

# La chimie de la glace : une archive de notre environnement passé

*Directeur de Recherche au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement à Grenoble LGGE<sup>1</sup>, Michel Legrand est chimiste de l'atmosphère et des archives glaciaires. Il est membre de ce laboratoire depuis 1978.*

## 1 Comment la glace archive-t-elle notre environnement passé ?

### 1.1. Les sites de forages de glace

En Antarctique et au Groenland (*Figure 1*), les températures sont très froides et la neige s'y accumule sans aucune fusion sur de très longues périodes de temps. Au centre de l'Antarctique, il fait en moyenne annuelle  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et il ne tombe que 10 cm de neige par an – l'équivalent de 3 cm d'eau par an. C'est un véritable désert. La calotte de glace fait 3 000 mètres d'épaisseur ; cela permet un enregistrement de données climatiques de qualité sur une très longue durée.

Les différents grands forages réalisés au Groenland et en

Antarctique sont reportés sur la *Figure 2*. Les périodes de temps accessibles dépassent 100 000 ans au Groenland, et atteignent pratiquement 800 000 ans en Antarctique.

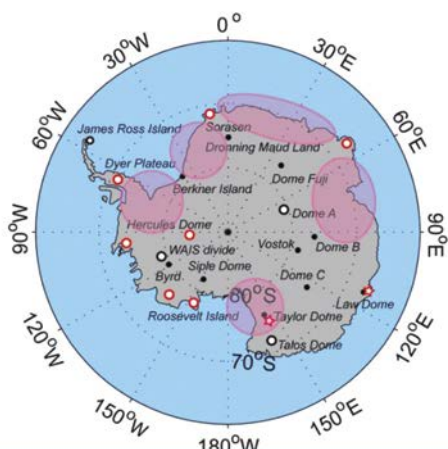
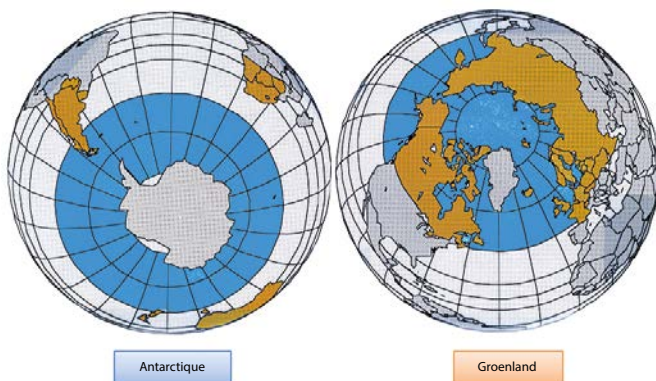
Aux moyennes latitudes, il existe aussi des glaciers dits « froids ». En effet, au-dessus de 4 000 m environ, la température moyenne annuelle y est inférieure à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et on n'a pas de fusion. Avec quelques centaines de mètres d'épaisseur, ces glaciers archivent facilement les 100 à 200, voire même 1 000 dernières années selon les situations ; ce qui permet de documenter l'entrée dans ce qu'on appelle la période Anthropocène<sup>2</sup>.

2. Anthropocène (du grec ancien *Anthropos* « l'être humain », *Kainos* « récent, nouveau ») se définit comme une nouvelle époque, qui n'est pas censée exister sur l'échelle des temps géologiques, et qui est influencée par l'homme.

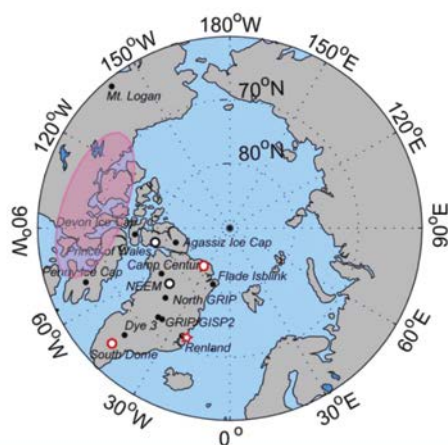
1. <http://lgge.osug.fr>

Figure 1

Les calottes glaciaires de l'Antarctique et du Groenland : zones d'archive du climat et de l'atmosphère (jusqu'à près de 1 million d'années).



Antarctique : Vostok (T = -55 °C, A = 2 g.cm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) : 420 000 ans  
Dome C (T = -53 °C, A = 3 g.cm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) : 750 000 ans



Groenland : GRIP (T = -32 °C, A = 21 g.cm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) : 105 000 ans  
NEEM (T = -29 °C, A = 22 g.cm<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) : 130 000 ans

Figure 2

Positions des différents sites de forage étudiés en Antarctique et au Groenland.

A : épaisseur moyenne annuelle de neige déposée.

Source : Jouzel J. (2013). A brief history of ice core science over the last 50yr, Clim. Past., 9 : 2525-2547.

En Eurasie, on trouve ces sites froids dans les Alpes, dans le Caucase puis en Asie centrale et jusqu'au Kamchatka sur certains volcans (Figure 3).

### 1.2. La glace, archive du climat et de la composition chimique de l'atmosphère

Les « archives climatiques » dont on dispose sont nombreuses et variées. Elles peuvent être sédimentaires – sédiments lacustres, sédiments marins – ou les an-

neaux d'arbres, les coraux,... ou la glace. Celle-ci occupe une position particulière, parce qu'elle archive non seulement le climat, mais une quantité d'autres paramètres qui renseignent sur la composition chimique de l'atmosphère passée.

Le flocon de neige, dès sa formation, enregistre, à travers sa composition isotopique, un paramètre qui permet de remonter à la température de formation de la précipitation et donc au climat de

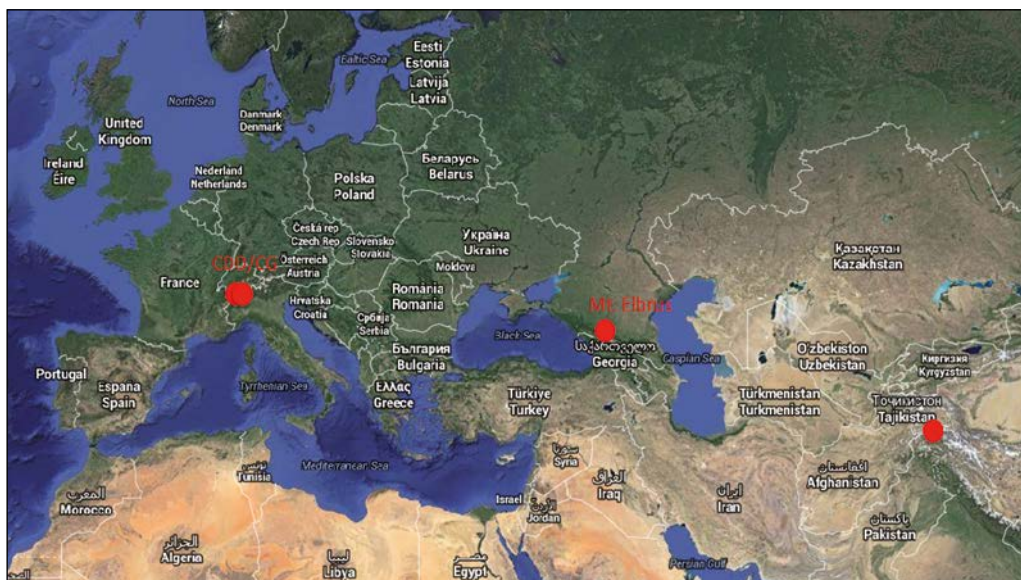


Figure 3

Localisation des glaciers froids de moyenne latitude en Eurasie : les Alpes, le Caucase, et l'Asie centrale (points rouges).

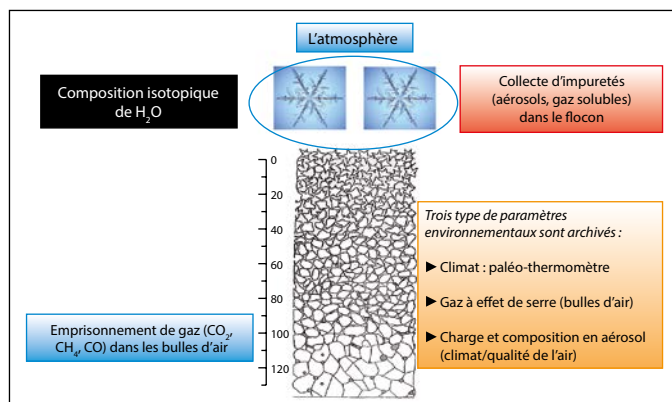


Figure 4

Les différents paramètres environnementaux archivés par la glace depuis la formation des flocons de neige dans l'atmosphère jusqu'à la formation de la glace en profondeur.

l'époque où le flocon s'est déposé (Figure 4). En même temps, ce flocon piège un certain nombre d'impuretés atmosphériques, comme les aérosols (voir le **Chapitre de G. Brasseur** dans cet ouvrage *Chimie et changement climatique*, EDP Sciences, 2016). Enfin, quand la neige se den-

sifie et se transforme en névé<sup>3</sup> puis en glace, elle emprisonne

3. Névé : partie amont d'un glacier où la neige se transforme en glace, par mécanismes de tassement et de fusion partielle. Ce mécanisme permet d'emprisonner des bulles d'air, dont les teneurs en gaz, comme le gaz carbonique, pourront être étudiées.

sonne de l'air dans les bulles qui archivent alors de précieuses informations comme le contenu en gaz carbonique de l'atmosphère passée.

### 1.3. Comment dater la glace ?

#### 1.3.1. Par stratigraphie

La neige enregistre des informations sur l'état de l'atmosphère au moment de la formation du flocon. Elle enregistre donc les paramètres saisonniers. Par exemple, la **Figure 5** représente trois paramètres saisonniers enregistrés sur les cinq premiers mètres de neige déposés au centre du Groenland :

– le premier, c'est **la composition isotopique de l'eau** (isotopes stables de la molécule d'eau). Il constitue un véritable paléothermomètre<sup>4</sup>, comme le montrent les variations très importantes qui corres-

4. En géochimie, un paléothermomètre représente un couple d'isotopes (en général oxygène 16/ oxygène 18 présent dans l'eau) composant les roches qui permet de préciser la température à laquelle sont apparus et se sont déposés les sédiments dans le temps.

pondent au passage de l'été à l'hiver : il permet de compter les années ;

– le deuxième paramètre est **la concentration en eau oxygénée  $H_2O_2$** . L'eau oxygénée présente dans l'atmosphère est parfaitement miscible à l'eau et se retrouve dans les flocons de neige. Elle a besoin de rayonnement solaire pour se former dans l'atmosphère ; sa concentration présente donc un maximum dans la couche de neige d'été ;

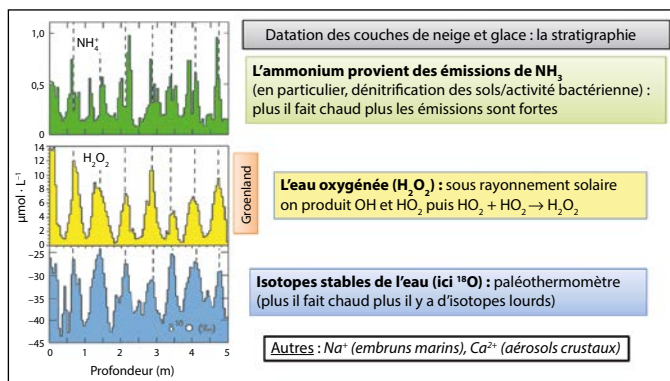
– le troisième paramètre correspond à **un aérosol atmosphérique**, qui présente des fluctuations saisonnières. La **Figure 5** donne l'exemple de l'ammonium,  $NH_4^+$ , qui est dépendant des émissions d'ammoniac ( $NH_3$ ) par les sols, maximales en été. Mais les aérosols contiennent beaucoup d'autres indicateurs chimiques, le sodium  $Na^+$  par exemple, qui retrace les embruns marins en relation directe avec l'intensité des tempêtes.

La méthode stratigraphique présente une difficulté intrinsèque liée à l'action du vent. En région centrale Antarctique, il fait tellement froid et neige si peu (10 à 20 cm de neige par

Figure 5

Datation par stratigraphie de la neige déposée au centre du Groenland sur les cinq premiers mètres de neige : l'enregistrement des paramètres isotopiques de l'eau (en bleu), de l'eau oxygénée (en jaune) et de l'ammoniac (en vert) permet de compter les années.

Source : Legrand M., Mayewski P. (1997). Glaciochemistry of polar ice cores: A review, Reviews of Geophysics, 35 : 219-243.



an), que le vent, aussi faible soit-il, parvient à mélanger les couches été-hiver ; ce qui rend caduque la méthode stratigraphique (**Figure 6**). On doit alors rechercher des horizons repères<sup>5</sup>.

### 1.3.2. Par le recours aux horizons repères

#### Les éruptions volcaniques

L'horizon repère favori des climatologues est le volcan. Son activité se traduit par l'émission dans l'atmosphère de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), qui s'oxyde rapidement en sulfate et est facilement mesuré dans les glaces. La qualité de l'horizon repère volcanique dépend du type d'éruptions : celles-ci ont un impact soit relativement local, soit au contraire à l'échelle planétaire si les gaz émis ont gagné la très haute atmosphère (voir l'**Encart** : « **Deux types d'éruptions volcaniques bien différents pour les climatologues** »).

#### Les tests nucléaires

Les rejets radioactifs fournissent également des horizons de datation très utiles (**Figure 8**). Les tests nucléaires effectués dans l'atmosphère par les États-Unis et l'ex-Union Soviétique ont envoyé des produits de fission jusque dans la moyenne atmosphère essentiellement entre les années 1955 et 1965. On les retrouve parfaitement

bien dans les carottes du Groenland et de l'Antarctique où ils fournissent des horizons repères.

L'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986 fournit aussi un horizon repère, mais seulement dans l'hémisphère Nord (dans les Alpes par exemple) parce que le nuage n'a pas atteint une altitude suffisante pour contaminer l'ensemble du globe.

Ces différents horizons repères sont limités aux périodes récentes puisqu'ils dépendent de la mémoire humaine. Il faut d'autres méthodes pour dater les forages très profonds, très anciens. La méthode de choix est l'utilisation de modèles mathématiques des écoulements de la glace, matériau plastique qu'on sait étudier expérimentalement et modéliser. Les résultats des modèles peuvent être validés par comparaison avec d'autres archives climatiques, comme les sédiments marins, qui peuvent être datés au carbone 14 jusqu'à environ 60 000 ans, ou encore les coraux jusqu'à 750 000 ans avec la méthode Uranium-Thorium<sup>6</sup>.

#### Sur le terrain

Suite au progrès des méthodes d'analyses, les paramètres



**Figure 6**

Quand on a moins de 20 cm de neige par an, l'érosion éolienne perturbe très facilement la stratigraphie.

5. En climatologie, un horizon repère est une unité stratigraphique de même âge qui est présente dans différents lieux géographiques (par exemple, la couche de cendre liée à une éruption volcanique). Elle permet d'établir des corrélations entre différents enregistrements dans différentes archives.

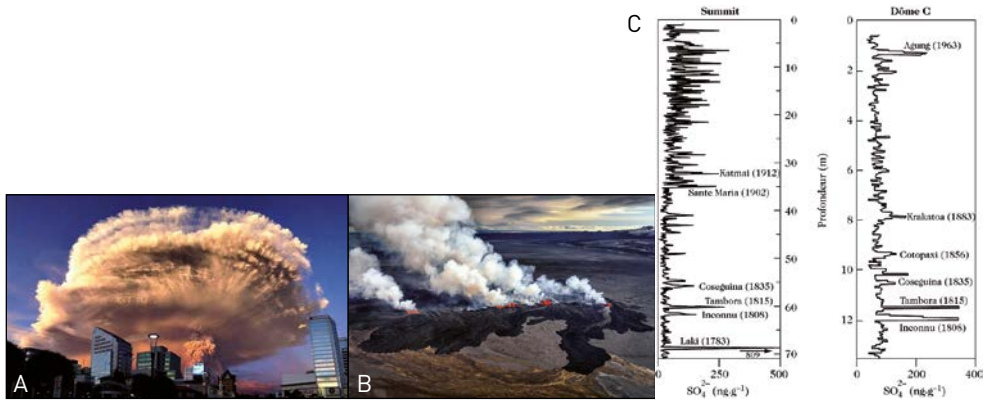
6. La méthode Uranium-Thorium est une méthode de datation radiométrique (mesure de l'activité couplée entre l'uranium et le thorium) qui permet de remonter à l'âge de formation des sédiments. Cette méthode permet de remonter plus loin dans le temps que la méthode de datation au carbone 14 car l'uranium et le thorium possèdent une constante de temps cinq à six fois plus grande que le carbone.



## DEUX TYPES D'ÉRUPTIONS VOLCANIQUES BIEN DIFFÉRENTS POUR LES CLIMATOLOGUES

Les volcans « Tambora » (**Figure 7A**) et « Laki » (**Figure 7B**) ont donné lieu à deux types d'éruptions très différentes. Le Tambora est une éruption explosive, qui a renvoyé dans l'atmosphère vers 30 à 40 km d'altitude quelque 60 millions de tonnes de  $\text{SO}_2$ , que l'on retrouve dans les deux hémisphères, aux deux pôles, alors que l'émission du Laki était de type fissurale. La **Figure 7B** donne l'image d'une petite éruption de type Laki : c'est celle qui s'est produite en 2014 en Islande. Elle peut émettre énormément de  $\text{SO}_2$ , mais le nuage ne monte pas très haut et ne gagnera donc pas l'ensemble du globe.

Ces différences sur la dispersion du panache entraînent des différences sur les retombées dans la glace. Ainsi l'éruption du Laki n'est enregistrée qu'au Groenland, et pas du tout en Antarctique (**Figure 7C**).



**Figure 7**

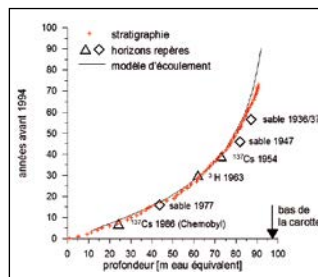
A) Éruption volcanique explosive de type Tambora (1815) ; B) éruption fissurale en Islande de type Laki (1783) ; C) les enregistrements en sulfates au Groenland (à gauche) et en Antarctique (à droite) montrent l'incidence différente des panaches du Laki et du Tambora.

Source : Fig 7C : Legrand M., Paléoenvironnement et archives glaciaires, dans « Physique et Chimie de l'Atmosphère », Chapitre 9, 390-414, R. Delmas, G. Mégie, V.H. Peuch eds., Belin, 2005.

**Figure 8**

Datation d'une carotte du col du Dôme (massif du Mont Blanc) par comptage des années sur le profil de  $\text{NH}_4^+$  (croix), en utilisant les horizons radioactifs (triangles) et les arrivées de sables sahariens (carrés), et un modèle d'écoulement (trait plein).

Source : Legrand M. (2005).



situé au Groenland où y ont été analysées les carottes.

### 1.4. Les différents paramètres archivés par la glace

#### 1.4.1. Les flocons de neige : un paléothermomètre

physico-chimiques sont de plus en plus souvent mesurés sur site au fur et à mesure de l'extraction des carottes. La **Figure 9** montre un laboratoire

Le premier paramètre environnemental enregistré par les flocons de neige est la composition isotopique, qui est un véritable paléothermomètre. Il y a trois isomères



Figure 9

Une tranche scientifique mise en place lors du forage de NEEEM au Groenland pour la découpe des carottes de glace et leur mesure in situ.

Source : Jouzel J. (2013).

isotopiques de la molécule d'eau ; le principal,  $H_2O^{16}$ , puis deux un peu plus lourds,  $HDO^{16}$  et  $H_2O^{18}$ . Au cours des phénomènes d'évaporation et de condensation de l'eau, une véritable distillation entre ces espèces s'installe ; la teneur en espèce isotopique d'une précipitation sera donc liée à sa température de formation (Figure 10). Cet effet rend compte des variations observées des teneurs en  $O^{18}$  ou en deutérium (D) des précipitations en fonction de la température du site où elles sont collectées (Figure 11).

1. NEEEM (North Greenland EEMian ice drilling) est un site de forage et le nom d'un projet international qui vise à obtenir un enregistrement climatique continu couvrant l'intégralité de la dernière période interglaciaire via un nouveau forage profond au nord-ouest du Groenland. NEEEM-France combine l'étude de ce forage à la modélisation climatique, et à la modélisation de l'écoulement de la calotte groenlandaise.

#### 1.4.2. Le deutérium et l'oxygène 18

La Figure 12A est un enregistrement qui vient de Vostok et donne les variations en rapports isotopiques de l'oxygène 18 le long d'un carottage de glace. En première approximation, le rapport isotopique de la glace peut se convertir en températures passées en appliquant les relations observées sur la Figure 11. Pour être rigoureux, on doit cependant tenir compte du fait que la composition isotopique de l'océan a légèrement changé au cours du passé, parce que le niveau des mers s'est abaissé d'environ 120 m, ce qui a modifié la composition isotopique de l'océan qui sert de référence (la valeur du SMOW) (Figure 12B).

Le profil ainsi corrigé montre que le climat passé a oscillé avec un écart de  $10^\circ C$  environ entre deux situations types : les périodes interglaciaires chaudes (telles que celle que

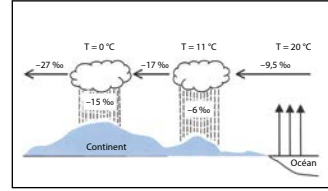


Figure 10

La phase vapeur de l'eau s'appauvrit en isomères lourds à chaque précipitation. La variation des rapports isotopiques dans les précipitations s'exprime en ‰. Le rapport isotopique d'un échantillon (R) s'exprime par rapport à la composition de l'eau de mer :  $\delta = 1000 (R/R_{SMOW} - 1)$ , où SMOW est « Standard Mean Ocean Water », réservoir d'eau :  $D/H = 155,76 \cdot 10^{-6}$  ;  $O^{18}/O^{16} = 2005,2 \cdot 10^{-6}$ .

Figure 11

Décroissance des teneurs en isotopes lourds observée dans la précipitation collectée dans différents sites : plus il fait froid, moins il y a d'isotopes lourds.

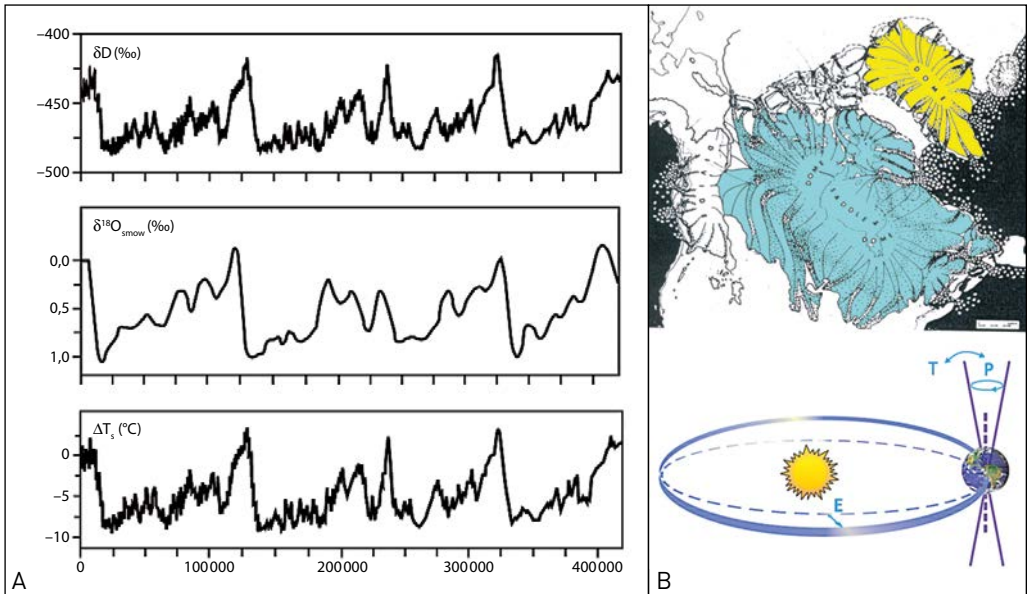
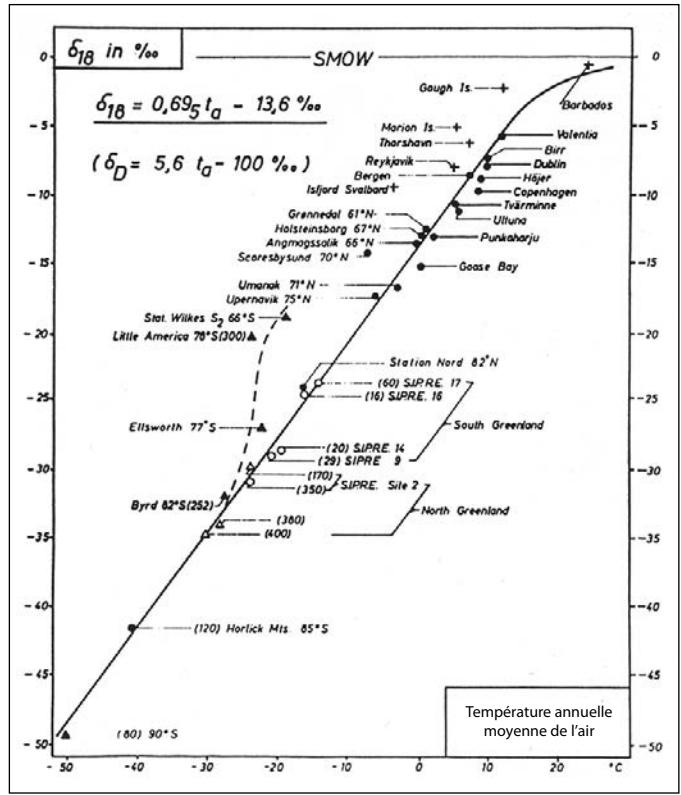


Figure 12

A) Oscillations climatiques entre les maximums glaciaires et les stades interglaciaires au centre de l'Antarctique mesurées par le rapport isotopique de la glace. L'amplitude de l'oscillation climatique est d'environ 10 °C ; B) correction de changement de composition isotopique de l'océan (SMOW) en période froide (stockage d'eau douce sur les continents et abaissement du niveau des mers de 100 m).



nous connaissons), suivies de périodes très froides, comme il y a 20 000 ans. La succession de ces âges glaciaires et interglaciaires révèle les périodicités des mouvements de l'axe de rotation de la Terre et de l'orbite Terre-Soleil (20 000, 40 000 et 100 000 ans). Ces variations correspondent à la théorie de Milankovitch<sup>7</sup>.

7. La théorie de Milutin Milankovitch, élaborée en 1941, rend compte de l'alternance des cycles glaciaires et interglaciaires durant le Quaternaire. Une glaciation se produit lorsque les hautes latitudes de l'hémisphère Nord reçoivent un minimum de rayonnement solaire durant l'été. Trois paramètres astronomiques jouent un rôle important dans la distribution de l'insolation sous les hautes latitudes : l'excentricité de l'orbite terrestre, l'obliquité de l'axe de rotation de la Terre par rapport au plan de l'écliptique et la précession des équinoxes.

## 2 Le climat et les gaz à effet de serre dans le passé

Une fois déposés, les flocons de neige s'arrondissent rapidement et la neige se transforme en névé. Suite à la densification de ce matériau, on commence à emprisonner de l'air, et cet air contient des informations directes sur l'atmosphère (Figure 13A). Pour l'analyse de ces bulles, il convient d'extraire l'air. La meilleure méthode pour le faire est de procéder par broyage ; en procédant par fusion, on a des résultats parfois entachés d'erreurs. Ainsi, la présence importante de carbonates dans la glace du Groenland datant du dernier maximum glaciaire que montre la Figure 13B empêche de faire de bonnes mesures de CO<sub>2</sub> après extraction du gaz par fusion de la glace.

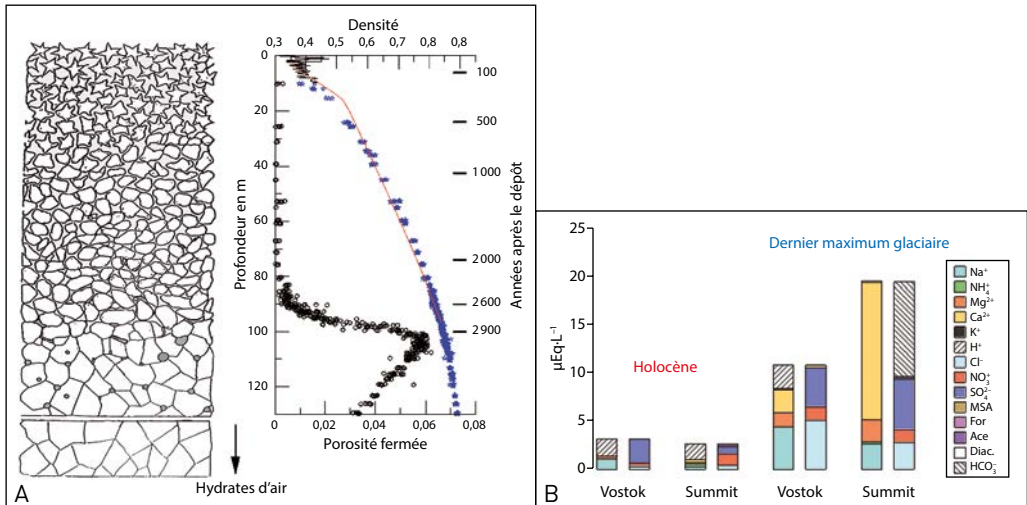


Figure 13

A) Porosité et densité de la glace mesurées en fonction de la profondeur à Vostok ; B) concentrations en différents composés chimiques mesurés dans la glace de l'Holocène (les 10 000 dernières années) et du dernier maximum (il y a 20 000 ans environ) à Vostok et à Summit.

Source : Legrand M. (2005).

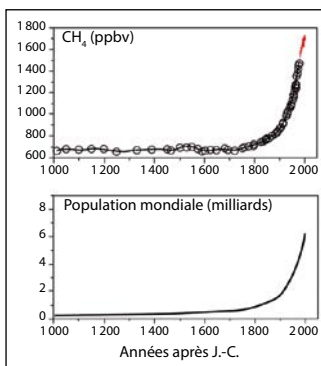
À titre d'illustration de l'évolution d'un gaz à effet de serre au cours du temps, on regarde la concentration de méthane  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère depuis un millier d'années. Les mesures directes des concentrations de méthane dans l'atmosphère ont commencé en 1985, donc après le début de l'ère industrielle, et sont reportées en rouge sur le diagramme de la **Figure 14**. L'analyse des carottes de glace a permis de remonter assez loin dans le temps pour reconstruire toute l'histoire de l'augmentation du méthane (**Figure 14**). Cette augmentation suit l'accroissement de la population mondiale qui a entraîné l'accroissement de l'élevage des ruminants, de la culture du riz et de l'extraction du gaz naturel. Il existe

aussi une émission naturelle de méthane au-dessus des zones humides.

Les études réalisées sur la glace permettent de remonter beaucoup plus loin dans le temps. La **Figure 15** donne les variations de gaz à effet de serre sur une durée de 800 000 années. La courbe noire correspond au deutérium et montre l'existence de huit cycles climatiques (températures). La courbe en bleu correspond au méthane et montre de très fortes fluctuations, avec une périodicité voisine de 20 000 ans. Elles sont liées aux variations d'insolation en été dans l'hémisphère Nord qui influence la mousson et donc l'émission de méthane des zones humides.

Les variations de gaz carbonique sont, pour une bonne part, attribuables à l'océan (voir le **Chapitre d'A. Cazenave** dans *Chimie et changement climatique*). La décroissance des teneurs en  $\text{CO}_2$  durant les périodes froides résultent, eux, de plusieurs modifications du puits océanique de  $\text{CO}_2$  en réponse au climat. En effet, les changements de température, salinité et pH de l'océan, ainsi que la circulation thermo-haline, en réponse aux extensions de glace de mer, ont rendu le puits physique océanique de  $\text{CO}_2$  plus important en période froide.

Le profil de l'oxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  reste encore préliminaire du fait de problèmes résiduels de mesure mal cernés. Toujours est-il que les concentrations de ces trois gaz à effet de serre diminuent clairement dans les périodes glaciaires ; *a priori*, ils ont donc contribué à l'abaissement des tempéra-



**Figure 14**

Les émissions de méthane augmentent depuis les années 1800, et suivent les augmentations de la population mondiale dans le temps. Le méthane a des sources naturelles (30 %) dominées par les zones inondées (tropiques et boréales) et des sources anthropiques (70 %) dont l'élevage (15 %), la culture de riz (12 %) et l'extraction du charbon/gaz/pétrole (20 %).

Source : Legrand M. (2005).

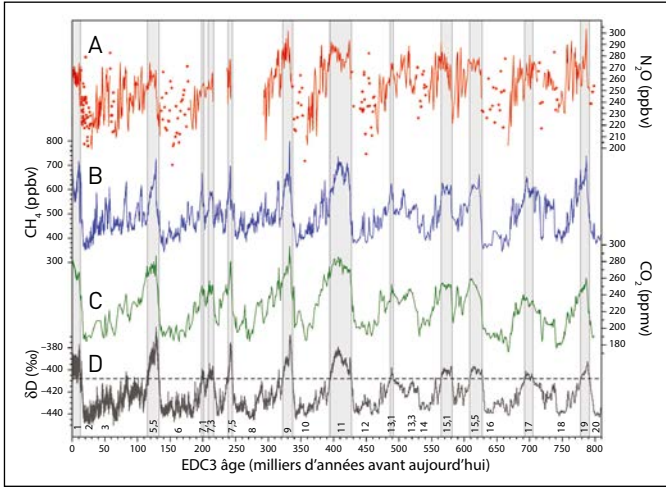


Figure 15

Les concentrations en gaz à effet de serre au cours des grandes variations climatiques témoignent de l'existence d'une relation forte avec le climat passé et les fréquences de Milankovitch :  
 A) oxyde d'azote  $N_2O$  ;  
 B) méthane  $CH_4$  ;  
 C) gaz carbonique  $CO_2$  ;  
 D) composition isotopique de l'eau (deutérium).

Source : Jouzel J. (2013).

tures. Mais pour aller plus loin sur cette question, en particulier sur la relation de « cause à effet », on doit encore mieux comprendre le décalage entre l'âge du gaz occlus et celui de la glace qui l'entoure.

### 3 Rôle et complexité de l'aérosol atmosphérique

Il existe une très grande diversité spatio-temporelle d'aérosols, espèces à temps de vie dans l'atmosphère très courts, comparé à celui des gaz à effet de serre. Leurs

effets sur le climat dépendent de leur taille, de leur composition chimique ; certains sont absorbants des rayonnements, certains réfléchissent la lumière (Figure 16).

La Figure 17 fait une revue des différentes sources d'aérosols atmosphériques. Certaines sont naturelles, d'autres anthropiques ; il y a de gros aérosols comme les embruns marins, les poussières désertiques, les débris végétaux et de tout petits qui sont produits par oxydation de gaz comme  $SO_2$  ou les composés de type hydrocarbures, émis soit par l'homme soit par

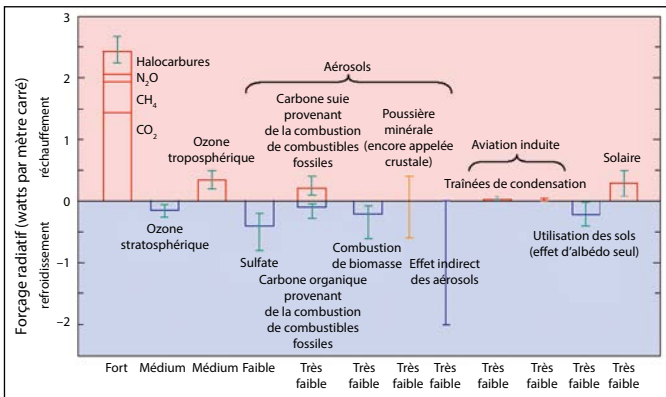
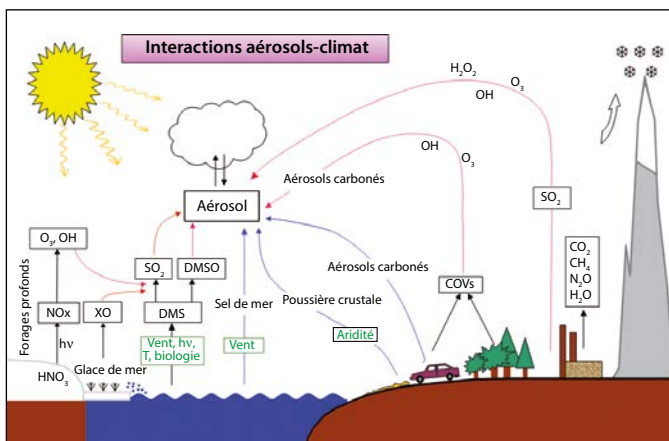


Figure 16

La difficulté d'appréhender le rôle climatique des aérosols, illustrée par une diversité de composés chimiques.

Figure 17

Les sources primaires et secondaires d'émissions d'aérosols naturelles et anthropiques. L'aérosol est un acteur important qui a un impact sur la santé publique et la pollution de l'air, sur le climat global et régional.



la végétation. Cette diversité en est très complexe.

### 3.1. Effet de l'anthropisation sur « l'aérosol atmosphérique »

Les aérosols jouent un rôle sur le changement climatique puisqu'ils diffusent et/ou absorbent les rayonnements, et qu'ils interagissent de plus avec les nuages. La nature et

la concentration des aérosols, dont la documentation n'est que récente (la mesure des aérosols a débuté vers la fin des années 1960 avec l'apparition des pluies acides), a certainement évolué depuis la période préindustrielle en réponse aux activités humaines. Les concentrations actuelles en aérosols au-dessus de l'Europe sont résumées sur la **Figure 18**. On observe que

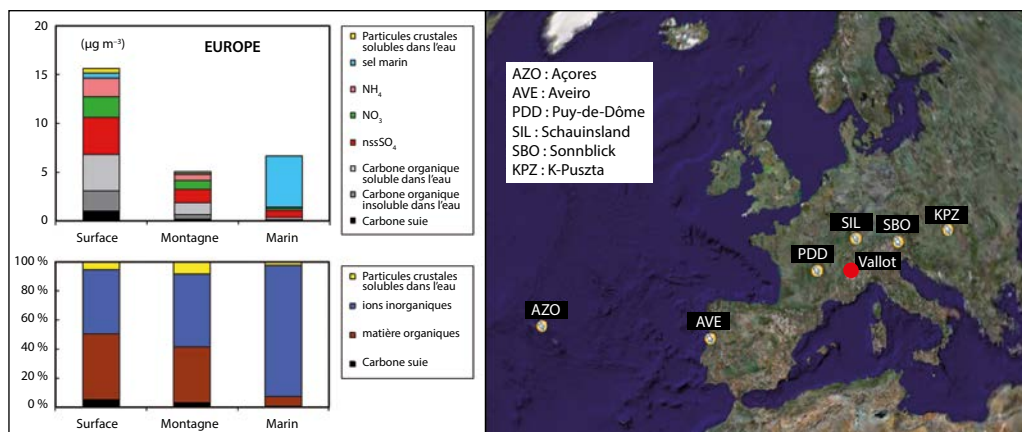


Figure 18

La répartition des aérosols en Europe (voir les différents sites étudiés à droite) de nos jours atteste qu'il existe la même quantité d'aérosols organiques qu'inorganiques dans l'atmosphère européenne. À droite, les sites étudiés en Europe par le programme CARBOSOL (projet européen coordonné par M. Legrand, du Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement, LGGE, CNRS/Université de Grenoble 1).

la partie inorganique est à peu près équivalente à la partie organique de l'aérosol. Mais comment ces deux parties ont évolué au cours du passé ?

Une mission d'étude du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) au Col du Dôme (Figure 19) s'est intéressée à l'effet de l'anthropisation sur la nature et les concentrations des aérosols (ce qu'on appelle « l'aérosol atmosphérique ») en étudiant les années de 1905 à 2005 au moyen des carottages de glace.

La Figure 20A montre l'évolution du sulfate observée dans les couches d'été dans les Alpes. Elle indique une augmentation, qui s'accélère à partir de 1960, passe par un maximum en 1980, et s'inverse brutalement pour permettre aux teneurs de revenir en 2005 à des valeurs aussi basses qu'il y a soixante ans. Comme on le voit sur la Figure 20B (courbe en vert), les modèles de chimie et transport régionaux (ici le modèle EMEP dédié à l'étude de la pollution en Europe)

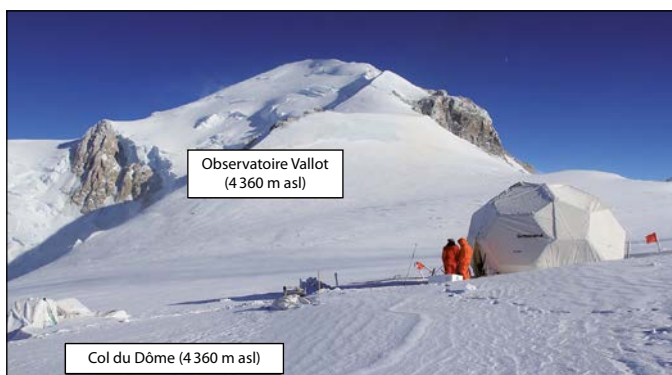


Figure 19

Le site de forage de glace du Col du Dôme situé sous le sommet du Mont Blanc.

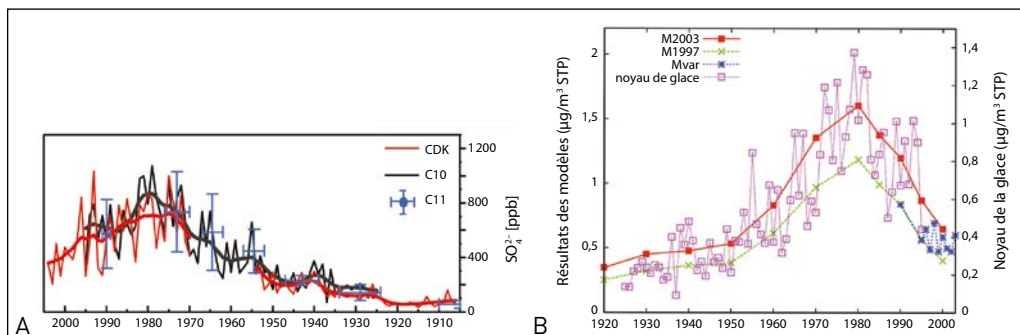


Figure 20

A) Évolution de la concentration en sulfate dans les couches d'été dans les Alpes de 1910 à 2005 ;  
B) comparaison des variations de sulfate observées dans la glace avec celles prédites par les modèles. Les différentes simulations (M2003, M1997, Mvar) indiquent la sensibilité des simulations à la variabilité du transport atmosphérique d'une année sur l'autre.



reproduisent très bien les tendances observées dans la glace (en violet). Les émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$ , dominées par les secteurs énergie (production d'électricité et raffinage du pétrole), décroissent fortement après 1980 suite à la mise en place de programmes électro-nucléaires, aux économies d'énergie après le choc pétrolier de 1973, de la désulfuration des carburants et du traitement des rejets. La pollution au soufre et son rôle sur l'aérosol, qui est un acteur climatique important avec un effet refroidisseur, est donc assez bien comprise.

### 3.2. L'aérosol organique : sources anthropiques, sources naturelles ?

Les modèles, comme nous venons de le voir, reproduisent bien les concentrations de sulfate ; ils sont cependant complètement en défaut pour l'aérosol organique (Figure 21).

### 3.3. Mesure des aérosols organiques

Pour reconstruire l'histoire de l'aérosol organique, il nous faut mesurer la teneur en carbone organique dissous (le DOC) de la glace. Si sa mesure est assez facile, on oxyde la matière organique en  $\text{CO}_2$ , que l'on quantifie par mesure infrarouge ; la difficulté est ici de ne pas contaminer l'échantillon de glace. En effet, cette mesure est rendue très difficile par le caractère très faible des quantités présentes dans la glace qui sont donc très facilement perturbées par la contamination due au laboratoire, ne serait-ce que par l'air ambiant (Figure 22).

#### Résultats et interprétation

La Figure 23 montre les variations, entre les années 1920 et 1990, de l'aérosol organique total (en noir), qui augmente au cours du temps d'un facteur trois. Cet aérosol organique contient des milliers d'espèces organiques diffé-

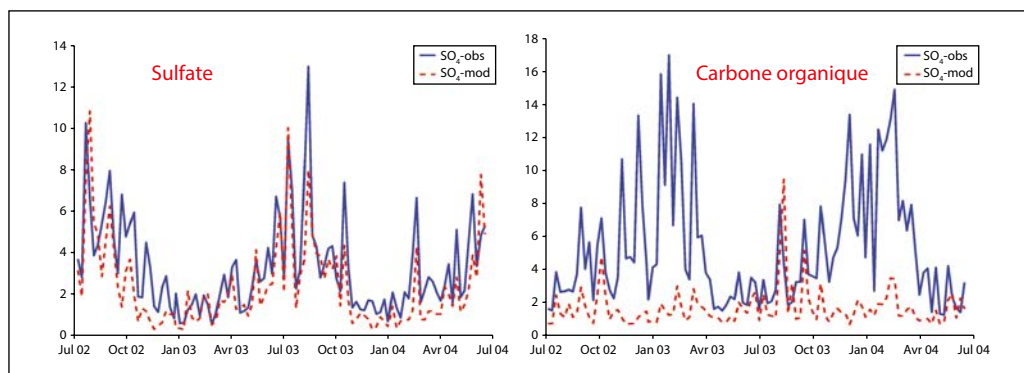


Figure 21

Comparaison entre observations et simulations des modèles pour le sulfate (à gauche) et l'aérosol organique (à droite) pour l'atmosphère actuelle en Europe (surface Europe ; Aveiro, Portugal). Contrairement au sulfate, les modèles ont déjà beaucoup de mal à simuler cette fraction organique pour l'atmosphère actuelle.



Figure 22

Mesure du carbone organique dissout dans la glace : A) oxydation UV en présence d'oxygène/détection NDIR CO<sub>2</sub> ; B) premier rinçage à l'eau ultra-pure ; C) deuxième rinçage sous surpression d'azote.

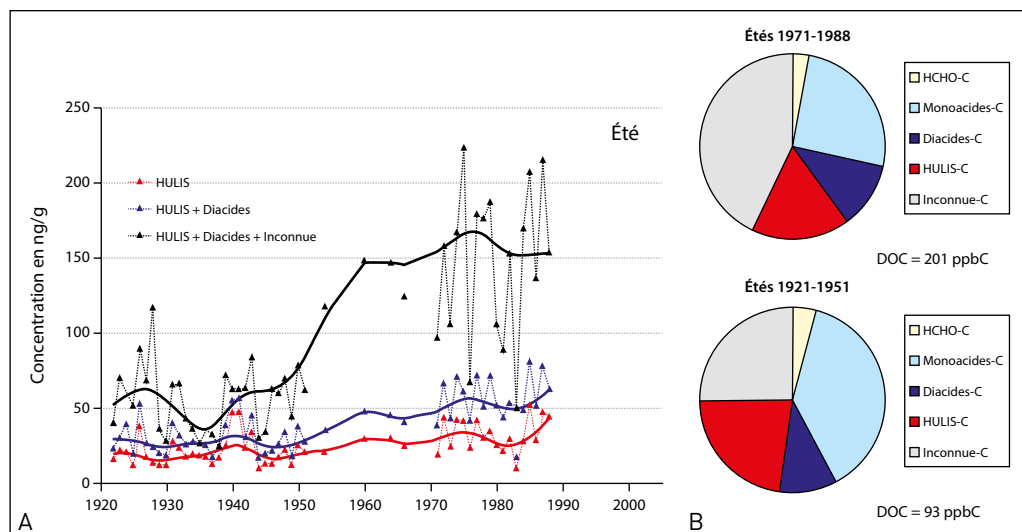


Figure 23

A) Évolution de l'aérosol organique en fonction du temps dans les couches d'été dans les Alpes : en noir la fraction totale, en bleu et rouge les fractions qui ont pu être chimiquement identifiées ; B) spéciation chimique du carbone organique dissout (DOC ; ppbC = parties par milliard de carbone). Les HULIS représentent un groupe de substances chimiques (des polyacides) de structures voisines de celles des acides humiques.

rentes, et seules certaines d'entre elles ont pu être chimiquement identifiées (en bleu et rouge). À ce stade, la cause des tendances observées reste difficile à discuter plus avant car l'essentiel de l'augmentation est dû à une fraction chimiquement non

identifiée. Nous avons alors eu l'idée de mesurer le <sup>14</sup>C du DOC de la glace (Figure 24).

Il convient ici de se rappeler qu'il n'y a plus de <sup>14</sup>C dans les combustibles fossiles, et que la teneur en <sup>14</sup>C de l'atmosphère moderne a doublé suite aux tests nucléaires post-

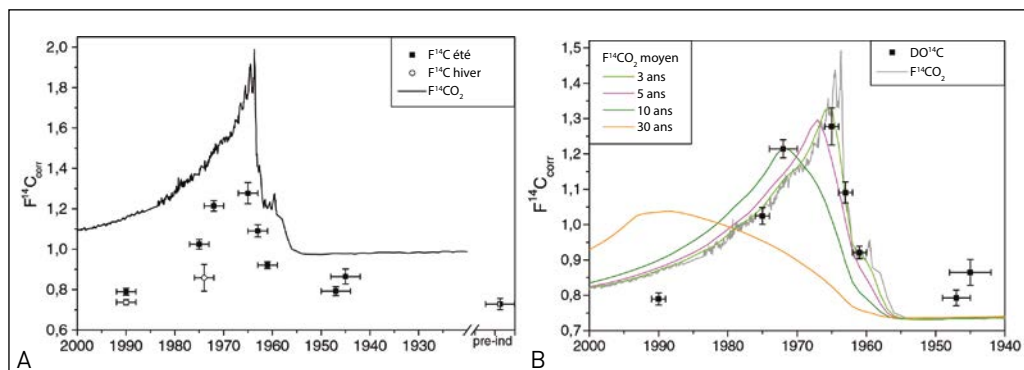


Figure 24

A) Évolution des teneurs en carbone 14 du DOC présent dans la glace du Mont Blanc (notée  $F^{14}C$  et représentée par des barres et des croix) comparée à celle du gaz carbonique atmosphérique (notée  $F^{14}C_{CO_2}$  représentée par la courbe continue) ; B) les 4 courbes en couleur correspondent à l'évolution que l'on aurait dû mesurer si le DOC provenait de la combustion d'arbres de 3 ans, 5 ans, 10 ans, ou 30 ans.

1955. Comme on le voit ici, la fraction de  $^{14}C$  du DOC de la glace en été n'évolue guère entre 1945 et les années 1990 (Figure 24), et suggèrent que 75 % du carbone est d'origine biogénique contre 25 % provenant des combustions fossiles. C'est une surprise car nous venons de le voir, les teneurs en DOC augmentent d'un facteur trois malgré la dominance d'une source biogénique. Si l'on regarde attentivement l'évolution du  $DO^{14}C$  glace et celle du  $^{14}CO_2$  de l'air, on observe de plus que les variations ont été en phase, ce qui signifie que la biosphère vivante (c'est-à-dire la végétation) est la source majeure de DOC. L'autre source biogénique, les feux de forêt, aurait donné une réponse décalée dans le temps car les troncs d'arbres ont intégré sur plusieurs décennies la perturbation en  $^{14}C$ .

Parmi les causes possibles de cette augmentation des émissions de carbone biogénique,

on peut citer l'augmentation des surfaces boisées (40 % en France depuis 1950), les augmentations de la température et de  $CO_2$  qui stimule les émissions par la végétation, ou encore l'augmentation de l'ozone  $O_3$  qui favorise la conversion des composés organiques volatils en aérosol.

Pour aller plus loin dans l'identification de l'origine des aérosols organiques et ainsi mieux prévoir leur évolution dans le futur, il est nécessaire d'approfondir la chimie organique dans la glace. À titre d'exemple, la Figure 25 liste, à gauche, des molécules traceurs de combustion, à droite des précurseurs biogéniques émis par la végétation (le Lévo-glucosan est un sucre formé durant les combustions de biomasse) et au milieu, des substances à poids moléculaires très élevés, dont on sait qu'elles sont abondantes dans l'atmosphère mais dont les origines et modes de formation

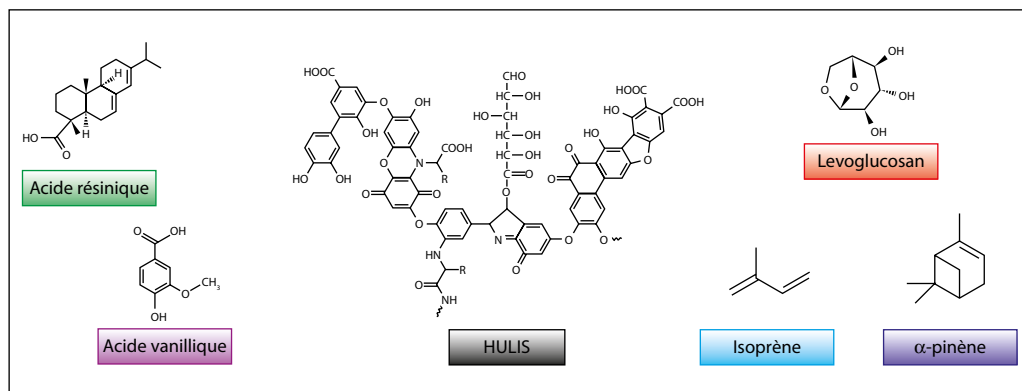


Figure 25

Quelques exemples de molécules organiques constituant l'aérosol organique ou en étant un précurseur gazeux (isoprène et  $\alpha$ -pinène).

HULIS : polyacides de structures voisines de celles des acides humiques.

restent mal connus. Tant que ces questions ne seront pas plus avancées, les modèles ne seront pas capables de générer correctement cet aérosol organique.

## La chimie, un allié pour connaître les climats du passé

L'étude des carottages de glace fournit des échantillons qui peuvent avoir jusqu'à 800 000 ans d'ancienneté. Les analyses de la glace elle-même (composition en isotopes d'hydrogène et d'oxygène) indiquent la variation des températures de la Terre au cours de cette période. L'analyse des gaz occlus (bulles d'air) permet de reconstruire et d'atteindre les concentrations passées en gaz à effet de serre. L'analyse de la composition chimique de la glace renseigne sur l'évolution passée de la charge et de la composition de l'aérosol atmosphérique.

Sur ce dernier point, l'étude plus poussée de composés organiques serait une aide utile pour mieux appréhender l'évolution de l'aérosol organique, qui joue un rôle important tant sur le climat que sur la qualité de l'air.