Ecole doctorale des Sciences de l'Environnement
Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

THESE

présentée à l'Université de PARIS VII- Denis Diderot
pour l'obtention du Doctorat en Sciences
par

Emmanuelle DRAB

SAISONNALITE, SOURCE ET ALTERATION DE L'AEROSOL MINERAL ARCHIVE DANS LES NEIGES RECENTES DE SUMMIT (GROENLAND)

Soutenue le 1ier Juillet 1998 devant la commission d'examen composée de :

MM.	Francis Grousset	Rapporteur
	Michel Legrand	Rapporteur
	François Dulac	Examinateur
	Jean Luc Jaffrezo	Examinateur
	Gérard Sarazin	Examinateur
	Jean Louis Colin	Directeur de thèse

Visita Interiora Terrae ...

A mes parents, à Grégory
Que cette thèse témoigne de ma tendresse à leur égard

J'adresse des remerciements très chaleureux à l'ensemble des membres de ce jury. Je remercie tout particulièrement les deux rapporteurs de cette thèse, Francis Grousset, Directeur de recherche CNRS au Département Géologie et Océanographie de l'Université de Bordeaux I pour avoir ainsi manifesté son intérêt pour ce travail et Michel Legrand, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) pour avoir accepté de poursuivre la discussion entamée lors d'un bref passage à Grenoble.

Je remercie vivement les autres membres de ce jury, Gérard Sarazin, Professeur à l'université de Paris 7 et président de ce jury ainsi que François Dulac, ingénieur de recherche CNRS au Centre des Faibles Radioactivités (CFR). Je remercie Jean Luc Jaffrezo, chercheur CNRS au LGGE et membre de ce jury, pour avoir également répondu avec franchise à mes sollicitations au cours de ma thèse. Enfin que Jean Louis Colin, Professeur à l'université de Paris 7 et directeur de thèse soit remercié pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences en chimie multiphasique ainsi que pour m'avoir accordé sa confiance pendant ces 3 ans.

Je remercie les directeurs successifs du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Gérard Toupance, Professeur à l'Université de Paris 12 pour m'avoir accueillie en thèse et François Raulin, Professeur à l'université de Paris 12 pour m'avoir permis de terminer ce travail dans de bonnes conditions.

Je remercie sincèrement Annie Gaudichet pour m'avoir apporté ses compétences en minéralogie et formée à une méthode analytique délicate comme la microscopie électronique.

Je tiens a remercier tout particulièrement Gilles Bergametti des longues discussions que j'ai pu avoir avec lui. Son aide me fut très précieuse.

J'ajoute un très grand merci aux interlocuteurs d'autres laboratoires: Pierre Biscaye (Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Palisades) pour avoir discuté de ses derniers résultats minéralogiques sur GRIP, Mikael Kärcher (Bundesamt für Seeschiffahrt und Hydrographie, Hamburg) pour nos échanges d'informations sur la pollution arctique, Paolo Laj (FISBAT, Bologne) pour ses nombreuses remarques sur la solubilité des métaux et Jean Jacques Pichon (Département Géologie et Océanographie de l'Université de Bordeaux I) pour son identification des diatomées.

J'associe à ces remerciements l'équipe 'Chimie des nuages et des précipitations' au sein duquel j'ai effectué ce travail : Rémi Losno, pour ses nombreuses et très utiles suggestions lors de mes analyses dans l'ultra-trace par spectrométrie de fluorescence X et spectrométrie d'absorption atomique ainsi que Sylvie Costes, qui a récemment intégré l'équipe mais a fait preuve d'une grande disponibilité.

Enfin, une page ne me suffirait pas à exprimer mes remerciements à mes amis, aux thésards et permanents du LISA, LPATC (Université Paris 12), LGGE (Grenoble), LMCE (Gif/Yvette), CFR (Gif/Yvette), LESAM (Chambéry) et de l'Observatoire Midi-Pyrénées (Toulouse) qui m'ont témoigné leur sympathie et m'ont soutenue dans les derniers moments. Qu'ils trouvent dans ses quelques lignes l'expression de ma reconnaissance la plus sincère...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **9**

I - MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

1. Le site d'étude **16**

2. La collecte des échantillons **20**
2.1. Le prélèvement des aérosols 21
2.2. Le prélèvement des neiges fraîches 22
2.3. Le prélèvement des neiges archivées des puits ATM 91 et ATM 92 22

3. L'acquisition des données **24**
3.1. L'analyse élémentaire globale des filtres d'aérosol et de neige fondue 27
3.1.1.Principe de la SFX 27
3.1.2. Détermination de la concentration élémentaire du matériel particulaire 28
3.2. L'analyse élémentaire globale de la fraction soluble des neiges 28
3.2.1. Le principe de la Spectrométrie d'Absorption Atomique Four (SAAG) et de la Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'Argon à Couplage Inductif (l'ICP-AES) 29
3.2.2. Détermination de la concentration élémentaire globale par SAAG 29
3.2.3. Détermination de la concentration élémentaire globale par ICP-AES 31
3.2.4. Le pH de la neige fondue 32
3.3. La détermination des caractéristiques granulométrique et minéralogique du matériel minéral particulaire 32
3.3.1. Le principe de la microscopie électronique 33
3.3.2. L'étude du matériel particulaire 34
3.3.2.1. La composition minéralogique 34
3.3.2.2.La distribution granulométrique 36
3.3.2.3. La sélection des échantillons 43

II. LA SAISONNALITE DE L'APPORT EN PARTICULES MINERALES DANS LES NEIGES RECENTES

1. La reconstruction d'une série temporelle continue de la concentration du matériel insoluble à partir des deux puits 45
1.1. L'ajustement des concentrations élémentaires du puits ATM 92 avec le puits ATM91 46
1.2. La détermination des concentrations élémentaires du puits ATM 9192 47

2. La datation de la série temporelle reconstruite (ATM 9192) **48**
2.1. La conservation de la saisonnalité des concentrations en aluminium insoluble 48
2.2. La détermination des saisons le long du puits ATM 9192 48
2.2.1. Les couches d'été 50
2.2.2.Les couches de printemps 51
2.2.3. Les couches d'hiver 53
2.2.4. La datation du puits ATM 9192 54

3. Les facteurs influant sur la saisonnalité des concentrations élémentaires archivées dans les neiges récentes **56**
3.1. Les sources et le transport 56
3.2. Le dépôt 58

4. La stratégie d'étude de la saisonnalité de l'aérosol minéral archivé dans la série temporelle reconstruite **58**
4.1. Les sources et le transport de l'aérosol au Groenland 59
4.2. Les processus de dépôt au Groenland 62
4.2.1. Les différents type de dépôts au Groenland 62
4.2.1.1. Le dépôt sec 62
4.2.1.2. Le brouillard 63
4.2. 1.3.Le dépôt humide 64
4.2.2. Les différent types de processus impliqués lors du dépôt humide au Groenland 64
4.2.2.1.La contribution relative de la nucléation au processus d'abattement 64
4.2.2.2. L'influence des caractéristiques des particules sur l'efficacité de la nucléation 65
4.2.3. Etude d'un fractionnement élémentaire au cours du lessivage 68

III - L'INFLUENCE DES SOURCES SUR LA SAISONNALITE DE L'AEROSOL MINERAL DANS LES NEIGES

1. L'identification du type de source du matériel minéral **73**
1.1. La saisonnalité de l'ensemble des éléments minéraux dans le fraction insoluble des neiges 74
1.2. Le rapport interélémentaire Si/Al dans la fraction insoluble des neiges 77
1.3. La contribution en particules anthropiques de signature crustale 81

2. La localisation de la source du matériel particulaire au Groenland **88**
2.1. L'hypothèse asiatique 88
2.1.1. Les différents phyllosilicates identifiés 93
2.1.2. La composition minéralogique des échantillons de printemps 95
2.1.3. La composition minéralogique des échantillons d'hiver 97
2.1.4. La typologie des feldspath pour les échantillons d'hiver et de printemps 98
2.1.5. Conclusion 99
2.2. La localisation de la source régionale asiatique 100
2.2.1. La recherche de rapports interélémentaires traceurs des différentes régions asiatiques 101
2.2.1.1. La conservation au cours de la génération de l'aérosol 102
2.2.1.2.La détermination de la contribution terrigène pour les échantillons de neiges 102
2.2.1.3. Le caractère discriminant des rapports interélémentaire en Asie 106
2.2.2. L'application des rapports élémentaire à la détermination de la source des poussières du Groenland 109
2.2.2.1.La conservation des rapports interélémentaires lors de l'archivage 109
2.2.2.2. L'évolution de Ti/Fe et Mg/Al dans les neiges en fonction des saisons 110

2.2.3. L'intensité des émissions de la source des poussières archivées dans les neiges 111
3. Conclusion **113**

IV : L'INFLUENCE DE L'ABATTEMENT SUR LA SAISONNALITE DE L'AEROSOL MINERAL DANS LES NEIGES

1. L'influence de la taille des particules terrigènes **116**
1.1. La population granulométrique abattue dans les neiges 117
1.1.1. L'évolution de la concentration en nombre de particules 117
1.1.2. L'évolution de la distribution granulométrique en nombre 118
1.1.3. La validation de notre protocole de comptage 121
1.1.3.1. Comparaison avec la concentration massique obtenue par SFX pour les éléments terrigènes 122
1.1.3.2. Comparaison avec la distribution granulométrique en masse obtenue par impacteur en cascade pour les éléments terrigènes 123
1.1.3.3. Confirmation de la prédominance du transport longue distance 125
1.2. L'évolution de la distribution granulométrique de l'aérosol au cours de la précipitation 126
1.3. Conclusion 127

2. L'influence de la couche de surface des particules minérales **128**
2.1. L'application du modèle thermodynamique aux échantillons de neige du Groenland 131
2.1.1. La cinétique de dissolution des éléments terrigènes 131
2.1.2. La solubilité des éléments terrigènes pour les échantillons de neiges 133
2.1.2.1. Le sodium crustal 133
2.1.2.2. Le fer 137
2.1.2.3. L'aluminium 138
2.2. L'identification de la phase limitante à la solubilité de l'aluminium 140
2.2.1 La détermination du pH de la gouttelette de nuage 140
2.2.1.1. L'acidité hors CO_2 de la neige fondue 141
2.2.1.2. L'acidité hors CO_2 des gouttelettes de brouillard 147
• L'acidité déduite des mesures par le collecteur passif 147
• L'acidité déduite des mesures par le collecteur actif 149
• L'acidité des gouttelettes en surfusion déduite des estimations en sulfate dans l'atmosphère 151
2.2.1.3.La détermination de la gamme de pH des gouttelettes en surfusion dans une atmosphère à -10°C 154
• Détermination de la constante d'équilibre K à 263°K 155
• Résolution de l'équation 156
2.2.2. Description des phases limitantes pour la gamme de pH considérée 157
2.3. Conclusion 157

CONCLUSION GENERALE **158**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **165**

LISTES DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX **185**

ANNEXES **192**

INTRODUCTION

Les régions polaires occupent une place particulière dans la problématique des changements globaux puisqu'elles sont à la fois acteur et témoin des modifications affectant la planète. Comme acteur, elles jouent un rôle sur la circulation océanique globale, sur le bilan radiatif du fait de leur albedo élevé, ou encore sur le niveau des mers. Comme témoin, ces régions constituent des zones privilégiées d'étude de la chimie atmosphérique et du climat terrestre. En effet, le relatif éloignement des zones continentales suggère pour l'aérosol polaire une atmosphère de bruit de fond représentative de leurs hémisphères respectifs. L'environnement chimique et physique de l'Arctique et de l'Antarctique présente des spécificités géographiques régionales, qui conduisent à une différence du régime de circulation atmosphérique entre ces deux régions. Ainsi, l'Antarctique, isolé des régions de moyenne latitude, est soumis à une influence marine prépondérante, alors que le Groenland est davantage sous influence continentale.

Une autre spécificité largement exploitée concernant ces zones de haute latitude est liée à l'accumulation des précipitations neigeuses au cours du temps, constituant ainsi un enregistrement des conditions physico-chimiques et climatiques de l'atmosphère (Legrand et al., 1988 ; Martinerie et al., 1994 ; Legrand and Mayewski, 1996). Ainsi, sous réserve de connaître la relation liant la composition de l'air à celle de la neige, les composés atmosphériques provenant des archives glaciaires de l'Arctique permettent de replacer dans la chronologie des événements de nature sporadique comme les éruptions volcaniques (Hammer, 1985; Zielinski, 1995) ou les feux de biomasses (Dibb et al., 1996 ; Legrand and De Angelis, 1996), mais également des changements plus durables associés à l'augmentation de l'activité anthropique (Mayewski et al., 1990 ; Boutron et al., 1991 ; Candelone et al., 1995). Sur des intervalles de temps plus longs, les forages profonds au Groenland permettent de documenter l'atmosphère passée au cours des derniers 150.000 ans (Thompson, 1977 ; Thompson and Mosley-Thompson, 1981 ; GRIP Members, 1993) et de couvrir ainsi les changements climatiques du dernier cycle glaciaire-interglaciaire.

Dans ce but, de nombreux programmes ont été menés afin de collecter des séquences de neiges archivées au Groenland. Ses sites sont principalement localisés aux altitudes les plus élevées, où l'épaisseur de la neige accumulée peut atteindre 3 000 m (figure 1).

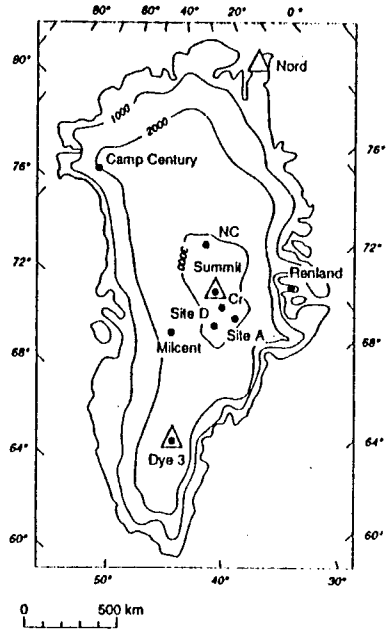

Figure 1 : La localisation des forages profonds (cercle) et des sites de prélèvements atmosphériques (triangle) au Groenland.

Au point culminant de la calotte, deux camps de forage profond « US Greenland Ice Sheet Project 2 » (GISP-II) et « European Greenland Ice core Program » (GRIP) ont été implantés à Summit en 1989 et 1990. Les derniers 250 000 ans couvert par les 3050 m de glace ainsi recueillie fournissent les données glaciologiques les plus riches de l'hémisphère nord. Néanmoins, l'interprétation de ces enregistrements en terme de variations de la composition atmosphérique nécessite une connaissance approfondie de la fonction de transfert air-neige. En effet, cette dernière par les modifications éventuelles pouvant affecter l'aérosol atmosphérique lors du dépôt à la surface de la calotte polaire et lors de l'archivage de la phase précipitante dans le névé (mécanismes post-dépôts) est susceptible de limiter l'interprétation des données glaciologiques.

Paradoxalement, c'est l'archivage qui a été le plus exploité en supposant que cette fonction de transfert ne modifiait pas les variations atmosphériques archivées dans la neige de manière significative. Aujourd'hui, cette thématique constitue l'un des objectifs principaux développés au travers de plusieurs programmes polaires portant sur les neiges actuelles du Groenland. Afin d'étudier les processus influençant les aérosols et les gaz archivés dans la glace, un premier programme intitulé « Dye 3 Gas and Aerosol Sampling Program » (DGASP), a été mené au sud du Groenland (Dye 3). L'étude de ces processus implique une connaissance des sources, des modifications physiques et chimiques survenant au cours du transport

jusqu'aux régions polaires et de la fonction de transfert. Fait exceptionnel en zones polaires, la campagne s'est déroulée de façon continue pendant 1 an, d'août 1988 à août 1989. Les résultats ont mis en évidence la multiplicité des masses d'air influençant le site (Davidson et al., 1993; Jaffrezo et al., 1993), la conservation des grandes variations de concentrations (Davidson et al., 1993a ; Dibb and Jaffrezo, 1993 ; Colin et al., 1997) ainsi qu'une saisonnalité des apports dans l'atmosphère polaire (Mosher et al., 1993). Cette dernière diffère largement de celle observée pour les sites arctiques de basse altitude (Barrie and Hoff, 1985 ; Barrie, 1986). Ces premiers résultats ont conduit à l'élaboration d'un second programme atmosphérique à Summit, qui s'est déroulé à ATM (camp atmosphérique) en association avec les forages profonds GISP-II et GRIP.

Ces campagnes se sont déroulées dans le cadre du programme européen TAGGSI (Transfer of Aerosol and Gases to Greenland Snow and Ice) de 1994 à 1996. Les principaux objectifs étaient d'étudier pour la période actuelle le transfert de certains constituants atmosphériques de la région source à la neige de Summit. Plus précisément, cela signifiait :

- l'identification des régions sources
- l'influence du transport sur une modification du signal chimique
- la recherche de la relation entre la composition de la phase atmosphérique et celle de la neige
- l'étude des mécanismes responsables des modifications post-dépots dans les couches supérieures du manteau neigeux.

La contribution du LISA concernait l'étude de l'ensemble de ces points mais elle était ciblée sur l'aérosol minéral afin de contribuer, à terme, à une meilleure interprétation des paléodonnées concernant l'évolution du signal des particules en fonction des périodes climatiques. En effet, en accord avec les sédiments océaniques (Rea, 1994) les archives polaires en provenance de GRIP (GRIP Members, 1993 ; De Angelis et al., 1997 ; Steffensen, 1997) mettent en évidence l'importance de l'augmentation des espèces associées en particulier à l'aérosol minéral pendant les minimas climatiques de la dernière période glaciaire. Cette corrélation (Hammer, 1978 ;Hansson, 1994) également observée entre les grandes variations de la température suivies par la valeur de δO^{18} dans les archives glaciaires et la quantité de particules terrigènes dans l'atmosphère est illustrée par la figure 2.

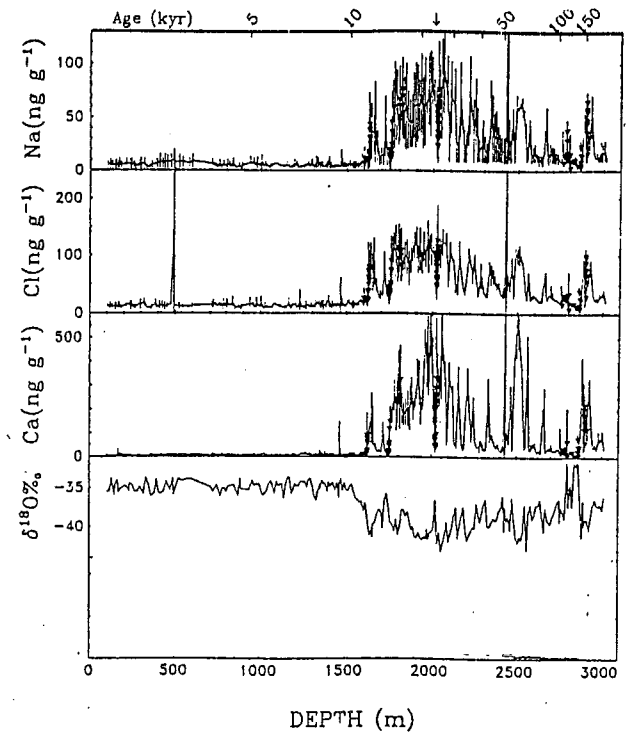

Figure 2 (De Angelis et al., 1997) : Les valeurs moyennes et les variabilités de la concentration en Na^+, Cl^- et Ca^{2+} mesurées le long du forage GRIP.

Les différentes interprétations pour expliquer ce phénomène invoquent soit un changement lié à l'intensité d'émission des poussières, soit un changement des conditions atmosphériques. Plusieurs auteurs évoquent l'extension des zones sources continentales, due soit à l'exposition des marges continentales résultant de la diminution du niveau de la mer (Fisher, 1979) ou à l'augmentation générale de l'aridité (Sarnthein, 1978 ; Joussaume, 1993 ; Rea, 1994). La modification des conditions de transport est également proposée associée à une diminution de l'insolation à la surface terrestre (COHMAP Menbers., 1988). L'augmentation de l'intensité de la circulation atmosphérique suggérée par Mayewski et al., (1994) est en outre en mesure de conduire à une déflation plus importante des zones sources et à un transport plus rapide (Porter and An, 1995). Enfin Hansson (1994) souligne l'impact de l'efficacité du lessivage au cours du transport. Cet effet conditionne en partie le temps de résidence des particules dans l'atmosphère et par conséquent les quantités de poussières collectées en zones de dépôt.

L'étude de ces différentes hypothèses nécessite l'utilisation de modèles de circulation générale atmosphérique, reproduisant de manière fiable l'évolution de l'aérosol minéral dans

les neiges passées et récentes. Or, les simulations du cycle des aérosols à l'échelle globale (Joussaume, 1993 ; Genthon, 1992) montrent des divergences fortes entre les simulations et les observations. Selon les auteurs de ces simulations, cette disparité pourrait résulter d'une mauvaise représentation spatiale des sources de poussières. Ainsi pour la période actuelle, la saisonnalité des poussières ainsi simulée (Andersen and Genthon, 1996) diffère largement de celle observée pour les neiges récentes (Steffensen, 1988, Davidson et al., 1993a).

Notre contribution s'inscrit plus précisément dans le cadre d'une meilleure définition des facteurs influant sur la saisonnalité de l'aérosol minéral observé dans les neiges récentes du Groenland. Après une mise en œuvre expérimentale appropriée décrite dans le chapitre I et axée sur l'exploitation d'un puits couvrant 4 années de dépôts (1987-1991), nous nous sommes attachés à mettre en évidence la saisonnalité de l'aérosol archivé le long du puits (chapitre II). L'influence des différents facteurs sur cette saisonnalité sera envisagée dans les chapitres suivants. Tout d'abord, la source géographique des poussières sera identifiée entre les saisons afin de mettre en évidence un éventuel changement généré par une modification du transport (chapitre III). Puis, nous examinerons la possibilité d'un éventuel changement saisonnier de la taille ou de la nature de la surface des particules, phénomènes pouvant être associé à un abattement saisonnier préférentiel (chapitre IV).