spectromètres SARA utilisé pour la mesure du CO sur le terrain et en laboratoire. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de tester l'instrument terrain dans le cadre de ce stage. Si nous revenons à la forme du profil, nous voyons que les mesures comprises entre 0 et 30 m de profondeur n'ont pas la même tendance linéaire que sur les autres gaz. Cette partie en forme de cloche est typique de la saisonnalité du CO dans cette région. Le pic à 15 m de profondeur correspond aux teneurs atmosphériques en CO de l'hiver précédent. La luminosité diminue très fortement durant cette saison, il y a moins de radicaux OH qui sont formés et qui peuvent ensuite détruire le CO. La concentration en monoxyde de carbone augmente alors pendant la saison hivernale. Le signal en surface montre à l'inverse une concentration beaucoup plus faible. En été, la production d'OH est plus forte et il y a une baisse de la concentration de CO. Au-delà de 30 m, de profondeur la saisonnalité n'est plus visible car elle est lissée par le mélange diffusif de l'air du névé. Sur le profil de CO des mesures terrain, la contamination de la profondeur 106,3 m est également visible par le décrochage soudain de la concentration. Nous avons vu dans le cas du méthane que la fuite augmente la concentration en CH₄. Ici c'est l'inverse, elle diminue la concentration en CO dans la bouteille (car la concentration du CO ambiant est inférieure à la concentration du CO dans le névé) : cela explique donc le décrochage du profile CO avec la concentration minimale atteinte au fond du névé.

Le profil de N₂O (figure 8d) est plus bruité. Ce bruit s'explique par le fait que le SARA est un analyseur moins précis dans la mesure de ce gaz (cf. section 2.3). Ces observations font que le profil de N₂O ne peut être retenu pour le calcul de la diffusivité. Par ailleurs nous pouvons constater que la contamination de l'avant-dernier point est également visible avec une augmentation soudaine de la concentration.

L'ensemble de ces observations nous permettent d'affirmer que les mesures de terrains sont très utiles car leurs comparaisons avec les mesures bouteilles nous ont permis de mettre en évidence la contamination de l'échantillon à 106,3 m et de ne pas le prendre en compte par la suite dans le calcul de la diffusivité. Suite à cette contamination, nous avons également vérifié la bouteille sous-jacente (107,7 m). Il s'avère que cette échantillon semble aussi contaminé car il y a une augmentation anormale de la concentration de méthane au cours du remplissage de la bouteille.

4. Modélisation de la diffusivité au site de Lock In : résultats

4.1. Profil de diffusivité

Nous utilisons la méthode décrite au paragraphe 2.4 pour calculer une première diffusivité par modélisation inverse. La figure 9 montre la diffusivité, en fonction de la profondeur, que nous avons déterminée à partir du modèle direct.

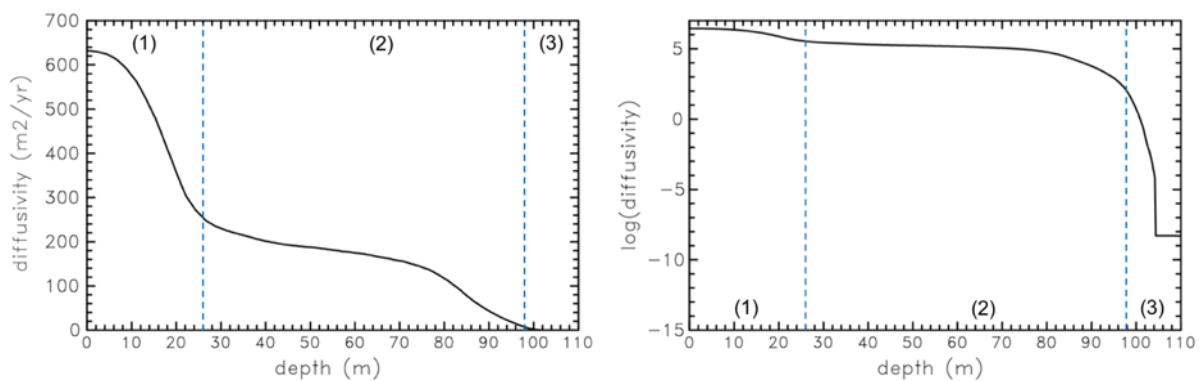


Figure 9 – Diffusivité modélisée des gaz en m^2/an (rapporté au CO_2) dans le névé de Lock-In. Représentation linéaire (gauche) et en échelle log (droite) avec identification des zones caractéristiques du névé : zone convective (1), zone diffusive (2) et zone non diffusive (3)

Nous pouvons remarquer que la diffusivité n'est pas linéaire mais qu'elle varie avec la profondeur en fonction de la structure du manteau neigeux. Il est possible de distinguer les 3 zones caractéristiques du névé vues précédemment : la zone convective (1) entre 0 et 26 m, la zone diffusive (2) entre 26 et 98 m et la zone de fermeture des bulles (3) au-delà de 98 m. Le passage de la zone 2 à la zone 3 est plus facilement visible en représentation log (figure 9 à droite). La rupture de pente présente autour de 100 m se retrouve sur les profils des concentrations de gaz (figure 8) à la même profondeur. La rupture ne signifie pas qu'il y a un arrêt net de la diffusivité mais que la diffusivité diminue rapidement. A Lock-In, la diffusivité est divisée par 40 en une dizaine de mètres.

Nous utilisons la diffusivité précédente dans le modèle indirect pour obtenir les profils de concentration de la figure 10. La courbe bleue (CO_2) et la courbe verte (CH_4) sont les résultats de la modélisation de l'évolution de la teneur en gaz dans le névé à partir des mesures entrées dans le modèle (cercles noir sur la figure 10).

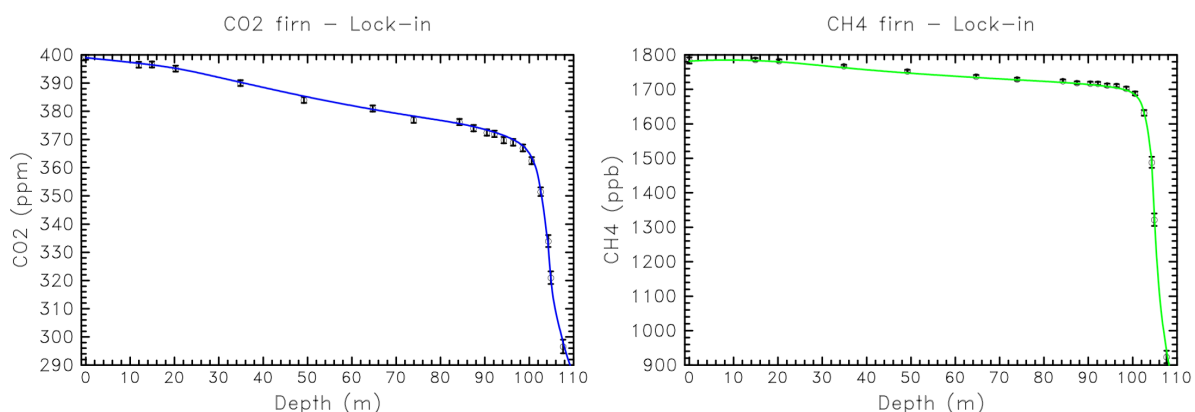


Figure 10 - Profils des concentrations en CO₂ (gauche) et CH₄ (droite). Les cercles correspondent aux données terrain et le trait plein au fit linéaire du modèle

Les résultats ci-dessous correspondent à la simulation 13a du tableau 1. Les différentes simulations que nous avons effectuées sont expliquées dans la partie suivante. Par lecture graphique, nous pouvons observer que la simulation 13a est satisfaisante car le profil modélisé passe par l'ensemble des points de mesure. Le modèle peut donc produire un profil de concentration très proche des mesures et qu'il est capable de prendre en compte l'ensemble des processus physiques les plus importants dans le névé.

La corrélation entre les points de mesures et les résultats du modèle est meilleure dans le cas du CO₂ que dans le cas du CH₄. Cela s'explique par le fait que le modèle ne peut pas fiter parfaitement les deux profils en même temps. Il va privilégier le profil ayant les plus petites barres d'erreur, c'est le CO₂ dans cette simulation. A l'inverse, si le CH₄ a les plus petites incertitudes (comme dans la simulation 12a), c'est ce dernier qui aura une meilleure corrélation entre les mesures et la régression linéaire. Ces observations mettent en évidence l'importance de bien ajuster les paramètres et les mesures utilisés par le modèle.

4.2. Influences des paramètres et des mesures sur le modèle de diffusivité

Pour obtenir une diffusivité la plus réaliste possible, nous avons fait varier les paramètres clés du modèle comme l'accumulation, la profondeur de close-off, les mesures utilisées ou encore les incertitudes sur les mesures. L'ensemble de ces derniers n'étant pas parfaitement connu et il a été nécessaire de réaliser plusieurs simulations pour obtenir une paramétrisation optimale. Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des 10 simulations que nous avons effectuées :

Type de données		A					B	C	D	
Numéro de simulation		3a	4a	5a	6a	8a	9a	10a	12a	13a
Paramètres	Incertitudes sur CO ₂	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 ppmv
	Incertitudes sur CH ₄	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ
	accumulation	5	4,5	4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	zf	110	110	110	109	112	110	110	110	110
fonction de coût		23,84	19,49	16,63	22,4	19,68	8,03	12,72	7,90	24,44
RMSD		0,77	0,70	0,65	0,75	0,70	0,45	0,58	0,45	0,79
Distribution des âges pour la profondeur 107,7 m										
	Age médian	88,9	91	93,5	90,3	91,8	102	103	102,7	102,3
	Largeur de distribution	60	64,5	68,9	61,3	66,7	39,2	37,9	39,8	39,3

Tableau 1 - Résultats des modélisations de la diffusivité du névé de Lock-In testées pendant ce stage avec les différents paramètres utilisés.

Les deux principaux paramètres que nous avons modifiés sont l'accumulation et la profondeur de close-off (zf) c'est-à-dire la profondeur à partir de laquelle il n'y a plus de porosité ouverte et où les bulles d'air sont complètement fermées. Au début, nous avons fait l'hypothèse que l'accumulation était de 5 cm c'est-à-dire supérieure de 0,5 cm par rapport à celle de Verfaillie et *al.* (2012) (cf section 1.3) et choisi une profondeur de fermeture des bulles de 110 m sachant que de l'air avait pu être pompé dans le névé jusqu'à 108 m de profondeur. Nous avons fait varier ces paramètres au cours des différentes simulations pour essayer de se rapprocher des vraies valeurs de Lock-In. Nous avons également utilisé quatre jeux de données différents pour voir l'impact des mesures contaminées sur le modèle (tableau 1) :

A : mesures préliminaires avec incertitudes estimées à 1% pour CO₂ et 3 échantillons contaminés (une proche de la surface et deux en profondeurs). Nous avons incorporé ici les profondeurs contaminées (12 m, 106,3 m et 107,7 m) aux autres mesures pour observer leur impact sur le calcul de la diffusivité.

B, C, D : mesures mieux calibrées sans les bouteilles contaminées. Nous avons remplacé la bouteille à 106,3 m contaminée par une mesure terrain (104,3 m) où il n'y a pas eu de prélèvement bouteille. Nous avons aussi retiré la dernière profondeur 107,7 m. Elle a été remplacée par la mesure terrain, effectuée avant le remplissage de la bouteille et donc du risque de contamination.

C : utilisation des mesures CH₄ in situ au lieu des mesures en laboratoire

D : profil CH₄ composé majoritairement de mesures bouteilles plus deux niveaux (104,3 m et 107,7 m) avec mesures in-situ. De plus pour la simulation 13a l'incertitude sur les données de CO₂ a été ré-estimée à 1 ppmv.

Dans le tableau, la RMSD est définie comme dans l'équation (4) de Buizert et *al.* (2012) :

$$RMSD = \sqrt{\frac{\text{fonction de coût}}{\text{nombre de mesures}}} \quad (2)$$

Une RMSD proche de 1 équivaut à une simulation moins réaliste. Plus la valeur est élevée, plus l'écart entre mesures et modèle est grand. Si la valeur est supérieure à 1, l'écart entre mesures et modèle est plus grand que l'incertitude expérimentale estimée.

La figure 11 est une représentation des âges médians en fonction du numéro de la simulation pour 6 profondeurs caractéristiques. Ces profondeurs se situent de part et d'autre du point d'inflexion des profils de concentrations situé aux environs de 100 m.

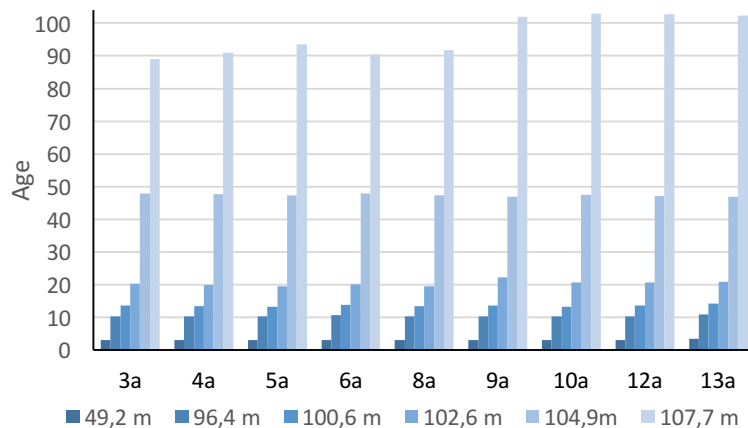


Figure 11 – Age médian du gaz pour 6 profondeurs en fonction du numéro de simulation

Notre étude décrite dans le tableau 1 et la figure 11 nous a permis de mettre en évidence que la modification d'un des paramètres a des conséquences plus importantes sur le bas du

névé que proche de la surface. Nous pouvons voir cela sur la figure 11 avec la profondeur 49,2 m : le changement de simulation n'a presque pas d'impact sur l'âge médian qui reste proche de 3. A l'inverse, à la profondeur 107,7 m, on peut atteindre des différences de 10 ans entre les simulations.

Le fait d'enlever un point contaminé va diminuer la fonction de coût (équation (1), section 2.4). C'est le cas lorsqu'on passe de la série A à B où la fonction de coût est divisée par deux. Il y a également une diminution de la largeur de distribution d'âges.

Le choix des incertitudes est important comme nous avons pu le voir à la fin de la section 4.1. Entre les simulations 12a et 13a, nous avons changé les incertitudes sur CO₂. Nous avons pu diminuer l'incertitude sur le LiCor de 1% (donnée constructeur) à 1 ppmv (mesures directes en laboratoire). Entre ces deux simulations, la RMSD reste inférieure à 1. Cela traduit le fait que le modèle est toujours capable de produire des écarts aux données inférieurs à l'incertitude de mesure.

Lorsque l'on change la valeur de l'accumulation, cela a pour conséquence de modifier la vitesse d'enfoncement du névé et donc la durée de la diffusion des gaz. Le transport vertical des couches de névé vers le bas s'accélère : le temps que passe une couche de névé donnée dans la zone de fermeture diminue, ce qui conduit à des distributions d'âges moins larges. C'est le cas pour les simulations 3a et 4a, l'accumulation est diminuée et la largeur de distribution augmente de 4,5 ans.

Le dernier paramètre important est le choix de la profondeur de close-off. Pour la plupart des simulations, nous avons choisi une profondeur de 110 m mais cette valeur est mal connue. Nous avons fait varier ce paramètre en remontant à une profondeur de 109 m ou en diminuant à 112 m. Le fait de remonter la profondeur de close-off à 109 m revient à augmenter le volume de pores fermés aux profondeurs de nos mesures. La comparaison des simulations 4a, 6a et 8a montre que ce paramètre a peu d'influence sur les résultats.

Parmi ces simulations, ce sont les simulations 12a et 13a qui sont les plus satisfaisantes. Elles utilisent les meilleures approximations des paramètres physiques de Lock-In, d'abord au niveau de l'accumulation avec 4,5 cm/an (Verfaillie *et al.*, 2012) et puis avec la zone de close-off qui peut être à 110 m car le pompage d'air a pu se faire jusqu'à 108 m de profondeur. Une profondeur de fermeture complète des bulles à 109 m pourrait donc être trop faible. Cependant, pour la simulation 13a, nous avons réévalué à la baisse l'incertitude sur CO₂. Dans l'équation (1), le dénominateur étant plus petit, la fonction de coût (et la RMSD) augmente. Nous considérons donc la simulation 13a meilleure car l'incertitude a été améliorée. Le poids relatif attribué à CO₂ et à CH₄ est plus réaliste et plus équilibré. Malgré la baisse des incertitudes, les résultats du modèle sont cohérents avec les données de CO₂ et CH₄ dans la limite de leurs incertitudes (cf. figure 10). Ainsi, l'augmentation de la fonction de coût (et la RMSD) entre les simulations 12a et 13a provient de la baisse des incertitudes sur CO₂ et non de l'augmentation des écarts entre modèle et mesure. Ces observations nous permettent d'affirmer que la fonction de coût et la RMSD permettent une comparaison des simulations lorsque ces dernières utilisent des incertitudes du même ordre de grandeur. Mais lorsque les incertitudes varient (comme entre 12a et 13a), la lecture seule de la fonction de coût ne permet pas de conclure immédiatement, il faut aussi vérifier la cohérence entre le modèle de diffusivité et les barres d'incertitudes.

Nous venons de voir qu'il n'était pas facile de savoir précisément quels paramètres vont avoir une influence sur les simulations car chaque simulation semble être un cas particulier. Cependant, nous pouvons retenir que les paramètres utilisés et le type de données vont directement avoir une influence sur le névé profond et donc sur sa distribution d'âges en profondeur. Or la distribution d'âges dans le névé profond est un facteur important pour comprendre les effets de lissage des enregistrements climatiques dans le névé.

4.3. Distributions d'âges du CO

Dans cette partie, nous allons voir un exemple d'application de notre travail sur la diffusivité pour la reconstitution atmosphérique d'une espèce dont l'évolution atmosphérique est inconnue comme celle du monoxyde de carbone. Nous avons vu précédemment que l'air dans le névé, soumis à un processus diffusif, n'est pas caractérisé par un âge unique à une profondeur mais par une distribution d'âges (ou fonction de Green). Nous avons calculé la réponse du névé à un pic (fonction Dirac) de concentration de CO afin de déterminer la distribution d'âges dans le névé de Lock-In. Ces distributions sont présentées sur la figure 11 à 6 profondeurs différentes (49, 96, 101, 103, 105 et 108 m).

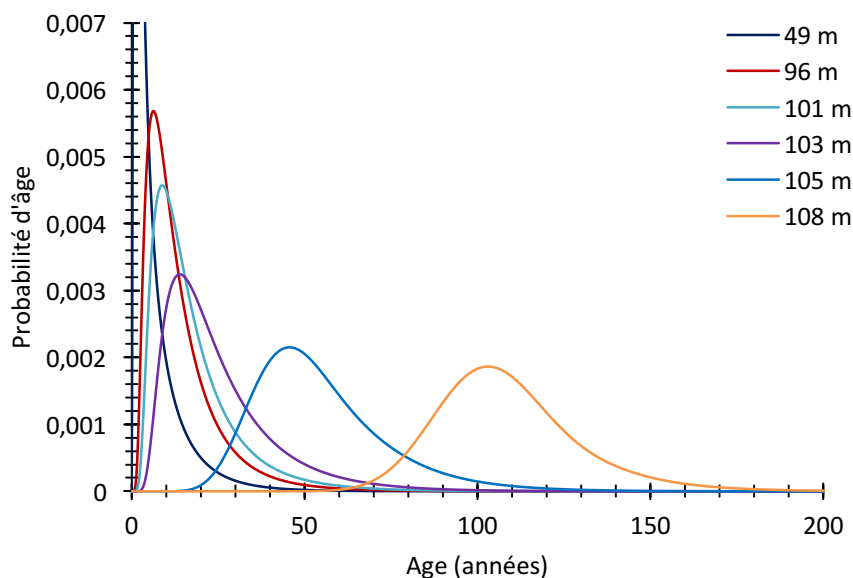


Figure 12 – Distributions d'âges du monoxyde de carbone à 6 profondeurs caractéristiques du site antarctique de Lock-In

A une profondeur donnée, l'âge pour lequel il y a 50 % de chances que CO soit plus jeune ou plus ancien correspond à l'âge médian de la . Par exemple, pour l'échantillon le plus profond (108 m), l'âge médian du CO est de 103,1 ans. Nous connaissons maintenant la distribution d'âges du CO dans le névé, son profil de concentration ainsi que l'âge médian du fond du névé de Lock-In qui est de 103 ans. A partir de ces informations, une des perspectives de ce stage serait de reconstruire l'évolution de la composition atmosphérique du CO depuis le début du XX^{ème} siècle. Cette reconstruction du CO, nous permettrait de compléter les mesures manquantes dans l'hémisphère sud sur la période 1900-1960 dont il est question dans l'article de Wang *et al.* (2010) et de pouvoir faire le lien entre l'évolution de sa concentration au cours du temps et l'évolution des feux de biomasse au cours du dernier siècle.

Conclusion

Au cours de ce stage, je me suis intéressé à l'étude de l'air interstitiel du névé du site de Lock-In en analysant les concentrations CH_4 , CO et N_2O à l'aide de spectromètres SARA. Je disposais également de mesures de CO_2 acquises sur le terrain avec un LiCor. Après avoir procédé à la calibration de l'ensemble de ces mesures, j'ai obtenu des profils de concentration qui montraient une concentration en gaz plus importante en surface qu'au fond du névé (à 108 m). La comparaison de l'allure des profils a mis en évidence que les profils de mesures en laboratoire, en particulier pour le méthane, sont de meilleure qualité car moins bruités ce qui signifie que les mesures en laboratoire sont plus précises que celles réalisées sur le terrain en Antarctique. Cette comparaison a fourni également des résultats surprenants pour le CO où les mesures terrain et en laboratoire présentaient une allure identique mais des valeurs de concentrations différentes. Ces différences peuvent peut-être s'expliquer par des problèmes liés au spectromètre. Afin de caractériser plus précisément l'origine de l'erreur, il faudrait faire analyser les bouteilles par un autre appareil (GC au LSCE à Saclay par exemple). Avec les profils de CO_2 et de CH_4 , nous avons pu calculer une diffusivité du névé de Lock-In avec le modèle de transport des gaz. Ce calcul de diffusivité a nécessité une dizaine de simulations pendant une durée de 4 semaines. Ce travail a permis l'élimination d'un niveau contaminé à 106,3 m de profondeur et de montrer que les résultats sont assez peu sensibles à l'incertitude sur l'accumulation et très peu sensibles à l'incertitude sur la profondeur de fermeture totale des bulles. La diffusivité nous a permis de déterminer une distribution d'âges pour le CO . Comme évoqué dans la partie précédente, une des perspectives intéressantes de cette étude serait de reconstruire l'évolution du CO à partir de la distribution d'âges sur la période 1900-1960 où des données sont manquantes et de les mettre en relation avec les feux de biomasse au cours de cette période. Cependant, il aurait fallu réaliser d'autres points de mesures dans le fond du névé car le seul point dont nous disposons, sur la période 1900-1960, correspond aux deux prélèvements contaminés en profondeur (à 106,3 et 107,7 m).

Ce stage m'a permis de découvrir des techniques d'analyses des gaz traces dans le névé polaire notamment avec l'utilisation des spectromètres SARA. J'ai pu également me familiariser avec d'autres appareils de mesure comme le LiCor pour le CO_2 et mettre en pratique des techniques de calibrations avec l'utilisation de gaz standard. J'ai aussi pu découvrir la modélisation de la diffusivité des gaz dans le névé, un thème de recherche qui m'était inconnu. J'ai vraiment apprécié pendant le stage de faire des analyses et de développer une vision critique vis-à-vis de la validité des données à exploiter, en particulier lorsqu'il faut les utiliser dans un modèle. Ce qui m'a également plu est de pouvoir participer à des recherches sur le climat et l'Antarctique car ce sont des sujets qui me passionnent.

Références bibliographiques

- Arnaud L., **1997**. Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble
- Buizert C., Martinerie P., Petrenko V. V., Severinghaus J. P., Trudinger C. M., Witrant E., Rosen J. L., Orsi A. J., Rubino M., Etheridge D. M., Steele L. P., Hogan C., Laube J. C., Sturges W. T., Levchenko V. A., Smith A. M., Levin I., Conway T. J., Dlugokencky E. J., Lang P. M., Kawamura K., Jenk T. M., White J. W. C., Sowers T., Schwander J., and Blunier T.: Gas transport in firn: multiple-tracer characterisation and model intercomparison for NEEM, Northern Greenland, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4259-4277, doi:10.5194/acp-12-4259-2012, **2012**
- Faïn X., **2007**. Soixante années d'évolution des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du Groenland. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble
- Kassi S. et Romanini D., **2008**, « Spectromètre laser à Amplification Résonante d'Absorption. Applications à la mesure de trace de gaz ». Dans : « Spectrométries », [en ligne], Editions T.I.
- Schwander J., Barnola J.-M., Andrie C., Leuenberger M., Ludin A., Raynaud D. et Stauffer B., **1993a**. The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research*, 98, 2831-2838
- Schwander J., **1993b**, Gas diffusion in firn, in Chemical exchange between the atmosphere and polar snow, *NATO ASI Series Vol. 143*, pp 527-540
- Verfaillie D., Fily M., Le Meur E., Magand O., Jourdain B., et al.. Snow accumulation variability derived from radar and $\delta^{18}O$ core data along a 600 km transect in Adelie Land, East Antarctic plateau. *The Cryosphere*, Copernicus Publications on behalf of EGU, **2012**, 6, pp.1345- 1358. <10.5194/tc-6-1345-2012>. <insu-00844094>
- Wang Z., Chappellaz J., Park K., Mak J. E., Large Variations in Southern Hemisphere Biomass Burning During the Last 650 Years. *Science*, American Association for the Advancement of Science, **2010**, 330 (6011), pp.1663-1666.
- Witrant E., Martinerie P., Hogan C., Laube J. C., Kawamura K., Capron E., Montzka S. A., Dlugokencky E. J., Etheridge D., Blunier T., and Sturges W. T.: A new multi-gas constrained model of trace gas non-homogeneous transport in firn: evaluation and behaviour at eleven polar sites, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11465-11483, doi:10.5194/acp-12-11465-2012, **2012**

Annexe 1 : protocole des spectromètres SARA

Spectromètre laser :

2 spectros branchés en série :

- spectromètre gris (en haut) mesure CO/CH₄
- spectromètre bleu (en bas) mesure N₂O/CH₄

Interface graphique :

si cadenas verrouillé impossible de zoomer librement

Enregistrement et récupération des données :

les données acquises par les spectros sont enregistrées dans [D:/Data](#)

Pour récupérer des données acquises le matin ne pas ouvrir le fichier en cours d'enregistrement mais recréer un nouveau fichier (log → renew file name)

Une fois les données récupérées bien penser à éjecter le HDD proprement car le spectromètre communique par USB

Calibration :

→ faire ~ 2 calibrations par semaine ou en cas de besoin si le spectromètre dérive.

ex : lundi calibration avec les 3 concentrations (low, medium et high)

mardi vérifier par ex si la concentration high est semblable à celle mesurer la veille pour s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'instrument.

- Il y a une bouteille gaz pour chaque standard. Chaque bouteille est équipée d'un détendeur (qui doit toujours être en surpression pour éviter de contaminer le standard avec l'air du labo).

Pour renouveler le gaz du détendeur :

- fermer le robinet de la bouteille, ouvrir celui du détendeur et brancher l'embout pour évacuer l'air du détendeur.

- fermer le robinet du détendeur et ouvrir celui de la bouteille pour mettre le détendeur en surpression

Renouveler l'opération 3 fois.

Pour les détendeurs n'ayant pas de robinet, brancher l'embout pour évacuer le gaz contenu dedans ou appuyer sur la vanne avec l'embout

- Faire attention au capillaire venant de la CFA. De même avec les tuyaux en inox car ceux-ci peuvent dégager du méthane en cas de torsion et venir contaminer les mesures.

- Lorsqu'on active les débitmètres toujours vérifier que l'air zéro est ouvert et s'assurer que chaque ligne a un débit ~ 9 ml/min. S'assurer d'avoir toujours du gaz dans les débitmètres lorsqu'ils sont allumés. Une fois la mesure du standard effectuée, fermer le débit mètre correspondant et remettre sous pression le détendeur de la bouteille.

- Laisser la vanne 4 voies toujours sur la position « standard ».

- à l'intérieur de la cavité, toujours avoir un débit proche de 1,8 ml/min → pour régler le débit utiliser la vanne graduée de 1 à 5. Pour voir pression et débit : config → pression & flow control.

- Avant de faire une mesure de standard, vérifier que le détendeur est en surpression et que la bouteille de gaz standard est bien fermée, que les débitmètres sont ouverts avec le bon débit (9ml/min), que le débit (1,8 ml/min) et la pression dans la cavité du spectromètre soient stables (30 et 20 mbar).

Mesure de l'air des bouteilles :

- Test de la présence de fuite :

Avec une bouteille d'un mélange de méthane (5%) et d'argon (95%) munie d'un capillaire, on se « promène » dans tout le circuit, particulièrement autour des zones de connexion et de basse pression en injectant le mélange méthane-argon. C'est de l'air zéro qui passe dans le circuit, s'il y a une fuite → pic important de méthane sur l'enregistrement du SARA.

- Mesure d'un échantillon d'air du névé :

Pour brancher la bouteille sur la ligne d'analyse il faut une clé de 9/16 et une clé de 7/8

1) il faut faire le vide dans la ligne entre la bouteille et le SARA :

- vanne 4 voies (n°3) sur position mesure de standard
- bouteille d'échantillon fermée
- ouvrir la vanne pointeau de la ligne d'échantillon (n°2) et ouvrir la vanne verte de la pompe (n°5)
- mettre la pompe en marche afin de faire le vide pendant une durée de 20 min

2) Rinçage de la ligne :

- fermer la vanne verte de la pompe (n°5)
 - laisser la vanne pointeau de la ligne d'échantillon ouverte (n°2)
 - ouvrir la bouteille (vanne n°1) (la pression dans la ligne doit être égale à celle de la bouteille)
 - fermer la bouteille (vanne n°1) (en moins de 5 s)
 - ouvrir la vanne verte de la pompe (n°5) pour évacuer l'air de la ligne , pomper pendant 5 min sur la ligne d'échantillon
 - fermer la vanne verte (n°5) et renouveler le rinçage de la ligne une seconde fois
 - quand le 2° rinçage est fini : fermer la vanne verte (n°5), éteindre la pompe
- Pendant ce temps, le SARA analyse l'air du labo ou un standard ou encore de l'air zéro.

3) Mis en place de la mesure :

- vérifier que la cavité est bien à un débit de 1,8 ml/min (si besoin régler la vanne pointeau du SARA (n°4))
- fermer la vanne pointeau de la ligne d'échantillon (n°2)
- ouvrir la bouteille d'échantillon (vanne n°1)
- mettre la vanne 4 voies (n°3) sur la position « CFA »
- ouvrir la vanne pointeau de la ligne d'échantillon (n°2)
- on accélère le renouvellement du gaz dans la cavité du laser en ouvrant la vanne pointeau de la bouteille (n°2) pour atteindre un débit de 7-8 ml/min, on attend 5 à 10 min et on redescend au débit optimal de 1,8 ml/min
- quand le système est stabilisé, on peut commencer la mesure

4) Fin de la mesure :

- fermer immédiatement la bouteille d'air (vanne n°1)
- basculer la vanne 4 voies (n°3) sur la position « standard »
- faire une mesure de l'un des standard en suivant les mêmes étapes que la calibration

Annexe 2 : standards utilisés pour la calibration des SARA

Deux types de standards ont été utilisés pour faire la calibration des spectromètres :

- les standards de la NOAA (Scott Marrin) :

SM-2012	CO2		CH4		CO		N2O	
Tank	Avg	StdDev	Avg	StdDev	Avg	StdDev	Avg	StdDev
CB09754	180,70	0,03	360,09	0,20	32,46	0,09	186,49	0,09
CB09722	281,89	0,01	703,90	0,37	51,74	0,08	288,93	0,09
CB09752	390,46	0,01	1789,42	0,13	100,12	0,05	334,51	0,10

Tableau 2 - Standards utilisant l'échelle de la NOAA, les concentrations sont en ppbv

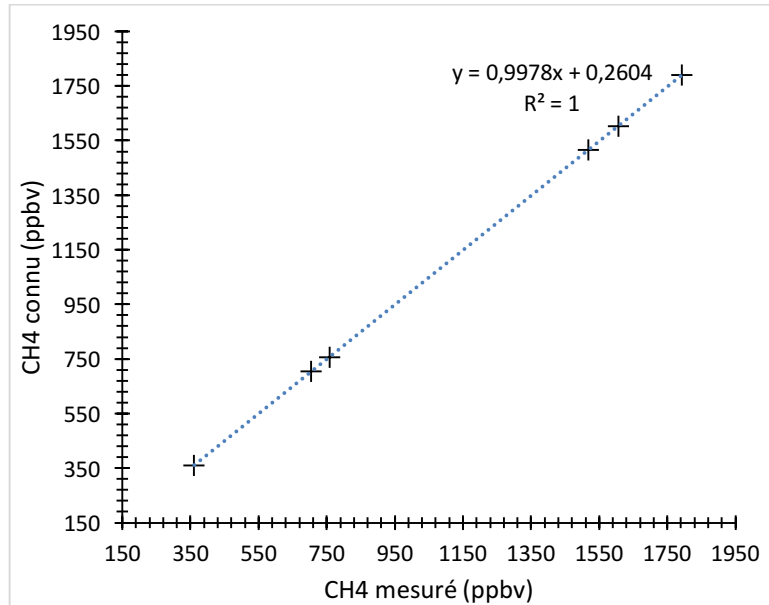
- les standards du CSIRO :

CSIRO	CO2		CH4		CO		N2O	
Tank	Avg	StdDev	Avg	StdDev	Avg	StdDev	Avg	StdDev
CSIRO-1612	339,0	1,6	1602,6	0,4	104,6	1	293,9	0,2
CSIRO-1630	321,1	1,6	1515,0	0,4	63,9	0,8	278,7	0,3
CSIRO-1677	260,3	1,6	756,2	1,9	37,4	0,7	274,5	0,3

Tableau 3 - Standards utilisant l'échelle du CSIRO, les concentrations sont en ppbv

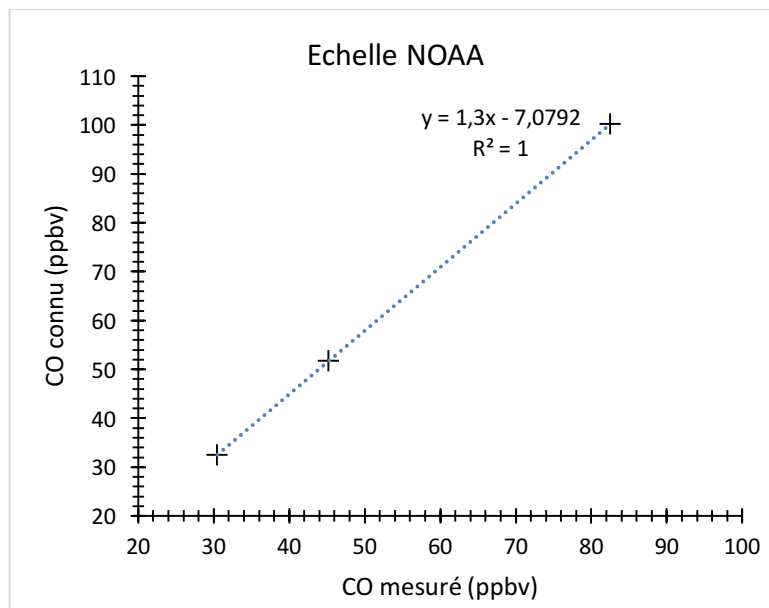
Annexe 3 : droites de calibrations utilisées pour les mesures bouteilles en laboratoire

Calibration de CH₄

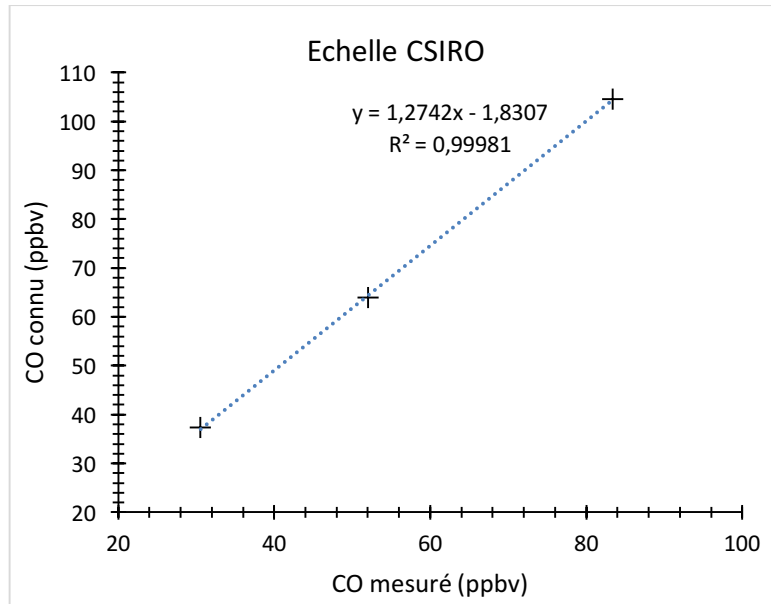


La régression linéaire nous donne : $a = 0,9978 \pm 0,0007$ (1σ) et $b = 0,2604 \pm 0,9099$ (1σ).

Calibration de CO

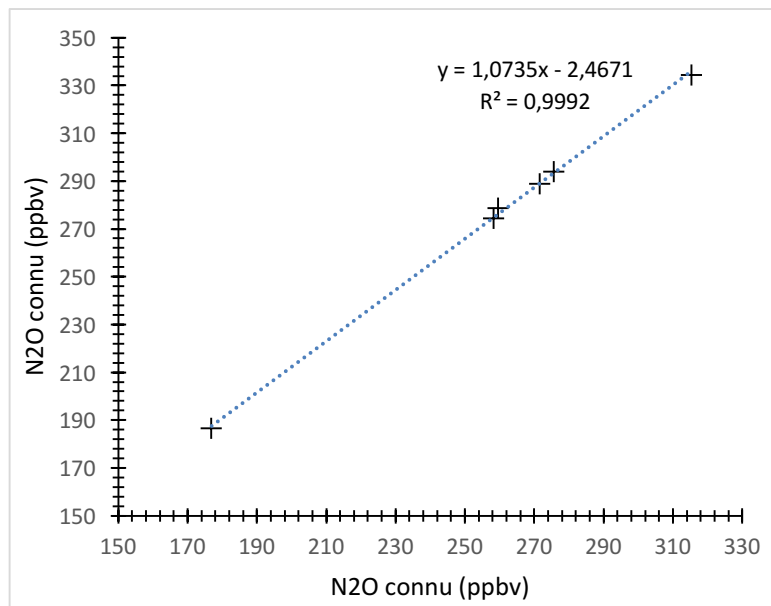


La régression linéaire nous donne avec l'échelle NOAA : $a = 1,2999 \pm 0,0029$ (1σ) et $b = -7,0792 \pm 0,1640$ (1σ).



La régression linéaire nous donne avec l'échelle CSIRO : $a = 1,2742 \pm 0,0174$ (1σ) et $b = -1,8307 \pm 1,0356$ (1σ).

Calibration de N₂O



La régression linéaire nous donne : $a = 1,0735 \pm 0,0151$ (1σ) et $b = -2,4671 \pm 3,9842$ (1σ).