ULB UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

DI·fusion

Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles /
Université libre de Bruxelles Institutional Repository
Thèse de doctorat/ PhD Thesis

Citation APA:

Verbeke, V. (2005). *Concentrations en gaz dans la glace de mer: développements techniques et implications environnementales* (Unpublished doctoral dissertation). Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences – Géographie, Bruxelles.

Disponible à / Available at permalink : https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/210942/4/b882327b-984e-4b61-8d9f-268e6e7137fe.txt

(English version below)

Cette thèse de doctorat a été numérisée par l'Université libre de Bruxelles. L'auteur qui s'opposerait à sa mise en ligne dans DI-fusion est invité à prendre contact avec l'Université (di-fusion@ulb.be).

Dans le cas où une version électronique native de la thèse existe, l'Université ne peut garantir que la présente version numérisée soit identique à la version électronique native, ni qu'elle soit la version officielle définitive de la thèse.

DI-fusion, le Dépôt Institutionnel de l'Université libre de Bruxelles, recueille la production scientifique de l'Université, mise à disposition en libre accès autant que possible. Les œuvres accessibles dans DI-fusion sont protégées par la législation belge relative aux droits d'auteur et aux droits voisins. Toute personne peut, sans avoir à demander l'autorisation de l'auteur ou de l'ayant-droit, à des fins d'usage privé ou à des fins d'illustration de l'enseignement ou de recherche scientifique, dans la mesure justifiée par le but non lucratif poursuivi, lire, télécharger ou reproduire sur papier ou sur tout autre support, les articles ou des fragments d'autres œuvres, disponibles dans DI-fusion, pour autant que :

- Le nom des auteurs, le titre et la référence bibliographique complète soient cités;
- L'identifiant unique attribué aux métadonnées dans DI-fusion (permalink) soit indiqué;
- Le contenu ne soit pas modifié.

L'œuvre ne peut être stockée dans une autre base de données dans le but d'y donner accès ; l'identifiant unique (permalink) indiqué ci-dessus doit toujours être utilisé pour donner accès à l'œuvre. Toute autre utilisation non mentionnée ci-dessus nécessite l'autorisation de l'auteur de l'œuvre ou de l'ayant droit.

---------- **English Version** ----------

This Ph.D. thesis has been digitized by Université libre de Bruxelles. The author who would disagree on its online availability in DI-fusion is invited to contact the University (di-fusion@ulb.be).

If a native electronic version of the thesis exists, the University can guarantee neither that the present digitized version is identical to the native electronic version, nor that it is the definitive official version of the thesis.

DI-fusion is the Institutional Repository of Université libre de Bruxelles; it collects the research output of the University, available on open access as much as possible. The works included in DI-fusion are protected by the Belgian legislation relating to authors' rights and neighbouring rights. Any user may, without prior permission from the authors or copyright owners, for private usage or for educational or scientific research purposes, to the extent justified by the non-profit activity, read, download or reproduce on paper or on any other media, the articles or fragments of other works, available in DI-fusion, provided:

- The authors, title and full bibliographic details are credited in any copy;
- The unique identifier (permalink) for the original metadata page in DI-fusion is indicated;
- The content is not changed in any way.

It is not permitted to store the work in another database in order to provide access to it; the unique identifier (permalink) indicated above must always be used to provide access to the work. Any other use not mentioned above requires the authors' or copyright owners' permission.

D 03318

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
FACULTE DES SCIENCES

Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement
Laboratoire de Glaciologie



Concentrations en gaz dans la glace de mer : développements techniques et implications environnementales

Thèse de doctorat présentée par

Véronique VERBEKE

en vue de l'obtention du grade
académique de Docteur en Sciences

Août 2005

Sous la direction du Prof. J.-L. TISON

Universite Libre de Bruxelles
003303020

22/08/05

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
FACULTE DES SCIENCES

Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement
Laboratoire de Glaciologie

Concentrations en gaz dans la glace de mer : développements techniques et implications environnementales

Thèse de doctorat présentée par

Véronique VERBEKE

en vue de l'obtention du grade académique de Docteur en Sciences

Août 2005

Sous la direction du Prof. J.-L. TISON

Au Prof. Jean-Louis Tison, pour son suivi, son support, son efficacité, ses conseils... et pour m'avoir prise sous son aile pendant toutes ces années. Ton dynamisme et tes encouragements, que ce soit au laboratoire, sur le terrain ou en symposium, sont impressionnants... et contagieux ! Mention spéciale enfin pour ton investissement au cours de ces derniers mois, qui étaient pourtant déjà plus que bien remplis...

Aux autres « pontes » du laboratoire, les Prof. Réginald Lorrain et Roland Souchez, pour m'y avoir accueillie, pour m'avoir encadrée dans mes expériences d'assistante et de recherche, et pour leur soutien. Les expériences vécues au laboratoire pendant ces 6 années, en particulier les voyages réalisés aux deux pôles, resteront gravées dans ma mémoire !

Aux Dr. Véronique Schoemann et Sylvie Becquevort, ainsi qu'à Bruno Delille, pour leur disponibilité, leur investissement, leurs encouragements et leur aide sans faille dans ma découverte des micro-organismes et des carbonates...

Aux techniciens de la société « Interscience », en particulier à MM. Henry Jacobs et Kris Steenwegen pour avoir guidé mes pas sur le chemin de la chromatographie gazeuse... et porté une oreille attentive aux vagues de questions et de problèmes auxquelles ils ont été soumis.

A toutes les personnes croisées lors des missions et voyages (d'origine belge, néo-zélandaise, allemande, britannique, canadienne et j'en oublie certainement) pour m'avoir rendu ces moments exceptionnels, tant du point de vue scientifique qu'humain.

Aux Prof. Richard Zeebe et Franck Millero, pour le coup de pouce donné à la compréhension des problèmes rencontrés dans le cadre de ce travail et à l'élaboration d'une solution.

A M. Yves Simon (technicien au service de mécanique appliquée, Faculté des Sciences Appliquées, U.L.B.) pour son aide, son imagination et sa disponibilité, ainsi qu'à M. Jaques De Maeyer (souffleur de verre de l'U.L.B.). Votre présence rapide et efficace lors des problèmes mécaniques ou des casses m'aura été d'une grande aide dans les moments difficiles.

A MM. Jacques-Alexis Humbert et Pascal Rosier pour m'avoir initiée aux joies du moulage ; à Benjamin Wayens pour m'avoir (ré)initiée aux facéties d'Arcview ; au Dr. Olivier Eulaerts pour son investissement dans mes problèmes de bulles.

Merci !

A Claire Lelouchier, pour son amitié et ses encouragements, et pour avoir courageusement subi un tas de photocopies. A Saida El Amri, pour son enthousiasme et pour avoir affronté les « quelques » analyses et lames minces avec sourire et efficacité ! A Ala Khazendar, Anne Trevena et Fabienne Debecker dont la présence a dynamisé l'équipe.

A mes comparses : Denis Samyn et Suzanne Sleewaegen, pour les papotes qui remontent le moral, pour leur soutien et leur amitié. Dix ans déjà, petite sœurette, le temps passe vite !

A mes amis géographes, « badmintonesques », grimpeurs, pour les doux moments de détente et de plaisir qu'ils m'ont offert pendant toutes ces années... Je vous ai quelque peu délaissés ces derniers mois, on se rattrapera !

A ma famille, pour leur présence, leur soutien, leurs encouragements... et j'en passe ! Petit bonus pour mon papa et sa lecture attentive d'une première version de ce travail.

A la famille Dawirs également, pour leur soutien et leur intérêt... et pour m'avoir offert un ermitage côtier fort agréable et efficace !

A Robert enfin, qui me supporte stoïquement depuis plus de 6 ans déjà, pour tout et tout le reste...

Merci !

Table des matières

INTRODUCTION p. 1

1ᵉ PARTIE : CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DES GLACES DE MER

I. Les glaces de mer : formation et physico-chimie p. 7
I.1. Structure atomique et composition p. 7
I.2. Formation et classification des glaces de mer p. 9
I.2.a. Formation p. 9
I.2.b. Classification morphologique p. 10
I.2.c. Classification génétique p. 11
I.2.c.1. Formation thermodynamique p. 11
➢ Formation de frazil p. 11
➢ Glace de congélation p. 14
➢ "Snow ice" p. 16
➢ "Superimposed ice" p. 16
➢ Glace de platelet p. 17
➢ Glace pluriannuelle p. 18
I.2.c.2. Formation dynamique p. 18
➢ "Rafting" et "ridging" p. 18
I.2.d. Classification liée à la localisation p. 19
I.3. Incorporation des impuretés p. 20
I.3.a. Incorporation initiale des impuretés dans la glace p. 20
I.3.a.1. Impuretés dissoutes et gazeuses p. 20
➢ Morphologie p. 20
➢ Quantification de l'incorporation par le modèle de "couche limite" p. 24
I.3.a.2. Impuretés solides p. 26
I.3.b. Processus de dessalage p. 27
I.3.b.1. La migration de poches de saumure p. 27
I.3.b.2. L'expulsion de saumure p. 28

I.3.b.3. Le drainage par gravité p. 29
I.3.b.4. La "chasse d'eau" p. 32
I.3.c. Salinité moyenne et profil de salinité p. 32
I.3.d. Volume, salinité et composition de la saumure p. 34
I.3.d.1. Salinité et volume de la saumure p. 34
I.3.d.2. Composition de la saumure p. 37
I.3.d.3. Impact sur la physico-chimie de la glace p. 38
I.3.e. Solubilité des gaz dans l'eau p. 39
I.3.e.1. Définitions p. 39
I.3.e.2. Unités p. 40
I.3.e.3. Expressions de la solubilité p. 40
I.3.e.4. Le concept d'idéalité p. 41
➢ La loi de Raoult p. 41
➢ La loi de Henry p. 42
➢ Le concept de fugacité p. 43
I.3.e.5. Relations de solubilité basées sur la loi de Raoult p. 44
➢ Déviations par rapport à la loi de Raoult p. 44
I.3.e.6. La solubilité des gaz p. 45
➢ Effet de la salinité p. 46
➢ Effet de la pression p. 47
➢ Effet de la température p. 48
➢ Effet de la présence d'autres gaz p. 48
I.3.e.7. Calcul de la solubilité des gaz p. 49
I.3.f. Volume et composition de l'air dans la glace p. 51
I.3.f.1. Contenu total en gaz p. 51
I.3.f.2. Composition du gaz p. 53

II. Biologie dans les glaces de mer p. 56
II.1. Introduction p. 56
II.1.a. Conditions de vie p. 56
II.1.b. Terminologie p. 57
II.1.c. Composition de la SIMCO p. 57
II.2. Origine de la biologie dans la glace de mer p. 60
II.2.a. Mécanismes d'incorporation des organismes p. 60
II.2.b. Evolution de la SIMCO avec le temps p. 62
II.3. Les différentes communautés p. 64
II.3.a. Communautés de surface p. 65
II.3.b. Communautés internes p. 66
II.3.c. Communautés basales p. 68
II.3.d. Communautés sous-glaciaires p. 69

II.4. Limitations, succession dans le temps et valeurs de référence p. 69
II.4.a. Limitations de la productivité p. 69
II.4.b. Succession dans le temps p. 70
II.4.c. Valeurs de référence p. 73
II.5. Adaptation des organismes au milieu p. 77
II.5.a. Luminosité p. 77
II.5.a.1. Adaptation aux faibles intensités lumineuses p. 78
II.5.a.2. Adaptation aux fortes intensités lumineuses p. 79
II.5.b. Température p. 80
II.5.c. Salinité p. 82
II.5.d. Oxygène p. 85
II.6. Influence sur la chimie de la glace de mer p. 86

2e PARTIE : PRESENTATION DES GLACES ETUDIEES

I. Glaces artificielles p. 89
II.1. Epaisseur de glace p. 91
II.2. Echantillonnage de glace p. 92

II. Glaces naturelles p. 94
II.1. La mer de Ross p. 94
II.1.a. Localisation p. 94
II.1.b. Vents, marées et courants p. 96
II.1.b.1. Les vents p. 96
II.1.b.2. Les marées p. 97
II.1.b.3. Les courants p. 97
II.1.c. Polynyas p. 99
II.1.d. Englacement p. 101
II.1.d.1. Dérive de la glace de mer p. 104
II.1.d.2. Répartition en zones p. 106
II.1.d.3. La Baie de McMurdo p. 108
II.1.e. Composition en gaz dissous p. 108
II.2. NBP 98/3 p. 111
II.3. McM 99 p. 114

3e PARTIE : APPAREILLAGES ET TECHNIQUES

I. Analyse du contenu total en gaz p. 117
I.1. Analyse via une ligne de vide liée à une pompe Toepler p. 117

II. Analyse de la composition des gaz p. 119
II.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse p. 119
II.1.a. Le principe p. 119
II.1.b. Les appareils p. 120
II.1.b.1. *GC* "Varian 3300" p. 120
II.1.b.2. *GC* "Interscience" p. 121
II.1.c. Méthode d'analyse p. 122

III. Analyse de la salinité p. 126
III.1. Analyse par conductimétrie p. 126
III.1.a. Le principe p. 126
III.1.b. L'appareil p. 126
III.1.c. Réalisation d'une courbe d'étalonnage p. 127

IV. Analyse de la concentration en anions p. 128
IV.1. Analyse par le chromatographe en phase liquide p. 128
IV.1.a. Le principe p. 128
IV.1.b. L'appareil p. 128

V. Analyse de la concentration en cations p. 130
V.1. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique p. 130
V.1.a. Le principe p. 130
V.1.b. L'appareil p. 130

VI. Réalisation de lames minces p. 132

VII. Fabrication de glace expérimentale p. 133
VII.1. Description du dispositif expérimental p. 133
VII.2. Description du dispositif de refroidissement p. 134
VII.2.a. Le cryostat p. 134
VII.2.b. Le système de circulation externe p. 134
VII.2.c. L'ordinateur lié au cryostat p. 135
VII.3. Congélation à vitesse constante p. 135
VII.4. Déroulement des expériences p. 136

4e PARTIE : TEXTURE DES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Introduction p. 137

II. Glaces artificielles d'Interice III p. 137

III. Glaces naturelles : NBP 98/3 p. 144
III.1. La répartition latitudinale en automne 1998 p. 144
III.2. Comparaison avec NBP 99/1 p. 149

IV. Glaces naturelles : McM 99 p. 152

5e PARTIE : CONTENU TOTAL EN GAZ DES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Introduction p. 155

II. Glaces artificielles d'Interice III p. 155
II.1. Glaces échantillonnées les jours # 3 et 10 p. 155
II.2. Glaces échantillonnées le jour # 18 p. 157
II.3. Comparaison avec la salinité p. 158

III. Glaces naturelles : NBP 98/3 p. 161
III.1. Efficacité de l'incorporation initiale p. 163
III.2. Effet température - salinité p. 164
III.3. Influence de la biologie p. 165
III.4. En résumé p. 167

IV. Glaces naturelles : McM 99 p. 168
IV.1. Résultat des analyses p. 169
IV.2. Formation des bandes p. 170
IV.2.a. Périodicité des bandes p. 170
IV.2.b. Impact des variations de température de surface p. 171
IV.2.c. Mécanismes de formation des bandes p. 172

6e PARTIE : COMPOSITION DES GAZ DANS LES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Spécificité des glaces de mer p. 175

I.1. Introduction p. 175

I.2. Le système des carbonates p. 176

I.2.a. Les différents composés du système des carbonates p. 176

I.2.b. L'effet des température, pression et salinité p. 180

I.2.c. Le choix des constantes d'équilibre p. 182

I.3. Application à la méthode "traditionnelle" p. 183

I.4. Estimation théorique de l'importance des biais de mesure p. 185

I.5. Estimation expérimentale de l'importance des biais de mesure p. 190

I.5.a. Eau de mer artificielle p. 191

I.5.b. Formation des différents blocs de glace p. 192

I.5.c. Analyse de la composition des gaz p. 194

I.5.c.1. Le bloc "0‰" p. 196

I.5.c.2. Le bloc "35‰ NaCl" p. 198

I.5.c.3. Le bloc "35‰ Artificiel" p. 199

I.5.c.4. Augmentation progressive de la concentration en CO_2 entre les injections successives dans tous les blocs p. 200

I.5.c.5. Travail à -5°C ou pression atmosphérique p. 200

I.6. Estimation des erreurs de mesure p. 205

I.7. Nouvelles méthodes d'analyse de la composition des gaz dans les glaces de mer p. 209

I.7.a. Analyse de la composition en oxygène + argon et azote p. 209

I.7.b. Analyse de la composition en dioxyde de carbone p. 211

I.7.b.1. Elaboration du récipient p. 212

I.7.b.2. Tests de remontée de température p. 213

I.7.b.3. Mode opératoire p. 215

I.7.b.4. Analyses-test de la méthode p. 216

I.7.b.5. Comparaison avec des mesures indépendantes de la pCO_2 p. 218

II. Composition des gaz dans les glaces naturelles : McM 99 p. 226

II.1. Incorporation initiale des gaz p. 228

II.2. Diffusion post-génétique au sein du "skeletal layer" p. 229

II.3. Evolution de la composition des saumures lors de leur prise au piège dans la glace : synthèse p. 230

III. Composition des gaz dans les glaces naturelles : NBP 98/3 p. 232
III.1. Composition des gaz autres que le dioxyde de carbone p. 232
III.1.a. Analyses réalisées avec le GC "Varian" p. 232
III.1.a.1. Répartition spatiale p. 233
III.1.a.2. Comparaison avec les caractéristiques biologiques p. 235
III.1.a.3. Premier groupe de stations p. 238
III.1.a.4. Deuxième et troisième groupes de stations p. 238
III.1.b. Analyses réalisées avec le GC "Interscience" p. 242
III.2. Concentration en dioxyde de carbone p. 244
III.2.a. Explication de la sursaturation observée : respiration bactérienne lors du stockage p. 245
III.2.b. Explication de la sursaturation observée : processus d'incorporation physico-chimiques p. 249
III.2.c. Profils comparés O_2+Ar et CO_2, et implications sur l'activité biologique p. 251

IV. Glaces artificielles d'Interice III p. 255
IV.1. Composition du premier incrément de glace formé p. 257
IV.2. Contenu en chlorophylle *a* p. 260
IV.3. Evolution de la concentration avec le temps p. 262
IV.3.a. Profils au jour # 10 p. 262
IV.3.b. Profils au jour # 18 p. 263
IV.3.c. Le cas particulier des 4 cm de la couche de surface p. 263
IV.4. Comparaison avec les analyses par micro-optodes p. 264
IV.4.a. La technique des micro-optodes p. 265
IV.4.b. Comparaison avec les résultats obtenus avec le GC "Varian" p. 267

CONCLUSION p. 271

BIBLIOGRAPHIE p. 277

Liste des figures

Figure 1. Cartes de la concentration journalière de la glace de mer dans l'hémisphère Sud lors de son étendue maximale et minimale (Comiso, 2003, p. 130). p. 1

Figure 1.I.1. Structure atomique de la glace (Weeks et Ackley, 1986, p. 11). p. 7

Figure 1.I.2. Diagramme des phases de la glace de mer « standard ». Les cercles indiquent la température à laquelle les sels précipitent (Assur, 1958, repris par Weeks et Ackley, 1986, p. 19). p. 9

Figure 1.I.3. Température de maximum de densité (t_{pmax}) et du point de congélation (t_g) de l'eau de mer à différentes salinités (Weeks et Ackley, 1986, p. 24). p. 10

Figure 1.I.4. Illustration des différents types de glace de mer, en fonction de la classification détaillée dans le texte (photos : a et c : V. Verbeke ; b et h : J.-L. Tison ; d à g, i et j : Worby, 1999). p. 12

Figure 1.I.5. Représentation schématique du processus de sélection géométrique des cristaux de glace. Les flèches indiquent l'orientation de l'axe c (Weeks et Ackley, 1986, p. 42). p. 15

Figure 1.I.6. Zone de surfusion constitutionnelle dans le liquide à l'avant d'un interface en progression. Sur la figure de gauche, la courbe pleine représente le profil de salinité à l'interface. Sur celle de droite, la courbe pleine représente le profil observé de température et la pointillée le profil de température à l'équilibre (Eicken, 2003, p. 45). p. 21

Figure 1.I.7. Représentation schématique de l'interface dendritique (d'après Harrisson et Tiller, 1963a, p. 220). p. 22

Figure 1.I.8. Représentation schématique des trois types d'inclusions de saumure (1 : poches de saumure, 2 : lit de saumure, 3 : chenal de drainage) p. 23

Figure 1.I.9. Représentation schématique d'un chenal de drainage de la saumure (Lake et Lewis, 1970, p. 594). p. 31

Figure 1.I.10. a) Profil de salinité moyen mesuré sur des carottes échantillonnées en hiver dans la mer de Weddell (ligne continue) et écart-type par rapport à la moyenne (ligne tiretée). b) Graphe de la salinité moyenne des carottes échantillonnées dans la mer de Weddell en hiver (△, ◊, ★, ○, ✳, □ et ■) et en été (×) en fonction de l'épaisseur du sondage (d'après Eicken, 1992, p. 15549 et 15555). p. 33

Figure 1.I.11. Les 4 types de profil de salinité observés dans la glace de mer : en « *C* » (tirets), en « S » (continu), en « ? » (tirets-points) et en « I » (pointillés) (d'après Eicken, 1992, p. 15548). p. 33

Figure 1.I.12. Profil de salinité d'une glace de mer columnaire jeune (12 cm d'épaisseur, cercles pleins). La ligne pointillée donne la salinité d'une glace nouvellement formée suite à la ségrégation de sels à l'interface, telle que prédite par l'équation reliant la salinité de la glace au coefficient de fractionnement effectif, sur base des taux de croissance mesurés. Si du drainage par gravité se produit, le profil évoluera vers la courbe pointillée. En cas d'expulsion de saumure (en plus du drainage par gravité), vers la courbe pleine. Ces deux derniers profils ont été calculés à partir des relations fournies par Cox et Weeks, 1988, précisées aux chapitres I.3.b.2. et I.3.b.3. La courbe avec les astérisques montre la salinité d'une glace « chaude » soumise à un dessalage plus important (Eicken, 2003, p. 52). p. 34

Figure 1.I.13. Pressions partielles de vapeur d'un constituant en fonction de sa fraction molaire (Atkins, 1998, p. 133). p. 43

Figure 1.II.1. Observations au microscope d'organismes trouvés dans la glace de mer. a) diatomée centrique *(x400)*, b) diatomée pennée *(x400)*, c) choanoflagellé *(x400)*, d) cellule isolée de *Phaeocystis (x1000)*, e) vue rapprochée de *Phaeocystis Antarctica*, f) bactéries *(x 1000)* (a) à d) : Tison et al., 2004 ; e) et f) : Tison et al., 2005). p. 58

Figure 1.II.2. Les cellules de Langmuir. A gauche : représentation schématique (Pinet, 2000, p. 201), à droite : photographie (D. Woolf, http://www.misu.su.se/~dolan/norfa/litt6/BreakingWaves%5B1%5D.ppt). p. 61

Figure 1.II.3. Représentation schématique des communautés biologiques trouvées dans la glace de mer (figure de gauche, Horner et al., 1992, p. 421) et différentiation en fonction des deux types de glace de mer (figure de droite, Arrigo et Thomas, 2004, p. 472). p. 65

Figure 1.II.4. Représentation schématique du cycle du DMSP et réaction de décomposition de celui-ci (d'après Dacey et Wakeham, 1986, p. 1315). p. 84

Figure 2.I.1. Représentation schématique du bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III » (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke). p. 89

Figure 2.I.2. Bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III ». Les réservoirs en polyéthylène « C » et « D » sont visibles à l'avant plan, ainsi que le système d'éclairage différencié (Photo : V. Verbeke). p. 89

Figure 2.I.3. Représentation schématique du bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III ». Les nombres indiqués correspondent aux épaisseurs de glace mesurées (en cm) le 7 mai 2001 (jour # 8) (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke). p. 91

Figure 2.I.4. Evolution de l'épaisseur en fonction du temps lors de la première phase du projet « Interice III ». p. 92

Figure 2.I.5. Récipient contenant un échantillon (et de l'eau du bassin) récolté le jour # 3 de la première phase du projet « Interice III » (Photo : V. Verbeke). p. 93

Figure 2.II.1. Localisation de la mer de Ross (d'après Atlas World Sites http://www.sitesatlas.com/Maps/Maps/Antarctica.htm). p. 94

Figure 2.II.2. Profondeur des fonds marins dans la mer de Ross (d'après Mac Ayeal, 1984, p. 608). p. 95

Figure 2.II.3. Reproduction partielle des directions d'écoulement des vents de surface au-dessus du continent Antarctique (d'après Parish et Bromwich, 1987, p. 53). p. 96

Figure 2.II.4. Circulation de surface dans la mer de Ross. Les zones grisées représentent les courants mesurés sous la plate-forme de glace flottante de Ross (Assmann et al., 2003, p. 5). p. 98

Figure 2.II.5. La baie de McMurdo. Les triangles correspondent à des sites d'échantillonnages et le nombre représenté en italique au pourcentage de glace de platelet dans le sondage. Les contours représentent la surfusion des eaux de surface (mdeg) mesurée en octobre-novembre 1982 par Lewis et Perkin (1985) (Jeffries et al., 1993, p. 229). p. 99

Figure 2.II.6. Image satellite infra-rouge (résolution de 1km) de l'Ouest de la mer de Ross le 21 mai 1995 montrant les quatre polynyas citées dans le texte (Jeffries et Adolphs, 1997, p. 194). p. 100

Figure 2.II.7. Pourcentage moyen de concentration mensuelle de glace de mer dans la mer de Ross (Sturman et Anderson, 1986, p. 57). p. 103

Figure 2.II.8. Scénario généralisé des mouvements de la glace de mer dans la mer de Ross. Les cercles ouverts représentent l'étendue maximale vers le nord au mois concerné (Sturman et Anderson, 1986, p. 58). p. 104

Figure 2.II.9. Changements saisonniers de la trajectoire de la glace de mer entre le début de la congélation en février et novembre 1998, d'après des photos satellites (Arrigo et al., 2003, p. 14-7 et 14-8). p. 105

Figure 2.II.10. Dérive observée des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 (a) et NBP 99/1 (b). Les carrés blancs correspondent aux lieux de déploiement des bouées et les cercles pleins à la fin des trajectoires observées (Tin et al., 2004, p. 438). p. 106

Figure 2.II.11. pCO_2 de surface en été (23 janvier au 2 février 1997). Les valeurs de pCO_2 ont été calculées pour une température constante de 4°C. Les lignes solides délimitent les 3 zones définies dans le texte. La ligne pointillée correspond à la limite de la plate-forme de glace flottante de Ross et la ligne tiretée à l'isobathe 1000 m (Sweeney et al., 2000a, p. 3373). p. 111

Figure 2.II.12. Localisation des différentes stations échantillonnées dans le cadre de l'expédition NBP 98/3. Les lignes pointillées correspondent aux limites de la banquise en février et septembre 1998 (d'après Arrigo et al., 2003) (Réalisation : V. Verbeke). p. 113

Figure 2.II.13. Localisation des différentes stations échantillonnées dans le cadre des expéditions NBP 98/3 (ronds) et NBP 99/1 (carrés) (Réalisation : V. Verbeke). p. 113

Figure 2.II.14. Localisation de la station « 4 » (« Arrival Height ») échantillonnée dans le cadre de l'expédition McM 99 (Verbeke et al., 2002, p. 160). p. 114

Figure 2.II.15. Photographie des carottes McM 99 4c, coupées en deux. A gauche : la partie supérieure, à droite, la partie inférieure. L'échelle à gauche est décimétrique. L'alternance de bandes de glace blanchâtre et transparente, d'épaisseur variable en fonction de la profondeur dans la glace, y est bien visible (Photos : V. Verbeke). p. 115

Figure 3.I.1. Pompe Toepler (à gauche, remplie de mercure) et sa ligne de vide (à droite) (Photo : V. Verbeke). p. 117

Figure 3.I.2. Gamelle en verre utilisée pour les analyses de contenu total en gaz dans les glaces (Photo : V. Verbeke) p. 118

Figure 3.II.1. Représentation schématique des différents constituants du GC « Varian » (d'après Varian). p. 120

Figure 3.II.2. Représentation schématique des différents constituants du GC « Interscience » (d'après Interscience). p. 121

Figure 3.II.3. Gamelle métallique utilisée pour l'extraction à sec des gaz contenus dans un échantillon de glace (à gauche). A droite, le détail de l'intérieur du récipient de la gamelle, contenant la barre métallique destinée à imprimer un mouvement erratique aux billes lors du broyage (sur la droite de la photo) (Photo : V. Verbeke). p. 123

Figure 3.II.4. Représentation schématique de la méthode traditionnelle d'analyse de la composition des gaz contenus dans la glace (Réalisation : V. Verbeke). p. 124

Figure 3.III.1. Conductimètre (à gauche) et bain thermostatique (à droite) (Photo : V. Verbeke). p. 127

Figure 3.IV.1. Le chromatographe en phase liquide -à droite- et le passeur d'échantillon -au centre- (Photo : V. Verbeke). p. 128

Figure 3.V.1. Le spectrophotomètre d'absorption atomique (ou SpectrAA) Varian 300 et son passeur automatique d'échantillons à l'avant-plan (Photo : V. Verbeke). p. 131

Figure 3.VI.1. La platine nicols croisés (Photo : V. Verbeke). p. 132

Figure 3.VII.1. Le dispositif expérimental. La photo de gauche montre le réservoir (et les 17 robinets) et la cuve à alcool emboîtée à son sommet. La photo de droite montre le système de trop-plein ainsi que le manchon des cuves (Photos : V. Verbeke). p. 133

Figure 3.VII.2. Le dispositif expérimental, relié au cryostat (à gauche) via le système de circulation externe (Photo : V. Verbeke). p. 134

Figure 3.VII.3. Relevé de la température de la chambre froide lors de la formation d'un des blocs de glace réalisés dans le cadre de ce travail. p. 135

Figure 3.VII.4. Vitesse de progression du front de gel déterminée (par l'insertion d'une aiguille stérilisée dans les robinets du réservoir) lors de la formation d'un des blocs réalisés dans le cadre de ce travail. p. 136

Figure 4.II.1. Lames minces des glaces échantillonnées dans le réservoir « High light 1 » (A) les jours # 3, 10 et 18. Les flèches indiquent le sens du courant induit par la pompe. L'échelle est exprimée en cm (Photos : V. Verbeke). p. 139

Figure 4.III.1. Représentation cartographique des types de glace et de l'épaisseur des carottes « c » échantillonnées lors de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke). p. 145

Figure 4.III.2. Photographies (sous nicols croisés) des lames minces réalisées sur les carottes « c » des stations 162, 137 et 147 de la mission NBP 98/3. Diagrammes à secteurs : épaisseur et texture de ces carottes telles que symbolisées sur la figure 4.III.1. (Photos : V. Verbeke). p. 146

Figure 4.III.3. Hauteurs moyennes et proportion moyenne de la surface de glace correspondant aux têtes des rides observées, en fonction de la latitude, lors de la mission NBP 98/3. Les astérisques signifient qu'aucune ride n'a été observée dans cette gamme de latitude (Tin et al., 2003, p. 52). p. 148

Figure 4.III.4. Processus d'épaississement de la glace tels que modélisés le long de la dérive observée des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 (a) et NBP 99/1 (b). Les carrés blancs correspondent aux lieux de déploiement des bouées et les cercles pleins à la fin des trajectoires observées (d'après Tin et al., 2004, p. 438 et 444). p. 148

Figure 4.III.5. Représentation cartographique des types de glace et de l'épaisseur des carottes échantillonnées lors des missions NBP 98/3 et 99/1. Pour des raisons pratiques, cette carte ne reprend que les deux textures principales (granulaire et columnaire). Les flèches correspondent à la dérive de la glace intégrée sur 1 an et les pointillés à des dynamiques localisées dans le temps, suivant Sturman et Anderson (1986) et Arrigo et al. (2003) (Réalisation : V. Verbeke). p. 150

Figure 4.IV.1. Demi-carottes, lames épaisses et lames minces de la carotte McM 99 4c (Verbeke et al., 2002, p. 159). p. 153

Figure 4.IV.2. La baie de McMurdo. Les triangles correspondent à des sites d'échantillonnages et le nombre représenté en italique au pourcentage de glace de platelet dans le sondage (Jeffries et al., 1993, p. 229). Les contours représentent la surfusion des eaux de surface (mdeg) mesurée en octobre-novembre 1982 par Lewis et Perkin (1985). Le pourcentage de glace de platelet observé pour la station McM 99 4c y est ajouté (losange, en bas à droite). p. 154

Figure 5.II.1. Contenu total en gaz des blocs échantillonnés les jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs. Les valeurs obtenues, représentées par les symboles, correspondent à une valeur moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon analysé, représentée par les tirets (« épaisseur concernée »). p. 156

Figure 5.II.2. Salinité de la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs. Les échantillons entourés de parenthèses correspondent à ceux dont la valeur est influencée par la congélation en bloc de l'eau du réservoir. p. 158

Figure 5.II.3. Concentration en ion chlore (et équivalent en salinité suivant un rapport de 1.80655, caractéristique de l'eau de mer (Pinet, 2000)) de l'eau contenue sous la glace lors des échantillonnages des jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs. p. 159

Figure 5.III.1. Contenu total en gaz de l'ensemble des échantillons des carottes NBP 98/3. a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte. p. 161

Figure 5.III.2. Contenu total en gaz de l'ensemble des carottes NBP 98/3, tenant compte de la texture des différents échantillons. a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte. p. 163

Figure 5.III.3. Contenu total en gaz de l'ensemble des carottes NBP 98/3, tenant compte du contenu en chlorophylle a des différents échantillons. a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte. Les courbes délimitent les contenus maximaux observés en fonction de la profondeur, la valeur supérieure à 25 ml/kg de glace exceptée (tireté : avec chlorophylle a ; pointillé : sans chlorophylle a). p. 166

Figure 5.IV.1. Contenu total en gaz (représenté par des losanges lorsque les bandes ont été analysées individuellement et par des cercles pleins lorsque 2 bandes successives ont été analysées simultanément, axe du dessous) et concentration en chlore (croix, axe du dessus) des niveaux blanchâtres et translucides de la glace McM 99 4c (d'après Verbeke et al., 2002, p. 163). p. 169

Figure 6.I.1. Le système des carbonates dans la glace de mer (figure adaptée pour la glace de mer à partir de la figure 5.19d de Pinet, 2000). p. 177

Figure 6.I.2. Les concentrations des différents composés du système des carbonates en fonction du pH, à 25°C, 35‰ et DIC = 2100 µmol/l (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 5). p. 178

Figure 6.I.3. Effet de différents processus sur DIC et TA (flèches). Les lignes solides et tiretées représentent les niveaux constants de CO_2 dissous (µmol/l) et de pH respectivement, en fonction de DIC et TA (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 7). p. 179

Figure 6.I.4. pCO_2 de l'eau de mer en fonction de la température (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 64). p. 182

Figure 6.I.5. Vitesse de formation des différents blocs. p. 193

Figure 6.I.6. Composition ionique des glaces formées. p. 194

Figure 6.I.7. a : lame mince horizontale réalisée à la base d'un échantillon formé par congélation d'eau milliQ à 8mm/h (bloc I^*_8, Killawee et al., 1998, p. 3645). b : lame mince horizontale réalisée à la base du bloc « 0‰ » (Photo : S. El Amri). p. 196

Figure 6.I.8. Relation entre la concentration en CO_2 mesurée dans l'atmosphère après rééquilibrage avec les échantillons du bloc « 35‰ Artificiel » et le rapport de volume entre l'atmosphère et la glace. p. 204

Figure 6.I.9. Erreur réalisée sur l'analyse de la pCO_2 des saumures (200 ppmv à gauche, 900 ppmv à droite) pour différents rapports de volume entre atmosphère et glace, pour différentes concentrations de standard. p. 207

Figure 6.I.10. Erreur réalisée sur l'analyse de la pCO_2 des saumures pour différents rapports de volume entre atmosphère et glace, la pCO_2 initiale de la saumure étant entre 200 et 900 ppmv et celle du standard de 550 ppmv. Les valeurs en % correspondent aux erreurs calculées lorsque la pCO_2 de la saumure est de 200 et 900 ppmv. p. 208

Figure 6.I.11. Récipient à section intérieure carrée fabriqué en vue de l'analyse du dioxyde de carbone contenu dans les glaces de mer (vue du dessus à gauche et latérale à droite). Le récipient a un diamètre supérieur de 10 cm et une section interne de ~4cm de coté (Photo : V. Verbeke). p. 212

Figure 6.I.12. Echantillon de glace introduit dans la gamelle (insérée dans le bain à -50°C) et dans lequel la sonde de température est placée (Photo : V. Verbeke). p. 214

Figure 6.I.13. Gamelle, isolée de l'atmosphère, dans son bain à -50°C. Le fil qui sort au niveau du collier de serrage est le fil de la sonde de température (Photo : V. Verbeke). p. 214

Figure 6.I.14. Gamelle, isolée de l'atmosphère, insérée dans le second bain (à +3°C) (Photo : V. Verbeke). p. 215

Figure 6.I.15. Représentation schématique de la méthode d'analyse de la pCO_2 de la saumure de la glace de mer (Réalisation : V. Verbeke). p. 216

Figure 6.I.16. Photographie des différentes parties du système de mesure de la pCO_2 des saumures de la glace de mer (à gauche) ainsi que de son utilisation sur le terrain (à droite) (Photo : J.-L. Tison). p. 219

Figure 6.I.17. Résultat des analyses de la pCO_2 de la saumure contenue dans la glace de la station XIII, réalisées sur le terrain (ligne pointillée) et au laboratoire en amenant la glace à -3°C (nouvelle méthode). p. 220

Figure 6.I.18. Résultat des analyses de la pCO_2 de la saumure contenue dans les glaces des stations XII et XIII, réalisées sur le terrain (ligne pointillée) et au laboratoire en amenant la glace à température in situ. Les analyses réalisées par injection de standard de [CO_2] de 562 ppmv correspondent aux lignes pleines et cercles pleins. L'erreur estimée (à partir des simulations Matlab décrites au chapitre I.6.) sur ces analyses est intégrée par les triangles blancs. Les analyses réalisées par injection du standard de [CO_2] de 298 ppmv sont représentées par les lignes pointillées et carrés noirs. p. 222

Figure 6.I.19. Estimation de l'erreur réalisée lors de la mesure de la pCO_2 de la saumure par injection du standard 558 ppmv de CO_2, via simulation Matlab (estimation réalisée à -3°C, une température plus basse donnant une erreur moins importante) et erreur effectivement déterminée par injection d'un standard moins concentré. p. 224

Figure 6.II.1. Reproductibilité des niveaux de bandes entre les carottes McM 99 4c et McM 99 4d entre 35 et 57.5 cm de profondeur (d'après Verbeke et al., 2002, p. 159). p. 226

Figure 6.II.2. Composition en O_2 + Ar (à gauche), N_2 (au centre) et rapport (O_2+Ar)/N_2 (à droite) des bandes situées entre 19 et 62 cm de profondeur sur la carotte McM 99 4d. Les valeurs des bandes blanchâtres sont représentées par les ronds blancs et celles de bandes translucides par les ronds noirs. Les lignes de référence (lignes tiretées verticales) correspondent au rapport (O_2+Ar)/N_2 dans l'atmosphère et dans l'eau de mer (-1.9°C et 35‰). p. 227

Figure 6.III.1. Composition en O_2 + Ar (%) de trois stations (152-2c, 157-1c et 133-2c) représentatives des différentes stations échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes tiretées correspondent aux concentrations en O_2+Ar dans l'atmosphère et dans l'eau de mer (-1.9°C, 35‰). p. 233

Figure 6.III.2. Représentation des concentrations maximales en O_2 + Ar dans les carottes des différentes stations de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke). p. 235

Figure 6.III.3. Représentation des concentrations maximales en O_2 + Ar (à gauche) et du contenu maximal en Chl *a* (au centre) et en bactérie (à droite) dans les carottes des différentes stations de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke). p. 236

Figure 6.III.4. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et le contenu en chlorophylle *a* à cette profondeur dans les carottes de la mission NBP 98/3. p. 237

Figure 6.III.5. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et la température pour les carottes des stations de 2e et 3e type de la mission NBP 98/3. Les températures correspondent aux températures moyennes mesurées in situ sur l'épaisseur de l'échantillon. p. 239

Figure 6.III.6. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et le contenu en chlorophylle *a* dans les carottes de la mission NBP 98/3. Le gradient de température déterminé à partir de la figure 6.III.5 (voir texte) a été appliqué de façon à représenter la concentration équivalent à une température unique de -6°C. p. 240

Figure 6.III.7. Lames minces des carottes échantillonnées à la station 158. Les traits bleus et rouges représentent de façon symbolique une texture granulaire et columnaire respectivement (Photos : J.-L. Tison et V. Verbeke). p. 241

Figure 6.III.8. Comparaison des résultats des analyses de composition réalisées sur la carotte de la station 157-1, à l'aide du *GC* « Interscience » et du *GC* « Varian » pour l'O_2 + Ar (à gauche) et le N_2 (à droite). p. 242

Figure 6.III.9. pCO_2 de la saumure (ppmv) et composition en O_2 + Ar (‰) de la glace de trois stations (131-2, 134-3 et 153-1) échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes (tiretées) de référence correspondent à la concentration de l'atmosphère (O_2+Ar et CO_2) et des gaz dissous dans l'eau de mer à 35 ‰ (O_2+Ar). p. 244

Figure 6.III.10. Composition en O_2 + Ar (‰) de la glace des stations 138-1 et 134-3 de l'expédition NBP 98/3, analysées suivant une méthode identique en avril 2000 et mars 2005. p. 249

Figure 6.III.11. pCO_2 de la saumure (ppmv) et composition en O_2 + Ar (‰) de la glace de trois stations (131-2, 134-3 et 153-1) échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes (tiretées) de référence correspondent à la concentration de l'atmosphère (O_2+Ar et CO_2) et des gaz dissous dans l'eau (O_2+Ar). p. 253

Figure 6.IV.1. Composition en O_2 + Ar (‰, à gauche), N_2 (‰, au centre) et (O_2+Ar)/N_2 (à droite) de la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 18 lors de l'expérience « Interice III ». Les lignes tiretées correspondent aux valeurs de référence, à savoir la concentration ou valeur dans l'atmosphère et dans une eau de mer à 35 ‰ et -1.9°C. La ligne continue représente la valeur du rapport (O_2+Ar)/N_2 obtenue lorsqu'on maximalise le contraste des coefficients de diffusion. p. 256

Figure 6.IV.2. Représentation schématique des différents processus de contrôle de la composition des gaz contenus dans les glaces de mer (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke). p. 258

Figure 6.IV.3. Concentration en oxygènes mesurée par la micro-optode placée à 4 cm de profondeur dans le bassin « High light 1 » au cours de l'expérience Interice III. Les carrés correspondent au % air-saturation mesuré (sans correction), les losanges à la concentration en µmol/l (correction température) et les ronds à la concentration en µmol/l (correction température et salinité) (Mock et al., 2002, p. 302). p. 267

Liste des tableaux

Tableau 1.I.1. Coefficients empiriques des équations $F_1(T)$ et $F_2(T)$ (Eicken, 2003, p. 43). p. 37

Tableau 1.I.2. Volume de saumure relatif obtenu suivant les 3 relations précisées dans le texte. V_b/V (3) est calculé en négligeant le volume relatif d'air ($V_a/V = 0$) p. 37

Tableau 1.I.3. Concentration moyenne des principaux ions dans l'eau de mer (d'après McLellan, 1968, p. 16 ; Turekian, 1968, p. 76 et 92 ; The Open University Course Team, 1997, p. 29 ; Pinet, 2000, p. 141). p. 38

Tableau 1.I.4. Caractéristiques physiques des principaux gaz atmosphériques (Colt, 1983, d'après Weiss, 1970, 1974 pour le K_l ; Weeks et Wolf-Gladrow, 2001). p. 50

Tableau 1.I.5. Valeurs des constantes Ax et Bx à utiliser pour déterminer le coefficient de Bunsen en l/l atm (Colt, 1984, d'après Weiss, 1970, 1974). p. 50

Tableau 1.I.6. Solubilité des principaux gaz dans une eau à 35 ‰ et -2°C en équilibre avec une atmosphère standard. p. 51

Tableau 1.I.7. Concentration des principaux gaz mesurée dans les glaces de mer par Matsuo et Miyake, en comparaison avec la composition de l'atmosphère et celle des gaz dissous dans une eau à 35 ‰ et -2°C en équilibre avec cette atmosphère (P = 1 atm) p. 53

Tableau 1.II.1. Principaux organismes trouvés dans le micro-biotope de la glace de mer (Garrison, 1991 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Lizotte, 2003). p. 58

Tableau 1.II.2. Subdivision des principales communautés d'organismes rencontrées dans la glace de mer, en fonction de leur localisation au sein de l'épaisseur de glace (d'après Garrison, 1991 ; Horner et al., 1992 ; Legendre et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993). p. 64

Tableau 1.II.3. Synthèse des taux de division et des valeurs de biomasse bactérienne existantes dans la littérature. p. 76

Tableau 4.IV.1. Epaisseur et proportions des différents types de glace au sein de la carotte McM 99 4. p. 152

Tableau 4.IV.2. Epaisseur et proportions des différents types de glace observées par Jeffries et al. (1993), en comparaison avec la carotte McM 99 4 analysée dans le cadre de cette étude. p. 152

Tableau 6.I.1. Résultats des injections successives pour les niveaux 2 (blanchâtre, à gauche) et 3 (translucide, à droite) de la carotte McM 99 4d1. p. 175

Tableau 6.I.2. Résultats des calculs de [CO_2] à partir des données de Gleitz et al. (1995). p. 188

Tableau 6.I.3. Résultats des calculs de [CO_2] à partir des données de Papadimitriou et al. (2003). p. 189

Tableau 6.I.4. Résultats des analyses de [CO_2] réalisées par la méthode « traditionnelle » sur les glaces (naturelles) de NBP 98/3 et (artificielles) d'Interice III. p. 189

Tableau 6.I.5. Comparaison entre les valeurs calculées et les résultats des analyses de [CO_2] réalisées par la méthode « traditionnelle » sur les glaces d'Interice III. p. 189

Tableau 6.I.6. Composition de l'eau de mer artificielle préparée dans le cadre de cette étude. p. 191

Tableau 6.I.7. Compositions mesurées lors des injections successives des analyses réalisées sur les différents blocs expérimentaux après extraction par les méthodes « traditionnelles » de récolte des gaz présents au sein des échantillons. p. 195

Tableau 6.I.8. Compositions mesurées sur les deux blocs à 35‰ en utilisant la méthode de récolte des gaz présents au sein des échantillons par broyage sous vide suivi d'un stockage à -5°C. p. 201

Tableau 6.I.9. Compositions mesurées sur les différents blocs en utilisant la méthode de récolte des gaz présents au sein des échantillons par broyage sous atmosphère standard suivi d'un stockage à -5°C. p. 202

Tableau 6.I.10. Coefficients de variation calculés pour les échantillons des différentes missions envisagées dans le cadre de ce travail, analysés à l'aide du GC « Varian » suivant cette méthode. Les gammes de pression d'injection et la valeur moyenne sont également renseignées. Les coefficients sont exprimés en % de la valeur observée. p. 211

Tableau 6.I.11. Résultat des analyses de deux échantillons prélevés sur le bloc « 0‰ », et de cinq échantillons prélevés sur les blocs « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel », réalisées à l'aide de la nouvelle méthode. p. 217

Tableau 6.I.12. Résultat des mesures de la pCO_2 des saumures récoltées sur les stations XII et XIII de la mission « AA03 », par drainage de la saumure dans un trou creusé sur la profondeur indiquée (Tison et al., 2004). p. 220

Tableau 6.II.1. Valeurs du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ déterminées à partir du calcul des facteurs d'enrichissement de l'oxygène et de l'azote au sein du « skeletal layer » pour une vitesse de congélation de 2.84 10^{-5} cm/s et différentes valeurs de z_{bl} (épaisseur de la glace ayant une température > -5°C ici). p. 230

Tableau 6.III.1. Résultat des analyses de composition réalisées sur la carotte de la station 157-1, à l'aide du GC « Interscience » (à gauche) et du GC « Varian » (à droite). p. 243

Tableau 6.III.2. Détermination de l'impact de l'activité photosynthétique sur la pCO_2 des échantillons soumis à cette activité des carottes 131-2 et 134-3, à l'aide du raisonnement décrit dans le texte. La colonne de droite précise les valeurs mesurées aux profondeurs correspondantes. p. 253

Tableau 6.IV.1. Rapport $(O_2+Ar)/N_2$ calculés à partir des facteurs d'enrichissements (C_{iw}/C_{bw}) de l'oxygène et de l'azote, pour différentes valeurs de V et de z_{bl} (calcul décrit dans la 1^{e} partie, au chapitre II.3.a.1.). Les valeurs en grisé sont celles généralement utilisées dans les calculs tout au long de ce travail. p. 257

Tableau 6.IV.2. Contenu en chlorophylle *a* (en µg/l) mesurée dans la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 16 (données fournies par S. Papadimitriou et D. Thomas). p. 260

Tableau 6.IV.3. Contenu en chlorophylle *a* (en µg/l) mesurée dans la saumure des glaces échantillonnées les jours # 3, 10 et 16 (données fournies par S. Papadimitriou et D. Thomas). p. 261

Tableau 6.IV.4. Concentration en oxygène + argon des niveaux correspondants à la micro-optode placée à 4 cm, mesurée à l'aide du *GC* « Varian » (%). La valeur en µmol/l a été calculée suivant le raisonnement décrit dans le texte. La valeur représentée en italique correspond à un échantillon basal, influencé par la congélation de l'eau du réservoir suite à l'échantillonnage. Les concentrations mesurées par les micro-optodes sont également précisées. p. 269

Liste des symboles

La nomenclature utilisée dans la suite de ce travail est la suivante (par ordre alphabétique) :

- α coefficient d'absorption de Bunsen
- a_1 activité d'un composé
- β coefficient d'absorption
- BP pression barométrique (Pa, torr, bar ou atm)
- C conductivité d'une solution (mS)
- CA alcalinité des carbonates d'une solution (μmol/l)
- C_g concentration du gaz dans la phase gazeuse, en gramme, litre ou mole par litre
- C_l concentration du gaz dans la phase liquide, en gramme, litre ou mole par litre
- C_s concentration du solide dans la phase liquide, en gramme, litre ou mole par litre
- C_{iw} concentration en soluté de la couche limite (à l'interface glace-eau) (ml/l)
- C_{bw} concentration en soluté du réservoir (ml/l)
- C_{iw}/C_{bw} facteur d'enrichissement de la couche limite par rapport au réservoir
- C_w solubilité en poids (mol/g)
- C^* concentration à l'équilibre
- D coefficient de diffusion d'un gaz dans l'eau (cm^2/s)
- DIC carbone inorganique dissous total (μmol/l)
- f fugacité (Pa ou atm)
- γ_1 coefficient d'activité d'un composé
- K conductivité thermique d'un matériau (W/m °C)
- K^* constante stœchiométrique d'équilibre d'une réaction chimique
- K_{eff} coefficient effectif (macroscopique) de fractionnement chimique
- K_H constante de Henry
- K_i rapport entre poids moléculaire et volume d'une mole de gaz i à STP

- L coefficient de Ostwald
- $L\rho$ chaleur latente de fusion par unité de volume (J/m^3)
- $M(X)$ masse molaire du composé X (g/mol)
- n solubilité d'un gaz dans un solvant (mol/mol)
- N rapport molaire
- P_{atm} pression de l'atmosphère (Pa, torr, bar ou atm)
- P_g pression partielle du gaz dans la phase gazeuse (Pa, torr, bar ou atm)
- p_g pression partielle du gaz dans la phase dissoute (Pa, torr, bar ou atm)
- P^* pression de vapeur du solvant pur (Pa, torr, bar ou atm)
- P_n pression standard (1013 mbar ou 760 torr)
- P_t pression totale (Pa, torr, bar ou atm)
- P_{H2O} pression de vapeur d'eau (Pa, torr, bar ou atm)
- R constante universelle des gaz ($Pa\ m^3kmol^{-1}K^{-1}$)
- RH humidité relative (‰)
- ρ densité globale de la glace de mer (g/cm ou kg/m^3)
- ρ_b densité de la saumure (g/cm ou kg/m^3)
- ρ_i densité de la glace pure (g/cm ou kg/m^3)
- S coefficient d'absorption de Kuenen
- S_g solubilité d'un gaz g dans une solution salée
- S_g^0 solubilité d'un gaz g dans un solvant pur
- S_b salinité de la saumure (‰)
- S_i salinité de la glace (‰)
- S_w salinité de l'eau du réservoir (‰)
- T température (°K ou °C)
- t temps (s, min ou heure)
- TA alcalinité totale d'une solution ($\mu mol/l$)
- T_f température de congélation de l'eau (ou de fusion de la glace) (°K ou °C)
- t_g température du point de congélation d'une eau (°K ou °C)
- $t_{\rho max}$ température du maximum de densité d'une eau (°K ou °C)
- V vitesse linéaire de progression d'un front de gel (cm/s ou mm/h)
- V_a/V volume de gaz par rapport au volume total de la glace (ml/l ou ‰)

- V_b/V volume de saumure par rapport au volume total de la glace (ml/l ou ‰)
- V_m volume molaire d'un composé (l/mol)
- v_∞ volume molaire partiel à dilution infinie du soluté (m^3)
- Ω niveau de saturation en $CaCO_3$ d'une solution
- X fraction molaire
- X_g fraction molaire du gaz dans la phase gazeuse
- X_l fraction molaire du gaz dans la phase liquide
- z profondeur (cm ou m)
- z_b épaisseur de la couche limite située à l'interface glace-eau (cm)

Liste des annexes

- **A** Mode opératoire de la pompe Toepler
- **B** Mode opératoire des chromatographes en phase gazeuse
- **C** Mode opératoire du conductimètre
- **D** Mode opératoire du chromatographe en phase liquide
- **E** Mode opératoire du spectromètre d'absorption atomique
- **F** Réalisation de lames minces
- **G** Fabrication de glace expérimentale
- **H** Interice III
- **I** McM 99
- **J** NBP 98/3
- **K** NBP 99/1
- **L** AA 03
- **M** Mode opératoire de ArcView
- **N** Notions de base des réactions chimiques
- **O** Programmes Matlab
- **P** Calcul [CO_2]
- **Q** Glaces « 0‰ », « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel »
- **R** Fabrication du récipient à section carrée
- **S** Analyse de la pCO_2 d'échantillons de glace de mer : mode opératoire

Ces différentes annexes se trouvent sur le CD-Rom inséré à l'intérieur de la couverture, à l'arrière de ce travail.

INTRODUCTION

Introduction

La glace de mer, correspondant à de l'eau de mer gelée et donc à la banquise, couvre jusqu'à 6% de la surface de notre planète, l'étendue maximale totale (hémisphères Nord et Sud confondus) étant observée en novembre. Autour du continent Antarctique, sa superficie varie entre 3.8 et 19 millions de km² (en février et septembre respectivement) (Comiso, 2003). Comme le montre la figure 1, elle forme un anneau continu autour du continent en hiver, alors que son couvert est fragmenté en été. Cette évolution de l'étendue de la glace de mer se produit en réponse à des changements environnementaux saisonniers, la période de croissance étant de 7 mois et celle de retrait de 5 (Comiso, 2003).

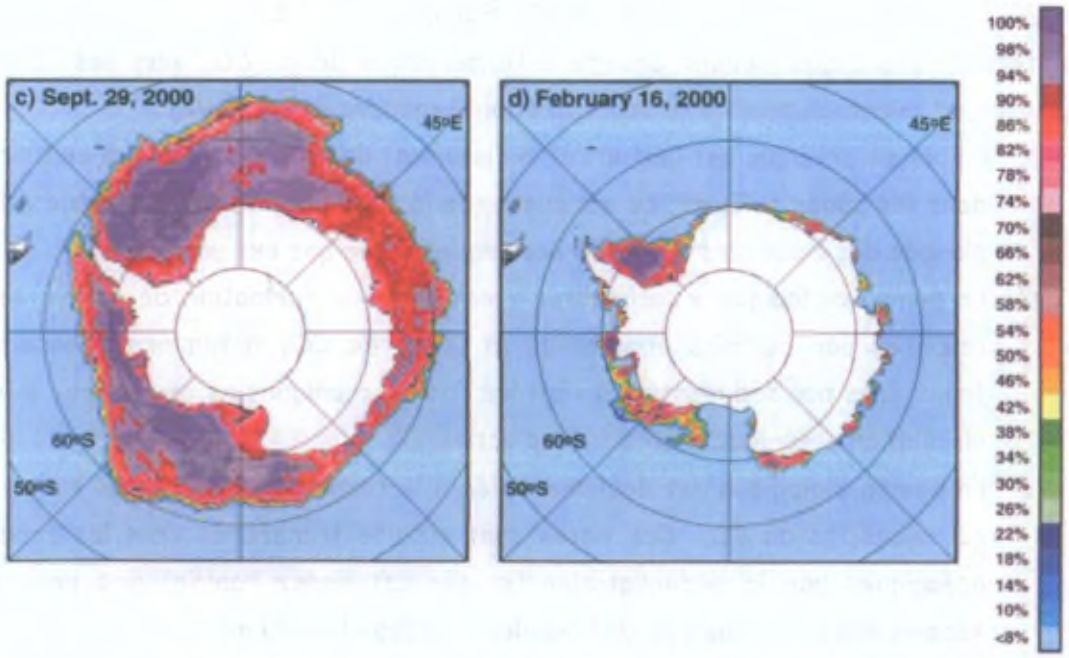


Figure 1. Cartes de la concentration journalière de la glace de mer dans l'hémisphère Sud lors de son étendue maximale et minimale (Comiso, 2003, p. 130).

La superficie couverte par la glace de mer présente des variations interannuelles en fonction de composés oscillatoires des circulations atmosphériques et océaniques comme les phénomènes El Niño (« ENSO ») ou la « vague circumpolaire Antarctique » (« Antarctic circumpolar wave » ou « A.C.W. »). Cette dernière, identifiée par White et Peterson en 1996, correspond à une évolution régulière de la température de

surface, de la pression, de la vitesse du vent et de l'étendue de la glace de mer. Elle tourne autour de l'Antarctique en environ 7 ans et comprend deux « pôles » correspondant à une étendue maximale de la banquise (Gloersen et Mernicky, 1998 ; Louanchi et Hoppema, 2000 ; Brierley et Thomas, 2002). Cependant, une évolution de la superficie de la glace de mer peut également être liée à une tendance générale ayant pour origine le réchauffement climatique global, très médiatisé à l'heure actuelle.

Une augmentation sans précédent de la température a effectivement été récemment observée. Elle est liée essentiellement à l'accumulation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle (1850), parmi lesquels le dioxyde de carbone (issu de l'utilisation de combustibles fossiles) est le plus important (Crowley, 2000 ; Delworth et Knutson, 2000 ; Sabine et al., 2004 ; Meehl et al., 2005). Les échanges modernes entre océan et atmosphère ont ainsi été déséquilibrés. D'autre part, la température des eaux océaniques jusqu'à 3000 m de profondeur et la pCO_2 des eaux de surface ont augmenté (Hoppema et al., 1998 ; Kerr, 2000 ; Levitus et al., 2000 ; Gille, 2002 ; Sabine et al., 2004).

Différents processus mènent ensuite à l'exportation de ce CO_2 vers les fonds océaniques, et éventuellement à sa séquestration (Legendre et al., 1992) :

1. La pompe physique est liée au refroidissement des eaux de surface en hiver dans les zones polaires, ce qui augmente la solubilité du CO_2 et mène à la plongée des eaux vers les fonds océaniques, où ce gaz est séquestré.
2. La pompe biologique « carbonatée » est liée à la formation de squelettes calcaires par certains organismes (à partir de CO_2 notamment), ensuite transférés par sédimentation vers les fonds océaniques et séquestrés si la circulation océanique n'est pas trop active.
3. La pompe biologique est également liée à la formation de « tissus mous », qui nécessite du CO_2. Ces tissus sont ensuite transférés vers les fonds océaniques par la sédimentation (si elle est assez rapide) des pelotes fécales des prédateurs ou des cellules intactes elles-même.

Les océans jouent par conséquent actuellement un rôle tampon important vis-à-vis du réchauffement climatique, en absorbant plus de 30% du dioxyde de carbone émis annuellement (Battle et al., 2000 ; Sabine et al., 2004). L'Océan Austral en particulier, situé autour de l'Antarctique, est considéré comme un puits de CO_2 dont la taille exacte est encore en débat (Hoppema et al., 1998), d'autant que celui-ci est périodiquement couvert de glace de mer...

Ainsi, le réchauffement de 0.5°C observé pendant le dernier siècle est à l'origine d'une diminution de la superficie de la glace de mer dans l'hémisphère Nord. La tendance est cependant beaucoup moins claire dans l'hémisphère Sud, où des zones d'accroissement de la superficie (comme la mer de Ross) compensent les endroits où la glace de mer est en régression (Gloersen et Mernicky, 1998 ; Jacobs et al., 2002 ; Comiso, 2003). La superficie de la banquise aurait ainsi apparemment faiblement mais significativement augmenté depuis 1978 autour de l'Antarctique (Hanna, 2001 ; Zwally et al., 2002). Selon Curran et al. (2003) cependant, cette augmentation récente correspond à une variation cyclique de la superficie de la glace de mer dans cette région, la tendance générale étant à la diminution depuis les années 1950.

De telles études de l'évolution de la glace de mer sont devenues fondamentales dans le contexte du réchauffement climatique, étant donné le rôle que joue la banquise au sein de l'Océan Austral. La présence de glace augmente effectivement l'albédo de la région et empêche ainsi l'absorption des radiations solaires qui réchaufferaient glace ou surface océanique en été (Dieckmann et Hellmer, 2003). D'autre part, la banquise diminue les échanges de gaz et de chaleur entre océan et atmosphère (Bowman et al., 1997 ; Arrigo et al., 1998 ; Leventer, 1998 ; Comiso, 2003). De plus, sa formation mène au rejet de saumures plus salées que l'eau de mer, à l'origine d'une convection verticale marquée au sein de la colonne d'eau (Comiso, 2003). La glace de mer correspond enfin également à un substrat solide qui présente des micro-environnements protégés pour la colonisation par des communautés microbiennes (Horner et al., 1992 ; Lizotte et al., 1998). Il s'agit effectivement d'un des écosystèmes les plus dynamiques de la Terre.

Un tel rôle de la glace de mer est cependant actuellement partiellement négligé. En effet, de façon à estimer les changements climatiques à venir, différents modèles ont été mis en place. Si ces modèles prennent en compte la présence de la banquise, celle-ci est cependant considérée comme annulant totalement les échanges entre océan et atmosphère (Dixon et al., 1996 ; Takahashi et al., 1997 ; Gibson et Trull, 1999 ; Goose et al., 1999 ; Louanchi et Hoppema, 2000). Pourtant, une glace de mer suffisamment chaude devient poreuse et permet les échanges de gaz... Kelley (1987) considère effectivement que la glace de mer annuelle est perméable vis-à-vis des gaz à partir de -10°C. D'autres auteurs ont pu prouver que sa porosité est rétablie une fois qu'elle est plus chaude que -5°C (Frankenstein et Garner, 1967 ; Untersteiner, 1968 ; Golden et al., 1998). Enfin, des mesures récentes de flux de CO_2 entre la glace et l'atmosphère, réalisées en surface de la glace de mer en Arctique comme en

Antarctique, prouvent leur existence et leur importance (Semiletov et al., 2004 ; Tison et al., 2004).

Par conséquent, la durée des échanges atmosphère-océan dans les régions polaires est sous-estimée dans les modèles actuels, ainsi que l'impact des caractéristiques biogéochimiques de la glace elle-même lors de son réchauffement et de la débâcle par exemple. La banquise correspond effectivement à un biotope actif dans lequel sont produits de l'oxygène via la photosynthèse et du dioxyde de carbone via la respiration.

Une bonne connaissance des caractéristiques de la glace de mer serait donc nécessaire pour la modélisation. Pourtant, les difficultés inhérentes à l'échantillonnage de la glace de mer sont telles que sa sensibilité aux changements climatiques et son rôle exact dans la chaîne alimentaire antarctique, tout comme en tant que puits de CO_2, sont méconnus. La banquise est effectivement difficilement accessible et essentiellement étudiée en été. D'autre part, le nombre total d'échantillons ne couvre actuellement que quelques km^2, ce qui impose une extrapolation des caractéristiques observées à l'ensemble de la surface de banquise, alors que des échantillons pris à quelques centimètres de distance seulement peuvent être très différents dans leurs propriétés fondamentales (Brierley et Thomas, 2002 ; Dieckmann et Hellmer, 2003).

La présence et les caractéristiques de la glace de mer ne peuvent cependant plus être ignorée dans les discussions environnementales à large échelle et dans les évaluations des conditions climatiques futures, étant donné le rôle fondamental que son cycle annuel joue dans la commande du climat mondial (Comiso, 2003). Une connaissance plus approfondie de ses caractéristiques physiques et biogéochimiques devient donc réellement primordiale.

Tel est l'objectif du présent travail, qui s'intègre en partie dans le projet ARC « SibClim » (« Biogéochimie de la glace de mer dans une perspective de changement climatique »). Ce projet « SibClim » est mené conjointement par les laboratoires de Glaciologie, d'Ecologie des Systèmes Aquatiques et de Géochimie et Pollution des eaux continentales de l'U.L.B. Il a pour mission d'évaluer (comprendre et quantifier) les relations complexes qui existent entre les différents processus chimiques, physiques et biologiques qui se déroulent au sein de la glace de mer, ainsi que leurs impacts potentiels sur les changements climatiques. La détermination des propriétés physiques (par exemple température in situ, texture) et de la composition chimique

(salinité, gaz entre autres) des glaces de mer y correspond à un pré-requis indispensable à l'étude des cycles géochimiques qui existent dans la banquise.

Si le présent travail consiste essentiellement en l'étude au sein de différentes glaces de mer du contenu en gaz et de sa composition, il intègre inévitablement également les autres caractéristiques (physiques, chimiques et biologiques) de ces glaces, l'ensemble étant intimement lié.

Nous commencerons par conséquent par une synthèse des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des glaces de mer telles qu'actuellement présentées dans la littérature. La solubilité des gaz dans l'eau de mer, à partir de laquelle la glace de mer se forme, sera également envisagée. Par la suite, nous passerons à l'aspect pratique de ce travail en détaillant les glaces qui ont été analysées et les différents appareillages et méthodes utilisés, pour terminer par la description et l'interprétation de la texture, du contenu total en gaz et de la composition des gaz contenus dans ces glaces. Enfin, nous conclurons par une discussion de synthèse des résultats obtenus ainsi que des implications environnementales de ceux-ci, et envisagerons les perspectives de recherche future.

1e PARTIE :

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DES GLACES DE MER

I. Les glaces de mer : formation et physico-chimie

I.1. Structure atomique et composition

Les glaces de mer sont formées suite à la congélation de l'eau de mer. Elles peuvent être assimilées à un **solide poreux**, constitué d'une matrice de glace pure contenant des inclusions liquides et gazeuses.

Une description générale de leur structure et de leur composition a été effectuée par Weeks et Ackley (1982, 1986), ainsi que par Granberg (1998), Weeks (1998) et Eicken (2003). Les paragraphes qui suivent se basent sur celle-ci.

La majorité des glaces que l'on trouve dans la nature présentent une **structure cristalline** de symétrie hexagonale, ayant pour origine un arrangement tétraédrique des atomes d'oxygène les uns autour des autres, chacun d'eux entouré de deux atomes d'hydrogène (avec présence de ponts-hydrogène). Cette structure est illustrée par la figure 1.I.1.

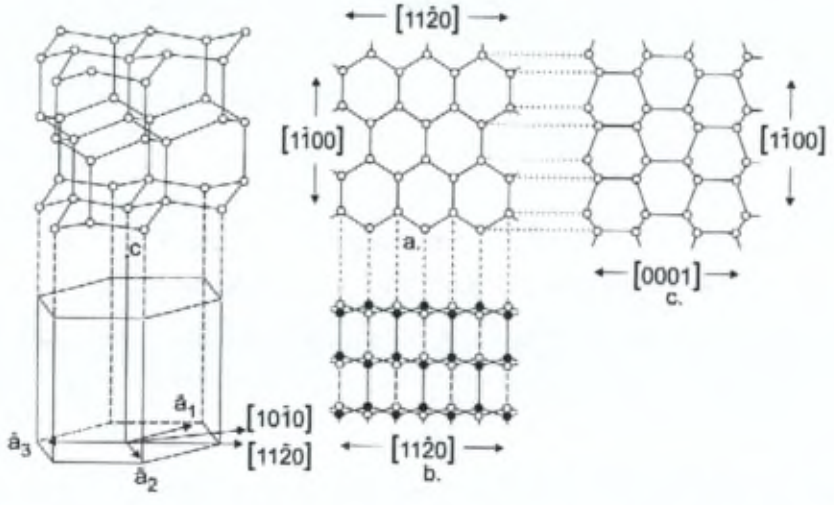


Figure 1.I.1. Structure atomique de la glace (Weeks et Ackley, 1986, p. 11).

On peut y observer que les atomes d'oxygène sont pratiquement concentrés sur une série de plans parallèles, appelés « **plans basaux** ». La direction perpendiculaire à ces plans correspond à l'**axe optique** ou « axe-c » et permet de définir l'orientation du cristal. Le plan basal correspond au plan suivant lequel la croissance cristalline est la plus aisée.

L'arrangement tétraédrique des molécules d'eau a pour résultat une structure très ouverte, à l'origine de la **faible densité** de la glace par rapport à l'eau. En effet, lors de la fonte, certaines liaisons se brisent et permettent un arrangement plus compact des molécules d'eau, menant à une densité plus importante.

La glace peut être considérée comme une **phase pure**, la quantité d'impuretés présentes dans sa structure, à l'équilibre, étant très petite. La taille des mailles cristallines est effectivement telle que la majorité des ions présents dans l'eau de mer ne peuvent pas y être intégrés (Weeks, 1998 ; Eicken, 2003). Ainsi, lorsque de la glace se forme à partir d'une solution salée, la quasi-totalité du sel est rejetée dans le liquide qui est ensuite partiellement pris au piège entre les cristaux, nous y reviendrons (au chapitre I.3.a.).

La **composition des glaces de mer** peut être déterminée par leur diagramme des phases. La figure 1.I.2 représente le diagramme des phases d'une glace de mer « standard[1] »[2].

Ce diagramme montre que les glaces de mer sont formées de **glace pure**, de **saumure** (de composition fixée par la température) et de **sels solides** précipités depuis la saumure, en proportion variable en fonction de la température. Si les équilibres n'ont jamais été testés expérimentalement, des mesures par résonance magnétique nucléaire du contenu relatif en saumure de la glace de mer standard en fonction de la température sont en très bon accord avec ce diagramme, au-dessus de -43°C (Richardson et Keller, 1966 ; Weeks, 1998).

Des **perturbations** de ce diagramme sont possibles, par la formation de poches de saumure isolées ou par la conservation des sels solides dans la glace lors de la mise en place d'un système de drainage de la saumure (nous y reviendrons au chapitre I.3.b.3).

[1] La glace mer « standard » étant définie comme celle dont l'eau de fonte aura une concentration relative en ions (les uns par rapport aux autres) identique à celle de l'eau de mer (Assur, 1958 cité par Weeks et Ackley, 1986).

[2] Ce diagramme des phases montre qu'à –10°C, 1000g de glace de mer standard de salinité 34.325‰ se composent de 768 g de glace, 4.2 g de sel solide (4.0 g de $Na_2SO_4.10H_2O$ et 0.2 g de $CaCO_3.6H_2O$) et 227.8 g de saumure (composée de 195 g d'eau et de 32.8 g d'ions variés).

Ce système résulterait en un enrichissement relatif des ions présents dans la phase solide par rapport aux dissous.

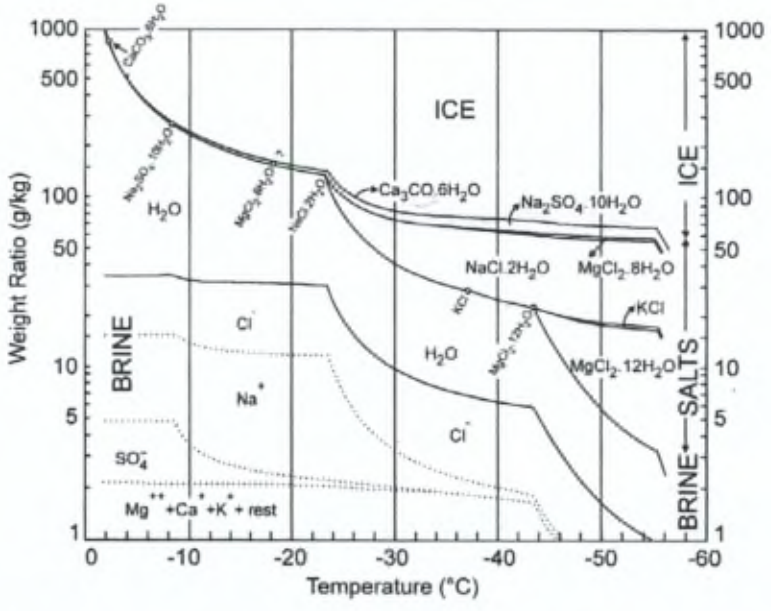


Figure 1.I.2. Diagramme des phases de la glace de mer « standard ». Les cercles ouverts indiquent la température à laquelle les sels précipitent (Assur, 1958, repris par Weeks et Ackley, 1986, p. 19).

I.2. Formation et classification des glaces de mer

I.2.a. Formation

Les glaces de mer ont pour origine le refroidissement de l'eau de mer au **contact de l'atmosphère**.

La **présence de sel dans l'eau** diminue son point de congélation (t_g), ainsi que la température du maximum de densité ($t_{\rho max}$), comme illustré par la figure 1.I.3. La diminution de $t_{\rho max}$ avec la salinité étant plus rapide que celle de t_g, il existe une salinité (24,695 ‰) à partir de laquelle $t_{\rho max}$ est inférieure à t_g.

Une telle propriété des eaux de salinité supérieure à 24,695 ‰ a pour conséquence la nécessité que l'**entièreté de la colonne d'eau** soumise aux vents, vagues et mélange thermohalin (Eicken, 2003) soit à son point de congélation pour que de la glace puisse se former. Le refroidissement de l'eau de surface est en effet à l'origine de la mise en place d'une distribution verticale de densité instable, menant à

la formation d'un mouvement de convection : l'eau de surface, refroidie, a une densité plus importante que l'eau sous-jacente, ce qui la fait plonger et force l'eau plus profonde à monter en surface et se faire refroidir à son tour. Une fois le point de congélation atteint par l'ensemble de la masse d'eau, un refroidissement supplémentaire est à l'origine de la surfusion de l'eau, permettant la formation des premiers cristaux de glace (Meese, 1989). Les observations montrent cependant que la formation de glace de mer se produit déjà avant que cette convection n'atteigne le fond océanique (Jacobs et Comiso, 1989).

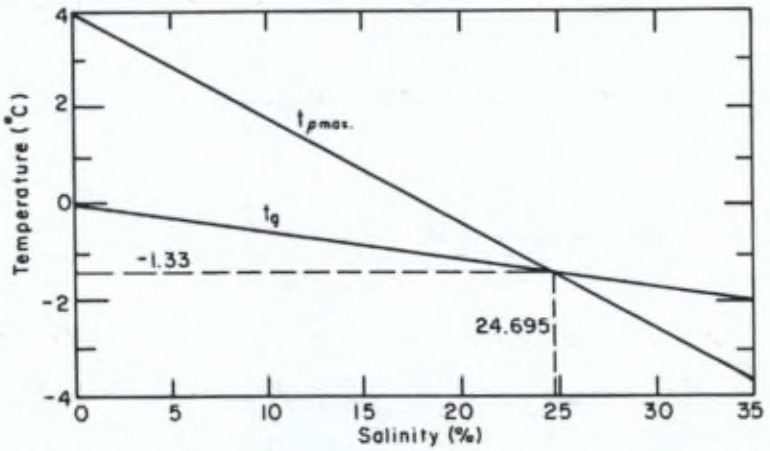


Figure 1.I.3. Température de maximum de densité ($t_{\rho max}$) et du point de congélation (t_g) de l'eau de mer à différentes salinités (Weeks et Ackley, 1986, p. 24).

La glace de mer peut se former selon différents **processus**, à l'origine de **textures différentes**. Ce type de glace peut par conséquent être classifié en fonction de sa texture (morphologie), de sa genèse ou de sa localisation.

I.2.b. Classification morphologique

Différentes catégories de glace de mer sont distinguées en fonction de leur texture (figure 1.I.4, a à c) :

- la **glace columnaire** (« columnar ice »), formée de grands cristaux de glace allongés verticalement (pluricentimétriques) et qui contiennent des substructures intracristallines (nous y reviendrons au chapitre I.3.a.1) (Tison et al., 1998).

- la **glace granulaire** (« granular ice »), formée de cristaux équigranulaires, de forme et de taille (millimétrique à centimétrique) variable en fonction de son mode de formation (Tison et al., 1998),
- la **glace intermédiaire columnaire/granulaire** (« intermediate columnar/ granular ice »), formée de cristaux longs de quelques centimètres, avec des limites verticales rectilignes et des limites horizontales indentées (Eicken et Lange, 1989),
- la **glace de platelet** (« platelet ice »), formée de cristaux longs de plusieurs cm et en forme tabulaire de lames ou de dendrites angulaires, dans le plan horizontal comme vertical (Jeffries et Weeks, 1992 ; Jeffries et al., 1993 ; Gow et al., 1998 ; Tison et al., 1998),
- les **mélanges** columnaire-frazil et columnaire-platelet.

I.2.c. Classification génétique

Les différents processus à l'origine de la formation de la glace de mer sont notamment décrits par Weeks et Ackley (1982, 1986), Meese (1989), Weeks (1998), Eicken (2003).

I.2.c.1. Formation thermodynamique

Ce premier type de formation de la glace de mer est lié aux processus de congélation de l'eau de mer dont la température est passée sous le point de fusion, suite au contact avec une atmosphère plus froide, avec des masses d'eau de caractéristiques différentes, ou encore suite à des changements de pression.

Formation de frazil

Les premiers cristaux, formés selon différents processus au sein d'une masse d'eau refroidie sous son point de fusion, ressemblent à de petites sphères évoluant en disques aplatis[3] de taille dépendante de l'importance de la surfusion, et sont appelés **frazil** (figure 1.I.4, d). Leur taille typique est de quelques mm à plusieurs dizaines de mm de large et moins d'1 mm d'épaisseur (Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Jeffries et al., 1994).

[3] La vitesse de croissance étant plus lente parallèlement à l'axe c que dans le plan basal (Eicken, 2003 ; Weeks et Ackley, 1986)

Classification morphologique :

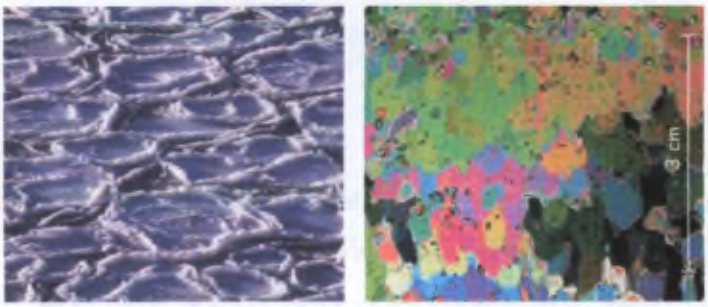


a. Glace granulaire b. Glace columnaire c. Glace de platelet

Classification génétique : processus thermodynamiques

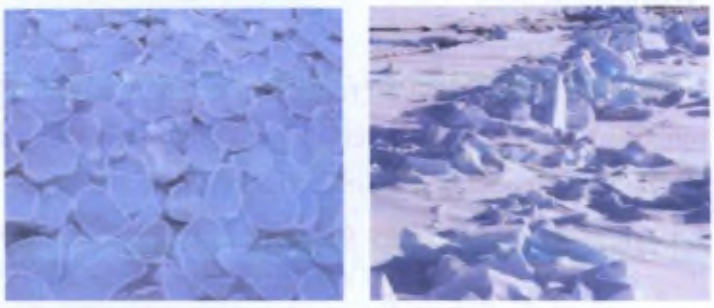


d. Frazil e. « Grease ice » f. « Pancake ice »



g. « Pancakes » consolidés h. Snow ice

Classification génétique : processus dynamiques



i. Rafting j. Ride de glace

Figure 1.I.4. Illustration des différents types de glace de mer, en fonction de la classification détaillée dans le texte (photos : a et c : V. Verbeke ; b et h : J.-L. Tison ; d à g, i et j : Worby, 1999).

D'une manière générale, les **cristaux de frazil** se forment en surface ou au sein de la masse d'eau. Moins denses que l'eau de mer, ils remontent ensuite et s'accumulent en surface ou sous la glace existante.

Quatre mécanismes de formation de cristaux de frazil ont été résumés par Weeks et Ackley (1982, 1986) :

1. Formation due à des *turbulences* induites dans l'eau de mer par le vent et les vagues. Elle est limitée aux « leads »[4], polynyas[5] et en bordure des étendues de glace, soit aux zones non englacées, la présence de glace amortissant l'effet de ces turbulences (Lange et al., 1989).
2. Formation de frazil de *détente adiabatique*, à partir d'eau dont la température de congélation a diminué suite aux variations de profondeur et donc de pression, et qui est ramenée adiabatiquement à la surface.
3. Formation par le mécanisme de *double diffusion*. Ce type de frazil se forme au contact entre deux masses d'eau de salinité différente, toutes deux à leur température de congélation respective. Le coefficient de diffusion de la chaleur étant plus important que celui du sel, la masse d'eau moins salée et plus chaude à l'origine va se refroidir plus vite qu'elle ne s'enrichira en sel. Lorsque sa température sera descendue sous son point de fusion, elle congèlera. Des cristaux de frazil se forment alors à l'interface entre les deux eaux.
4. Formation suite à la *convection thermohaline* amorcée par la congélation de l'eau de surface. Le rejet du sel par la glace qui se forme a pour conséquence la formation d'une couche d'eau froide et salée, et donc plus dense, à l'interface. Celle-ci forme par gravité des panaches qui s'insinuent dans l'eau de mer sous-jacente. Ces panaches subissent également un processus de double diffusion, à l'origine de la production de cristaux de frazil.

Selon Jeffries et Weeks (1992) et Jeffries et al. (1994), le premier mécanisme est le principal, et le second est en fait associé à la formation de « platelets » (voir p. 17). Les deux derniers seraient négligeables dans le contexte de la formation de la glace de mer.

[4] Les « leads » correspondent à des zones (navigables) d'ouverture dans la couverture de glace de mer, liées à des conditions dynamiques divergentes (Aspect, 2004 ; Eicken, 2003).
[5] Les polynyas correspondent à des zones d'eau ouverte. Leur formation est expliquée dans la seconde partie, au chapitre II.1.c.

La poursuite du phénomène de congélation mène à la formation d'une mixture de cristaux de frazil non consolidée, appelée « **grease ice** » (figure 1.I.4, e). Celle-ci évolue différemment selon les conditions de milieu :

- **En milieu calme**, les cristaux de frazil vont se solidifier et former une couche de glace continue, de texture granulaire, aux axes c verticaux ou inclinés d'un certain angle par rapport à la verticale[6], épaisse de 1 à 10 cm.
- **En milieu turbulent** (vitesse du vent > 10 m/s - Eicken et Lange, 1989), l'action du vent et des vagues empêche la formation de cette couche continue et augmente la quantité de cristaux formés. Selon les cas, ces cristaux vont s'accumuler sur une épaisseur pouvant atteindre le mètre, en aval de l'action du vent et des vagues ou, dans le cas d'une action soutenue des vagues, sous forme de « crêpes de glace » (« **pancake ice** », figure 1.I.4, f). Ces crêpes correspondent à des masses circulaires de 30 cm à 3 m de diamètre à demi consolidées, aux bords relevés, formées de l'agrégation de cristaux de frazil. Sous l'action des vagues, elles se heurtent continuellement et incorporent les cristaux formés dans l'eau interstitielle (« pancake cycle » - Lange et al., 1989 ; Gleitz et al., 1998). Finalement, une couche continue de crêpes soudées (figure 1.I.4, g), de texture granulaire, sera formée (Eicken, 2003).

Glace de congélation

Une fois une couche continue de glace formée, l'eau sous-jacente est **séparée de l'atmosphère**. La chaleur latente nécessaire à sa congélation sera donc, à partir de ce moment, uniquement extraite au travers de la glace. Le taux de croissance est ainsi déterminé par le gradient de température présent dans la glace et par sa conductivité effective. De plus, les cristaux perdent un degré de liberté dans leur croissance, et seuls ceux dont le plan basal (ayant une croissance plus aisée) est pratiquement perpendiculaire à l'interface de congélation (et, par conséquent, ayant l'axe optique presque horizontal) pourront croître sans interférer avec un autre. Cette sélection géométrique est illustrée par la figure 1.I.5.

La couche dans laquelle la sélection géométrique des cristaux a lieu est appelée « **couche de transition** » (« transition layer »). Elle fait généralement 5 à 10 cm d'épaisseur, mais peut se former à une profondeur de plus d'un mètre lorsque la couche initiale de frazil est épaisse.

[6] L'orientation verticale des axes c est liée à la flottaison des disques de frazil parallèlement à leur plan basal dans des conditions très calmes, ce qui est relativement rare, et explique la présence d'une proportion importante de cristaux inclinés.

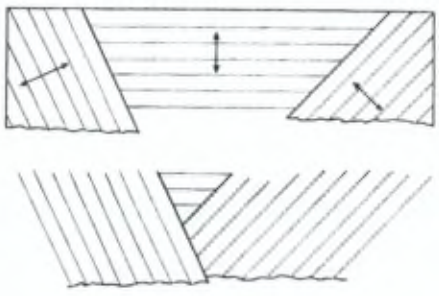


Figure 1.I.5. Représentation schématique du processus de sélection géométrique des cristaux de glace. Les flèches indiquent l'orientation de l'axe c (Weeks et Ackley, 1986, p. 42).

Sous la couche de transition se situe la **zone de glace de congélation**, caractérisée par une texture columnaire des cristaux, ayant l'axe optique pratiquement horizontal et de taille croissante avec la profondeur. Ces cristaux présentent une sous-structure cellulaire formée d'un ensemble de plaquettes allongées perpendiculairement à l'axe optique, d'épaisseur inversement proportionnelle à la vitesse de croissance de la glace. La formation de ces plaquettes est liée à la présence d'une interface glace - eau de mer dendritique. Ce mécanisme sera décrit au chapitre I.3.a.

Une glace purement columnaire se développera sous des conditions très calmes (vitesse du vent < 3 m/s), sous un couvert initial de glace de frazil. Dans des conditions un peu plus turbulentes (vitesse du vent entre 3 et 10 m/s) et/ou lorsque la croissance est trop rapide pour permettre le développement de la glace columnaire ordonnée, un type de glace intermédiaire entre le granulaire et le columnaire va se développer, sous un couvert de glace de frazil plus épais. Cette glace présente la texture « intermédiaire » présentée au chapitre I.2.b (Eicken et Lange, 1989).

En fonction de son épaisseur et de son histoire, la glace de mer annuelle non déformée portera différents **noms** : glace nouvellement formée (« new ice », < 10 cm d'épaisseur), glace jeune (« young ice », 10 à 30 cm d'épaisseur) et glace de première année (« first-year ice », > 30 cm d'épaisseur) (WMO, 1970, cité par Aspect, 2004).

D'autres types de glace peuvent également se former, outre les glaces de frazil et columnaire : la « **snow ice** », la « **superimposed ice** » et la glace de platelet (« **platelet ice** »).

« Snow ice »

La « **snow ice** » (figure 1.I.4, h) se forme suite à la formation d'une couche de glace dite d'infiltration au-dessus de la glace de mer. La neige s'accumule sur la glace, qui s'enfonce sous son poids. L'eau de mer peut ainsi s'infiltrer dans la couche poreuse de neige, la saturer et ensuite geler entre ses pores (Martin, 1979 ; Sturm et al., 1998 ; Eicken, 2003). La moitié de la neige est ainsi souvent convertie en « snow ice » (Sturm et al., 1998), qui présente une **texture** granulaire tout comme la glace de frazil. Des processus de déformation de la glace de mer, à l'origine de son épaississement, peuvent également mener à la formation de la « snow ice » si des niveaux de neige ont été ennoyés (Worby et al., 1998).

Ce type de glace peut correspondre à plus de 50 % de l'épaisseur de la glace formée (Sturm et al., 1998 ; Eicken, 2003). Il est différentiable de la glace de frazil par la taille (~5 mm de diamètre) et la forme polygonale des grains (Jeffries et Weeks, 1992 ; Gow et al., 1998 ; Tison et al., 1998), et par la valeur en $\delta^{18}O$ de la glace[7] (Lange et Eicken, 1991).

« Superimposed ice »

La « **superimposed ice** » présente un mode de formation également étroitement lié au couvert de neige. Ainsi, au printemps et en été, la neige présente en surface de la glace va absorber les radiations solaires et fondre en partie. Une fois qu'un volume d'eau liquide suffisant (par rapport au volume de neige) est atteint, cette eau de fonte va percoler au travers du couvert de neige. Le gradient de température y est, à cette saison, positif, ce qui signifie que la température diminue depuis la surface vers l'interface neige-glace (la glace étant en été de température proche du point de congélation de l'eau de mer). L'eau de fonte (douce) qui percole va par conséquent regeler au niveau de l'interface neige-glace et former la « superimposed ice » (Haas et al., 2001).

[7] Le $\delta^{18}O$ de la « snow ice » (issue de la congélation de neige ennoyée) est négatif. Lors de l'évaporation (à partir d'un océan), le fractionnement des espèces isotopiques de l'eau est en effet à l'origine d'un appauvrissement de la vapeur en isotopes lourds. Si cette vapeur est refroidie, des gouttes peuvent se former dans le nuage et la première précipitation issue de cette vapeur aura la même composition que l'eau de l'océan. Un refroidissement supplémentaire mènera à un appauvrissement de plus en plus marqué de la phase gazeuse comme des précipitations (Souchez et Lorrain, 1991). Par contraste, le fractionnement à l'équilibre pendant la congélation de l'eau de mer à l'origine des cristaux de frazil mène à des valeurs positives de 2 à 3 ‰ (Lange et Eicken, 1991).

Selon Haas et al. (2001), la « superimposed ice » peut également se former lorsque le volume d'eau de fonte n'est pas suffisant pour percoler au travers du couvert de neige. En effet, lorsque le volume d'eau liquide est inférieur à 4% du volume de neige, l'eau est retenue au niveau des contacts interfaciaux entre 3 cristaux de glace ou entre cristaux et bulle d'air (« triple junction »). Dans ce cas, ces auteurs expliquent la formation de « superimposed ice » par la croissance des cristaux existants et la formation d'agglomérats, par exemple lors de cycles de fusion-regel journaliers résultant de la variation de l'élévation du soleil au-dessus de l'horizon.

La « superimposed ice » présente par conséquent une **texture** granulaire, formée de grains polygonaux de grande taille (jusqu'à plusieurs centimètres de diamètre), avec des limites de grains entrecroisées et éventuellement des sous-grains (Haas et al., 2001 ; Tison et al., 1998).

Glace de platelet

La **glace de platelet** se forme à partir de la congélation de l'eau interstitielle présente au sein d'une accumulation de cristaux de platelet à mailles lâches sous un couvert de glace existant. Elle présente une **texture** désorganisée, correspondant à la « glace de platelet » détaillée au chapitre I.2.b (Jeffries et Weeks, 1992 ; Jeffries et al., 1993 ; Weeks, 1998).

Les **cristaux de platelet** correspondent à une macro-forme de cristaux de frazil (Jeffries et Weeks, 1992). Leur taille importante est liée au fait qu'ils croissent sans contraintes dans une eau en surfusion (Tison et al., 1998).

Ces cristaux se forment à des profondeurs importantes ou directement sous le couvert de glace, dans des eaux de faible densité, en surfusion adiabatique, qui sortent de sous les plate-formes de glace flottante et montent vers la surface (Dieckmann et al., 1986 ; Eicken et Lange, 1989 ; Jeffries et al., 1993 ; Gleitz et al., 1998 ; Gow et al., 1998 ; Smith et al., 2001). La formation de cette eau de faible densité est liée à la **convection thermohaline profonde** (Tison et al., 1998 ; Tison, 2002). En effet, au large d'une plate-forme de glace flottante, la formation de glace en surface de l'eau de mer a pour conséquence le rejet de sel dans l'eau sous-jacente, ce qui augmente sa densité. Cette eau plus dense et à température de congélation, appelée « High Salinity Shelf Water » (« HSSW »), plonge et engendre la convection thermohaline profonde. Lors de sa descente adiabatique vers les fonds marins, cette masse d'eau, initialement à température du point de congélation de surface, conserve

son énergie interne alors que le point de congélation diminue régulièrement suite à l'augmentation de la pression. Une partie de cette HSSW s'écoule sur le fond de la cavité présente sous la plate-forme de glace flottante, et arrive à proximité de la ligne d'ancrage où elle fait fondre la glace présente à la base de la plate-forme. L'eau de fusion formée se mélange avec la HSSW pour former une eau moins dense car moins salée, l' « Ice Shelf Water » (« ISW »). Celle-ci remonte adiabatiquement en longeant la base de la plate-forme, de par sa plus faible densité, et ressort à une certaine profondeur à l'avant de la plate-forme, en fonction de sa densité relative. Lors de cette remontée adiabatique, la pression diminuant, l'ISW atteint un état de surfusion. Cela a pour résultat la formation de cristaux de frazil, suite au réajustement thermodynamique. Etant de densité inférieure à celle de l'eau de mer, ces cristaux vont remonter vers la surface et évoluer progressivement vers la morphologie des cristaux individuels de platelet.

Au sein de la mer de Ross, ce type de glace a été échantillonné dans la baie de McMurdo et près de la langue de glace de Drygalski (Jeffries et Weeks, 1992).

Glace pluriannuelle

Si la majorité de la glace de mer présente en hiver en Antarctique disparaît en été, il existe une petite proportion qui subsiste. Cette glace sera alors appelée glace de **deuxième année** (« Second-Year ice ») voire **pluriannuelle** (« Multiyear ice ») si elle subsiste 3 ans ou plus. Ces glaces (quand elles sont non-déformées) peuvent atteindre 3 m d'épaisseur, et présentent généralement une épaisseur d'équilibre entre l'ablation en été et la progression d'un front de gel en hiver (Weeks et Ackley, 1986).

I.2.c.2. Formation dynamique

Outre les modes de formation thermodynamique de la glace de mer, des mécanismes de déformation de la glace en régime dynamique convergent sont également à l'origine de son épaississement : le « **rafting** » et le « **ridging** ».

« Rafting » et « ridging »

Les vents et marées sont parfois à l'origine de cassures du couvert de glace, et peuvent forcer les différents morceaux les uns au-dessus des autres (Arrigo, 2003). Ce processus de « **rafting** » (figure 1.I.4, i) est commun pour les glaces nouvellement

formées et jeunes (WMO, 1970, cité par Aspect, 2004), ayant jusqu'à 30 cm d'épaisseur (Eicken et Lange, 1989).

D'autre part, la déformation de la glace peut également se faire suite à une compression, sous forme de soulèvement et de basculements de morceaux de glace, à l'origine de la formation d'une **ride de glace** (figure 1.I.4, j) à l'endroit de la déformation (Aspect, 2004), lorsque les glaces ont plus de 30 cm d'épaisseur (Eicken et Lange, 1989).

En Antarctique, ces mécanismes sont responsables de la plus grosse partie de l'épaississement de la glace de mer située au large (Eicken, 1998 ; Worby et al., 1998 ; Eicken, 2003).

I.2.d. Classification liée à la localisation

On distingue, en Antarctique, **deux grands domaines de formation de la glace de mer**, correspondant à des processus contrastés de mise en place du couvert de glace :

- la «(land-)fast ice »
- la « pack ice »

La **fast ice** (littéralement « glace attachée ») correspond à la glace qui se forme et reste le long de la côte, dans les eaux peu profondes. Elle peut être attachée au rivage, à un mur de glace, un front de glace ou à des icebergs amarrés, et est formée in situ à partir de la congélation de l'eau de mer ou par le rattachement de la « pack ice » au rivage. La **pack ice** quant à elle correspond à toute surface de glace de mer, autre que la fast ice, indépendamment de la forme qu'elle prenne (WMO, 1970, cité par Horner et al., 1992). On l'identifie généralement à la couverture de glace formée en océan ouvert.

La **fast ice** contient essentiellement de la glace de congélation, ce qui témoigne des conditions relativement calmes de mise en place. Ce type de glace peut cependant également contenir des proportions variables de glace de frazil et de platelet, et est observé jusqu'à 35 km de la côte (Lange et al., 1989 ; Jeffries et al., 1993 ; Weeks, 1998). Par opposition, la **pack ice**, formée initialement via le « pancake cycle », peut contenir de grandes quantités de glace de frazil, résultat du régime physique dynamique qui existe en océan ouvert. Une fois la glace de frazil consolidée, de la glace columnaire peut éventuellement se développer. La pack ice peut également

contenir une quantité significative de « snow ice »[8], là où les précipitations neigeuses sont importantes (Garrison, 1991 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Arrigo et Thomas, 2004).

Même au sein de la pack ice, l'importance relative des différentes textures au sein du couvert de glace dépendra des conditions dynamiques et thermodynamiques régnant dans la région considérée. Par exemple, la pack ice de la mer de Weddell est essentiellement formée de glace de frazil alors que celle de la mer de Ross comprend une fraction importante de glace columnaire (Gow et al., 1982, 1987 ; Jeffries et Weeks, 1992). Cette caractéristique est expliquée par le fait que la mer de Ross soit plus calme et les flux de chaleur océanique plus faibles que dans la mer de Weddell, l'eau sous la surface de la mer de Ross étant en moyenne de 1°C plus froide que celle de la mer de Weddell (Lange et Eicken, 1991 ; Jeffries et Weeks, 1992 ; Jeffries et Adolphs, 1997 ; Gow et al., 1998).

I.3. Incorporation des impuretés

I.3.a. Incorporation initiale des impuretés dans la glace

I.3.a.1. Impuretés dissoutes et gazeuses

1) Morphologie

Glaces columnaires : le « skeletal layer »

Dans le cas des **glaces columnaires**, l'inclusion de saumure se fait entre les plaquettes formant la sous-structure du cristal et liées à la présence d'une interface glace - eau de mer dendritique. Cette interface dendritique est due à la mise en place d'une zone de « surfusion constitutionnelle » (« constitutionally supercooled layer » - figure 1.I.6), d'épaisseur dépendant de la vitesse de congélation de la glace (Terwilliger et Dizio, 1970 ; Eicken, 1998).

Nous l'avons vu (chapitre I.1), le sel est en grande partie rejeté lors de la formation de la glace. Ce rejet a pour conséquence la mise en place d'une fine couche (de quelques mm d'épaisseur) de liquide à l'interface, appelée « **couche limite** »

[8] La formation de la « snow ice » a été expliquée au chapitre I.2.c.1.

(« boundary layer ») dans laquelle le transport des impuretés se fait exclusivement par diffusion et qui présente une diminution exponentielle de la concentration en sel lorsqu'on s'éloigne de l'interface dans l'eau sous-jacente. Cette variation de concentration induit une modification de la température de congélation à l'équilibre. Lorsque la pente du profil de température observé au niveau de l'interface est inférieure à celle du profil de température à l'équilibre, de la **surfusion constitutionnelle** (« constitutionnal supercooling ») se met en place (Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Wettlaufer, 1998 ; Eicken, 2003). Ce principe est illustré par la figure 1.I.6.

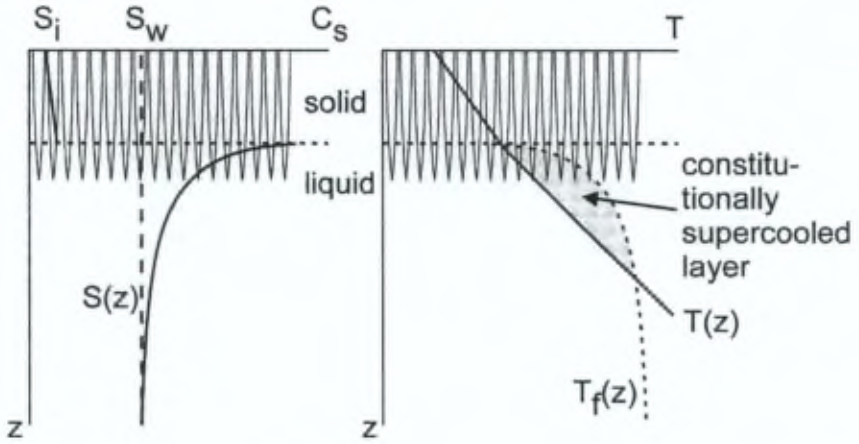


Figure 1.I.6. Zone de surfusion constitutionnelle dans le liquide à l'avant d'une interface en progression. Sur la figure de gauche, la courbe pleine représente le profil de salinité à l'interface. Sur celle de droite, la courbe pleine représente le profil observé de température et la pointillée le profil de température à l'équilibre (Eicken, 2003, p. 45).

En conséquence de la mise en place de cette zone constitutionnellement surfondue, l'interface plane glace - eau de mer devient irrégulière. Elle est alors constituée des plaquettes individuelles qui formeront la sous-structure du cristal (interface dendritique, figure 1.I.7) (Weeks et Ackley, 1982, 1986). Le liquide appartenant à cette couche surfondue, plus salé, a en effet moins tendance à geler que le liquide situé un peu plus loin de l'interface. De cette manière, chaque petite protubérance de l'interface glace-eau se retrouve dans une situation de croissance avantagée car la chaleur issue de la congélation n'est pas seulement conduite vers le haut au travers de la glace mais également piégée par le niveau en surfusion (Eicken, 2003). L'interface plane se brise par conséquent et forme de longs dendrites (Adams et al., 1963), dans le but d'éliminer la surfusion (Terwilliger et Dizio, 1970). Cette morphologie dendritique est illustrée par la figure 1.I.7 (à gauche).

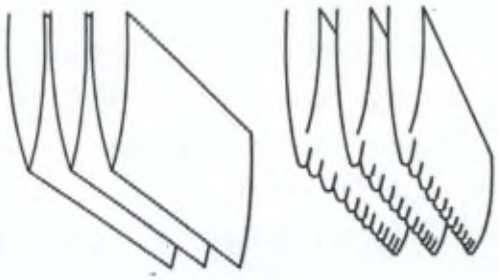


Figure 1.I.7. Représentation schématique de l'interface dendritique (d'après Harrisson et Tiller, 1963a, p. 220).

Par la suite, si le niveau de surfusion augmente, le tranchant de ces cellules allongées se brise également et forme des cellules circulaires espacées de 50 à 100 µm, comme illustré par la figure 1.I.7 (à droite) (Harrisson et Tiller, 1963a et b).

La **saumure** concentrée s'accumule dans les rainures qui se forment entre les cellules allongées ou circulaires. Elle se fera piéger si deux plaquettes adjacentes développent lors de leur croissance des **connections latérales** (Perovich et Gow, 1996).

La couche correspondant aux plaquettes séparées par de la saumure, délimitée à la base par une fraction volumique de glace qui tend vers 0 et au sommet par des plaquettes de glace latéralement interconnectées avec une porosité inférieure à 30%, est appelée « **skeletal layer** » (Eicken, 2003).

Glaces columnaires : le « mushy layer »

Plus récemment, Wettlaufer et al. (1997 a) ont associé le « skeletal layer » au concept du « mushy layer » développé en métallurgie. Cette couche correspond en effet à une couche poreuse composée de liquide concentré et de cristaux solides presque purs qui se forme à l'avant du solide lors de la consolidation de métaux. Selon ces auteurs, le liquide composant ce « mushy layer » peut être pris au piège dans la matrice s'il est soumis à une force de **gravité** insuffisante que pour dépasser dynamiquement la résistance fournie par les cristaux. Avec la progression du front de gel, le rejet croissant des impuretés dans la saumure fait que sa densité augmente, ce qui crée une instabilité et engendre la mise en place de cellules de convection. Ces cellules vont par la suite se stabiliser et peuvent, d'après ces auteurs, être à l'origine

de la formation des chenaux de drainage de la saumure (« brine channels », décrits de façon plus détaillée au chapitre I.3.b.3.).

On a depuis pu montrer que ce concept de « mushy layer » peut être étendu au processus de formation des glaces granulaires (Tison et Verbeke, 2001).

Glaces granulaires

Peu de travaux ont été réalisés en ce qui concerne l'incorporation de la saumure dans les **glaces de type granulaire**. Il est cependant apparu qu'il existe bien une prise au piège d'eau de mer dans les interstices des cristaux de frazil lorsqu'ils congèlent ensemble pour former de la glace de frazil (Tucker et al., 1984). La quantité de saumure emprisonnée semble fonction de la vitesse de congélation, elle-même dépendante du gradient de température. Cette quantité est plus importante lorsque les cristaux sont fins.

Types d'inclusion

Trois types d'**inclusions de saumure** (figure 1.I.8) existent dans la glace : les « poches de saumure » (« brine pockets »), les « lits de saumure » (« brine layer ») et les « chenaux de saumure » (« brine channels »).

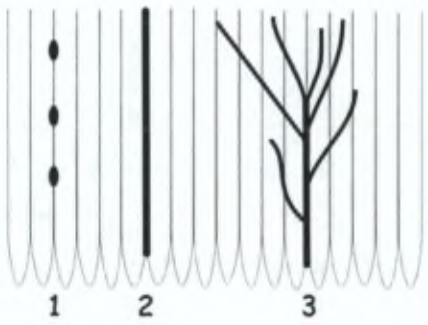


Figure 1.I.8. Représentation schématique des trois types d'inclusions de saumure (1 : poches de saumure, 2 : lit de saumure, 3 : chenal de drainage).

- Produit direct du mécanisme d'incorporation de la saumure, les **poches** sont présentes au sein de la glace au-dessus du « skeletal layer ». Elles correspondent à des « bulles » de saumure, entourées de glace, ayant peu ou pas de contact avec d'autres masses de saumure. Elles sont généralement situées aux limites des cristaux ou des plaquettes

(Niedrauer et Martin, 1979 ; Wakatsuchi et Kawamura, 1987). Initialement sphériques, les poches s'allongent lorsque la glace se réchauffe, par élargissement le long des limites linéaires entre les plaquettes des cristaux. De plus, des poches individuelles peuvent se connecter le long de ces limites, ce qui a pour résultat un allongement additionnel (Perovich et Gow, 1996).

- Les **lits de saumure** résultent de la coalescence des poches de saumure lors du réchauffement de la glace (Perovich et Gow, 1996). Le contact entre les différentes masses de saumure y est important.
- Les **chenaux de saumure** sont probablement initiés lors de la congélation (voir plus haut). Ils présentent une structure verticale tubulaire accompagnée de chenaux tributaires (ou « feeder channels »), ce qui leur donne une forme d'arbre, et ont un rôle crucial dans le drainage de la saumure hors de la glace (nous y reviendrons au chapitre I.3.b.3.).

D'autre part, des **bulles d'air** éventuellement présentes dans la saumure au niveau de l'interface, suite à la diminution de la solubilité des gaz avec la salinité, vont également être prises au piège lors de la progression du front de gel.

2) Quantification de l'incorporation par le modèle de « couche limite »

Evolution de la concentration dans l'eau à l'interface glace-eau

La **concentration** de la saumure piégée dans la glace dépendra de l'efficacité des processus de :

a) Diffusion depuis l'interface vers la colonne d'eau sous l'effet du gradient de concentration qui existe au sein de la couche limite (Killawee et al., 1998).
b) Convection, issue du gradient de concentration et de température, et donc du gradient de densité présent au sein du skeletal layer (Medjani, 1996 ; Wettlaufer et al., 1997b).

Ces processus sont à l'origine d'une diminution de la concentration des éléments depuis l'interface vers la colonne d'eau (Medjani, 1996). D'autre part, l'épaisseur de la couche limite peut être réduite par la présence de convection ou de courants au sein de la colonne d'eau (Killawee et al., 1998 ; Tison et al., 2002).

Une situation d'équilibre peut être atteinte au sein de la couche limite. Dans ce cas, le flux d'impureté rejeté lors de la formation de glace dans la couche limite correspond à la diffusion des solutés hors de cette couche, et la **première loi de Fick**

(en cas de coordonnées mobiles) peut être appliquée (Killawee et al., 1998 ; Tison et al., 2002) :

$$\text{Flux} = D \frac{C_{iw} - C_{bw}}{z_{bl}} - C_{bw} V = 0$$

où D correspond au coefficient de diffusion de l'espèce en solution (cm^2/s), C_{iw} la concentration en soluté de la couche limite (ml/l), C_{bw} la concentration en soluté du réservoir (ml/l), z_{bl} à l'épaisseur de la couche limite (cm) et V la vitesse linéaire d'avancée du front de gel (cm/s).

Cette relation peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{C_{iw}}{C_{bw}} = \frac{V z_{bl}}{D} + 1$$

où C_{iw}/C_{bw} correspond au facteur d'enrichissement de la couche limite par rapport au réservoir, qui est par conséquent exclusivement fonction de la vitesse de congélation et de l'épaisseur de la couche limite pour un même élément.

Concentration dans la glace

L'incorporation d'impureté dans la glace de mer la plus étudiée dans la littérature jusqu'à présent correspond à celle des sels. Elle sera par conséquent envisagée dans plus de détails dans la suite de ce chapitre.

La **salinité de la glace** (S_i), exprimée en « pour mille » (‰)[9] ou en PSU[10], correspond à la charge de sel par unité de volume de glace. Elle peut être déterminée par :

$$S_i = \frac{\text{Masse de sel}}{\text{Masse de glace + masse de saumure}} \times 10^3$$

Différents travaux réalisés (résumés par Weeks et Ackley, 1982, 1986 et Eicken, 2003) ont permis de mettre en évidence que la salinité de la glace est fonction de la **quantité de sel initialement piégée** lors de son processus de croissance. A l'équilibre,

[9] 1‰ correspondant à 1g de sel par kg d'eau.

[10] « Practical Salinity Unit ». Cette unité, adoptée comme convention par l'UNESCO (1981), est définie à partir du rapport entre la conductivité électrique d'un échantillon d'eau de mer à une température de 15°C et une pression de 1 atm, et celle d'une solution de KCl dans laquelle la fraction massique du KCl est de $32.4356\ 10^{-3}$, aux mêmes température et pression. Un rapport valant exactement 1 correspond par définition à une « salinité pratique » d'exactement 35. S'il n'est pas nécessaire d'exprimer la salinité avec une grande précision, la salinité (PSU) correspond à la salinité exprimée en ‰.

cette quantité dépend de la salinité de l'eau à partir de laquelle la glace se forme (S_w ou salinité mesurée loin de l'interface) et du coefficient effectif (macroscopique) de fractionnement chimique (k_{eff})[11]. La relation liant la salinité de la glace à ces deux composantes correspond à :

$$S_i = k_{eff} \times S_w \qquad \text{(Cox et Weeks, 1988 ; Weeks et Ackley, 1986)}$$

où le coefficient k_{eff} est fonction de la vitesse de croissance de la glace. Les valeurs de k_{eff} ont été déterminées expérimentalement et en milieu naturel pour des vitesses de croissance compatibles avec celles de la glace de mer (Cox et Weeks, 1975 ; Nakawo et Sinha, 1981 ; Cox et Weeks, 1988 ; Eicken, 1992, 2003) :

$$k_{eff} = \begin{cases} 0.8925 + 0.0568 \ln(V) & V \in [2.0\ 10^{-6} - 3.6\ 10^{-5}\ cm/s] \\ 0.12\ [12] & V < 2.0\ 10^{-6}\ cm/s \\ 0.26/(0.26 + 0.74\ e^{-7243\,V}) & V > 3.6\ 10^{-5}\ cm/s \end{cases}$$

Autrement dit, plus la croissance de la glace lente, moindre est la concentration en sel à l'avant de l'interface, les transports liés à la diffusion et à la convection étant capables de diminuer de façon substantielle la quantité de sel avant que l'eau ne soit prise au piège entre les plaquettes de glace. Il faut cependant noter que ces relations considèrent de façon implicite que le front de gel est plan et non dendritique (Eicken, 2003).

Des études réalisées par Nakawo et Sinha (1981) ont mis en évidence la similarité de la salinité moyenne des glaces columnaire et granulaire, tout en conservant la possibilité selon laquelle la glace granulaire fine retiendrait plus de saumure que la glace columnaire pour un même historique de croissance.

I.3.a.2. Impuretés solides

Weeks et Ackley (1986) proposent deux mécanismes complémentaires d'incorporation des impuretés, solides cette fois, dans la glace de mer granulaire :

- Les impuretés solides présentes dans l'eau peuvent servir de **noyau de congélation** lors de la formation du frazil, et être ainsi incorporées, voire

[11] k_{eff} = concentration de l'élément dans la glace / concentration dans le liquide loin de l'interface (Eicken, 2003)

[12] Tison et al. (2001) montrent que pour les vitesses de congélation encore inférieures qui caractérisent la consolidation de l'eau interstitielle des glaces marines se formant à la base des plate-formes de glace flottante, les valeurs de k_{eff} sont inférieures à 0.12.

concentrées, dans la glace de frazil résultante. Les impuretés seront alors présentes au sein du cristal de glace.

- Les cristaux de frazil formés au sein de l'eau peuvent également **nettoyer** celle-ci des impuretés solides en suspension lors de leur montée vers la surface (« scavenging »), en collectant les particules présentes lorsqu'ils entrent en collision avec celles-ci. Ce mécanisme semble dominant par rapport au premier.

I.3.b. Processus de dessalage

Une partie de la saumure initialement prise au piège dans la glace est drainée hors de la glace immédiatement après son incorporation dans celle-ci. Les processus responsables de ce dessalage de la glace semblent très importants, vu les conséquences qu'ils ont sur les propriétés physiques de la glace et sur les interactions glace - océan (Niedrauer et Martin, 1979 ; Wettlaufer et al., 1997a ; McGuinness et al., 1998).

Les différents **mécanismes** responsables de ce dessalage sont :

- la migration des poches de saumure,
- l'expulsion de la saumure,
- le drainage par gravité,
- la « chasse d'eau ».

Les trois premiers se déroulent dans les glaces dites « froides » et le dernier dans les glaces « chaudes » (printemps et été).

Chacun d'eux sera décrit dans la suite de ce chapitre. Différentes études réalisées ont mis en évidence que leur **contribution relative** est fonction du type, de l'épaisseur, de la porosité et de la température de la glace, ainsi que de la quantité de saumure incorporée et de sa salinité (Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Tison et al., 1993 ; Weeks, 1998). Si plus de détails sont souhaités, le lecteur se référera au travail de compilation réalisé par Verbeke (1999).

I.3.b.1. La migration de poches de saumure

Mécanisme proposé en 1926 par Whitman, la migration des poches de saumure a pour origine le **gradient de température** présent au sein de la glace. Celui-ci induit, de façon à maintenir l'équilibre des phases, un **gradient de concentration** au sein de la saumure à l'origine de la **diffusion du sel** depuis l'extrémité supérieure, froide et salée, jusqu'à l'extrémité inférieure, plus chaude et moins salée, de la poche de

saumure. Conséquence de cette diffusion et du maintien de l'équilibre des phases, la glace présente à l'extrémité chaude aura tendance à fondre (l'eau à son contact devenant plus salée), tandis que l'eau présente à l'extrémité froide (devenant moins salée) aura tendance à geler.

Le bilan net de ces réactions correspond à la **migration de la poche vers le bas**, selon une vitesse contrôlée par le taux de diffusion du sel dans le cas des petites poches, ou par des mouvements de convection se mettant en place au sein de poches de diamètre de plus de 1 mm (Kingery et Goodnow, 1963 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; McGuinness et al., 1998).

La vitesse de migration de la poche étant lente, la contribution de ce phénomène au processus de dessalage semble **peu importante** (Untersteiner, 1968 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Weeks, 1998).

I.3.b.2. L'expulsion de saumure

Ce mécanisme a été proposé en 1956 par Nakaya et confirmé par Bennington (1963).

La diminution de la température, à l'origine de la formation de la glace, mène en effet à une **augmentation de pression au sein de la poche** de saumure suite à la séparation des phases liquide et gazeuse de l'inclusion ou suite à la congélation d'une partie de la saumure. La pression résultante peut ainsi devenir suffisante pour occasionner **la fissuration de la glace adjacente** suivant des lignes de faiblesse naturelle, comme les plans cristallographiques basaux. Cette fissuration permet à la saumure de s'échapper et de migrer à travers la glace (Untersteiner, 1968 ; Cox et Weeks, 1975 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986).

Des études menées (Cox et Weeks, 1975) ont mis en évidence que ce mécanisme semble également jouer un **rôle peu important** dans le processus de dessalage de la glace. Les variations de salinité induites sont cependant **significatives**, ce qui fait qu'il ne peut être négligé, essentiellement lorsque la vitesse de congélation est importante (Tucker et al., 1984). L'expulsion de la saumure semble être prépondérante pour des glaces ayant une épaisseur inférieure à 40 cm (Cox et Weeks, 1974).

Cox et Weeks (1988) ont formalisé ce processus et en donnent l'expression suivante, lorsque la glace est refroidie :

$$\frac{S_i(T_2)}{S_i(T_1)} = \frac{S_b(T_2)\,[1-(1/\rho_i)]}{S_b(T_1)} \quad \frac{\rho_b(T_2)}{\rho_b(T_1)} \quad \exp\left[\frac{c}{\rho_i\,[S_b(T_1) - S_b(T_2)]}\right]$$

où $S_i(T)$ et $S_b(T)$ correspondent à la salinité de la glace et de la saumure respectivement à la température T, ρ_i à la densité de la glace pure (considérée comme constante : 918 kg/m^3), $\rho_b(T)$ à la densité de la saumure à la température T et c à une constante égale à $d\rho_b/dT$ (= 0.8 kg/m^3 K).

I.3.b.3. Le drainage par gravité

Ce mécanisme englobe tous les processus selon lesquels la saumure, sous l'influence de la **gravité**, est drainée en dehors de la glace vers l'eau sous-jacente.

Dans le cas des glaces naturelles, flottant sur l'eau, le drainage par gravité est expliqué par le maintien de l'**équilibre isostatique**. Ainsi, lors de la croissance de la glace, son niveau s'élève graduellement au-dessus de celui de la mer de façon à maintenir cet équilibre. Cette élévation produit une augmentation de pression dans le système interconnecté d'eau salée existant au sein de la glace, initialement au même niveau que l'eau de mer. En conséquence, la saumure sous-jacente est chassée hors de la glace (Eide et Martin, 1975).

De plus, la densité de la saumure en équilibre avec la glace étant déterminée par la température, une **distribution de densité instable** se met en place lorsque la température de la glace diminue vers le haut, ce qui produit une convection de saumure dans la glace ou un échange entre la saumure dense présente dans la glace et l'eau de mer sous-jacente (Niedrauer et Martin, 1979 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986).

Le **taux de drainage** serait fonction de la perméabilité de la glace (correspondant au volume de saumure incorporé) et du gradient de température. Il est plus important si ces deux facteurs augmentent (Cox et Weeks, 1975). Ce mécanisme est considéré comme la **principale explication** du dessalage d'une glace columnaire d'épaisseur importante (Kingery et Goodnow, 1963 ; Tucker et al., 1984).

D'après Untersteiner (1968), Cox et Weeks (1975) et Eicken et al. (2000), la **perméabilité minimale** permettant la percolation de l'eau correspond à 5 % du volume total de glace, niveau en deçà duquel les cavités contenant la saumure ne sont plus interconnectées, ce qui empêche l'eau de passer. Golden et al. (1998) ont effectivement pu prouver que la glace de mer présente une transition marquée dans

ses propriétés de transport des fluides à une fraction volumique de saumure de ~5 %, ce qui correspond à une température de ~ -5°C pour une glace ayant une salinité de 5 ‰ (Frankenstein et Garner, 1967). Pour des valeurs supérieures, la saumure peut se déplacer dans la glace alors que celle-ci devient imperméable à des valeurs inférieures.

Lorsque le volume de saumure est supérieur à 5 % du volume de glace, Cox et Weeks (1975) ont déterminé expérimentalement (sur base de glaces formées à partir d'une solution de NaCl) l'importance de la variation de la salinité avec le temps, liée à ce processus :

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta t} = 1.68\ 10^{-5}\ (\Delta T/\Delta z) - 3.37\ 10^{-7}\ V_b/V\ (\Delta T/\Delta z)$$

où $\Delta S_i/\Delta t$ est exprimé en ‰/s, $\Delta T/\Delta z$ correspond au gradient de température (en °K/cm) et V_b/V au volume de saumure par rapport au volume de glace (en ‰) dans un niveau de glace donné.

Différentes **structures** mises en place lors de la formation de la glace pourront contribuer aux processus de drainage de la saumure. Deux types de structures peuvent être observés au sein de la glace de mer : les « tubes de saumure » (« brine tubes ») et les « chenaux de drainage de la saumure » (« brine drainage channels »).

- Les **tubes de saumure** correspondent à de petits tubes verticaux présents dans le « skeletal layer ». Un tube typique présente une forme de cylindre circulaire droit de 2 ou 3 cm de long et de 0,3 à 0,5 mm de diamètre, fermé à son extrémité supérieure par un arrondi. Lors de la congélation, cette extrémité peut former des poches de saumure (Medjani, 1996).
- Découverts par Bennington en 1963, les **chenaux de drainage de la saumure** (représentés de façon schématique par la figure 1.I.9) ont une structure verticale tubulaire accompagnée de chenaux tributaires (« feeder channels ») plus petits et inclinés de 40 à 54° par rapport au chenal central, leur donnant la forme d'un arbre. En coupe horizontale, ils présentent un patron en étoile, les bras de l'étoile suivant souvent les limites des cristaux. Le chenal central a le plus souvent une longueur comprise entre 10 et 20 cm, à partir de l'interface glace - eau de mer, et un diamètre de 0,5 cm. Les structures présentes dans la glace sus-jacente correspondent à un reste fossile d'une aire précédemment active. Chaque

chenal draine une région cylindrique, de volume plus important quand la vitesse de croissance de la glace diminue.

La majorité d'entre eux se forme pendant le stade initial de croissance de la glace, aux limites des cristaux. Leur formation est traditionnellement expliquée par la coalescence de poches de saumure, suite à leur migration, qui permet l'établissement d'une communication hydrostatique entre la glace et l'eau de mer. Une fois la communication établie, le drainage par gravité devient important dans le rejet de la saumure hors de la glace (Bennington, 1967 ; Lake et Lewis, 1970 ; Eide et Martin, 1975 ; Wakatsuchi et Ono, 1983 ; Criminale et Lelong, 1984 ; Wakatsuchi et Saito, 1985 ; Wakatsuchi et Kawamura, 1987 ; Cole et Shapiro, 1998). Dans l'hypothèse plus récente décrivant le « skeletal layer » comme un « mushy layer » (Wettlaufer et al., 1997a, voir chapitre I.3.a.1.), les chenaux de saumure sont initiés dès que la densité des saumures interstitielles formées en début de congélation devient suffisante pour engendrer l'instabilité et la convection.

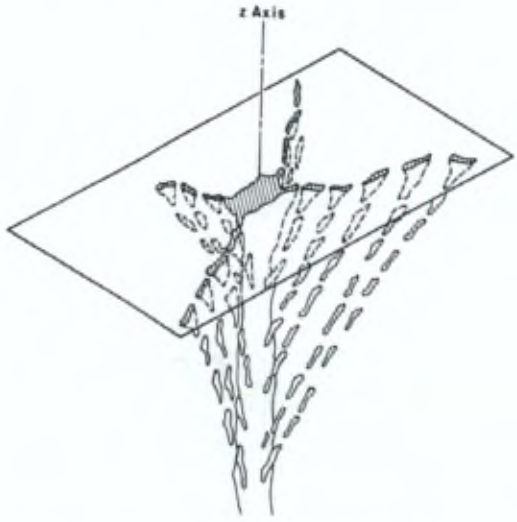


Figure 1.I.9. Représentation schématique d'un chenal de drainage de la saumure (Lake et Lewis, 1970, p. 594).

Une fois formés, ces chenaux suivent la progression du front de gel, et deviennent indépendants des cristaux qu'ils peuvent donc traverser. Ils sont distribués de façon homogène et se terminent fréquemment au sein de la masse de glace, aléatoirement ou au niveau d'un horizon spécifique.

I.3.b.4. La « chasse d'eau »

Cas particulier du drainage par gravité, ce mécanisme résulte de la **fonte de neige et de glace en surface**. Celle-ci est à la base d'une augmentation de la pression hydrostatique dans les tubes interconnectés de saumure, permettant à la saumure de contrer les forces de capillarité. Ainsi, la production d'eau de fonte en surface ou à la base de la glace est capable de déplacer les saumures de salinité plus importante initialement présentes au sein de celle-ci (Eicken, 2003). La nécessité d'une phase de fonte limite l'efficacité de ce mécanisme au **printemps** et à l'**été**, lorsque la température augmente. Il est également indispensable que la glace présente au-dessous du niveau de l'eau de fonte soit **perméable**, de façon à permettre la percolation de l'eau à l'origine du dessalage (Untersteiner, 1968 ; Cox et Weeks, 1974). Une partie du volume initial de saumure sera remplacé par de l'air (Tsurikov, 1979).

En réalité, la présence d'une importante quantité d'eau de fonte en surface suggère que l'ensemble de la glace soit à une température proche ou égale à son point de fusion. En conséquence, des volumes importants de saumure sont présents au sein de la glace. La perméabilité de la glace étant liée au volume de ces inclusions, elle sera donc également importante (Cox et Weeks, 1975 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Eicken, 2003). Pour rappel (voir chapitre I.3.b.3.), la **perméabilité minimale** permettant la percolation de l'eau correspond à 5 % du volume total de glace, niveau en deçà duquel les cavités contenant la saumure ne sont plus interconnectées, ce qui empêche l'eau de passer.

La « chasse d'eau » est considérée comme le mécanisme **le plus efficace** de dessalage, mais limité à la saison de fonte. Weeks et Ackley (1982, 1986) en tiennent pour preuve le fait que les variations principales de la salinité de la glace aient lieu à cette saison. Il semble cependant que l'effet de ce processus soit plus marqué en Arctique, où les glaces sont plus épaisses et le couvert de neige plus important qu'en Antarctique (Eicken, 1992).

I.3.c. Salinité moyenne et profil de salinité

La salinité moyenne résultante de l'ensemble de ces processus est de ~6 ‰ (figure 1.I.10, a et b) pour les glaces de première année et descend à 4 ‰ pour les glaces ayant subi une période chaude (deuxième année ou pluriannuelle) (Nakawo et Sinha, 1981 ; Weeks et Ackley, 1982, 1986 ; Gow et al., 1987 ; Cox et Weeks, 1988 ; Eicken, 1992, 2003).

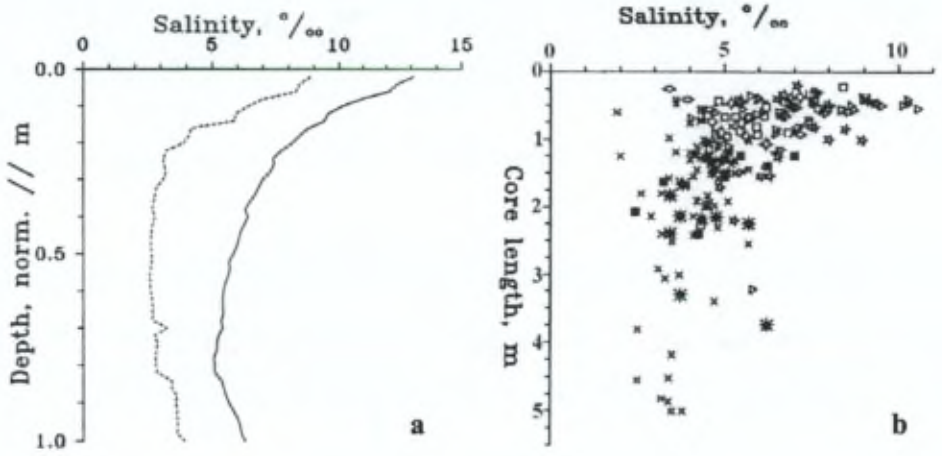


Figure 1.I.10. a) Profil de salinité moyen mesuré sur des carottes échantillonnées en hiver dans la mer de Weddell (ligne continue) et écart-type par rapport à la moyenne (ligne tiretée).
b) Graphe de la salinité moyenne de carottes échantillonnées dans la mer de Weddell en hiver (△, ◊, ★, ○, ✳, □ et ■) et en été (×) en fonction de l'épaisseur du sondage (d'après Eicken, 1992, p. 15549 et 15555).

Quatre types de profils de salinité (figure 1.I.11) ont pu être mis en évidence (Eicken, 1992) :

- en « *C* », typique de la glace de mer en croissance jeune ou de première année,
- en « S », similaire au profil en *C* mais sans augmentation basale, due à la stagnation de la glace (dans sa croissance) à cause des flux de chaleur océanique ou de la présence de neige en surface,

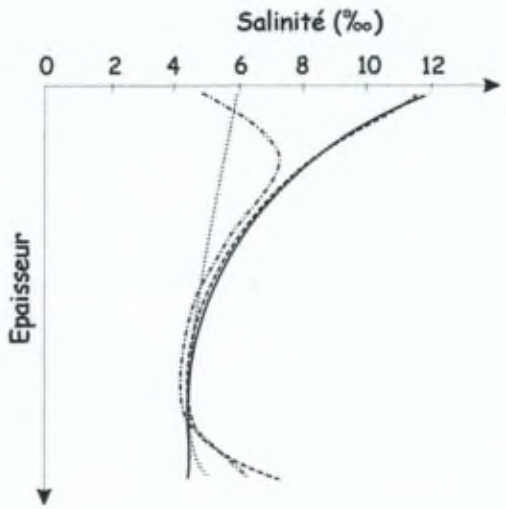


Figure 1.I.11. Les 4 types de profil de salinité observés dans la glace de mer : en « *C* » (tirets), en « S » (continu), en « ? » (tirets-points) et en « I » (pointillés) (d'après Eicken, 1992, p. 15548).

- en « ? », typique d'une glace de deuxième année où le drainage de la saumure au-dessus du « freeboard » réduit la salinité de surface par rapport au profil en *C*,
- en « I », profil linéaire, expliqué par le phénomène de « chasse d'eau » de la saumure présente sur toute l'épaisseur de la glace lors de son réchauffement.

La figure 1.I.12 résume schématiquement l'influence des différents mécanismes d'incorporation des impuretés et de dessalage vus dans le cadre de ce chapitre, dans le cas d'une glace columnaire jeune.

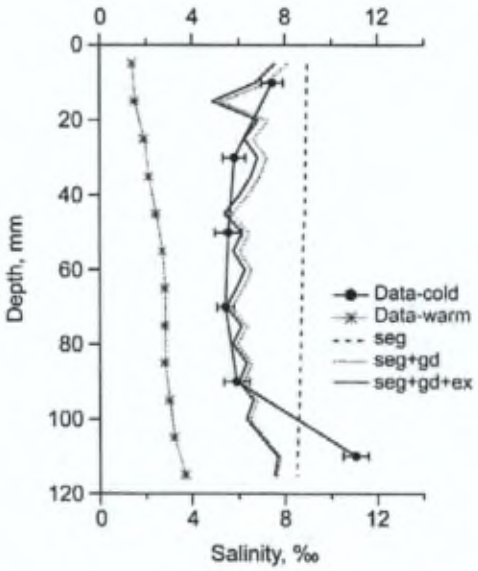


Figure 1.I.12. Profil de salinité d'une glace de mer columnaire jeune (12 cm d'épaisseur, cercles pleins). La ligne pointillée donne la salinité d'une glace nouvellement formée suite à la ségrégation de sels à l'interface, telle que prédite par l'équation reliant la salinité de la glace au coefficient de fractionnement effectif, sur base des taux de croissance mesurés. Si du drainage par gravité se produit, le profil évoluera vers la courbe pointillée. En cas d'expulsion de saumure (en plus du drainage par gravité), vers la courbe pleine. Ces deux derniers profils ont été calculés à partir des relations fournies par Cox et Weeks, 1988, précisées aux chapitres I.3.b.2. et I.3.b.3. La courbe avec les astérisques montre la salinité d'une glace « chaude » soumise à un dessalage plus important (Eicken, 2003, p. 52).

I.3.d. Volume, salinité et composition de la saumure

I.3.d.1. Salinité et volume de la saumure

Comme nous l'avons vu sur base du diagramme des phases de la glace de mer (voir chapitre I.1), le volume de saumure présent au sein de la glace est directement lié à

sa température. Ainsi, un volume isotherme de glace de mer en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère voit sa fraction volumique en saumure fixée par (et dépendre uniquement de) la température de la glace et sa salinité globale (Eicken, 2003).

En effet, selon Frankenstein et Garner (1967) et Cox et Weeks (1975, 1983), résumés par Eicken (2003), la **salinité de la saumure** (S_b) peut être calculée pour une température supérieure à -23°C (impact négligeable de la précipitation des sels sur la salinité de la saumure) par la relation suivante, à partir du diagramme des phases de Assur (1958, repris en figure 1.I.2) :

$$\frac{1}{S_b} = 1 - \frac{54.11}{T}$$

où T correspond à la température, qui est exprimée en °C. Pour exprimer la salinité en ‰, le résultat est à multiplier par 1000.

Une autre relation a également été proposée par Cox et Weeks (1975) :

$$S_b = -17.573\ T - 0.38125\ T^2 - 0.00328\ T^3$$

où la température est exprimée en °C, et la salinité en ‰. Cette seconde relation est cependant valable pour des glaces formées à partir d'une solution de NaCl uniquement. La relation basée sur Assur (1958), vérifiée par le Prof. J.-L. Tison (communication personnelle) en comparant le résultat pour des saumures dont la salinité a été mesurée in situ, sera donc préférée.

D'autre part, la **densité de la saumure** peut être calculée selon la relation proposée par Zubov en 1945, reprise par les auteurs cités plus haut :

$$\rho_b\ (g/cm^3) = 1 + 0.0008\ S_b\ (‰)$$

Une fois ces deux valeurs connues, le **volume de saumure** (V_b/V) peut être calculé de trois manières :

1. $$\frac{V_b}{V} = \frac{0.926\ S_i}{\rho_b\ S_b}$$

où 0.926 correspond à la densité théorique de la glace de mer et S_i à la salinité mesurée de la glace, exprimée en ‰ (Cox et Weeks, 1982, 1983). Cette relation

néglige cependant la présence de sels précipités et d'une phase gazeuse (Cox et Weeks, 1988).

$$2. \quad \frac{V_b}{V} = \frac{0.926\ S_i}{F_1(T)}$$

où $F_1(T)$ est fonction de la température (F1(T) : $a_1 + b_1\ T + c_1\ T^2 + d_1\ T^3$, les coefficients sont renseignés plus bas - tableau 1.I.1) et tient compte de la présence de sels précipités puisque ces coefficients sont déterminés empiriquement (Cox et Weeks, 1982, 1983).

Ces deux relations négligent la présence de bulles de gaz et utilisent une valeur constante de la densité de la glace de mer (0.926). Il est donc possible de les préciser dans une troisième équation qui décrit :

a) la variation de la densité globale de la glace de mer en fonction de la température (fonction de ρ_i, densité de la glace pure et de $F_2(T)$ qui correspond à une fonction empirique), y compris pour des températures inférieures à -23°C où l'impact de la précipitation des sels est non-négligeable, et

b) l'influence du volume relatif d'air (V_a/V) présent sur la densité réelle de la glace de mer.

$$3. \quad \frac{V_b}{V} = \left[1 - \frac{V_a}{V}\right] \frac{\rho_i\ S_i}{F_1(T) - \rho_i\ S_i\ F_2(T)}$$

où $$\frac{V_a}{V} = 1 - (\rho/\rho_i) + \rho S_i \frac{F_1(T)}{F_2(T)}$$ (ρ correspondant à la densité globale de la glace de mer, Cox et Weeks, 1983)

Cette troisième relation a été proposée par Eicken (2003, d'après les travaux de Cox et Weeks, 1983). ρ_i y correspond à la densité de la glace pure (sans sel, ρ_i (g/cm^3) = $0.917 - 1.403\ 10^{-4}\ T$ (°C)) et $F_2(T)$ à une relation empirique d'équation similaire à $F_1(T)$. Elle tient compte des sels précipités et du volume d'air présent dans la glace. Si ce volume est négligé, $V_a/V = 0$.

Les coefficients à utiliser pour calculer $F_1(T)$ (a_1 à d_1) et $F_2(T)$ (a_2 à d_2) ont été fournis par Cox et Weeks (1982, 1983), pour différentes gammes de température :

T, °C	a_1	b_1	c_1	d_1
$0 \geq T > -2$	−0.041221	−18.407	0.58402	0.21454
$-2 \geq T \geq -22.9$	−4.732	−22.45	−0.6397	−0.0174
$-22.9 > T \geq -30$	9899	1309	55.27	0.7160
T, °C	a_2	b_2	c_2	d_2
$0 \geq T > -2$	0.090312	−0.016111	1.2291×10^{-4}	1.3603×10^{-4}
$-2 \geq T \geq -22.9$	0.08903	−0.01763	-5.330×10^{-4}	-8.801×10^{-6}
$-22.9 > T \geq -30$	8.547	1.089	0.04518	5.819×10^{-4}

Tableau 1.I.1. Coefficients empiriques des équations $F_1(T)$ et $F_2(T)$ (Eicken, 2003, p. 43).

Comme le montre le tableau 1.I.2, ces trois relations donnent des résultats différents, même si fort proches. La troisième sera préférée car plus réaliste.

S_i ‰	T °C	V_b/V (1) ‰	V_b/V (2) ‰	V_b/V (3) ‰
6	-3	101.50	96.91	97.30
6	-4	76.50	73.16	73.30
6	-5	61.52	59.30	59.34
6	-6	51.55	50.19	50.19
6	-8	39.11	38.90	38.87
6	-10	31.67	32.08	32.04

Tableau 1.I.2. Volume de saumure relatif obtenu suivant les 3 relations précisées dans le texte. V_b/V (3) est calculé en négligeant le volume relatif d'air ($V_a/V = 0$).

I.3.d.2. Composition de la saumure

La salinité de la saumure est liée à la présence d'ions. Certaines études ont montré que les **rapports ioniques** dans la glace de mer sont, en moyenne, proches de ceux dans l'eau de mer (Addison, 1977), dont la composition est reprise dans le tableau 1.I.3.

Selon Meese (1989) :

- La chimie des ions majeurs dans la glace de mer reflète la composition de l'eau de départ.
- La concentration des ions diminue avec la taille des grains (tout comme la salinité).

Selon Li et Gregory (1974), les glaces de mer sont enrichies en magnésium et appauvries en potassium par rapport à l'eau de mer, la diffusion du potassium à l'avant de l'interface étant plus rapide. Des résultats contraires, montrant un enrichissement

en potassium par rapport au magnésium ont cependant également été observés dans de la glace granulaire par Tison et al. (1993, glace marine de salinité et de vitesse de congélation moindre). D'autre part, les sulfates peuvent également être en excès ou réduits par rapport au chlore, en comparaison avec le rapport entre ces ions dans l'eau de mer (McLellan, 1968 ; Reeburgh et Springer-Young, 1983).

ion	‰ en poids (g/kg)	
Cl^-	18.980	Total des anions : 21.861 ‰
SO_4^{2-}	2.649	
HCO_3^- et CO_3^{2-}	0.140	
Br^-	0.065	
$H_2BO_3^-$	0.026	
F^-	0.001	
Na^+	10.556	Total des cations : 12.621 ‰
Mg^{2+}	1.272	
Ca^{2+}	0.400	
K^+	0.380	
Sr^{2+}	0.013	
total	34.482 ‰	

Tableau 1.I.3. Concentration moyenne des principaux ions dans l'eau de mer (d'après McLellan, 1968, p. 16 ; Turekian, 1968, p. 76 et 92 ; The Open University Course Team, 1997, p. 29 ; Pinet, 2000, p. 141).

La **précipitation de sels** peut également mener à une différentiation chimique lors du drainage de la saumure : les espèces précipitées restent au sein de la glace alors que les autres sont drainées (Reeburgh et Springer-Young, 1983 ; Anderson et Jones, 1985). Ceci est notamment vrai pour les $CaCO_3.6H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ et $NaCl.2H_2O$, qui précipitent à des températures rencontrées par la glace de mer (juste sous le point de congélation, -8.2 et -22.9°C respectivement) (Reeburgh et Springer-Young, 1983).

I.3.d.3. Impact sur la physico-chimie de la glace

Ces différentes notions sont importantes car la **conductivité thermique** et la **capacité calorifique** de la glace de mer sont fonction de la température et de la concentration en soluté de l'eau interstitielle. Les inclusions de saumure présentent en effet une capacité de diffusion thermique inférieure à la glace pure. Elles vont

donc agir en retardant les effets des changements de température, lors de la diminution ou de l'augmentation de celle-ci. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour réchauffer la glace de 1°C à une température proche du point de fusion de l'eau de mer est supérieure à celle nécessaire à une température plus froide (Eicken, 2003 ; Wettlaufer, 1998).

D'autre part, la concentration des espèces ioniques dissoutes dans les poches de saumure a un effet immédiat sur les **équilibres thermodynamiques**. En effet, température et salinité exercent un contrôle sur la solubilité des gaz (qui augmente avec la diminution de la température ou de la salinité) et des sels minéraux (qui contiennent les minéraux carbonatés) (Thomas et Papadimitriou, 2003).

I.3.e. Solubilité des gaz dans l'eau

Les caractéristiques chimiques de l'eau de mer ne font effectivement pas partie intégrante des caractéristiques des glaces de mer en tant que telles. Cependant, étant donné que ces glaces se forment à partir de la congélation de l'eau de mer et étant donné l'objet du présent travail, la détermination de la composition des gaz dissous dans l'eau de mer est indispensable pour comprendre la composition des gaz contenus dans les glaces. Il nous a par conséquent semblé important de faire un rapide rappel des caractéristiques relatives à la solubilité des gaz dans l'eau, de mer en particulier.

I.3.e.1. Définitions

La **solubilité** d'une substance dans une autre dépend fondamentalement de la facilité avec laquelle les différentes espèces moléculaires se mélangent. Si les deux composés présentent une certaine hostilité au mélange, la saturation (état d'équilibre entre la dissolution et la vaporisation - Battino et al., 1995) sera atteinte pour des concentrations plus basses. Il s'agit cependant d'être prudent sur le fait qu'une solution peut être saturée par rapport à une phase du composé et non par rapport au composé lui-même (Hildebrand, 1936).

Le **solvant** correspond au milieu de dispersion et le **soluté** à la substance allant dans une solution. Si un composé pur est liquide et l'autre gazeux ou solide, le premier sera désigné comme solvant, même si le second est mieux représenté (Hildebrand, 1936).

I.3.e.2. Unités

De nombreux types d'unités sont utilisés pour exprimer la solubilité. La composition des solutions aqueuses est cependant habituellement exprimée en équivalent de soluté par 1000 g d'eau ou en fraction molaire (Hildebrand, 1936). Cette dernière est préférée, en particulier pour la solubilité des gaz dans un liquide (Young et al., 1979).

I.3.e.3. Expressions de la solubilité

La solubilité d'un composé peut être exprimée selon différentes lois, constantes ou coefficients (Hildebrand, 1936 ; Markham et Kobé, 1941 ; Battino et Clever, 1966 ; Young et al., 1979 ; Colt, 1984 ; Battino et al., 1995 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) :

- Par la **fraction molaire (X)**, qui exprime le rapport entre le nombre de moles dans la phase gazeuse considérée et le nombre total de moles des différentes substances présentes (quel que soit leur état)[13],
- Par la **constante de la loi de Henry (K_H)**, qui exprime le rapport entre la pression de la phase gazeuse et la concentration du gaz dissous dans la phase liquide pour une solution diluée ou la fraction molaire du gaz dissous dans la phase liquide : $P_g = K_{H2}\, C_l$ ou $P_g = K_{H1}\, X_l$
- Par le **coefficient de Ostwald (L)**, défini comme le rapport entre les volumes du gaz absorbé et du liquide absorbant, mesurés à la même température et à la pression de la mesure. Les valeurs de température et de pression totale doivent être précisées,
- Par le **coefficient d'absorption (β)**, qui correspond au volume de gaz (réduit à 0°C et 1 atm ou 760 mm Hg de pression totale) absorbé par unité de volume du liquide, lorsque la pression totale est de 1 atm,
- Par le **coefficient d'absorption de Bunsen (α)**, qui exprime le volume de gaz (réduit à 0°C et 1 atm) qui est absorbé à la température de l'expérience par unité de volume de solvant lorsque la pression partielle du gaz est de 1 atm,
- Par le **coefficient d'absorption de Kuenen (S)**, qui est très proche de celui de Bunsen sauf qu'il est exprimé en gramme de solvant et non en unité de volume,

[13] Il faut noter que la fraction molaire est ici calculée par rapport à l'ensemble des substances présentes, quel que soit leur état (gaz et liquide). Il est également possible de calculer la fraction molaire au sein de la phase gazeuse uniquement, mais celle-ci ne correspondra alors plus à une expression de la solubilité.

- Par le **coefficient d'absorption de Raoult**, de nouveau très proche de celui de Bunsen mais exprimé en g de gaz dissous par 100 cm^3 de solvant,
- Par la **solubilité en poids (C_w)**, correspondant au nombre de moles de gaz, avec une pression partielle de gaz de 1 atm, par gramme de solvant. Elle peut être assimilée à un rapport de poids, le poids des moles de gaz étant connu,
- Par la **solubilité n**, correspondant au nombre de moles de gaz par unité de volume du solvant,
- Par le **rapport molaire (N)**, qui correspond au rapport entre le nombre de moles dans la phase gazeuse et le nombre de moles dans la phase liquide.

Comme nous l'avons dit au point I.3.e.2., la solubilité des gaz dans un liquide sera préférentiellement exprimée par la fraction molaire (X).

I.3.e.4. Le concept d'idéalité

Les lois de la solution idéale (solution se formant sans dégager de chaleur de mélange et sans variation de volume, et ayant des comportements similaires aux liquides purs) ou des gaz idéaux suffisent pour décrire les caractéristiques des solutions (dont la solubilité) dans certaines limites : pour des solutions très diluées par exemple (Hildebrand, 1936).

Les déviations par rapport à l'idéalité peuvent être dues à la formation de nouvelles espèces moléculaires, à l'effet des forces et des volumes intermoléculaires et à des forces de van der Waals[14] lors du mélange (Hildebrand, 1936).

La loi de Raoult

Cette loi exprime le fait qu'un liquide pur soit en équilibre avec sa vapeur en milieu fermé (Hildebrand, 1936).
Ainsi, « la pression partielle de la vapeur d'un corps dans un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et à sa pression de vapeur quand il est pur : $P_g = X_l \ P^*_g$, où P^*_g correspond à la pression de vapeur du corps pur » (Atkins, 1998).

Cette loi stipule également, dans le cas de composés multiples, que « si un composé 2 est ajouté, de façon à remplacer en partie le composé 1, sans modifier les forces

[14] Les forces de van der Waals correspondent à des interactions (attraction ou répulsion) entre molécules à couche électronique fermée (Atkins, 1998).

autour de chaque molécule 1 restante, la tendance de chaque molécule à s'échapper dans la phase vapeur reste inchangée et le résultat se résume à une diminution du nombre de molécules dans la phase vapeur suivant le même rapport que dans la phase liquide. Le nombre de molécules de chaque espèce dans la vapeur est par conséquent proportionnel à sa pression partielle : $P_1 = P^*_1 X_1$; $P_2 = P^*_2 X_2$; ... où P_1 correspond à la pression partielle au-dessus de la solution dans laquelle un nombre N_1 de molécules correspond à la fraction molaire X_1 du total, et P^*_1 à la pression du composé 1 pur » (Hildebrand, 1936).

On peut également démontrer que si les deux espèces moléculaires (soit les composés 1 et 2) occupent des volumes différents, la pression de vapeur de chaque espèce sera proportionnelle au nombre de molécules dans un nombre total donné et non dans un volume total donné. Ceci explique que les fractions molaires sont préférées à des concentrations volumiques pour exprimer la composition (Hildebrand, 1936).

L'activité du composé[15] (a_1) vaut X_1 dans le cadre de cette loi si l'état standard correspond au composé pur (P^*), et le coefficient d'activité γ_1 ($= a_1/X_1$) = 1 si la loi de Raoult est respectée.

Dans la pratique, cette loi sera suivie par toute mixture liquide dans laquelle les forces internes d'attraction et de répulsion ne changent pas avec une composition de la mixture variable. Cela se présentera lorsque les composés des phases liquides pures ont les mêmes pressions internes[16], lorsque les différentes molécules sont relativement symétriques ou non-polaires, ou lorsque la tendance à former des composés est absente (Hildebrand, 1936).

La loi de Henry

Cette loi s'applique dans le cas de solutions très diluées (solutions diluées idéales), et sa simplification revient à la formulation de la loi de Raoult (Hildebrand, 1936).

Elle est résumée par « la pression de vapeur d'un soluté volatil B est proportionnelle à sa fraction molaire dans une solution : $P_B = X_B K_B$, où K_B est une

[15] L'activité correspond au rapport entre la pression partielle d'une substance et la pression partielle dans un état standard (Hildebrand, 1936)

[16] La pression interne correspond à la pression créée au sein d'un liquide par les forces d'attraction et de répulsion entre les molécules, qui maintiennent la cohésion de ce liquide. Il s'agit d'une propriété fondamentale du liquide, intimement liée aux propriétés telles que la viscosité, le paramètre de solubilité et la tension de surface du liquide (Goharshadi et Nazari, 2001).

constante caractéristique du soluté, choisie de façon à ce que la droite décrivant l'évolution de la pression de vapeur de B en fonction de sa fraction molaire soit tangente à la courbe expérimentale en $X_B = 0$ » (Atkins, 1998).

L'activité a_1 d'un composé = $k_1 X_1$ selon la loi de Henry.

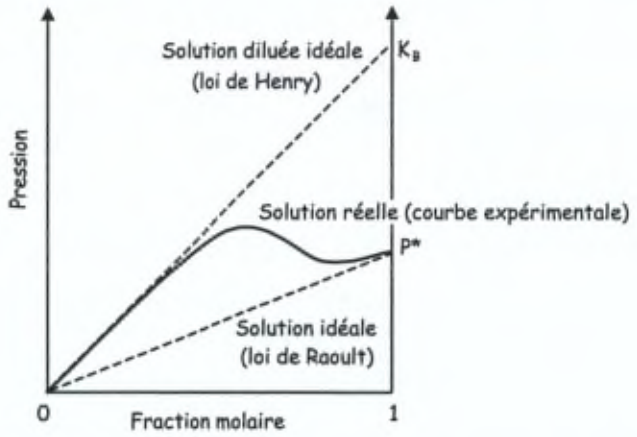


Figure 1.I.13. Pressions partielles de vapeur d'un constituant en fonction de sa fraction molaire (Atkins, 1998, p. 133).

Comme le montre la figure 1.I.13., la loi de Henry n'est applicable que pour des solutions très diluées, et est fréquemment très limitative (Battino et Clever, 1966).

Le concept de fugacité

Lorsqu'un gaz ne peut pas être considéré comme parfait, le concept de fugacité (f) est mis en place. La **fugacité** correspond à une pression partielle « corrigée ». Elle est exprimée en atmosphère (Hildebrand, 1936).

La relation entre fugacité et pression partielle est analogue à celle qui existe entre activité et concentration des ions dans une phase aqueuse. L'activité d'une espèce chimique est en effet proportionnelle à la concentration de cette espèce à un coefficient (d'activité) près, lié aux interactions qui existent entre les différentes espèces (ou ions) présentes dans une solution concentrée et qui empêchent les ions de réagir idéalement avec d'autres composés chimiques (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

Dans le cas de solutions infiniment diluées, la valeur de la fugacité s'approche de celle de la pression partielle :

$$\frac{f_i}{p_i} \longrightarrow 1 \text{ lorsque } p \longrightarrow 0$$

L'utilisation du concept de fugacité n'est cependant justifiée que pour des calculs très précis. Dans le cas d'estimations qui ne nécessitent pas une précision meilleure que ~0.7%, ce qui est notre cas, la fugacité peut être considérée comme égale à la pression partielle (Weiss, 1974 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

I.3.e.5. Relations de solubilité basées sur la loi de Raoult

La loi de Raoult correspond en réalité à une expression directe de la solubilité de vapeur dans une solution (à saturation). La fraction molaire dans la solution peut en effet être déterminée par le rapport entre la pression de saturation et celle de la vapeur pure : $X_i = P/P^*$ (Hildebrand, 1936).

La solubilité des gaz peut être déterminée suivant le même principe, sous sa température critique[17] (Hildebrand, 1936).

Différentes caractéristiques peuvent être avancées si la loi de Raoult est d'application :

- Etant donné qu'à une pression donnée, la fraction molaire d'un gaz dans une solution est identique pour toute solution idéale, si sa solubilité (exprimée en terme de volume de solution) est plus grande, le volume molaire du solvant sera plus petit,
- La solubilité est proportionnelle à la pression partielle (P^* est fonction de la température uniquement),
- Le gaz ayant la température critique et le point d'ébullition plus élevé est plus soluble qu'un gaz ayant une température critique plus petite car P^* est plus petit pour le premier,
- La solubilité d'un gaz diminue avec une augmentation de température (Hildebrand, 1936).

Déviations par rapport à la loi de Raoult

Les composés étudiés peuvent ne pas suivre la loi de Raoult. Différents types de déviations ont été rapportés (Hildebrand, 1936) :

[17] La température critique correspond à la température à partir de laquelle une phase unique est présente, sans séparation entre liquide et gaz (Atkins, 1998)

- Positive lorsque la saturation est atteinte à une fraction molaire inférieure à celle calculée par Raoult,
- Négative, lorsque la saturation est atteinte à une fraction molaire supérieure à celle calculée par Raoult,
- Déviation liée à l'association et la dissociation (cas d'électrolytes).

Cette déviation est exprimée sous la forme de la variation de l'énergie de Gibbs impliquée dans le transfert d'une mole de composé d'une quantité infiniment large de solution idéale vers une solution réelle de même composition.

En cas de déviation positive, la solubilité du gaz ou du solide est diminuée, et inversement. Une augmentation de la température rapproche le système de la loi de Raoult, et diminue donc la déviation. Plus la déviation est importante, plus cet effet de la température sera marqué.

I.3.e.6. La solubilité des gaz

La solubilité d'un gaz est expliquée par la formation d'un **moment dipolaire induit** à une extrémité de la molécule. Les électrons sont normalement distribués symétriquement entre les atomes liés d'une molécule de gaz. L'eau, en tant que molécule polaire, va déformer le nuage électronique situé autour de la molécule de gaz et induire une accumulation d'électrons à l'extrémité opposée (par rapport à la molécule d'eau), suite à la répulsion négatif-négatif. Ce moment dipolaire induit aura par conséquent pour effet la mise en place d'une faible attraction entre les molécules de gaz et d'eau (Atkins, 1998 ; Rowe, source Internet).

Les gaz faiblement polaires[18] (O_2, N_2 par exemple) présentent peu de réactions entre le soluté et le solvant dans des milieux peu polaires (Hildebrand, 1936). Il a pu être prouvé que le système oxygène-eau satisfait la loi de Henry à 25°C et entre 175 et 760 mm Hg (0.23 à 1 atm) (Markham et Kobé, 1941).

Pour des gaz comme le CO_2, les déviations par rapport aux lois idéales sont très importantes. Malgré qu'il ne présente pas de moment dipolaire permanent, le CO_2 montre effectivement une tendance marquée à former des composés additionnels (H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, nous y reviendrons dans la 6e partie, chapitre I.2.) (Hildebrand,

[18] Une molécule polaire correspond à une molécule ayant un moment dipolaire électrique permanent (par opposition à un moment dipolaire induit) provenant des charges partielles sur ses atomes, le doublet électronique de la liaison étant partagé de façon inégale entre les atomes (Atkins, 1998).

1936). Sa solubilité est par conséquent supérieure à celle de gaz non-polaires (The open university course team, 1997 ; Weiss, 1974). Différentes études de la solubilité du CO_2 dans l'eau ont cependant montré qu'elle suit la loi de Henry entre 1 atm et 1/20000 (= 5 10^{-5}) atm. Pour ce qui est de sa solubilité dans des solutions salées, elle semble également suivre la loi de Henry à faible pression (~1/3 atm) (Markham et Kobé, 1941).

Effet de la salinité

La solubilité des gaz inertes est affectée par l'ajout d'**électrolytes**. Par exemple, la diminution de la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses de NaCl, KCl, $NaNO_3$ et KNO_3 semble être une fonction additive de la concentration en ions. Tous les sels ont une part active dans l'absorption de CO_2 (Markham et Kobé, 1941). D'une manière générale, un sel qui augmente le coefficient d'activité du gaz dissous diminue la solubilité (« salts out ») et un sel qui diminue le coefficient d'activité du gaz dissous augmente la solubilité (« salts in »). La diminution de la solubilité suite à l'ajout de sel semble correspondre à la règle générale (Battino et Clever, 1966).

Plusieurs théories ont été proposées en vue d'expliquer cet effet (Long et McDevit, 1952 ; Battino et Clever, 1966) :

- La « théorie d'hydratation », qui explique le « salt out » par le retrait effectif de molécules d'eau de leur rôle de solvant suite à l'hydratation des ions, correspondant à l'attraction préférentielle entre les ions et les molécules d'eau. Cette théorie n'explique pas les cas de « salt in »,
- Les théories « électrostatiques », qui établissent un lien entre l'effet « salt » et l'influence de non-électrolytes[19] (comme les gaz) sur la constante diélectrique[20] du solvant. Un non-électrolyte qui diminue la constante diélectrique du solvant « salts in », alors que celui qui l'augmente « salts out »,
- Les théories de « van der Waals », qui étendent les théories électrostatiques en intégrant les forces de dispersion. Trois effets sont effectivement pris en compte ici : l'interaction électrostatique entre un ion et une molécule neutre du solvant, les effets de van der Waals et le déplacement des molécules d'eau (à l'encontre de leurs propres forces intermoléculaires) suite à la présence de

[19] Les substances non-électrolytes correspondent à des substances dans lesquelles le soluté n'est pas présent sous forme d'ions (Atkins, 1998).
[20] La constante diélectrique d'un solvant correspond à sa capacité à séparer les charges, et donc à minimiser les forces d'attraction entre les cations et anions, ce qui permet la dissolution des sels par exemple (ChemOrga website, 2005).

l'ion. L'effet « salt » résultant sera fonction de l'importance relative de ces 3 effets,

- Les théories liées à la pression interne d'une solution contenant du sel, qui peut être apparentée à des changements de volume et de compressibilité d'un solvant suite à la présence de sels dissous. Ces deux changements ont été corrélés avec des effets de « salt » (Battino et Clever, 1966).

L'étude de la solubilité de O_2 et N_2 dans l'eau de mer et dans des solutions salées a permis de mettre en évidence que ces systèmes sont du type « salt out » (Battino et Clever, 1966 ; Sherwood et al., 1991).

Plusieurs équations et modèles ont été mis en place afin de quantifier l'effet de la présence de sels sur la solubilité des gaz dans une solution (Long et McDevit, 1952 ; Battino et Clever, 1966 ; Young et al., 1979 ; Cramer, 1980 ; Weiss et al., 1982 ; Clegg et Brimblecombe, 1990 ; Sherwood et al., 1991 ; Li et al., 2001 ; Kiepe et al., 2002 ; Sørensen et al., 2002). Très peu de valeurs expérimentales concernant la solubilité du CO_2 dans des solutions contenant du NaCl ou du KCl sont par contre disponibles dans la littérature (Kiepe et al., 2002). Dans le cadre d'une étude sur ce sujet, ces auteurs ont pu mettre en évidence un effet de « salt out » menant à une augmentation des coefficients de Henry (et donc à une diminution de la solubilité du CO_2) avec une augmentation de la concentration en sel pour des solutions de NaCl. Dans le cas de solutions de KCl, l'effet de la présence en sel est moins important, mais les mêmes conclusions peuvent être tirées.

Effet de la pression

La solubilité d'un gaz augmente lors d'un accroissement de la pression (The open university course team, 1997), comme exprimé par la loi de Henry. Ainsi, une augmentation de la pression va forcer plus de molécules gazeuses dans la phase liquide.

Dans le cas de la dissolution du CO_2 dans l'eau, Carvantes et al. (1988) ont montré que la fraction molaire de gaz dissous dans le liquide évolue linéairement (selon la loi de Henry) avec la pression entre 0 et 10 Mpa (=9.87 atm), à 303°K. Il faut cependant remarquer que, même à forte pression, la proportion de CO_2 présent sous forme de gaz dissous est inférieure à 2% de la quantité totale de CO_2 en solution, le reste étant présent sous la forme de H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} (The open university course team, 1997), nous y reviendrons dans la 6e partie, au chapitre I.2.

Effet de la température

L'effet de la température sur la solubilité a été également discuté par de nombreux auteurs. Différentes équations ont ainsi été proposées afin de le quantifier (Markham et Kobé, 1941 ; Harned et Davis, 1943 ; Young et al., 1979 ; Weiss et al., 1982 ; Rettich et al., 2000).

D'une façon générale, la solubilité **diminue lorsque la température augmente** (Markham et Kobé, 1941 ; Murray et Riley, 1971). Dans leur étude sur la solubilité du CO_2 dans des solutions contenant du NaCl ou du KCl, Kiepe et al. (2002) ont effectivement pu observer une augmentation typique des coefficients de Henry (et donc une diminution de la solubilité du CO_2) avec la température, jusqu'à une valeur maximale (observée à 200°C, soit bien au-delà des gammes de températures observées dans les glaces de mer), avant une diminution. La même chose a été observée par Cramer (1980) pour l'oxygène.

Cette variation de la solubilité avec la température est cependant fonction du caractère endothermique ou exothermique de la réaction. Si la dissolution est endothermique, elle sera favorisée par une augmentation de température, et inversement si elle est exothermique. Cette caractéristique est expliquée par le principe de Le Chatelier, à savoir que si un système en équilibre est soumis à une variation, la composition du système se modifie de façon à minimiser l'effet de cette variation (Atkins, 1998). La chaleur est alors considérée comme un produit ou un agent en fonction du fait que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement (The learning center, 2004). Une autre explication réside dans le fait que l'augmentation de température a pour conséquence une augmentation de l'énergie cinétique du système. Le mouvement des molécules est par conséquent plus important, ce qui casse les liaisons intermoléculaires (moments dipolaires induits) et permet au gaz de s'échapper de la solution (Ophardt, 2003). D'une manière générale, la dissolution d'un gaz est exothermique, et donc défavorisée par une augmentation de température.

Effet de la présence d'autres gaz

La **présence d'autres gaz** peut également influencer la solubilité d'un gaz particulier. Ainsi, la solubilité de N_2 est influencée par la présence de CO_2, plus que celle du CO_2 n'est influencée par la présence de N_2 (Battino et Clever, 1966).

I.3.e.7. Calcul de la solubilité des gaz

Peu de références proposent des relations permettant de déterminer la solubilité de l'ensemble des principaux gaz dans une solution, ainsi que l'effet de la température et de la salinité sur celle-ci. La synthèse réalisée par Colt (1984) nous a semblé la plus complète à ce niveau, et a par conséquent servi de base pour les différents calculs de solubilité réalisés dans le cadre de ce travail. Il faut cependant noter que les conditions de température et de salinité rencontrées dans les saumures contenues par la glace de mer sortent malheureusement complètement des gammes de validité de ces relations, basées sur les travaux de Weiss (1970, 1974) (-1 à 40 °C et 0 à 40 ‰). Des relations valables pour ces valeurs de salinité et de température n'existent pas actuellement dans la littérature (Thomas et Papadimitriou, 2003).

A l'équilibre, la pression de chaque gaz dans la phase liquide est égale à la pression dans la phase gazeuse : $p_i = P_i$ (Colt, 1983).

La pression partielle (en mm Hg) de chaque gaz dans la phase gazeuse peut être déterminée par l'équation :

$$P_i = X_{g,i} (BP - RH\ P_{H2O}/100)$$

où $X_{g,i}$ correspond à la fraction molaire du gaz i dans la phase gazeuse, BP à la pression barométrique (mm Hg), P_{H2O} à la pression de vapeur d'eau (4.58 mm Hg à 0°C) et RH à l'humidité relative de l'air. Il est généralement admis que la phase gazeuse est saturée de vapeur d'eau, ce qui fait que : $P_i = X_{g,i} (BP - P_{H2O})$ (Colt, 1983, 1984).

La concentration d'un gaz i dans une phase liquide en équilibre avec une phase gazeuse de composition donnée ($C^*_{l,i}$) peut être calculée à partir des coefficients de Bunsen :

$$C^*_{l,i}\ (ml/l) : 1000\ \alpha_i\ X_{l,i}\ (BP - P_{H2O})/760$$
$$C^*_{l,i}\ (mg/l) : 1000\ K_i\ \alpha_i\ X_{l,i}\ (BP - P_{H2O})/760$$

Où C^* correspond à la concentration à l'équilibre, α au coefficient de Bunsen en l/l atm et K_i au rapport entre poids moléculaire et volume d'une mole à STP[21] (Colt, 1983, 1984 - repris dans le tableau 1.I4).

[21] STP : à pression et température standard, soit 0°C et 1 atm (Atkins, 1998)

Gaz	K_i (mg/ml)	$X_{g,i}$ dans l'air sec
N_2	1.25043	0.78084
O_2	1.42903	0.20946
Ar	1.78419	0.00934
CO_2	1.97681	0.000365

Tableau 1.I.4. Caractéristiques physiques des principaux gaz atmosphériques (Colt, 1983, d'après Weiss, 1970, 1974 pour le K_i ; Weeks et Wolf-Gladrow, 2001).

La valeur du coefficient de Bunsen dépend de la température (T) et de la salinité (S_w). Les relations permettant de la calculer ont été déterminées expérimentalement pour l'oxygène, l'azote et l'argon d'une part et le dioxyde de carbone d'autre part (Weiss, 1970, 1974 ; résumés par Colt, 1984) :

1. pour **l'oxygène, l'azote et l'argon** :

$$\text{Ln } \alpha_i = A1 + A2\,(100/T) + A3\,\ln(T/100) + S_w\,[\,B1 + B2\,(T/100) + B3\,(T/100)^2\,]$$

où α_i est exprimé en l/l atm, T en °K (= °C + 273.15), S_w en ‰ et où Ax et Bx correspondent à des constantes dont les valeurs sont reprises dans le tableau 1.I.5.

2. pour **le dioxyde de carbone** :

$$\text{Ln } K_{CO2} = A1 + A2\,(100/T) + A3\,\ln(T/100) + S_w\,[\,B1 + B2\,(T/100) + B3\,(T/100)^2\,]$$

où K_{CO2} est exprimé en mol/l atm et correspond au rapport entre α et le volume molaire (22.263 l/mole CO_2 à STP), T est exprimée en °K (= °C + 273.15), S en ‰ et où Ax et Bx correspondent à des constantes dont les valeurs sont reprises dans le tableau 1.I.5.

	O_2	N_2	Ar	CO_2
A1	-58.3877	-59.6274	-55.6578	-58.0931
A2	85.8079	85.7661	82.0262	90.5069
A3	23.8439	24.3696	22.5929	22.2940
B1	-0.034892	-0.05158	-0.036267	0.027766
B2	0.015568	0.026329	0.016241	-0.025888
B3	-0.0019387	-0.003252	-0.0020114	0.0050578

Tableau 1.I.5. Valeurs des constantes Ax et Bx à utiliser pour déterminer le coefficient de Bunsen en l/l atm (Colt, 1984, d'après Weiss, 1970, 1974).

Ainsi, une eau à 35 ‰ et à -2°C, en équilibre avec une atmosphère de 760 mm Hg et de composition correspondant à celle du tableau 1.I.4 contiendra :

	C*i (ml/l)	% du total
N_2	14.858	61.143
O_2	8.467	34.844
Ar	0.411	1.690
$CO_{2\ gaz}$[22]	0.564	2.3225
somme	24.300	100

Tableau 1.I.6. Solubilité des principaux gaz dans une eau à 35 ‰ et -2°C en équilibre avec une atmosphère standard.

I.3.f. Volume et composition de l'air dans la glace

I.3.f.1. Contenu total en gaz

A l'heure actuelle, le **volume d'air contenu dans la glace** ne peut être déterminé qu'en comparant la densité mesurée de la glace à sa densité théorique, qui ne tient compte que des inclusions de saumure et des sels précipités.

Il n'existe effectivement pas de modèle permettant d'estimer le profil des inclusions de gaz, connaissant les conditions de croissance de la glace. Les sources des gaz et les mécanismes d'incorporation sont également variés (Weeks, 1998). Les quelques mesures réalisées (Matsuo et Miyake, 1966 ; Tison et al., 2002) ont cependant pu montrer que le **volume de gaz** est souvent compris entre 2 et 25 ml de gaz total (dissous et gazeux, STP) / kg de glace, les valeurs les plus élevées étant observées dans les niveaux de surface ou à la base. La distribution des inclusions est également peu connue (Weeks, 1998 ; Thomas et Papadimitriou, 2003).

La congélation instantanée d'eau de mer (sans fractionnement chimique) mène à un contenu total en gaz de 23.75 ml gaz/kg de glace (Tison et al., 2002). Le contenu mesuré dans les glaces étant le plus souvent inférieur, il existe une diffusion des gaz solubles, tout comme des autres impuretés, à l'avant du front de gel lorsqu'il progresse dans le réservoir liquide (Matsuo et Miyake, 1966 ; Tison et al., 2002).

L'impact de la salinité et de la température sur la solubilité des gaz dans l'eau a été discuté au chapitre précédent. Outre cette tendance thermodynamique, la

[22] La valeur de $CO_{2\ gaz}$ fournie ici correspond au CO_2 présent sous cette forme dans la solution, et ne reprend par conséquent pas les concentrations en H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} également présentes dans la solution.

concentration physique des gaz dissous résultant de l'expulsion depuis la solution de la matrice en formation mène à une augmentation de la concentration en gaz dissous par rapport à celle en équilibre thermodynamique de la saumure avec l'air, et donc à une **sursaturation**. La conséquence de ce phénomène réside dans la formation de bulles à l'interface (et leur prise au piège dans la matrice de glace lors de la progression de celle-ci) ou dans la saumure déjà présente au sein de la glace (Tsurikov, 1979 ; Tison et al., 2002 ; Thomas et Papadimitriou, 2003). Il semble cependant qu'un niveau de sursaturation[23] de 2.2 à 2.5 soit nécessaire pour permettre la formation des premières bulles (Killawee et al., 1998). Il faut cependant noter que ce niveau de saturation est limité aux conditions calmes. Un niveau de sursaturation de ~1.4 semble suffisant en présence de courants, qui amincissent la couche limite (Tison et al., 2002).

D'autre part, la **formation de bulles de gaz** est à l'origine d'une augmentation du contenu total en gaz de la glace. En effet, le gaz drainé localement dans la phase gazeuse ne diffusera plus au travers de la couche limite présente à l'interface (Tison et al., 2002).

Selon Tsurikov (1979), le contenu en gaz de la glace de mer sera dépendant de neuf **processus**. Les trois premiers sont liés à la formation initiale de la glace, les quatre suivants se produisent au sein du couvert de glace et les deux derniers dans la partie supérieure du couvert de glace. Les processus dominants sont représentés en italique :

1. La prise au piège des gaz lors de la formation initiale de la glace, dissous dans la saumure ou depuis l'atmosphère,
2. *Le rejet des gaz à partir de l'eau de mer et des saumures au cours du gel, suite à l'augmentation de la salinité qui est à l'origine de la diminution de la solubilité des gaz,*
3. La capture de gaz montant du fond de la mer,
4. *La substitution de gaz à la saumure qui s'écoule de la glace pendant les périodes de fusion (expliquée au chapitre I.3.b.4)*
5. Le dégagement de gaz depuis la saumure prise au piège dans la glace pendant la période de refroidissement,
6. *La formation d'espaces remplis de vapeur d'eau au cours de la fusion interne suite au réchauffement, le volume de l'eau de fonte étant inférieur à celui de la glace autour des poches de saumure à partir de laquelle elle s'est*

[23] Niveau de sursaturation = concentration dans un élément à l'interface/concentration dans le réservoir. La sursaturation est observée si ce rapport est > 1 (Tison et al., 2002)

formée (également observée par Perovich et Gow, 1996),

7. La formation d'inclusions gazeuses à partir de l'oxygène produit par la photosynthèse des algues vivant dans la glace,
8. Capture d'air atmosphérique lors de la formation de la « snow ice » en surface du couvert de glace,
9. La migration possible d'inclusions d'air depuis le couvert de neige sus-jacent sous l'effet du gradient de température, liée à la sublimation de la glace à l'extrémité chaude et au dépôt de vapeur d'eau à l'extrémité froide.

Lors du « vieillissement » de la glace, l'augmentation de la salinité dans la saumure (avec la diminution de la température) et la diminution de la solubilité qui en découle, provoquent le dégazage partiel. Les composés gazeux vont par conséquent s'accumuler dans la saumure, puis, au printemps, migrer dans la glace lors de son réchauffement pour finalement être libérés vers l'atmosphère sus-jacente ou l'eau sous-jacente (Matsuo et Miyake, 1966).

I.3.f.2. Composition du gaz

Les données sur la composition en gaz dans les glaces naturelles sont, à notre connaissance, rares dans la littérature.

Il a cependant pu être mis en évidence que la **composition des gaz** présents au sein de la glace de mer **diffère significativement de celle de l'atmosphère** (O_2/N_2 = 0.27), la glace étant parfois déficiente en oxygène (O_2/N_2 = 0.19) ou enrichie (O_2/N_2 = 0.46) (Tsurikov, 1979). La composition du gaz observée dans les quelques échantillons de glace de mer naturelle analysés, par « fusion-regel » (technique expliquée dans la 3e partie, au chapitre II.1.c.) (Miyake et Matsuo, 1963 ; Matsuo et Miyake, 1966) montre effectivement les concentrations individuelles suivantes :

Gaz considéré	Concentrations mesurées dans la glace de mer	Concentrations dans l'atmosphère (voir tableau 1.I.4)	Concentrations dans l'eau de mer (35 ‰, -2°C, voir tableau 1.I.6)
N_2	54.2 à 76.8 %	78.084 %	61.143 %
O_2	20.6 à 29.0 %	20.946 %	34.844 %
Ar	0.93 à 1.1 %	0.934 %	1.690 %
CO_2	0.98 à 24.3 %	0.0365 %	2.3225 %

Tableau 1.I.7. Concentration des principaux gaz mesurée dans les glaces de mer par Matsuo et Miyake, en comparaison avec la composition de l'atmosphère et celle des gaz dissous dans une eau à 35 ‰ et -2°C en équilibre avec cette atmosphère (P = 1 atm).

Cependant, selon Tsurikov (1979), le contenu en oxygène de la glace n'atteint jamais la valeur de saturation dans l'eau de mer à température de congélation. Cet auteur explique ce phénomène par l'effet de l'oxydation de la matière organique et de la respiration des organismes marins qui vivent sous la glace. D'autre part, le premier processus d'incorporation proposé par cet auteur et décrit au point I.3.f.1 résulte en un **mélange de gaz dissous dans l'eau et atmosphérique**, avec leurs compositions respectives. La composition des inclusions gazeuses issues des processus 2 et 5, devrait être à l'équilibre avec celle de l'eau dont elles sont issues, et celle des inclusions issues des processus 4, 8 et 9, atmosphérique. Matsuo et Miyake (1966) suggèrent également que lors de la formation de la glace à des vitesses de congélation rapides, la rétention de l'azote soit supérieure à celle de l'oxygène et de l'argon. Le **taux de diffusion** de l'oxygène dans l'eau (et donc à travers la couche limite) est effectivement plus important que celui l'azote (Killawee et al., 1998). Ainsi, la composition des gaz contenus dans la glace serait partiellement gouvernée par les conditions de congélation au moment de la formation de la glace.

D'autre part, Tison et al. (2002) montrent que la formation de bulles à l'interface induira, en l'absence d'activité biologique, une évolution progressive des concentrations en gaz d'origine atmosphérique, dépendant de la vitesse de congélation. Lors de leur formation, les bulles montrent des concentrations proches de celles de l'air dissout dans l'eau (par exemple, O_2/N_2 proche de 0.54). Ensuite, la composition des bulles à l'interface va évoluer en fonction de la diffusion plus ou moins rapide des composés gazeux dissous (taux de diffusion $O_2 > N_2 > CO_2$), tant que les bulles ne sont pas isolées dans la glace, c'est à dire d'autant plus longtemps que les vitesses de congélation sont lentes (O_2/N_2 tend vers 0.27). Dans le « skeletal layer » très poreux, où l'eau interstitielle est congelée « en bloc » lors du prélèvement de l'échantillon, on mesurera à nouveau des valeurs plus proches de celles de l'air dissous dans l'eau (artefact).

La **composition en dioxyde de carbone** mesurée jusqu'ici dans les glaces de mer est particulièrement élevée, allant de 4000 ppmv (= 0.4 %) jusqu'à plus de 24 % (dans des glaces naturelles - Miyake et Matsuo, 1963 ; Matsuo et Miyake, 1966 ; Tison et al., 2002), voire de 30 à 63% dans des glaces artificielles (Killawee et al., 1998). Différentes explications ont été données, comprenant la respiration par les organismes présents et la diffusion plus lente du dioxyde de carbone par rapport aux autres gaz depuis l'interface lors de la congélation de l'eau de mer (0.346 cm/min pour l'O_2, 0.340 cm/min pour le N_2 et 0.076 cm/min pour le CO_2 dans une eau à 0°C) (Matsuo et Miyake, 1966 ; Tsurikov, 1979 et références citées). Un autre phénomène

est cependant également à ajouter : le dégazage de dioxyde de carbone lors de la précipitation de carbonate de calcium à un pH inférieur à 9, suite à la concentration en ions Ca^{2+} et HCO_3^- à l'interface via le rejet des impuretés lors de la formation de la glace, et une fois que l'indice de saturation de la calcite[24] atteint 0.5 (Killawee et al., 1998).

Nous verrons cependant plus loin dans ce travail que l'ensemble de ces mesures est probablement fortement biaisé par les techniques d'extraction des gaz des glaces de mer.

La **composition de gaz observée** dans la glace dévie par conséquent souvent des prédictions basées sur les constantes de solubilité théoriques :

- La glace croît rarement sous des conditions abiotiques constantes, mais enregistre plutôt des conditions climatiques très diverses,
- La présence de biologie dans la glace (production d'oxygène et consommation de dioxyde de carbone par photosynthèse ou inversement par la respiration) modifie cette composition,
- Des échanges de soluté existent entre la glace de mer et l'eau de mer à des températures suffisamment élevées (Thomas et Papadimitriou, 2003),
- La précipitation de carbonates est à l'origine de la production de dioxyde de carbone (Killawee et al., 1998).

Gleitz et al. (1995) ont ainsi pu montrer que la composition en gaz des saumures contenues dans la glace de mer est dominée par les concentrations de l'eau de mer lors de la congélation en automne et hiver, alors qu'en été, elle est fortement influencée par les processus biologiques qui sont à l'origine d'une diminution de la concentration en CO_2 (aq) et d'une sursaturation marquée en O_2, également observée par Gibson et Trull (1999).

[24] Indice de saturation de la calcite : SI = log (produit de l'activité ionique/produit de solubilité de la calcite).

II. Biologie dans les glaces de mer

II.1. Introduction

II.1.a. Conditions de vie

La glace de mer fournit une **plate-forme** permettant aux algues présentes dans les milieux polaires de rester dans les parties supérieures de l'océan, où la lumière (excepté en hiver) est suffisante pour permettre la croissance. Elle correspond cependant à un environnement extrême pour les organismes qui y vivent, variable dans l'espace et au cours des saisons.

L'**eau** est un facteur indispensable à la présence et au développement de ces populations, via l'apport de nutriments. Au niveau de la glace de mer, cette eau est disponible au sein de son réseau de saumure, présent jusqu'à -35°C (sous forme de poches dans ces conditions) (Dieckmann et Hellmer, 2003).

Lors de la formation de la glace de mer, les organismes subissent des **modifications de milieu non négligeables**. Ils y sont effectivement soumis à des conditions de température (entre -1 et -42°C), salinité (entre <10 et >150), lumière (en fonction des saisons), concentrations chimiques (nutriments, gaz dissous, matière organique) qui nécessitent des tolérances et/ou acclimatations physiologiques particulières (Garrison et al., 1986 ; Arrigo et Sullivan, 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Kirst et Wiencke, 1995 ; Bowman et al., 1997 ; Lizotte, 2003 ; Arrigo et Thomas, 2004 ; Thomas et Mock, 2005). Ainsi, par exemple, lors des premières étapes de la formation de la glace, les cellules sont soumises à des dommages physiques (abrasion, congélation), à des changements rapides de température (depuis -1,9°C -t° de l'océan- jusqu'à une température proche de celle de l'atmosphère) et à des hautes intensités lumineuses (proximité de la surface). D'autre part, en hiver, les sections supérieures de la glace de mer sont soumises à des stress de température, de salinité et de luminosité, puis à des stress de drainage de la saumure lorsque la saison progresse (Lizotte et al., 1998). Sans oublier le stress lié au « grazing » (ou

broutage) par les protozoaires, copépodes et turbellariés également présents au sein de la glace de mer (Schnack-Schiel, 2003).

II.1.b. Terminologie

La **biocénose** de la glace de mer correspond à tous les organismes (plantes et animaux) de tous niveaux trophiques qui vivent dans ou de manière associée à la glace de mer, pendant la totalité ou une partie de leur cycle de vie. Ces organismes peuvent être différenciés en organismes autochtones, qui sont régulièrement retrouvés dans la glace et qui y passent le plus gros de leur cycle de vie, et organismes allochtones qui ne sont associés à la glace que temporairement (Horner et al., 1992).

Différentes terminologies ont été proposées en vue de décrire cette biocénose. Le terme actuellement le plus utilisé correspond à la « **communauté microbienne de la glace de mer** » (« Sea Ice Microbial Community », ou SIMCO), qui inclut les virus, bactéries, algues, champignons et protozoaires qui y vivent (Horner et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993). Ces organismes sont également qualifiés de « **sympagiques** », c'est-à-dire qui vivent dans ou de manière associée à la glace de mer (Garrison, 1991 ; Horner et al., 1992).

II.1.c. Composition de la SIMCO

La SIMCO est à l'origine de la coloration brune observée dans la glace de mer au printemps et en été, en particulier les algues pigmentées comme les diatomées qu'elle contient (Thomas et Dieckmann, 2002b ; Lizotte, 2003).

Différents types d'**organismes** composent cette SIMCO. Plus de 200 taxa, vivant dans ou en association avec la glace de mer ont effectivement été identifiés (Garrison, 1991). Ils correspondent majoritairement à des diatomées, ainsi qu'à des chlorophytes, prymnésiophytes et dinoflagellés (Lizotte et al., 1998). D'autres espèces eucaryotes sont cependant également représentées, ainsi que des bactéries et archéobactéries, même si, particulièrement en été, leur biomasse est sensiblement moins importante (Lizotte, 2003 ; Palmisano et Garrison, 1993). Différentes espèces de bactéries particulières à la glace de mer Antarctique ont ainsi été découvertes (Brinkmeyer et al., 2003).

Le tableau 1.II.1 et la figure 1.II.1 reprennent les principales espèces du microbiotope présent dans la glace de mer (observées à l'heure actuelle).

Eucaryotes	Bactéries
Diatomées	Proteobactéries (groupe,
Dinoflagellés	contenant les sous-groupes α,β,γ)
Chrysophites	
Prasinophytes	Cytophaga-Flexibacter-
Silicoflagellés	Bactériodes (groupe)
Prymnésiophytes	
Chryptophytes	Bactéries gram-positive
Chlorophytes	Cyanobactéries
Archaeomonades	Bactéries pourpres
Euglénides	Archéobactéries
Choanoflagellés	Crenarchaetoa
Ciliés	Euryarchaetoa
Héliozoaires	
Foraminifères	
Amibes	

Tableau 1.II.1. Principaux organismes trouvés dans le micro-biotope de la glace de mer (Garrison, 1991 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Lizotte, 2003).

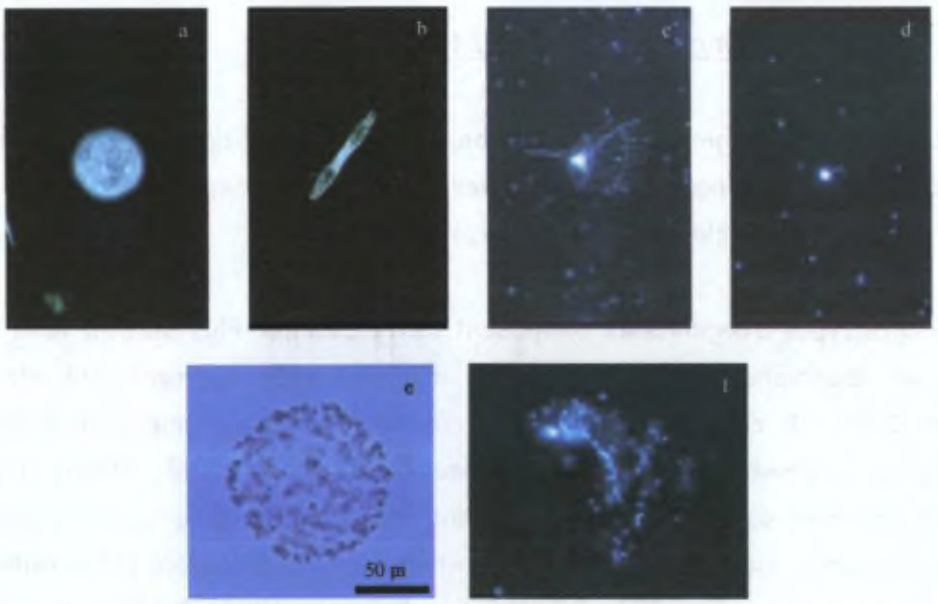


Figure 1.II.1. Observations au microscope d'organismes trouvés dans la glace de mer.
a) diatomée centrique *(x400)*, b) diatomée pennée *(x400)*, c) choanoflagellé *(x400)*, d) cellule isolée de *Phaeocystis (x1000)*, e) vue rapprochée de *Phaeocystis Antarctica*, f) bactéries *(x 1000)*
(a) à d) : Tison et al., 2004 ; e) et f) : Tison et al., 2005).

D'autres espèces macroscopiques doivent également être ajoutées au tableau, espèces autochtones ou allochtones, vivant au sein de la glace (certains copépodes et des turbellariés) ou à l'interface (des amphipodes, d'autres copépodes, des euphausiacés et des rotifères, plus grands) (Garrison, 1991 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Schnack-Schiel, 2003).

La glace de mer augmente ainsi de façon significative le degré de **variabilité écologique** et la **productivité totale** des océans polaires (Gleitz et al., 1996).

A l'heure actuelle, d'après la littérature disponible, ce sont les espèces photosynthétiques ainsi que les bactéries qui ont été les plus étudiées. Elles le seront également dans la suite de ce chapitre.

Encart : La photosynthèse et la respiration

La base de la vie est liée à la récolte d'énergie lumineuse du soleil et à la fixation du carbone dans la biomasse par les organismes photo-autotrophes, via la photosynthèse et la production primaire. La production primaire ne se fera par conséquent que dans les endroits où de la lumière est disponible (Pinet, 2000 ; Thomas et Papadimitriou, 2003).

La réaction de la photosynthèse, à l'origine de la production de matière organique $(CH_2O)_n$ peut être synthétisée comme suit (The open university course team, 1997 ; Pinet, 2000) :

$$CO_2\,(gaz) + H_2O + \text{énergie} \underset{\text{respiration}}{\overset{\text{photosynthèse}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + O_2\,(gaz)$$

La production photosynthétique est liée à la présence de différents pigments. Ceux-ci correspondent (pour les diatomées) à la fucoxanthine caroténoide, la diadinoxanthine, la diatoxanthine, le β-carotène et les chlorophylles a et c (Palmisano et Garrison, 1993).

Les facteurs environnementaux majeurs qui influencent la photosynthèse des micro-algues comprennent la température, la salinité, la lumière (et son évolution dans le temps) et la quantité de nutriments (Palmisano et Garrison, 1993 ; Pinet, 2000).

Selon Redfield et al. (1963), 106 moles de CO_2 sont nécessaires à la production par photosynthèse de 138 moles d'O_2 (Stumm et Morgan, 1996).

La respiration par contre, est réalisée par les plantes et animaux, indépendamment de la présence de lumière. Elle correspond à un processus chimique de combustion de la matière organique $(CH_2O)_n$ en présence d'oxygène dans les cellules en vue de libérer de l'énergie. Elle résulte en l'utilisation d'oxygène et la production de dioxyde de carbone (Pinet, 2000).

II.2. Origine de la biologie dans la glace de mer

Il est actuellement accepté que les organismes initialement présents au sein de la glace de mer soient issus des communautés présentes au sein de l'**eau de mer** lors de la formation de la glace (Garrison et al., 1983, 1986 ; Lizotte et Sullivan, 1991 ; Lizotte, 2003).

Le type d'organisme incorporé est fonction du **type de glace**. Ainsi, il semble que les communautés de la pack ice soient dominées par des organismes planctoniques alors que celles de la fast ice le sont par des organismes benthiques. Certaines espèces sont cependant présentes au sein des deux habitats (Horner et al., 1992). Cette sélection est liées aux différences observées dans les assemblages entre océan côtier et océan ouvert (plus au large) (Gleitz et al., 1998).

II.2.a. Mécanismes d'incorporation des organismes

Le **mode d'incorporation** des organismes dépend du type de glace formé. Des différences dans les processus de croissance mènent en effet à des différences du mode d'incorporation des organismes et de l'espace disponible pour la colonisation (Horner et al., 1992).

Différents mécanismes d'incorporation des organismes sont proposés dans la littérature :

1. Lors de la formation de la glace de **frazil** et des niveaux de **platelets**, l'incorporation se produit via un **effet de nettoyage** (« scavenging ») des organismes présents dans l'eau lors de la remontée des cristaux formés au sein de la masse d'eau (jusqu'à 250 m de profondeur pour les platelets). Ces organismes sont par conséquent concentrés dans la glace formée en surface selon un facteur d'enrichissement allant jusqu'à 53, sans processus de sélection (Dieckmann et al., 1986 ; Weeks et Ackley, 1986 ; Garrison et al., 1989, 1990 ; Horner et al., 1992 ; Arrigo et al., 1998 ; Gleitz et al., 1998 ; Arrigo, 2003 ; Arrigo et Thomas, 2004). Les organismes peuvent également servir de **noyau de congélation** lors de la formation de frazil (Weeks et Ackley, 1986 ; Lizotte, 2003).

2. La **circulation de Langmuir**[25] (représentée par la figure 1.II.2) collecte probablement également les organismes suspendus dans l'eau (Garrison et al., 1989 ; Horner et al., 1992). Une accumulation de glace de frazil se produit effectivement au niveau des zones de convergence, pouvant filtrer les organismes transportés dans ces cellules (Martin et Kauffman, 1981 ; Garrison et al., 1990).
   Ces deux premiers mécanismes sont considérés comme **les plus efficaces** (Garrison et al., 1990 ; Weissenberger et Grossmann, 1998).

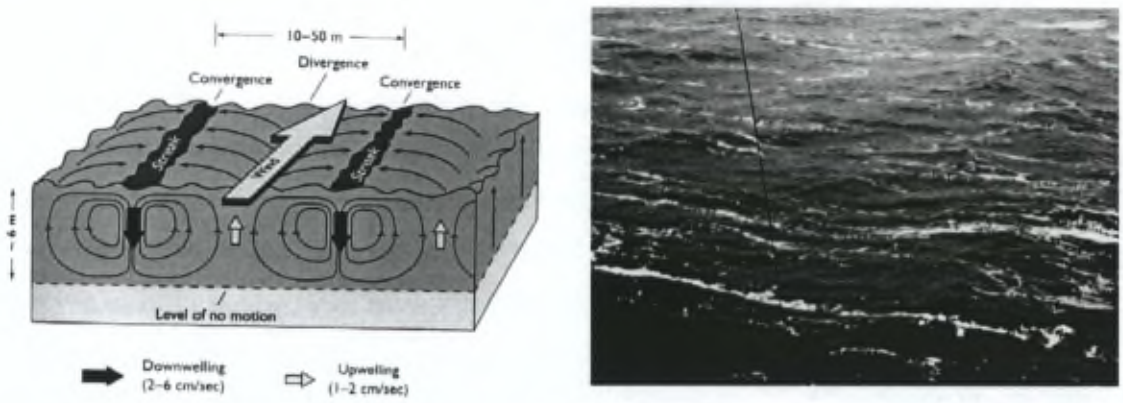


Figure 1.II.2. Les cellules de Langmuir. A gauche : représentation schématique (Pinet, 2000, p. 201), à droite : photographie (D. Woolf, http://www.misu.su.se/~dolan/norfa/litt6/BreakingWaves%5B1%5D.ppt).

3. Autre mécanisme de concentration des cellules, l'**effet de pompe** de l'eau à travers la glace sous l'action des **vagues**, qui induisent une pression oscillatoire verticale à l'origine d'un flux d'eau de mer dans et hors de la glace. La glace agit alors comme un filtre (Garrison et al., 1989 ; Shen et Ackermann, 1990 ; Horner et al., 1992 ; Lizotte, 2003).
4. L'incorporation lors de la croissance de **glace de congélation** se fait via la **prise au piège de la saumure** -contenant des organismes- entre les plaquettes qui forment un cristal individuel (Lizotte, 2003). Comme nous l'avons vu au chapitre I, lors de la formation de la glace de congélation, les matériaux particulaires sont rejetés de la matrice de glace, ce qui fait que ce type de glace, au moment de sa formation, contient habituellement moins de matières biologiques incorporées que la glace de frazil (Palmisano et Garrison, 1993 ; Weissenberger et Grossmann, 1998). D'autre part, l'incorporation physique du plancton dans la glace de mer lors de sa formation est fonction des turbulences

[25] Les cellules de Langmuir correspondent à des cellules de convection d'eau formées dans les quelques mètres supérieurs de la colonne d'eau sous l'effet d'un vent constant d'une vitesse plus importante que 3.5 m/s (Lalli et Parsons, 1997 ; Pinet, 2000),

et de la densité planctonique présente dans la partie supérieure de la colonne d'eau. Ainsi, une incorporation dans des conditions calmes n'est pas aussi efficace (Gleitz et al., 1998 ; Weissenberger et Grossmann, 1998).

5. Certaines espèces entrent dans la glace (**incorporation active** des copépodes par exemple) via les chenaux de saumure ou en attachant les œufs aux cristaux (Schnack-Schiel et al., 1998).
6. L'incorporation d'organismes se produit également via l'**inondation par de l'eau de mer**, par exemple lors de la formation de la « snow ice », détaillée au chapitre I.2.c.1 (Lizotte, 2003).
7. Selon certains auteurs, l'incorporation des organismes serait facilitée par la production de **substances « collantes »** qui leur permettent de se fixer à la surface des cristaux de glace granulaires comme columnaires (Gleitz et al., 1998 ; Thomas et Dieckmann, 2002a ; Thomas et Mock, 2005).
8. Pour ce qui est des bactéries, un certain nombre d'entre elles vit **attaché** à des algues et agrégats, et est par conséquent incorporé en même temps que ceux-ci (Kottmeier et Sullivan, 1990 ; Weissenberger et Grossmann, 1998).

Une concentration des organismes dans la glace de mer par rapport à la colonne d'eau est ainsi généralement observée, en particulier pour les **organismes photo-autotrophes** (Krembs et al., 2001 ; Stewart et Fritsen, 2004). Les **bactéries**, quant à elles, présentent dans la glace de mer nouvellement formée une biomasse identique à celle de la colonne d'eau, ce qui indique une incorporation sélective des algues par rapport aux bactéries. Celles-ci sont sans doute trop petites pour être prises en charge par le frazil lors de sa montée vers la surface, et les bactéries vivant attachées aux cellules algales sont limitées en hiver quand la concentration en phytoplancton dans l'eau de mer est basse (Grossmann et Dieckmann, 1994 ; Weissenberger et Grossmann, 1998 ; Lizotte, 2003 ; Stewart et Fritsen, 2004).

II.2.b. Evolution de la SIMCO avec le temps

Après la phase d'incorporation initiale, une **sélection** s'opère sur base de l'adaptation des organismes aux conditions spécifiques à la glace de mer (précisées au chapitre II.1.a). Une **succession saisonnière** d'assemblages est ainsi observée, menant progressivement à une **composition mono-spécifique** (Gleitz et al., 1998 ; Lizotte, 2003 ; Arrigo et Thomas, 2004).

Pour ce qui est des algues, les **diatomées** (organismes eucaryotes unicellulaires, photo-autotrophes) deviennent ainsi l'espèce majoritaire lors du vieillissement de la

glace. Celles-ci montrent en effet la capacité physiologique d'entretenir des taux de croissance élevés sous les conditions rencontrées dans la glace de mer : elles s'acclimatent à la diminution de luminosité liée à l'épaississement de la glace et ont des propriétés optiques uniques (Gleitz et al., 1998 ; Lizotte et al., 1998 ; Lizotte, 2003). D'autre part, elles présentent également un cycle de vie lié à l'avancée et au retrait des glaces de mer (Gleitz et al., 1998).

Les **espèces** de diatomée présentes dans les différents types de glace sont cependant variables : la formation des glaces columnaires sous conditions hydrographiques calmes semble favorable à des diatomées « **pennées** »[26] (qui vivent attachées aux cristaux de glace, figure 1.II.1, b) grandes ou petites (selon certains, sélectionnées via un enduit polymérique extracellulaires permettant l'adhésion sur les cristaux). Les glaces granulaires, qui ne présentent pas de sélection par rapport aux assemblages présents dans l'eau de mer, sont quant à elles initialement dominées par les espèces « **centriques** » (en suspension dans les saumures présentes dans les interstices entre les cristaux, figure 1.II.1, a) (Bunt, 1963 ; Grossmann et al., 1996 ; Gleitz et al., 1998). Les espèces centriques semblent cependant relativement rares dans la glace de mer, et surtout présentes dans la land-fast sea ice (Leventer, 1998). Des taux élevés d'échanges d'eau verticaux ou latéraux, par les marées et courants ou par le drainage de la saumure, sont effectivement plus favorables aux espèces pennées que centriques (Grossmann et al., 1996).

Une **succession dans les différentes espèces de diatomées** est également observée depuis la formation initiale de la glace jusqu'à son démantèlement et sa disparition finale. Plus de 100 espèces de diatomées ont ainsi été échantillonnées dans les différents types d'habitat de la glace de mer, mais le nombre d'espèces contribuant significativement à la biomasse totale est inférieur à 20 (Gleitz et al., 1998). Il semblerait que les petites diatomées soient favorisées, notamment grâce à leur rapport surface/volume plus propice à l'assimilation des nutriments (Gleitz et al., 1996) et car leur taille leur permet de se développer dans l'espace réduit des pores de la glace (Gleitz et al., 1998).

Les **organismes hétérotrophes** dominants correspondent quant à eux aux bactéries et voient également leur diversité diminuer avec le temps, avec domination progressive des espèces tolérantes au froid et à la salinité, et en réponse à la disponibilité de substrat (Grossmann et Dieckmann, 1994 ; Brinkmeyer et al., 2003 ; Lizotte, 2003 ; Stewart et Fritsen, 2004). Par contre et par opposition aux

[26] Les diatomées pennées présentent une symétrie bilatérale alors que les diatomées centriques présentent une symétrie radiale (http://cgdc3.igmors. u-psud.fr/microbiologie/bacillariophytes.htm).

diatomées, une augmentation de la taille des cellules bactériennes est observée avec la croissance et le vieillissement de la glace, expliquée par le fait que les bactéries sont de taille non limitée par l'espace disponible et qu'elles ont à leur disposition des concentrations élevées en nutriments (Kottmeier et Sullivan, 1990 ; Grossmann et Dieckmann, 1994).

II.3. Les différentes communautés

Les groupes d'organismes vivants sont appelés « **communautés** » (Horner et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993). Dans la glace de mer, ces communautés prennent pour nom celui de leur habitat, qui dépend de sa position au sein de la glace. Ainsi, nous pouvons retrouver des communautés de surface, internes, basales et sous-glaciaires (Garrison, 1991 ; Horner et al., 1992 ; Legendre et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993). Comme le montre le tableau 1.II.2, celles-ci sont subdivisées en fonction du type de milieu.

Les communautés basales sont dominantes dans la fast ice (plus de 90% de la biomasse algale y est contenue) (Sullivan et Palmisano, 1984 ; Garrison et al., 1986 ; Priscu et Sullivan, 1998), par opposition à la pack ice, dominée par les communautés de surface et internes (Garrison et al., 1986 ; Arrigo et al., 1997 ; Fritsen et al., 1998 ; Gleitz et al., 1998). En effet, la présence de platelets, sous la fast ice essentiellement, est à l'origine d'une flottaison qui empêche l'inondation de la glace en surface par l'eau de mer et donc le développement des autres types de communautés (Günther et Dieckmann, 1999).

Communauté de surface	Communauté d'infiltration Communauté de déformation Communauté de bassin de fonte
Communautés internes	Communauté diffuse Communauté de chenal Communauté en bande
Communautés basales	Communauté interstitielle Communauté de « platelets »

Tableau 1.II.2. Subdivision des principales communautés d'organismes rencontrées dans la glace de mer, en fonction de leur localisation au sein de l'épaisseur de glace (d'après Garrison, 1991 ; Horner et al., 1992 ; Legendre et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993).

La localisation de ces communautés est représentée de façon schématique par la figure 1.II.3.

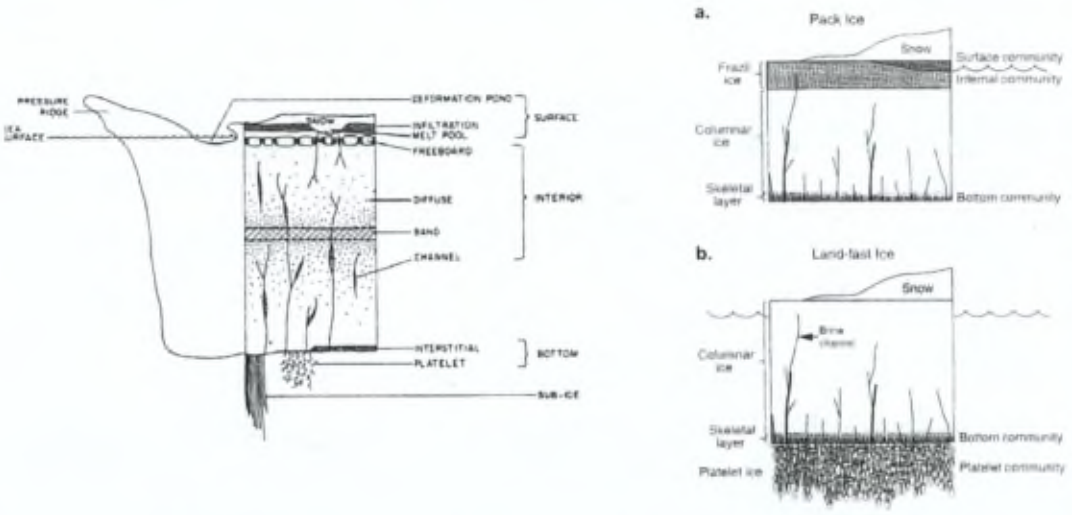


Figure 1.II.3. Représentation schématique des communautés biologiques trouvées dans la glace de mer (figure de gauche, Horner et al., 1992, p. 421) et différentiation en fonction des deux types de glace de mer (figure de droite, Arrigo et Thomas, 2004, p. 472).

D'une manière générale, les caractéristiques de ces différentes communautés sont résumées par plusieurs articles (Horner et al., 1992 ; Palmisano et Garrison, 1993 ; Ackley et Sullivan, 1994) qui ont servi de base à la rédaction de ce chapitre. Le lecteur souhaitant plus de détails s'y réfèrera.

II.3.a. Communautés de surface

Comme leur nom l'indique, ces communautés se retrouvent dans la partie supérieure de la glace de mer.

Les **communautés d'infiltration** se situent au niveau de l'interface neige-glace. Elles se mettent en place suite à la formations de la « snow ice », poreuse. Pour rappel, ce type de glace a pour origine l'enfoncement de la glace sous le niveau de la mer sous l'effet du poids de la neige qui la recouvre (voir chapitre I.2.c.1.) ou lors de l'empilement de glace suite à des déformations (Palmisano et Garrison, 1993 ; Arrigo et Thomas, 2004).

Les organismes qui constituent ces populations ont deux origines possibles : les organismes contenus par l'eau de mer lorsqu'elle s'est infiltrée et a formé la « snow

ice », ou des organismes présents au sein de la glace de mer qui se sont déplacés car attirés par les conditions favorables liées à l'infiltration d'eau de mer (apport de nutriment, température (Lizotte, 2003)). Le développement de cette communauté nécessite des températures et une luminosité plus élevées, en plus de l'inondation par l'eau de mer, ce qui limite ces populations aux périodes printemps-été.

Les **communautés de déformation** se retrouvent dans deux types de milieu : au sein de la glace, liées à la formation de rides de pression dans la glace de mer, et dans des « bassins d'eau salée » qui se mettent en place lorsque la surface de la glace est déformée sous le niveau de la mer et inondée. En effet, la formation des rides de pression via l'empilement de blocs de glace (au niveau de leurs bordures) est à l'origine d'une surcharge. Une fracture va par conséquent se former à proximité de la ride. Le morceau de glace libéré va s'enfoncer sous le niveau de la mer sous l'effet de son poids (lié à l'épaisseur de glace plus importante au niveau de la ride) et être inondée par l'eau de mer. La biologie s'y développera si les conditions de luminosité et de température sont favorables.

Les **communautés de bassin de fonte** se forment à la fin du printemps suite à l'accumulation d'eau dans la partie supérieure de la glace de mer. Cette eau provient d'eau de fonte de la neige ou de la glace présente en surface, d'infiltration d'eau de mer ou d'une combinaison de ces deux sources.

II.3.b. Communautés internes

Les habitats disponibles au sein de la glace dépendent de ses caractéristiques physiques (température, salinité, volume de saumure, apport en nutriments - Thomas et al., 1998). Les organismes présents vivent effectivement dans ou à proximité de la saumure, ou sont attachées à la surface de la glace qui est infiltrée par l'eau de mer (Priscu et Sullivan, 1998).

La communauté interne la plus proche de la surface de la glace de mer correspond à la **communauté de « freeboard »** (ou ligne de flottaison). Lors du réchauffement de la glace, cette communauté se met en place suite au drainage de la saumure dans les parties supérieures. En effet, les niveaux de surface de la glace de première année sont initialement plus salés. Lorsque la température augmente avec la saison, la fraction liquide contenue dans la glace augmente et la glace de surface devient plus perméable, ce qui permet le déplacement de la saumure. La migration vers le bas de la saumure soumet celle-ci à des températures plus élevées (vu le profil de température

dans la glace), ce qui augmente encore le volume de saumure et la porosité, et accélère le flux. Au niveau de la mer, le flux s'arrête ou est ralenti car l'énergie potentielle de la saumure (liée à sa hauteur par rapport au niveau de la mer) est maintenant nulle. L'effet combiné de la salinité, de la température, des nutriments et de la luminosité est suffisant pour le développement des populations présentes (Ackley et Sullivan, 1994). Cette communauté se trouve 10 à 30 cm sous la surface de la glace, et la glace y « pourrit » suite au réchauffement lié à l'absorption de la chaleur par les algues. Des niveaux de glace solide se retrouvent au-dessus et sous ce niveau de glace pourrie (appelé « gap layer » - Haas et al., 2001), ainsi qu'un niveau de neige en surface (Arrigo et al., 1998). Certains auteurs considèrent que cette communauté fait partie des communautés de surface.

La communauté interne principale se trouve **entre les cristaux de glace** sur l'ensemble de l'épaisseur de la glace de mer. Les organismes qui la constituent présentent ou non une organisation dans leur distribution verticale, qui se fait lorsqu'ils sont concentrés dans les chenaux de drainage de la saumure (voir chapitre I.3.b.3) ou dans des bandes.

- La **communauté de chenaux de drainage** se retrouve dans les-dits chenaux, dans des crevasses ou dans des cavités de la glace.
- Les **communautés de bande** sont formées par l'accrétion en hiver de nouvelle glace sous un niveau basal d'organismes formé auparavant (elles seraient alors une évolution de communauté basale - Günther et Dieckmann, 1999), ou par incorporation de cellules lors de la congélation initiale d'eau de surface.
- En cas d'absence d'organisation dans la distribution, la communauté est dite **diffuse**. Ce type de communauté est commun dans la pack ice Antarctique.

La communauté interne peut être soumise à une réduction drastique de son **espace de vie** et à une augmentation de la **salinité**. Cette augmentation se produit en hiver, lorsque les basses températures atmosphériques sont à l'origine d'une diminution du volume de saumure contenu par la glace via la congélation d'une partie de celle-ci, et du rejet du sel dans la saumure restante (Cox et Weeks, 1983 ; Günther et Dieckmann, 1999 ; Krembs et al., 2002a). Il semble cependant que, même à -25°C, la quantité de saumure autour d'une cellule de diatomée contenue dans la glace soit suffisante pour sa survie (Krembs et al., 2002a). D'autre part, cet espace réduit la protège du broutage (Arrigo et Thomas, 2004).

II.3.c. Communautés basales

Les **communautés interstitielles** se trouvent dans les quelques centimètres inférieurs de la glace de congélation consolidée, au sein du niveau poreux correspondant au skeletal layer (Cota et Sullivan, 1990) et s'étendent vers le haut jusqu'à 20 cm (Arrigo, 2003 ; Arrigo et Thomas, 2004). Cet habitat présente une surface stable pour les espèces d'algues attachées et permet leur croissance, mais présente également des gradients importants de température et de salinité (Arrigo et al., 1995 ; Arrigo et Thomas, 2004). Le flux de nutriments peut également être limité par la présence d'un niveau de platelets sous la glace de congélation (Arrigo et al., 1995).

Les **communautés de platelets** se retrouvent au sein de la glace de platelet, qui se forme dans certaines circonstances sous la glace de congélation (voir chapitre I.2.c.1.) et dans la zone basale d'accumulation des cristaux individuels de platelet. Ce type d'habitat est fort différent de l'habitat interstitiel (décrit ci-dessus) au niveau de l'espace disponible pour la biologie, des échanges potentiels de nutriments avec l'eau de mer sous-jacente et de la luminosité. Le rapport eau-glace dans la couche basale de cristaux de platelet est effectivement de 3:1 (Cota et Sullivan, 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1992 ; Arrigo et al., 1995). Cet habitat est également isotherme et à salinité de l'eau de mer (Arrigo et al., 1995 ; Grossmann et al., 1996). Les organismes y vivent suspendus dans l'eau interstitielle ou attachés aux surfaces des cristaux de glace, la deuxième solution étant dominante (Grossmann et al., 1996 ; Günther et Dieckmann, 1999). Les platelets fournissent effectivement une surface de cristaux environs cinq fois plus grande que le skeletal layer pour l'ancrage des algues (Arrigo et Thomas, 2004).

La communauté de platelets présente une production primaire très élevée si la luminosité est suffisante. Les plus grands stocks recensés y ont effectivement été observés (Grossmann et al., 1996 ; Thomas et al., 1998 ; Arrigo, 2003).

Ces communautés basales s'accumulent à **proximité de l'interface** glace-eau de mer d'une glace de congélation active et restent à proximité de cette interface même lors de l'épaississement de la glace, suivant un processus mal compris (Fritsen et al., 1998). L'évolution vers des communautés de bande proposée par certains auteurs met cependant cette observation en cause, ou limite cette évolution à une communauté en dégénérescence. Leur abondance peut être très variable dans l'espace, même sur une distance de quelques décimètres (Krembs et al., 2002b).

II.3.d. Communautés sous-glaciaires

Les communautés sous-glaciaires se situent directement sous la glace et sont en partie formées d'organismes faiblement attachés à sa base (comme des filaments algaux par exemple) (Arrigo, 2003). En Antarctique, cette communauté correspond à des masses d'organismes suspendues sous la glace, notamment après la disparition de la glace de platelet (Riaux-Gobin et al., 2000).

II.4. Limitations, succession dans le temps et valeurs de référence

II.4.a. Limitations de la productivité

Le développement des **microalgues** présentes dans la glace de mer est dépendant de limitations essentiellement liées à la luminosité et/ou à la disponibilité en nutriments, en fonction des saisons et des habitats (Palmisano et Sullivan, 1985 ; Arrigo et al., 1997 ; Arrigo et al., 1998) :

- Les **populations de surface** sont soumises à des niveaux de luminosité élevés et présentent des capacités photosynthétiques élevées (Arrigo et al., 1998). Par contre, elles sont également soumises à des températures plus froides en hiver et à une infiltration seulement intermittente d'eau de mer en fonction des cycles de marée et des processus de déformation de la glace (Lizotte et Sullivan, 1992 ; Arrigo et Thomas, 2004).
- Les **populations de « freeboard »** sont soumises à une infiltration d'eau de mer qui apporte les nutriments nécessaires à leur développement. Cette infiltration dépend de la perméabilité de la glace environnante (Arrigo et al., 1998) et donc de sa température.
- Les **communautés d'infiltration** dépendent également de l'inondation de leur environnement par l'eau de mer en tant que source de nutriments. L'impact de la quantité de neige joue ici sur l'importance de la submersion de la glace (Arrigo et al., 1997 ; Arrigo et al., 1998).
- Les **communautés internes** peuvent subir des échanges de nutriments très limités entre la saumure contenue dans la glace et l'eau de mer sous-jacente, ce qui isole temporairement le système, même en été pour la pack ice intacte (Gleitz et al., 1996).

- Les **environnements de platelets** présentent un rapport eau-glace de 3:1 et ont par conséquent des taux d'échange assez importants avec l'eau de mer sous-jacente. Ces taux dépendent des vitesses de courant sous la glace, fonction des marées, hauteur de marnage et conditions météorologiques (Cota et Sullivan, 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1992 ; Arrigo et al., 1995). La quantité de nutriments dans cet habitat n'est cependant pas limitative pour la croissance des organismes. Par contre, la communauté de platelets est limitée par la luminosité (Arrigo et al., 1995).
- Les **communautés basales** voient leur productivité influencée par l'épaisseur du couvert de neige (qui diminue la quantité de lumière atteignant ces populations) et la vitesse de croissance du skeletal layer (via le flux de nutriments qui est apporté par les échanges entre le skeletal layer et la colonne d'eau lors de la formation de la glace ou lors du drainage par gravité) (Cota et Sullivan, 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1992 ; Arrigo et al., 1998 ; Fritsen et al., 1998). En milieu côtier, le flux d'eau de mer vers ces communautés est également réduit par la présence éventuelle d'un niveau de platelets (entre 0.5 et 3 m d'épaisseur), qui agit comme un niveau non-mélangé et qui est colonisé par de la biologie consommant une partie des nutriments contenus dans l'eau de mer (Lizotte et Sullivan, 1992).
- D'une manière générale, la biomasse algale dans la glace d'hiver est contrôlée par la **date de formation de la glace**. En effet, si cette formation est tardive, la quantité de phytoplancton disponible dans la colonne d'eau a diminué et la période pendant laquelle la luminosité est suffisante pour le développement diminue également (Stewart et Fritsen, 2004).

Les **nutriments** utilisés par les algues sont les nutriments inorganiques et le CO_2. Les carbone, azote et phosphore nécessaires à leur croissance, et Si pour les diatomées, sont effectivement respectivement issus du CO_2, des nitrates, phosphates et acide silicique présents dans le milieu (Lizotte, 2003). Ces composés, liés à la production primaire des algues, peuvent être recyclés via le métabolisme des bactéries (Sullivan et Palmisano, 1984 ; Bowman et al., 1997 ; Stewart et Fritsen, 2004).

II.4.b. Succession dans le temps

Ces différents habitats sont créés au fur et à mesure de la formation et du vieillissement de la glace (Arrigo et al., 1998). Le développement des différentes

communautés est par conséquent susceptible de se produire à des moments (saisons) variées :

- La **communauté d'infiltration** se développe au **printemps** suite à l'inondation de la neige par l'eau de mer (apport de nutriment) dans des conditions de température et de luminosité favorables (Ackley et Sullivan, 1994 ; Lizotte, 2003), et en **automne** lors de la congélation de la neige inondée. En effet, le front de congélation qui se propage au travers du niveau initialement poreux, non consolidé et inondé d'eau de mer, est à l'origine d'une augmentation de la densité de la saumure via le rejet de sel par les cristaux de glace formés. Cette augmentation de la densité mène à une instabilité et donc à un mélange de l'eau interstitielle avec de l'eau de mer sous-jacente riche en nutriments au travers des chenaux de drainage de la saumure (Fritsen et al., 1994). Cependant, la croissance algale est limitée une fois le front de gel passé au travers de la zone inondée (Fritsen et al., 1998), les poches de saumure étant isolées de l'eau de mer lorsque le volume de saumure devient inférieur à 5% (voir chapitre I.3.b.3.).

- La **communauté interne** est soumise au drainage de la saumure lors du **réchauffement** de la glace. Ainsi, le passage de la glace à une température supérieure à -5°C permet une augmentation de la concentration en nutriments par échanges avec l'eau de mer sous-jacente, favorable au développement de la biologie, mais est également défavorable à celle-ci via son exportation hors de la glace. Un drainage plus faible stabilise les parois des chenaux de drainage de la saumure et permet aux cellules de s'y attacher et de s'y maintenir (Krembs et al., 2001).

- La **communauté basale** se développe dans la glace de première année en **automne**, lorsque la glace de congélation qui s'épaissit est encore assez fine pour permettre la pénétration de suffisamment de lumière pour la croissance algale. Par la suite, ces populations diminuent lorsque la glace devient plus épaisse, suite à la diminution de la vitesse de congélation (et du flux de nutriments qui y est lié) et de la luminosité (Fritsen et al., 1998). Un zonage vertical des espèces de diatomées présentes dans les 20 cm basaux de la glace a pu être observé, expliqué par des efflorescences (ou « blooms ») successives à l'interface pendant la croissance de la glace et par la réponse des espèces aux gradients (nutriments, lumière, salinité et température) présents (Palmisano et

Garrison, 1993). Au **début du printemps**, la production augmente vu l'augmentation de la luminosité et parce que les températures y sont modérées par la mer (Lizotte, 2003). Enfin, au **printemps** et en **été**, cette communauté est en régression suite à l'ablation liée au réchauffement de la glace et à la consommation par le zooplancton (Fritsen et al., 1998 ; McMinn et Ashworth, 1998). Les consommateurs de grande taille (métazoaires) sont par contre exclus de nombreux habitats de la glace de mer étant donné leur taille (Gleitz et al., 1998). Le broutage varie de façon saisonnière, et peut également être particulièrement important en hiver lorsque la luminosité réduite limite l'abondance de phytoplancton pélagique (Stewart et Fritsen, 2004).

Nous l'avons vu au chapitre II.3, les communautés basales sont dominantes dans la **fast ice**, et les communautés de surface et internes dans la **pack ice**. Au sein de la pack ice, les populations de surface présentent des capacités photosynthétiques plus élevées d'un facteur 10 que les algues de la fast ice (Arrigo et al., 1998). Par ailleurs, les communautés basales de la fast ice sont soumises de façon plus accrue au broutage que des communautés de surface ou d'intérieur. Par conséquent, et étant donné les surfaces respectives de pack et de fast ice, les communautés de surface (infiltration et freeboard) sont responsables de la majorité de la production dans la glace de mer Antarctique (Ackley et Sullivan, 1994 ; Arrigo et al., 1998), malgré le fait que la fast ice présente une biomasse plus importante (Arrigo, 2003).

L'efflorescence algale la plus importante est observée dans la glace de première année au printemps (Lizotte et Sullivan, 1992), puis la production est limitée suite à la diminution du stock de nutriments disponible, à un effet d'accumulation de déchets, à la perte de micro-habitats par la fonte ou à la croissance de populations hétérotrophes (McGrath Grossi et Sullivan, 1985 ; Lizotte, 2003). Les stocks maximaux sont observés à la fin de l'été (qui correspond à la saison d'activité biologique maximale et de biomasse formée importante). Les stocks minimaux sont observés en hiver (croissance de la glace à des épaisseurs supérieures à 1m et productivité primaire minimale) (Dieckmann et al., 1998 ; Lizotte, 2003).

Les **bactéries** ne sont pas limitées par le substrat. Ces organismes hétérotrophes consomment de façon directe les substrats dissous, ou décomposent de façon extra-cellulaire (via des exo-enzymes) de la matière organique dissoute et particulaire puis la consomment (Fenchel et al., 2000 ; Lizotte, 2003). Certains substrats sont fournis par les exsudats et la productivité primaire du phytoplancton, ce qui mène à une

corrélation positive observée entre les biomasses planctonique et bactérienne dans différentes études (Kottmeier et al., 1987 ; Kottmeier et Sullivan, 1990 ; Gleitz et al., 1996 ; Rivkin et al., 1996 ; Bowman et al., 1997 ; Stewart et Fritsen, 2004). Les bactéries peuvent également être parasites d'eucaryotes ou d'autres bactéries, ou vivent attachées à des algues (aux diatomées particulièrement, 30% de la population bactérienne ; les autres étant libres) (Sullivan et Palmisano, 1984 ; Bowman et al., 1997 ; Lizotte, 2003). Le couplage entre bactérie et algues ne se développe cependant qu'après une période de temps suffisante pour que la production bactérienne se fasse in-situ (environ 2 semaines) (Stewart et Fritsen, 2004).

Pendant l'automne et l'hiver, la **production** bactérienne est plus élevée que la production algale car la biomasse des hétérotrophes excède celle des autotrophes. L'activité hétérotrophe, liée à la décomposition de la matière organique importée pendant l'automne et l'hiver suite à la formation de la glace, est effectivement assez élevée en hiver (Lizotte, 2003). En été, elle ne représente au maximum que 9% de la production algale dans la glace de mer (Kottmeier et al., 1987). Cette faible production bactérienne peut être due à des composés inhibant la croissance bactérienne, produits par les micro-algues, ou à la consommation par des espèces bactérivores (Kottmeier et al., 1987).

II.4.c. Valeurs de référence

La biomasse des organismes microbiens est généralement exprimée en **g de carbone par unité de masse ou de volume**. Pour les **organismes photo-autotrophes**, la mesure de la **chlorophylle *a*** (ou Chl *a*) permet d'obtenir une estimation de celle-ci. Il faut cependant être prudent dans les interprétations et comparaisons sur le fait que toutes les espèces ne présentent pas un rapport Chl *a*/C identique entre elles et au sein d'une même espèce dans le temps (en fonction de la quantité de lumière par exemple, nous y reviendrons au chapitre II.5.a) (Lizotte, 2003).

D'une manière générale, indépendamment de la localisation géographique, du type de glace et de la saison, des concentrations de Chl *a* entre 0.05 et >6000 µg/l ont été observées (Dieckmann et al., 1998 ; Lizotte et al., 1998 ; Arrigo, 2003).

La concentration en chlorophylle peut cependant être très variable entre les différents **types de glace**. Dans la mer de Ross par exemple, au printemps et début de l'été (novembre et décembre) (DiTullio et al., 1998) :

Milieu	[Chl *a*] (µg/l)
Slush	3.62
Glace nouvelle	0.24 à 138.4
Glace de « pancake »	1.35 à 2.96
Glace jeune	0.17 à 13.19
Glace de première année	4.16
Land fast ice	38.75 à 231.8
Glace déformée	52.47

Il existe par ailleurs une **tendance latitudinale** en été dans la mer de Ross à l'augmentation de la Chl *a* quand on se rapproche du continent, où la fraction de glace pluriannuelle augmente (Stewart et Fritsen, 2004). Par contre, il n'existe pas de relation entre la concentration de Chl *a* et l'épaisseur de la glace.

D'autre part, nous l'avons vu au chapitre II.2.a, le **mode de formation** de la glace (et donc sa texture) influence considérablement son contenu algal. Par exemple, au printemps dans la baie de McMurdo[27] (Lizotte et Sullivan, 1992) :

Texture	[Chl *a*] (mg/l)
Granulaire (surface)	0.27 à 0.52
Congélation	0.14 à 10.1
Platelets	0.38 à 0.43

Enfin, les concentrations en chlorophylle *a* sont très variables en fonction des conditions environnementales entre les différentes saisons, même dans un même habitat. Ainsi, (Arrigo, 2003) :

Milieu	[Chl *a*] (µg/l)
Glace nouvelle, été	26.8
Glace nouvelle, automne	5
Population d'intérieur, fin d'hiver	3.8
Population d'intérieur, printemps	77
Population d'intérieur, été	4.5 à 9.8
Population d'intérieur, automne	33

[27] Il faut noter que la population de platelets a peut-être été drainée lors de l'échantillonnage et n'a donc pas été récoltée dans sa totalité.

Milieu	[Chl *a*] (µg/l)
Population basale, printemps	9.24 à 5320
Population basale, automne	540 à 944
Population de platelets, printemps	36 à >6000
Pack ice, printemps	15 à 27
Pack ice, été	43 à 202
Pack ice, automne	10 à 37
Pack ice, hiver	14 à 23

Concernant la **production secondaire (bactérienne)** :

- Les **taux de production** mesurés dans de la glace de platelet sont de 0.3 à 12 µg C/l heure (Grossmann et al., 1996).
- Les **concentrations maximales de cellules** ont été mesurées dans la glace de platelet et sont de 1.5 à 2.0 10^{10} cellules par litre (Grossmann et al., 1996).
- Des **taux de division** jusqu'à 0.7 à 1.5 /jour ont été mesurés en septembre-octobre dans la glace de congélation et la glace de platelet de la Baie de McMurdo, taux similaires à ceux observés pour le bactério-plancton tempéré et tropical (Rivkin et al., 1989).

En automne, hiver et au début du printemps, la production bactérienne peut approcher ou excéder la production algale, limitée par la faible luminosité. Par contre, pendant une efflorescence algale au début de l'été, la production bactérienne constitue seulement 9% de la production algale (Grossmann et Dieckmann, 1994 ; Rivkin et al., 1989).

Le tableau 1.II.3 reprend les taux de division et les valeurs de biomasse bactérienne[28] existantes dans la littérature (Kottmeier et al., 1987 (et références citées) ; Rivkin et al., 1989 ; Kottmeier et Sullivan, 1990 ; Grossmann et Dieckmann, 1994) :

[28] Etant donné que plusieurs techniques sont utilisées par les différents laboratoires réalisant ce type d'analyse, les résultats obtenus selon différentes sources doivent être comparés avec prudence.

région	Taux de division des bactéries (/jour)	Biomasse bactérienne (10^{10} cellules/l)
Drake passage : zone de front polaire et sub-antarctique	-	0.001 à 0.02
Drake passage : zone sub-antarctique	0.8	0.004
Drake passage : eau adjacente à la pack ice (sept-oct)	2.1	0.005
Scotia sea (fev-mars)	0.2 à 0.4	0.05
Weddell-Scotia Sea (printemps)	-	0.09
Weddell-Scotia Sea (automne)	0.115	0.06
Weddell Sea (automne)	0.06 à 0.6	0.01 à 0.3
Weddell Sea (eau de mer) (automne)	0.06 à 0.2	0.01 à 0.05
Weddell sea (eau au nord de la limite de glace, nov-déc)	0.03 à 0.05	0.03
Weddell Sea (eau adjacente à la limite de glace, nov-déc)	0.3 à 0.6	0.02 à 0.03
Weddell Sea, sous la pack ice (nov-déc)	0.2 à 0.3	0.02 à 0.03
McMurdo Sound glace de congélation et glace de platelet (sept-oct)	0.7 à 1.5	0.004 à 0.015
McMurdo Sound 5cm basaux de glace de congélation, sans neige (oct-déc)	Non mesurable à 0.2	0.01 à 0.05
McMurdo Sound glace de platelet (oct-déc)	0.002 à 0.1	0.005 à 0.04
McMurdo Sound eau de mer sous la glace (nov-jan)	0.002 à 0.05	0.002 à 0.03
McMurdo Sound eau de mer sous la glace (déc-jan)	0.1 à 0.6	0.02 à 0.1

Tableau 1.II.3. Synthèse des taux de division et des valeurs de biomasse bactérienne existantes dans la littérature.

II.5. Adaptation des organismes au milieu

Les organismes sont très influencés par la chimie du milieu qui les entoure (Thomas et Papadimitriou, 2003). Etant donné les caractéristiques particulières du milieu « glace de mer », les différents organismes présentent des adaptations biochimiques et physiologiques quant à leurs niveaux de tolérance et aux gammes optimales de développement (Dieckmann et Hellmer, 2003 ; Lizotte, 2003). Ces adaptations se présentent sous la forme d'optimalisation des processus basiques des cellules nécessaires à la croissance et à la survie (fonctions enzymatiques, transport de nutriments et fonctions de la membrane cellulaire) (Dieckmann et Hellmer, 2003 ; Thomas et Dieckmann, 2002b).

II.5.a. Luminosité

La base de la vie est liée à la récolte d'énergie lumineuse du soleil et à la fixation du carbone dans la biomasse par les organismes photo-autotrophes, via la photosynthèse. La production primaire ne se fera par conséquent que dans les endroits où de la lumière est disponible (Thomas et Papadimitriou, 2003). L'intensité du rayonnement, variable entre les saisons, joue par conséquent un rôle déterminant dans l'importance du développement algal.

La **qualité spectrale de la lumière** est altérée par :

- La **glace** et la **neige**, qui atténuent les longueurs d'onde bleues et rouges (446 à 500 nm et 620 à 700 nm respectivement) du visible (400 à 700 nm), ce qui rétrécit le spectre avec la profondeur. Une épaisseur de neige de plus de 30 cm au-dessus de la glace limite également la luminosité à un niveau insuffisant pour la photosynthèse (Arrigo et al., 2003 ; Arrigo et Thomas, 2004).
- Des **niveaux d'algues pigmentées** au sein de la glace resserrent encore plus le spectre car la chlorophylle présente un pic d'absorbance dans le rouge et le bleu.
- La présence de **détritus ou sédiments** atténue les courtes longueurs d'onde (Ultra Violets ou UV, 280 à 400 nm) (Arrigo, 2003 ; McGrath Grossi et Sullivan, 1985).

La **transmission de lumière** diminue donc rapidement depuis la surface jusqu'à 1.5 m d'épaisseur de glace, puis seulement de quelques % dans la glace plus épaisse (McGrath Grossi et Sullivan, 1985). Cette observation dépend cependant de l'état de la glace : une glace soumise à un réchauffement et un drainage de la saumure est plus turbide vis à vis du rayonnement qu'une glace de printemps (Trödahl et Buckley, 1990). Les populations basales ne reçoivent ainsi que entre 0.5 et 10% de la luminosité incidente de surface, faible luminosité qui nécessite une adaptation (Palmisano et Sullivan, 1985 ; McMinn et Ashworth, 1998 ; Arrigo, 2003).

II.5.a.1. Adaptation aux faibles intensités lumineuses

Les algues qui sont contenues dans la glace s'adaptent très rapidement à un faible rayonnement ambiant et présentent un rendement pratiquement maximal même dans ces conditions (Cota et Sullivan, 1990 ; Palmisano et Garrison, 1993). En effet, si les océanographes considèrent qu'une luminosité inférieure à 1 % correspond à la limite inférieure supportée par le phytoplancton pour la photosynthèse, une croissance de la population algale de la glace de mer à un **niveau de luminosité** inférieur à 0.4 % du rayonnement incident a pu être observée, et des taux de photosynthèse maximaux à 1 à 2 % (Garrison et al., 1986). Une activité photosynthétique a ainsi été mise en évidence dès 2 à 8 $\mu E/m^2s$ [29] en Arctique (Gosselin et al., 1990) et 7 $\mu E/m^2s$ dans des conditions expérimentales (Krembs et al., 2001), le rayonnement de surface pouvant atteindre ~1500 $\mu E/m^2s$ (valeur mesurée en décembre en Antarctique, dans la Baie de McMurdo - McGrath Grossi et Sullivan, 1985).

Les organismes se sont par conséquent adaptés pour montrer une **efficacité photosynthétique** à de très faibles rayonnements : production de pigments photosynthétiques accessoires (autres que la chlorophylle *a*), diminution des pigments accessoires au rôle photo-protecteur, augmentation du nombre d'unités photosynthétiques par cellule (et donc de la concentration cellulaire en chlorophylle *a*) et de la concentration des composés de la chaîne de transport des électrons de la photosynthèse (Gosselin et al., 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1991 ; Arrigo, 2003). Dans les cas extrêmes (hiver polaire), les algues peuvent également présenter une utilisation hétérotrophe des acides aminés, sucres et acides organiques afin d'obtenir le carbone et l'énergie nécessaires à leur survie (Palmisano et Garrison, 1993).

[29] $\mu E/m^2s$ ou microEinstein par mètre carré seconde : quantité de radiation lumineuse appliquée sur une surface de 1 m^2 pendant une unité de temps (seconde). 1 $\mu E/m^2s$ = 1 µmol de photons/m^2s (www.fsl.orst.edu/~bond/fs561/class2/radiation.ppt)

D'autre part, même si le rayonnement lumineux est variable suivant les saisons et diminue avec l'épaisseur de glace, les organismes contenus dans la glace de mer sont soumis à des **fluctuations moins importantes** que les populations océaniques. Ces dernières sont effectivement soumises à un mélange vertical au sein de la colonne d'eau qui induit de fortes variations d'intensité lumineuse à l'échelle de temps de quelques heures à quelques jours (Cota et Sullivan, 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1991). Par conséquent, les organismes libérés dans l'eau suite à la fonte de la glace doivent être capables de s'adapter dans ces laps de temps afin de pouvoir survivre en été. Cela semble être le cas, et est expliqué par le fait que les algues présentes au sein de la glace de mer sont originaires du phytoplancton océanique et soumises à des variations saisonnières de rayonnement après leur incorporation dans la glace (Lizotte et Sullivan, 1991).

II.5.a.2. Adaptation aux fortes intensités lumineuses

Si une certaine luminosité est nécessaire pour le déroulement de la photosynthèse, une **quantité excessive d'UV** est nuisible aux organismes. En effet, les UV rompent le matériel génétique et les fonctions synthétiques, et altèrent significativement de nombreux aspects de la biologie de la cellule : dommages de l'ADN, contenu en certains pigments, en carbone organique et en azote de la cellule, fixation du carbone (en particulier les fonctions dépendantes de la lumière), ... (Prézelin et al., 1998 ; Arrigo et Thomas, 2004 ; Arrigo, 2003).

De la **photo-inhibition** peut donc également être observée aux fortes intensités lumineuses (Cota et Sullivan, 1990 ; Kirst et Wiencke, 1995).

Certains organismes ont par conséquent développé des **adaptations** aux fortes luminosités sous la forme d'écrans solaires photo-protecteurs, pigments photo-protecteurs afin de se protéger de ces dégâts (Kirst et Wiencke, 1995 ; Prézelin et al., 1998 ; Arrigo, 2003). Les algues soumises à une luminosité croissante voient également leur concentration cellulaire en Chl *a* diminuer afin de limiter la photosynthèse (Gosselin et al., 1990 ; Lizotte et Sullivan, 1991).

Les algues essentiellement concernées correspondant aux populations de surface, celles-ci présentent une tolérance supérieure à la photo-inhibition que les communautés basales (Cota et Sullivan, 1990). D'autre part, ces adaptations sont inégales entre les espèces ; les petites pennées sont mieux adaptées à une luminosité élevée que les grandes (Lizotte et Sullivan, 1991 ; Leventer, 1998).

II.5.b. Température

Les **températures** auxquelles sont soumises les communautés de la glace de mer varient entre -1.9°C (température de congélation de l'eau de mer, observée à la base de la glace) et une température proche de la température atmosphérique en surface pouvant aller jusqu'à -28°C (McGrath Grossi et Sullivan, 1985) voire -42°C (Palmisano et Garrison, 1993). Les communautés de surface subissent les **variations** de température les plus importantes, alors que les communautés basales sont soumises à des températures relativement constantes de -1.9°C (Cota et Sullivan, 1990). Dans tous les cas, ces températures sont considérées comme relativement basses par rapport aux seuils de tolérance des organismes tempérés par exemple (Lizotte, 2003), et nécessitent par conséquent une adaptation.

Les organismes présents au sein de la glace de mer et qui présentent une telle adaptation aux basses températures sont dits « **psychrotolérants** » ou « **psychrotrophes** » lorsqu'ils ont une bonne croissance à des températures proches du point de congélation de l'eau de mer mais ont une croissance plus rapide à des températures supérieures à 20°C, ou « **psychrophiles** » lorsqu'ils présentent un taux de croissance minimum à des températures < 0°C, optimal à des températures < 15°C et inexistant à des températures > 20°C (Huston et al., 2000 ; Cavicchioli et al., 2002 ; Lizotte, 2003). Ainsi, ces organismes présentent à des températures proches de 0°C des taux de croissance inférieurs à l'optimum (Kirst et Wiencke, 1995 ; Stewart et Fritsen, 2004) mais supérieurs à ceux observés dans les mêmes conditions auprès d'organismes dits tempérés (dont les températures de taux de croissance minimal et optimal sont plus élevées - Lizotte, 2003). Par exemple, les bactéries existant au sein de la glace de mer présentent leurs plus hauts niveaux de cellules viables à croissance stationnaire entre -2 et 4°C (Lizotte, 2003).

Les **adaptations** des organismes au froid sont multiples :

- Production d'**acides gras poly-insaturés** (« PUFAs ») plus courts qui régulent la fluidité (Dieckmann et Hellmer, 2003). La fluidité membranaire est effectivement critique pour le fonctionnement des protéines liées à la membrane. Si la température diminue, les lipides habituellement présents au sein des organismes tempérés se gélifient, ce qui mène à la diminution des fonctions biologiques de la membrane. Les organismes adaptés produisent par conséquent des PUFAs, moins sensibles à cette gélification (Nedwell, 1999). En effet, les PUFAs présentent une chaîne double alors que les acides gras

saturés sont constitués d'une chaîne droite facilement organisable pour la solidification (Lizotte, 2003).

- Production d'**enzymes actifs ou adaptés au froid**, ayant une activité catalytique maximale sous 45°C (entre 25 et 45 °C) et présentant un pourcentage encore important de l'activité maximale à plus basse température (Dieckmann et Hellmer, 2003 ; Huston et al., 2000). Ces enzymes, essentiellement extra-cellulaires, permettent notamment la dégradation de la matière organique par les bactéries (Huston et al., 2000). Ils présentent une structure flexible (plus ouverte) des sites actifs qui améliore l'accès de ces sites au substrat et permet de compenser la diminution de l'énergie cinétique de réaction avec la température (Nichols et al., 1999 ; Cavicchioli et al., 2002).
- Production cellulaire de molécules augmentant la tolérance de la cellule à la congélation. Ainsi, le **sulfoxyde de diméthyle** (DMSO), produit par les diatomées, autorise le cryostockage des cellules (Lizotte, 2003). Le **propionate de diméthyl sulfonium** (ou DMSP) est également considéré comme cryoprotecteur, en tous cas pour les espèces polaires (Wolfe et Steinke, 1996 ; Malin et Kirst, 1997 ; Lee et al., 2001 ; Thomas et Mock, 2005).
- Production, par des diatomées notamment, de molécules « antigel », cryoprotectrices, sous forme de **substances polymériques extracellulaires** (EPS) correspondant à des polysaccharides. Ces substances s'accumulent sous forme de gels autour de la cellule et sont à l'origine d'une rétention de sel dans la glace qui augmente la fraction liquide de saumure pour une température donnée, et par conséquent le volume de saumure disponible autour des organismes (Krembs et al., 2002a). Ces EPS pourraient également favoriser l'attache des cellules (bactériennes dans ce cas) à un substrat, ce qui leur fournit un accès direct à celui-ci. Cela leur évite une limitation liée à la diffusion plus lente du substrat, inhérente à l'augmentation de la viscosité du milieu sous l'effet de la température (Junge et al., 2004).

Concernant les **bactéries**, une corrélation significative a pu être observée en Antarctique entre la croissance ou la production bactérienne et la température pendant les mois les plus froids uniquement (entre novembre et mai ; diminution de l'activité avec la température), le contrôle pendant les mois les plus chauds se faisant par l'apport de substrat et par la prédation plutôt que par la température (Rivkin et al., 1996). La suppression totale de l'activité bactérienne à basse température n'est cependant pas observée dans les quelques études réalisées :

- Des **taux de croissance** bactérienne moyens dans les océans froids (t° de l'eau inférieure ou égale à 4°C) sont aussi rapides que dans les eaux plus chaudes.

L'abondance bactérienne (le stock) est cependant sensiblement inférieur dans les régions polaires (Rivkin et al., 1996). D'autre part, des taux de croissance de 0.01 à 2 /jour ont pu être observés à -1.5°C en Antarctique (Rivkin et al., 1996).

- Les bactéries actives du point de vue métabolique ont été observées à -15°C au sein d'échantillons de glace des régions polaires et d'ailleurs (Christner, 2002) et jusqu'à -20°C dans la glace de mer (Dieckmann et Hellmer, 2003 ; Junge et al., 2004). Une activité métabolique a également été mesurée pour des bactéries vivant dans du permafrost à -20°C. Le temps de doublage estimé pour ces bactéries est lent mais existant (40 jours à -15°C et 160 jours à -20°C, le temps de génération typique d'une population bactérienne en croissance moyenne étant de 0.5 à plusieurs jours - Fenchel et al., 2000). Le permafrost contient à ces températures seulement 1 à 2 % en poids d'eau non gelée (Rivkina et al., 2000).
- Des protéines et de l'ADN sont synthétisés (à faible taux) à des températures variant entre -12 et -17°C, dans de la neige échantillonnée à proximité de la station « Amundson-Scott South Pole » (Carpenter et al., 2000).

Des études à des températures plus froides que -20°C semblent difficiles pour le moment, les valeurs obtenues étant proches des limites de détection des méthodes disponibles actuellement (Rivkina et al., 2000).

Une croissance bactérienne à basse température semble cependant nécessiter des **concentrations de substrat** plus élevées (Pomeroy et collègues, cités par Rivkin et al., 1996 ; Nedwell, 1999 ; Stewart et Fritsen, 2004). D'autre part, les bactéries antarctiques présentent également des capacités de survie avec **cryoconservation** (Cavicchioli et al., 2002).

II.5.c. Salinité

Les organismes présents au sein des glaces de mer sont soumis à des variations importantes de la salinité suite au refroidissement de la glace, qui concentre les impuretés dans les saumures liquides restantes (McGrath Grossi et Sullivan, 1985). Ces salinités peuvent aller jusqu'à 200 (Lizotte, 2003). D'autre part, lors de la fonte de la glace, l'eau de fonte relativement douce expose les algues à des faibles salinités (Arrigo et Sullivan, 1992). Ces variations de salinité sont à l'origine de changement

drastiques de la pression osmotique[30] du milieu (McGrath Grossi et Sullivan, 1985) et de l'efficacité photosynthétique des algues. Les algues semblent effectivement présenter une **activité optimale** à faible salinité (< 35 pour l'eau de mer lors de la fonte de la glace) ET à haute salinité de la saumure lors de la saison froide (Lizotte, 2003). Une efficacité photosynthétique maximale a ainsi été observée pour une salinité de 50, et des taux de photosynthèse maximaux pour une salinité comprise entre 30 et 50 (Arrigo et Sullivan, 1992).

Remarquons qu'il semble que les effets de la température et de la salinité sur la physiologie algale soient indépendants, même si la température détermine la salinité des saumures incluses dans la glace (Arrigo et Sullivan, 1992).

Les **acclimatations** observées des organismes aux variations de salinité sont différentes entre les espèces et influencent donc leur succession dans le temps (Lizotte, 2003). Une période d'adaptation de 3 jours après le changement de salinité semble nécessaire, pendant laquelle la biomasse algale diminue (Arrigo et Sullivan, 1992). Ainsi, les adaptations observées sont :

- Un changement de la composition des acides gras membranaires (Lizotte, 2003),
- Une production d'enzymes tolérants au sel (Lizotte, 2003),
- La régulation de la concentration des osmolites. Ainsi, afin de réguler la pression osmotique des cellules, une production de solutés organiques est observée lorsque la salinité augmente, et une décomposition de ceux-ci lorsque la salinité diminue (Lizotte, 2003 ; Thomas et Mock, 2005). Un des osmorégulateurs produits correspond au propionate de diméthyl sulfonium ou DMSP (Vairavamurthy et al., 1985 ; Dacey et Wakeham, 1986 ; Wolfe et Steinke, 1996 ; DiTullio et al., 1998 ; Lee et al., 2001 ; Lizotte, 2003 ; Thomas et Mock, 2005).

Encart : Le DMSP

Le DMSP est synthétisé par le phytoplancton (diatomées et *Phaeocystis* par exemple, dans des concentrations variables en fonction de l'espèce) et décomposé ensuite en sulfure de diméthyle (DMS) et acide acrylique (Dacey et Wakeham, 1986 ; Lizotte, 2003 ; Trevena et al., 2003) lorsque

[30] Pression nécessaire pour empêcher le passage osmotique de molécules d'eau, au travers d'une membrane semi-perméable, depuis une solution peu concentrée (en solutés) vers une solution plus concentrée (Pinet, 2000), soit la membrane cellulaire dans le cas des organismes.

la salinité ambiante diminue (Malin et Kirst, 1997 ; Thomas et Papadimitriou, 2003 ; Thomas et Mock, 2005).

Le DMSP peut être détruit par activité enzymatique (via l'enzyme DMSP-lyase présente sur la membrane cellulaire), lors de la sénescence des cellules ou par le broutage, via des dommages aux cellules du phytoplancton lors de la capture et de l'ingestion, la décomposition lors de la digestion ou de l'activité microbienne sur les matières fécales du zooplancton (Dacey et Wakeham, 1986 ; Malin et Kirst, 1997 ; Thomas et Papadimitriou, 2003 ; Thomas et Mock, 2005 ; Wolfe et Steinke, 1996). ~35 % du DMSP contenu dans les cellules consommées est transformé en DMS, le reste étant oxydé en DMSO ou $DMSO_2$, décomposé par le zooplancton (voir figure 1.II.4) (Dacey et Wakeham, 1986) ou sert de substrat à des bactéries (Malin et Kirst, 1997).

Il est également possible que la production de DMSP serve de dissuasif chimique contre le broutage par les herbivores protozoaires, l'acide acrylique agissant comme toxine. La consommation des cellules produisant du DMSP est effectivement inférieure à celle des cellules qui n'en produisent pas. Le DMS ne serait alors qu'un produit secondaire de la production de cet acide (Wolfe et Steinke, 1996).

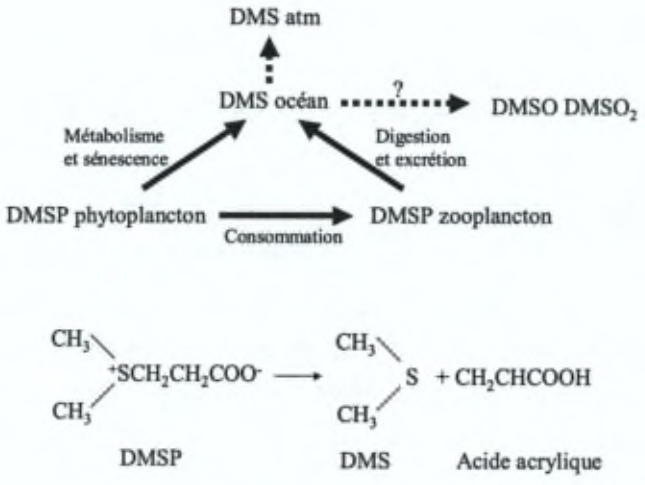


Figure 1.II.4. Représentation schématique du cycle du DMSP et réaction de décomposition de celui-ci (d'après Dacey et Wakeham, 1986, p. 1315).

Il semble cependant que la salinité ne soit pas le seul facteur influençant la concentration en DMSP dans un organisme, la lumière, la température et l'apport de nutriment sont également des facteurs secondaires de production (Arrigo et Thomas, 2004 ; Malin et Kirst, 1997 ; Thomas et Dieckmann, 2002a ; Thomas et Mock, 2005 ; Thomas et Papadimitriou, 2003).

Le rejet d'un des produits dérivés, le DMS, représente entre un peu plus de la moitié et 90% du flux de soufre biogénique vers l'atmosphère en fonction des sources (Dacey et Wakeham, 1986 ; DiTullio et al., 1998 ; Lee et al., 2001 ; Thomas et Papadimitriou, 2003). La libération maximale de DMS par la glace de mer se produit par conséquent lors de la fonte des glaces, qui est accompagnée d'une diminution de la salinité et d'un broutage important (Thomas et Papadimitriou, 2003 ; Thomas et Mock, 2005). Le DMS est ensuite oxydé en acide sulfurique dans

l'atmosphère et fournit une source majeure d'aérosols sulfatés et de noyaux de condensation des nuages, et a par conséquent un impact potentiel sur le système climatique de la Terre (Lizotte, 2003 ; Malin et Kirst, 1997 ; Thomas et Mock, 2005).

II.5.d. Oxygène

De **fortes concentrations d'oxygène dissous** peuvent résulter de l'activité photosynthétique, surtout dans des milieux d'eau restreints et relativement fermés dans lesquels l'équilibre des concentrations entre le site de production et le milieu air ou eau est limité (communautés internes). En effet, cette concentration est diluée dans les zones de la glace ayant des échanges significatifs avec l'eau de mer (Raven, 1991 ; Lizotte, 2003). Les concentrations élevées d'oxygène sont cependant rarement supérieures à 260 mmol/m^3 et possibles seulement s'il existe hors de la cellule une concentration élevée en carbone inorganique (Raven, 1991).

Les **effets des concentrations importantes en oxygène** sont multiples :

- Diminution du taux de photosynthèse nette (Raven, 1991)
- Production d'espèces réactives à l'oxygène, en particulier du radical hydroxyle, très nuisibles (Raven, 1991) car elles peuvent endommager l'ADN, des protéines ou d'autres constituants des cellules (Thomas et Mock, 2005),
- Les bactéries responsables de la re-minéralisation des éléments nécessaires à la production primaire sont également sensibles à la concentration en oxygène. La limitation de l'activité bactérienne pourra mener à une diminution de la photosynthèse par manque de nutriments, jusqu'à ce que les processus respiratoires excèdent la production d'oxygène et diminuent sa concentration (Lizotte, 2003).

Les **mécanismes de défense** contre l'hyperoxie agissent à différents niveaux :

- Mécanismes de concentration du carbone, facilitant son assimilation (Thomas et Papadimitriou, 2003),
- Diminution du taux de production des espèces réactives à l'oxygène,
- Production d'enzymes ou d'autres substances qui détruisent les espèces réactives à l'oxygène (le DMSP par exemple - Arrigo et Thomas, 2004),
- Réparation des dommages causés par les espèces réactives à l'oxygène, à l'ADN par exemple (Raven, 1991 ; Thomas et Dieckmann, 2002a ; Arrigo et Thomas, 2004).

II.6. Influence sur la chimie de la glace de mer

Si ces communautés sont influencées par leur milieu, elles ont également un impact non négligeable sur les caractéristiques physico-chimiques de celui-ci. Elles influencent effectivement les **concentrations en nutriments inorganiques** (nitrate, silicate, ammonium et phosphate essentiellement), **en matière organique dissoute** (DOM) **et en gaz dissous** (Thomas et Dieckmann, 2002a).

Ainsi, par exemple, l'activité bactérienne est à l'origine d'une augmentation de la concentration en nutriments inorganiques et en dioxyde de carbone pendant ou après l'été, via la reminéralisation, si elle excède l'utilisation de ceux-ci par les algues (Arrigo et al., 1995 ; Hoppema et al., 1995 ; Grossmann et al., 1996 ; Gibson et Trull, 1999 ; Thomas et Dieckmann, 2002a). La croissance de la biomasse bactérienne est facilitée à la fin de l'été (soit plus tard que l'efflorescence algale) par les niveaux élevés de matière organique dissoute issus des micro-algues, qui libèrent plus de 30% du carbone organique fixé sous forme de DOM (sucres et acides-aminés (Arrigo et al., 1995)) (Grossmann et al., 1996). Comme nous l'avons déjà dit, les bactéries présentent cependant des affinités réduites au substrat à très basse température (voir chapitre III.5.b), ce qui limite l'utilisation de cette DOM.

Dans le cadre de ce travail, l'impact essentiel réside dans la **modification de la composition gazeuse de la glace**. En effet, les organismes photo-autotrophes sont à l'origine d'une production d'oxygène et consommation de dioxyde de carbone par photosynthèse, et l'ensemble des organismes est à l'origine d'une production de dioxyde de carbone et consommation d'oxygène par la respiration. L'importance respective en nombre et en productivité des différents organismes peut mener à des glaces sursaturées en oxygène et sous-saturées en dioxyde de carbone (Thomas et Papadimitriou, 2003 ; Thomas et Mock, 2005) ou inversement (Rivkin et al., 1989 ; Arrigo et Thomas, 2004). La sursaturation en dioxyde de carbone (en hiver et dans la glace épaisse, lorsque les conditions de luminosité sont trop pauvres pour permettre la photosynthèse) correspond cependant à une spéculation car elle n'a pas encore été observée (Thomas et Papadimitriou, 2003). Nous verrons dans la suite de ce travail que cette sursaturation n'est plus seulement le résultat d'une spéculation.

Une diminution du DIC[31] -contenant le CO_2 (aq)- et une augmentation de la concentration de l'oxygène et du pH ont effectivement pu être mises en évidence lors

[31] Dissolved Inorganic Carbon. Cette notion sera décrite de façon plus détaillée dans la 6e partie, au chapitre I.2.

de l'analyse d'échantillons de saumures, suite à l'activité photosynthétique et lorsque le réseau de saumure est isolé de la colonne d'eau pendant une échelle de temps comparable à elle de l'activité biologique (quelques jours à quelques semaines) ou au sein des gradients marqués existant au sein des communautés basales (Gleitz et al., 1995, 1996 ; Glud et al., 2002 ; Thomas et Dieckmann, 2002a, 2002b ; Arrigo et Thomas, 2004). Les taux de diffusion des gaz dissous sont en effet limités par le système fermé ou semi-fermé que forme la glace de mer (Thomas et Dieckmann, 2002a, 2002b). D'autre part, une sursaturation en dioxyde de carbone dans des saumures, liée à précipitation de carbonate de calcium, a également été observée (Papadimitriou et al., 2003).

2e PARTIE :

PRESENTATION DES GLACES ETUDIEES

I. Glaces artificielles

Ces glaces ont été échantillonnées dans le cadre du projet « **Interice III** », subsidié par la Communauté Européenne et réalisé au sein du bassin expérimental couvert HSVA (Hamburgische Schiffbau- und VersuchAnstalt) localisé à Hambourg en Allemagne. La phase 1 de ce projet s'est déroulée du 30 avril au 18 mai 2001. Elle avait pour **objectif** l'étude des relations entre les processus biologiques et les processus de croissance et propriétés de la glace de mer dans un bassin expérimental.

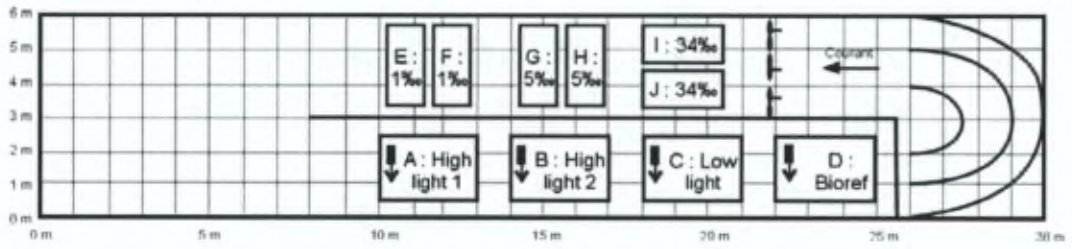


Figure 2.I.1. Représentation schématique du bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III » (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke).

Le **bassin expérimental** en question consiste en un bassin de 30 m de long, 6 m de large et 1 m de profondeur (voir figure 2.I.1). Dans le cadre de cette expérience, 10 petits **réservoirs en polyéthylène souple** (quatre de 2 x 3 m et six de 1 x 2 m) ont été placés dans le bassin expérimental principal (voir figures 2.I.1 et 2.I.2).



Figure 2.I.2. Bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III ». Les réservoirs en polyéthylène « *C* » et « D » sont visibles à l'avant plan, ainsi que le système d'éclairage différencié (Photo : V. Verbeke).

En début de projet, ces réservoirs ont été remplis d'**eau distillée** amenée à une salinité de 1 (figure 2.I.1, réservoirs E et F), 5 (réservoirs G et H) et 34 ‰ (réservoirs I et J et A à D) par ajout de sel « ***Ocean Sea Salt*** » (Aquarium Systems, France). Des **diatomées** (*Fragilaropsis cylindrus*[32], la concentration en chlorophylle *a* dans les réservoirs lors du lancement de l'expérience étant de ~11 µg/l) et des **nutriments** ont également été déversés dans trois des grands réservoirs (A à C), et des nutriments uniquement dans le quatrième (D). Enfin, ces quatre grands réservoirs ont été soumis à un **gradient de luminosité** : les deux premiers ont été soumis à une luminosité maximale (-A et B- « High light », 34 µmol photons/m^2s), le troisième à une luminosité moyenne (-C- « Low light », ~17 µmol photons/m^2s) et le dernier, ne contenant pas de diatomées, à une absence de lumière (-D- « Bioref »). Des pompes sans filtre ont également été placées dans ces 4 réservoirs afin d'assurer le mélange de l'eau (représentées par un rectangle plein sur la figure 2.I.1, la flèche donnant le sens) (Thomas et Wilkinson, 2001 ; Mock et al., 2002 ; Papadimitriou et al., 2003).

Les petits réservoirs, quant à eux, n'étaient pas illuminés. Un de ceux à 34 ‰ a été utilisé comme référence, aucune diatomée et aucun nutriments n'y ayant été déversé (« 34‰Ref »).

L'expérience a débuté lors du refroidissement de l'atmosphère du bassin principal (30 avril à 8h) à -10°C. Cette température a été maintenue jusqu'au 18 mai 2001. La **congélation** initiale a été accélérée par la vaporisation d'eau distillée (rapidement transformée en petits cristaux) en surface de chaque réservoir (Thomas et Wilkinson, 2001 ; Mock et al., 2002 ; Papadimitriou et al., 2003).

L'**apport de notre laboratoire** à cette expérience réside dans la mesure de la composition (CO_2, O_2+Ar, N_2) et du contenu total en gaz, et de la salinité de la glace. La composition en gaz (CO_2, O_2+Ar, N_2) de l'air du bassin expérimental a également été analysée, ainsi que le contenu en cations (Ca^{++}, Mg^{++}, K^+ et Na^+) et anions (Cl^-, SO_4^{2-}et NO_3^-) de l'eau des réservoirs sous la glace.

A cette fin, différentes mesures et échantillonnages ont été réalisés sur place :

- Mesure de l'**épaisseur de glace** dans les grands réservoirs (A à D) et dans un des petits contenant l'eau à 34‰ (J), réalisée tous les jours. Cette mesure d'épaisseur a été réalisée en insérant une tige graduée dans un orifice de 1.5 cm de diamètre foré dans la glace. En début

[32] Cette diatomée, commune dans les glaces de mer, correspond à une petite espèce pennée (Leventer, 1998).

d'expérience, plusieurs mesures ont également été réalisées transversalement au sein d'un même réservoir afin de vérifier l'homogénéité de la congélation.

- **Echantillonnage de glace** dans les réservoirs A, B, C, D et J les 3e, 10e, 11e et 18e jours de l'expérience. Ces échantillons ont été nommés par le jour et le réservoir dans lequel ils ont été prélevés (« day # / Hi1 – Hi2 – Low – Bioref – 34%ref » respectivement).
- **Echantillonnage de l'eau** présente sous la glace, les mêmes jours, dans les mêmes réservoirs, au contact avec la glace, à mi-hauteur et dans le fond, à l'aide d'un appareillage en plastique constitué d'un flacon collé à un tube et dont le bouchon était dévissable et revissable depuis la surface, une fois le flacon à la profondeur voulue.
- Echantillonnage de l'**air ambiant**, les mêmes jours, juste à la surface de la glace du réservoir A (« High light 1 »), à l'aide de seringues étanches.

I.1. Epaisseur de glace

Il a ainsi pu être observé (figure 2.I.3) que l'épaisseur de glace est assez homogène au sein d'un réservoir, mais varie cependant de ~ 1cm entre les deux côtés, le côté plus au centre du bassin étant plus épais. Cela pourrait être dû à de la conduction de chaleur extérieure au travers du mur du grand bassin. La comparaison de l'épaisseur de glace entre les réservoirs montre que celle-ci augmente avec la diminution de l'énergie lumineuse fournie.

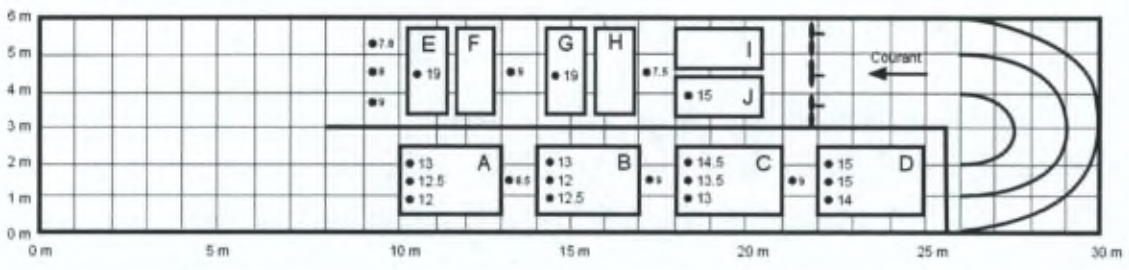


Figure 2.I.3. Représentation schématique du bassin expérimental de HSVA lors de la première phase du projet « Interice III ». Les nombres indiqués correspondent aux épaisseurs de glace mesurées (en cm) le 7 mai 2001 (jour # 8) (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke).

L'évolution de l'épaisseur avec le temps (figure 2.I.4) nous donne une idée de la vitesse de formation de la glace. Celle-ci est effectivement une fonction linéaire de la racine carrée du temps exprimé en heure (r^2 = 0.992), ce qui est cohérent avec les observations faites par Terwilliger et Dizio (1970). Les vitesses observées s'échelonnent entre 2.61 10^{-5} et 0.98 10^{-5} cm/s, avec une valeur moyenne, une fois le couvert initial de glace formé, de 1.47 10^{-5} cm/s (= 0.53 mm/h).

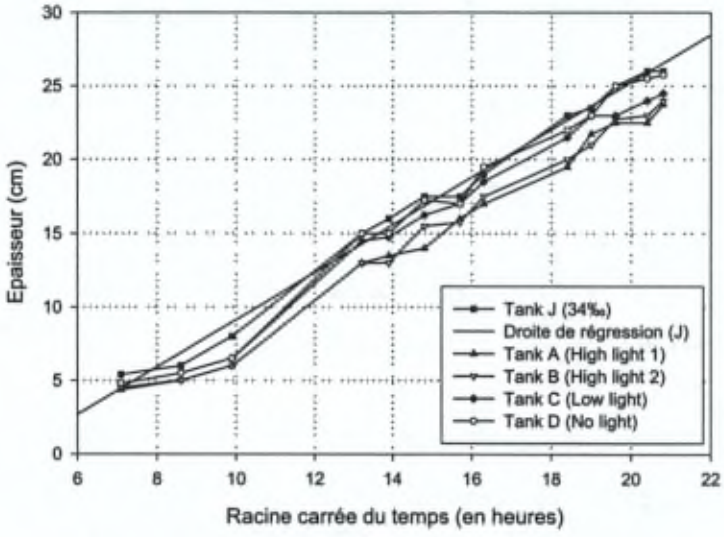


Figure 2.I.4. Evolution de l'épaisseur en fonction du temps lors de la première phase du projet « Interice III ».

I.2. Echantillonnage de glace

De façon à éviter le drainage de la saumure hors de la glace (depuis la zone basale de température supérieure à -5°C, voir 1e partie, chapitre I.3.b.3.) lors de l'échantillonnage, une technique particulière a été utilisée.

Pour chaque échantillonnage de glace, un premier morceau de glace est scié et retiré du réservoir afin de fournir un trou d'accès. Un récipient en polyéthylène est immergé par ce trou dans le réservoir, sous la couverture de glace. Un autre morceau de glace, voisin du trou, est ensuite scié et doucement glissé au-dessus du récipient. Celui-ci est prudemment retiré du réservoir. De ce fait, l'eau du réservoir contenue dans le récipient sort par un trou foré préalablement au fond de celui-ci. Ce trou est bouché lorsque la quantité d'eau restante est juste suffisante pour que le morceau de glace continue à flotter (figure 2.I.5). L'ensemble est ensuite placé dans un surgélateur à -35°C, de façon à congeler en bloc l'eau contenue dans le

récipient, autour de l'échantillon. Après 24h, le bloc de glace est démoulé et transféré dans un sac plastique. L'orientation du bloc par rapport à la direction de pompage de l'eau sous-jacente a été conservée, puis notée, pendant toutes ces opérations.



Figure 2.I.5. Récipient contenant un échantillon (et de l'eau du bassin) récolté le jour # 3 de la première phase du projet « Interice III » (Photo : V. Verbeke).

II. Glaces naturelles

II.1. La mer de Ross

Les glaces « naturelles » qui ont été analysées dans le cadre de ce travail ont été échantillonnées dans la mer de Ross, et certaines en particuliers dans la Baie de McMurdo. Une présentation de celles-ci nous semble par conséquent indispensable avant de rentrer dans la description des glaces proprement dites.

II.1.a. Localisation

La **mer de Ross** (« Ross Sea ») correspond à une des deux baies importantes du continent Antarctique (Sturman et Anderson, 1986). Comme le montre la figure 2.II.1, elle est délimitée au Sud par la plate-forme de glace flottante de Ross et à l'Ouest par les hautes montagnes formant la chaîne des Terres Victoria (Chaîne Transantarctique).

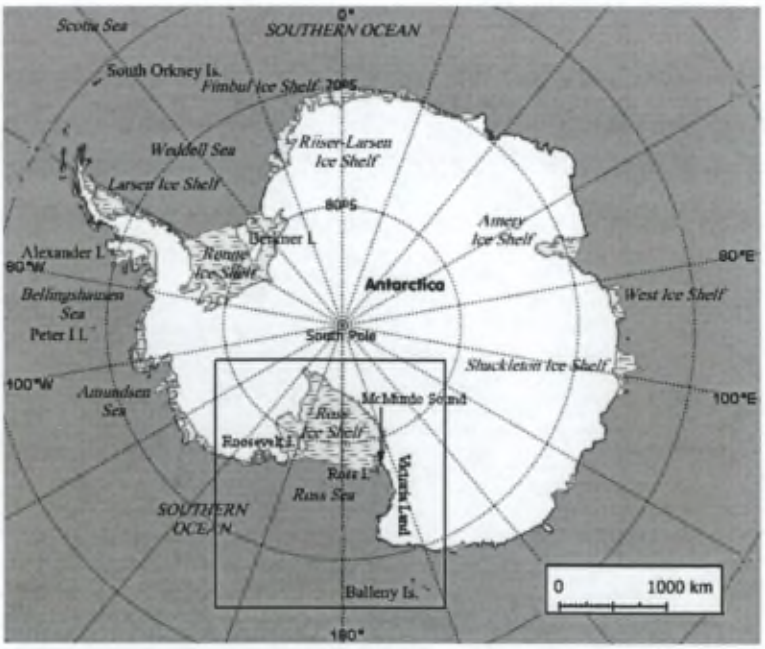


Figure 2.II.1. Localisation de la mer de Ross (d'après Atlas World Sites http://www.sitesatlas.com/Maps/Maps/Antarctica.htm).

A son extrémité Sud-Ouest se trouve la **baie de McMurdo** (« McMurdo Sound »). Celle-ci est délimitée par l'île de Ross à l'Est, la côte des Terres Victoria à l'Ouest et la plate-forme de glace flottante de Ross au Sud (Jeffries et al., 1993). La profondeur d'eau y est d'entre 200 et 600 m (d'ouest en est).

La profondeur des fonds marins est représentée sur la figure 2.II.2. On peut y constater que l'étendue du plateau continental est beaucoup plus réduite dans la partie Est de la mer de Ross qu'à l'Ouest.

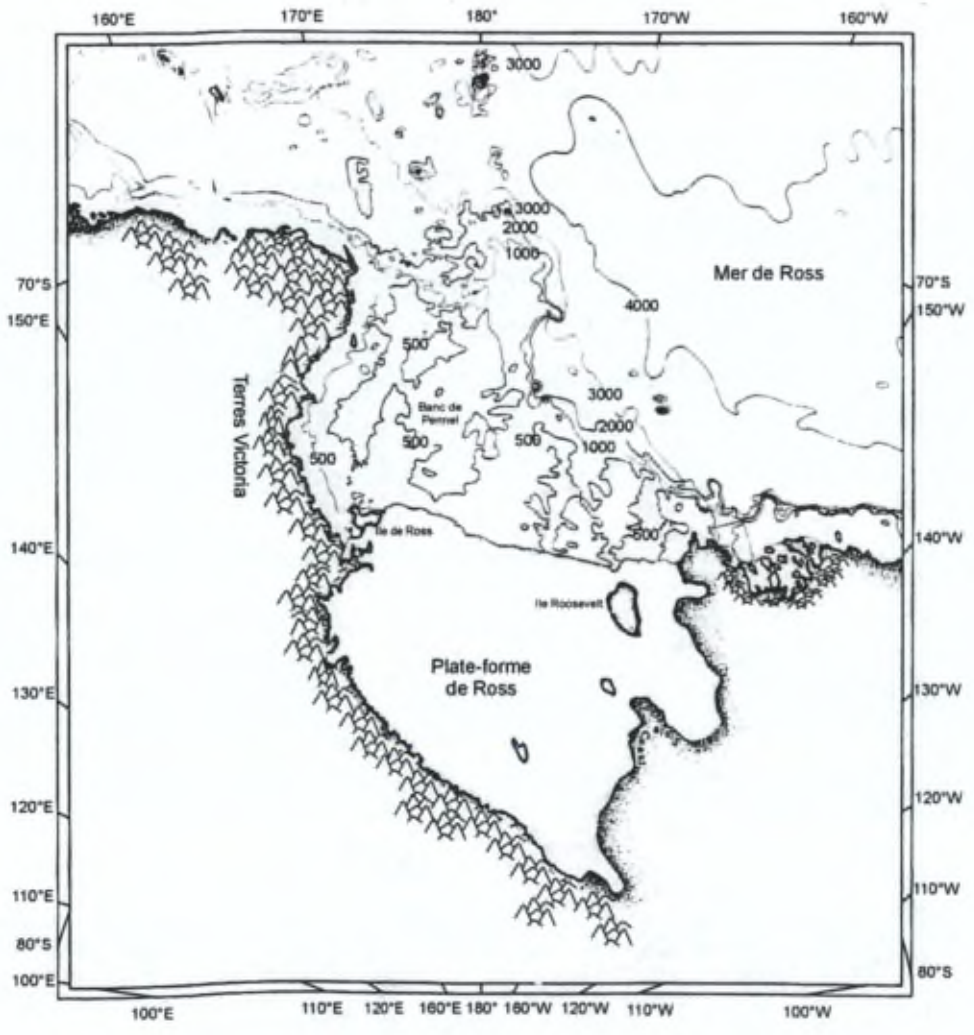


Figure 2.II.2. Profondeur des fonds marins dans la mer de Ross (d'après Mac Ayeal, 1984, p. 608).

II.1.b. Vents, marées et courants

II.1.b.1. Les vents

Les vents principaux sont des vents de **sud-est**, excepté à des latitudes inférieures à 68 - 70°, où des **vents d'ouest** forts dominent (les « westerlies » des latitudes moyennes prenant une part croissante) (Sturman et Anderson, 1986). L'action locale des **vents catabatiques**[33] (figure 2.II.3), en bordure des côtes, se superpose à ces tendances générales.

Les vents présents dans la mer de Ross sont assez **variables** dans le temps, et engendrent de fréquentes tempêtes liées au passage de systèmes de basse pression, ainsi qu'aux vents catabatiques le long des côtes (Dinniman et al., 2003). Les flux d'air catabatiques sont par ailleurs influencés dans leur intensité par ces systèmes de basse pression (Sturman et Anderson, 1986 ; Bromwich et al., 1998). Les vents sont plus forts dans la partie Ouest de la mer de Ross qu'à l'Est (Jacobs et Comiso, 1989 ; Assmann et al., 2003), la partie Nord-Est n'étant pas soumise à des vents catabatiques (figure 2.II.3).

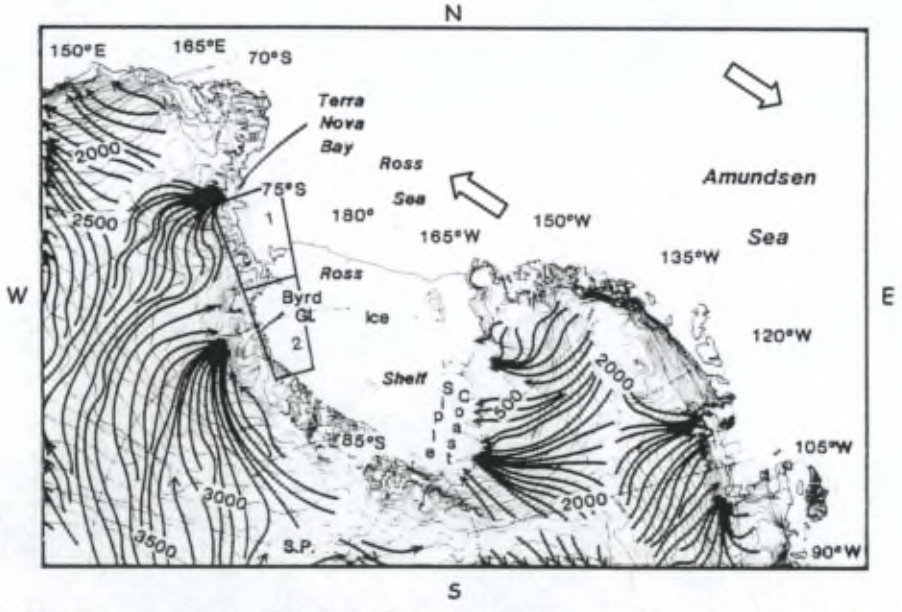


Figure 2.II.3. Reproduction partielle des directions d'écoulement des vents de surface au-dessus du continent Antarctique (d'après Parish et Bromwich, 1987, p. 53).

[33] Les vents catabatiques correspondent à des vents formés par le refroidissement de l'air (par conduction) au-dessus des pentes formées par la glace de la calotte. Ils sont contrôlés par la topographie (en particulier par les vallées glaciaires qui les concentrent) et soufflent vers le large (Sturman et Anderson, 1986 ; Parish et Bromwich, 1987).

II.1.b.2. Les marées

Bien qu'il n'existe pas d'enregistrement récent de haute qualité des marées dans la mer de Ross (Padman et al., 2002), différents auteurs ont pu mettre en évidence que cette zone est caractérisée par une **marée unique** par jour (**diurne**), soumise à des fluctuations périodiques : la marée disparaît presque complètement toutes les deux semaines. Cette périodicité est expliquée par le fait que les composants principaux de la marée sont liés à l'orbite de la lune, qui bouge de 29.1° au-dessus de l'équateur à 29.1° en dessous suivant une période de 13.66 jours en moyenne (Williams et Robinson, 1980 ; Barry et Dayton, 1988 ; Goring, 2003). L'amplitude de la marée est également variable dans l'espace : entre 0.6 m dans le centre et le Sud-Est de la mer de Ross et 0.1 m dans le Nord-Ouest. D'autre part, la marée haute se produit 3 heures plus tard dans l'Ouest de la mer de Ross que dans l'Est (Mac Ayeal, 1984 ; Goring, 2003).

Les **courants de marée** peuvent être importants au niveau du talus continental : ils peuvent atteindre des vitesses moyennes supérieures à 50 cm/s (instantanées de >100cm/s) au printemps (www.esr.org/antarctic/Rossseatides.html ; Padman et al., 2003). Des vitesses entre 2 et 20 cm/s sont observées sur la plate-forme continentale (Padman et al., 2003). Il semble également que les courants à l'Ouest de l'Ile de Ross soient plus forts à marée descendante que montante (Barry et Dayton, 1988).

II.1.b.3. Les courants

Les courants qui ont une influence sur la glace de mer, et qui auront donc une influence sur la répartition de celle-ci au sein de la mer de Ross, correspondent aux **courants de surface**. Cette circulation est dominée par une gyre liée aux vents, au flux très influencé par l'existence de rides sous-marines de direction SW-NE (Pennel Bank), via la remontée d'eaux plus profondes (Dinniman et al., 2003 ; Kimura, 2004).

L'importance et la direction de la circulation de surface telles que modélisées par Assmann et al. (2003) sont représentées sur la figue 2.II.4. On peut y observer qu'à une longitude de 175°W, les courants se séparent pour suivre les limites de la plate-forme de glace flottante d'un côté et le talus continental de l'autre.

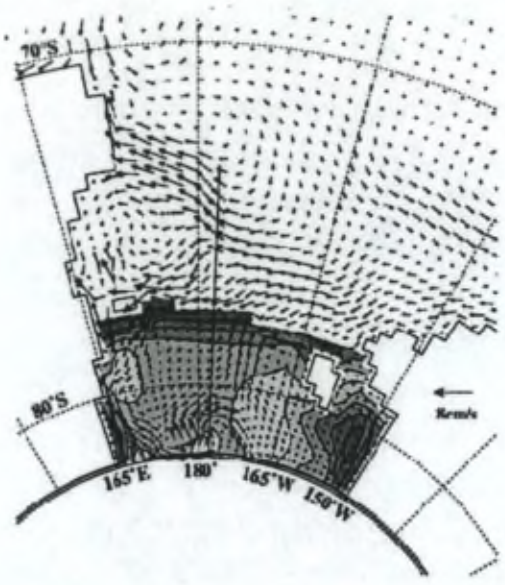


Figure 2.II.4. Circulation de surface dans la mer de Ross. Les zones grisées représentent les courants mesurés sous la plate-forme de glace flottante de Ross (Assmann et al., 2003, p. 5).

D'après Jacobs et Giulivi (1998), la **circulation de surface** se fait effectivement vers l'ouest et le nord dans la mer de Ross. Elle est bornée par des courants forts et étroits le long de la plate-forme de glace flottante (courants d'est) et près du talus continental. Le transport vers le nord le plus important de la glace de mer se produit dans le secteur Ouest de la mer de Ross, où les vents dominants maintiennent ouvertes la polynya de Ross et la polynya de la baie de Terra Nova (voir chapitre II.1.c., page suivante). L'étude du déplacement d'icebergs au sein de la glace de mer dans la mer de Ross et l'analyse de photographies satellites ont pu confirmer l'existence de ces différents courants (Keys et al., 1990 ; Kimura, 2004).

D'autres courants, plus profonds, auront par ailleurs une influence au niveau de la biologie. Un flux d'eau froide à faible concentration en chlorophylle *a* provenant de sous la plate-forme de glace flottante de Ross a ainsi été observé dans l'Ouest de la baie de McMurdo alors que des flux d'eau chaude venant du nord, riches en chlorophylle *a*, sont observés à l'Est de l'île de Ross (Barry et Dayton, 1988 ; Assmann et al., 2003). Ce courant vers le nord de faible salinité dans l'Ouest a pu être modélisé en hiver et correspond à une sortie d'eau d'Ice Shelf Water (ISW, voir chapitre I.2.c.1.) depuis la cavité sous la plate-forme de glace flottante (Assmann et al., 2003). La circulation dans les 200 m supérieurs de la colonne d'eau est dominée par ce courant, qui est à l'origine de la formation de platelets dans cette région. Les localisations des accumulations les plus épaisses correspondent en

effet à celles où la surfusion la plus importante a pu être déterminée (figure 2.II.5) (Jeffries et al., 1993), ce qui est en accord avec les processus de formation de la glace de platelet (décrits au chapitre I.2.c.1.).

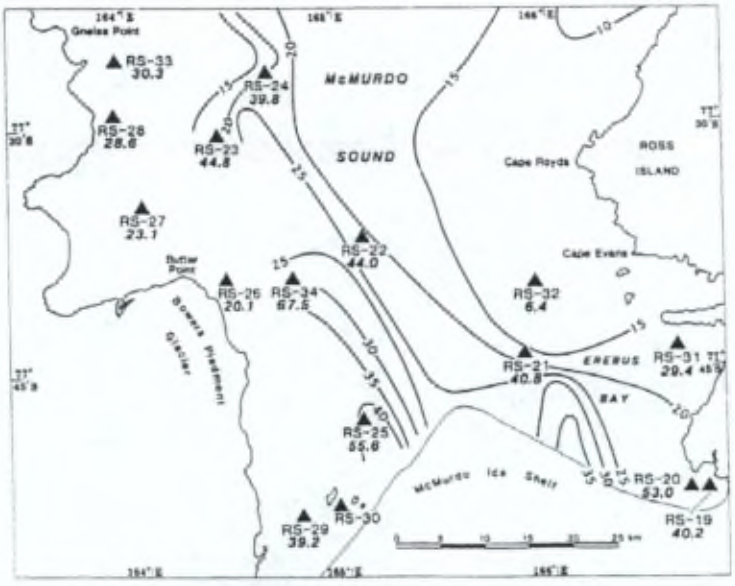


Figure 2.II.5. La baie de McMurdo. Les triangles correspondent à des sites d'échantillonnages et le nombre représenté en italique au pourcentage de glace de platelet dans le sondage. Les contours représentent la surfusion des eaux surface (mdeg) mesurée en octobre-novembre 1982 par Lewis et Perkin (1985) (Jeffries et al., 1993, p. 229).

II.1.c. Polynyas

Les **polynyas** correspondent à des surfaces océaniques qui restent partiellement ou totalement libres de glace à des moments et sous des conditions météorologiques telles que l'eau devrait être recouverte de glace. Elles sont délimitées par de la glace de mer ou par des terres (WMO, 1970, cité par Smith et al., 1990). Ces polynyas sont rarement des zones d'eau à 100% libre de glace, mais plutôt des zones de glace présentant un certain pourcentage d'eau libre (14% en moyenne dans la polynya de la baie de Terra Nova en mai - Jeffries et al., 2001). Elles jouent un **rôle** important dans le transfert de chaleur entre océan et atmosphère, dans la production de glace, notamment de glace de frazil, dans la formation d'eau dense, dans la désintégration de la glace de mer au printemps et dans l'entretien de la production primaire (algale) dans les régions polaires (Bromwich et al., 1998 ; Jeffries et al., 2001).

Quatre polynyas sont généralement formées dans la mer de Ross. Elles sont visibles sur la photographie satellite représentée en figure 2.II.6.

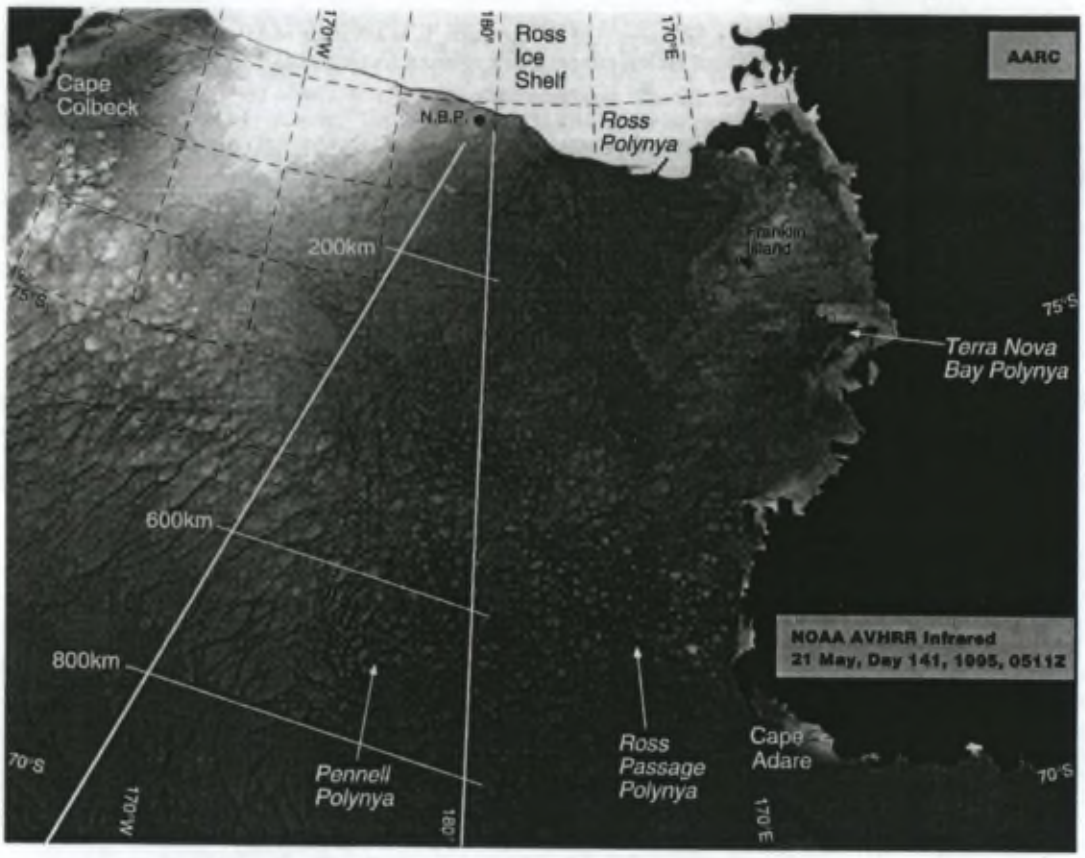


Figure 2.II.6. Image satellite infra-rouge (résolution de 1km) de l'Ouest de la mer de Ross le 21 mai 1995 montrant les quatre polynyas citées dans le texte (Jeffries et Adolphs, 1997, p. 194).

1. La **polynya de Ross**, qui se forme fin novembre et en décembre au Nord de la plate-forme de glace flottante de Ross (Arrigo, 2003). Elle présente des variations de superficie significatives entre les années, en fonction de la température et des vents, la superficie maximale étant observée lorsque les températures sont plus douces et les vents plus forts (Bromwich et al., 1998). Cette polynya occupe une surface plus importante lorsque les conditions météorologiques sont favorables, à savoir lorsqu'un cyclone se met en place à proximité de l'île de Roosevelt (qui se situe dans la plate-forme de glace flottante, voir figure 2.II.1). En effet, ce cyclone intensifie et propage vers le nord-ouest les vents catabatiques au travers de la plate-forme de glace flottante de Ross, vents dominants dans la formation de cette polynya (Bromwich et al., 1998).

2. La **polynya de la Baie de Terra Nova**, qui se situe à l'Ouest de la mer de Ross, à ~75°S et 164°E. Cette polynya est maintenue par des vents catabatiques puissants (voir figure 2.II.3) qui soufflent la glace de mer vers le large (Jeffries et al., 2001). Elle est bordée au sud par la langue de glace Drygalski (qui empêche la progression vers le nord de la glace de mer dans cette région), à l'Ouest par la plate-forme de glace flottante de Nansen et au Nord par le Cap Washington. Elle occupe une surface allant de 500 à 5300 km² (Flocco et al., 2003).

Ces deux premières polynyas sont appelées « **polynyas de chaleur latente** », la chaleur nécessaire pour maintenir l'eau libre de glace étant fournie par la chaleur latente libérée par la formation de la glace de frazil qui s'y forme continuellement et qui est exportée plus au large par le vent (Smith et al., 1990).

3. La **polynya de Pennell**, localisée à une longitude de 173°W à 180° et entre 600 et 800 km au large de la plate-forme de glace flottante de Ross (Jacobs et Comiso, 1989 ; Jeffries et Adolphs, 1997).

4. La **polynya du passage de Ross**, voisine de la polynya de Pennell (~174°E de longitude), à proximité du Cap Adare (Jacobs et Comiso, 1989 ; Jeffries et Adolphs, 1997).

Ces deux dernières polynyas sont liées à une remontée d'eaux profondes plus chaudes au niveau du talus continental. Elles sont appelées « **polynyas de chaleur sensible** », dans lesquelles la formation de glace est empêchée par le flux de chaleur océanique en surface. Ce type de polynya, par opposition à celle de chaleur latente, n'est donc pas un site de production intensive de glace de mer (Smith et al., 1990 ; Jeffries et Adolphs, 1997). Elles sont principalement développées en automne et au printemps, et présentent également une concentration de glace plus faible en hiver (Jacobs et Comiso, 1989).

II.1.d. Englacement

L'**étendue de la glace de mer** varie entre 0.37 (février) et 3.9 10^6 km² (octobre) au sein de la mer de Ross (Arrigo et al., 1998). Ces dernières années, une tendance à l'allongement de la période d'englacement a pu être observée (Jeffries et Adolphs,

1997 ; Gloersen et Mernicky, 1998 ; Comiso, 2003). La **variation saisonnière de l'étendue de la glace de mer** (figure 2.II.7) montre une progression de la concentration en glace du sud-est vers le nord-ouest de la mer de Ross, et du sud vers le nord. Dans l'Est de la mer de Ross, les concentrations en glace sont plus importantes car les températures y sont plus froides, les mouvements de glace plus lents et les vents en moyenne plus faibles. La convergence et l'accumulation de glace y dominent, un apport de glace se faisant depuis plus loin vers l'est (Sturman et Anderson, 1986 ; Jacobs et Comiso, 1989 ; Assmann et al., 2003).

D'une manière générale, l'étendue de la glace de mer est fonction des flux de radiations solaires, de la température de l'air, de la température de l'eau et du stress lié au vent. Ces facteurs sont eux-même contrôlés par les circulations océanique et atmosphérique (Sturman et Anderson, 1986), et peuvent être variables d'une année à l'autre. La pack ice semble cependant plus influencée par la circulation cyclonique (atmosphérique) que par la circulation océanique dans cette zone (Sturman et Anderson, 1986).

Sur la figure 2.II.7., qui montre l'évolution de la concentration de glace de mer au cours des saisons, nous pouvons constater que l'étendue minimale est observée en février (Jacobs et Comiso, 1989 ; Jeffries et Weeks, 1992). Il existe à cette période quelques zones dans lesquelles le couvert de glace est considéré comme **semi-permanent** : de la glace pluriannuelle subsiste au Sud de l'île Balleny et à différentes localisations le long de la côte des Terres Victoria entre le Cap Adare et l'île de Ross (Jeffries et Weeks, 1992), ainsi que (et surtout) dans l'Est de la mer de Ross (près des mer Bellingshausen et Admundsen) (Arrigo, 2003). Ce couvert persistant dans l'Est est expliqué par le fait que de la glace de mer est produite pendant l'été plus loin vers l'est et exportée dans cette zone (Sturman et Anderson, 1986).

L'**expansion de la pack ice** dans la mer de Ross se produit sous l'effet combiné de basses températures et de mouvements vers le large suivant les flux d'air ou les courants océaniques. Une croissance ultérieure de la pack ice est liée à la formation de glace dans des étendues d'eau libre formées sous l'effet de divergences imprimées par le vent (Sturman et Anderson, 1986).

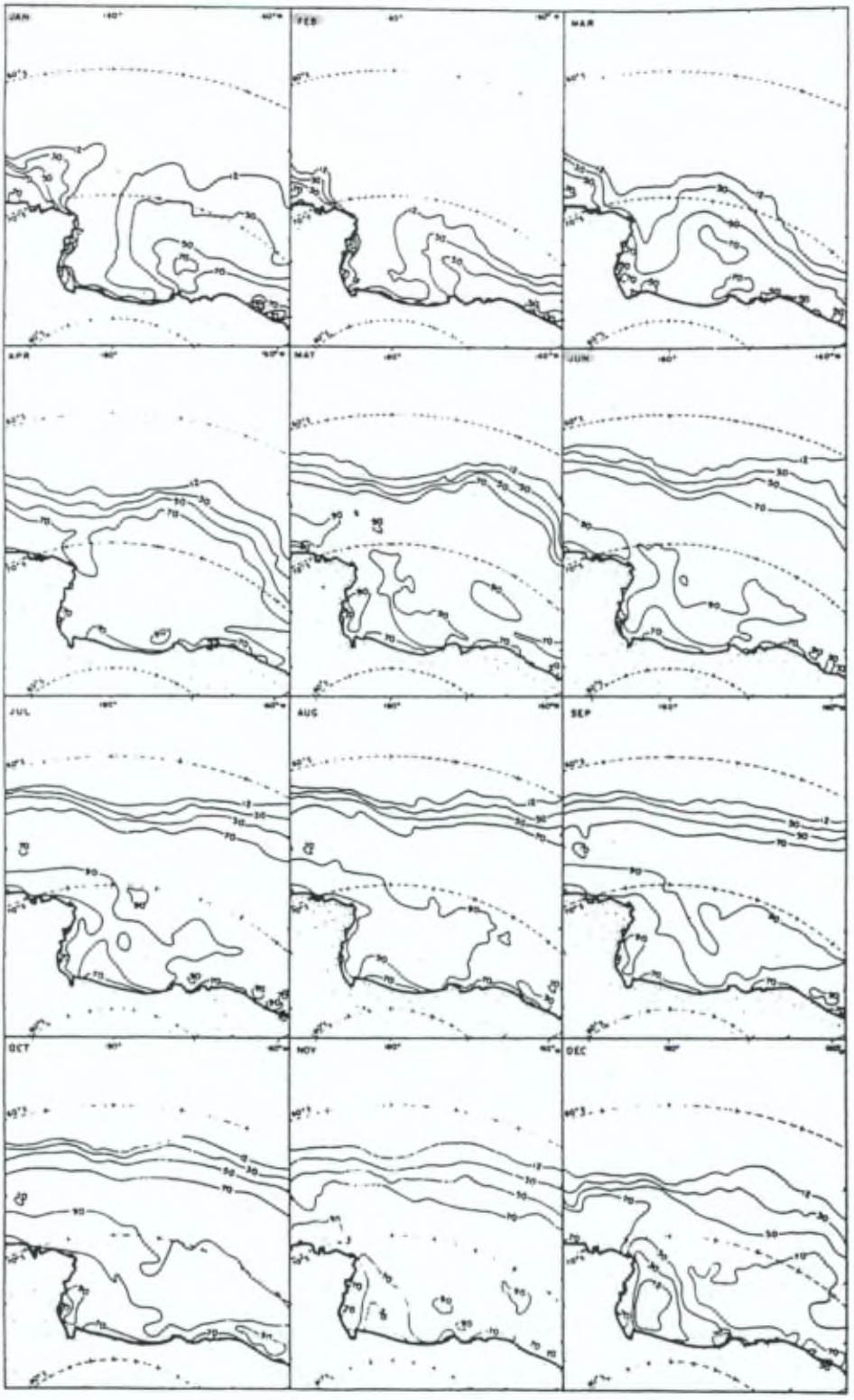


Figure 2.II.7. Pourcentage moyen de concentration mensuelle de glace de mer dans la mer de Ross (Sturman et Anderson, 1986, p. 57).

II.1.d.1. Dérive de la glace de mer

Les vents et la circulation de surface ont pour conséquence une **accumulation** de la glace de mer plus importante dans l'**Ouest** de la mer de Ross qu'au centre ou au Sud.

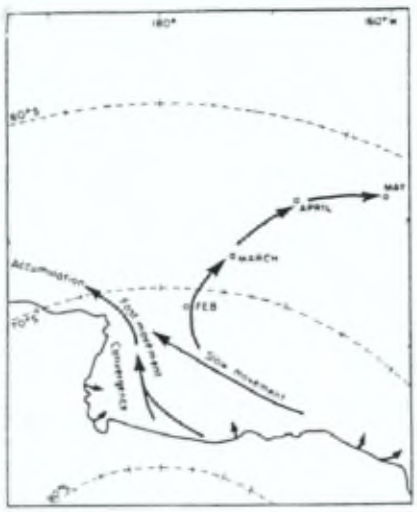


Figure 2.II.8. Scénario généralisé des mouvements de la glace de mer dans la mer de Ross. Les cercles ouverts représentent l'étendue maximale vers le nord au mois concerné (Sturman et Anderson, 1986, p. 58).

Une **zone de convergence** des vents du sud-est et des vents catabatiques d'ouest le long de la côte Ouest de la mer de Ross, telle que représentée sur la figure 2.II.8, mène à la formation d'une bande de concentration de glace plus importante, et présentant plus de rides de pression, à 100 à 200 km au large et parallèlement à la côte pendant les mois d'hiver (entre mai et octobre) (Sturman et Anderson, 1986 ; Jacobs et Comiso, 1989 ; Weeks et al., 1989 ; Jeffries et al., 2001).

Les **mouvements de glace** durant la plus grande partie de l'année **1998** ont été étudiés à partir de photographies satellites par Arrigo et al. (2003) et sont représentés en figure 2.II.9. Le scénario généralisé proposé par Sturman et Anderson (1986) y est confirmé pour la partie Ouest de la mer de Ross. Le travail d'Arrigo et al. (2003) a le mérite de préciser la dérive de glace dans l'Est de celle-ci. Ces auteurs ont pu mettre en évidence une circulation généralement cyclonique dans cette région (comme au mois de septembre), mais il existe des périodes où une

circulation vers le nord prédomine (comme au mois de novembre). Par conséquent, au sud de 72°S, la dérive de glace se fait essentiellement vers l'ouest, et au Nord de 68°S, vers l'est. Entre 68 et 72°S, la dérive est plus variable. La vitesse moyenne de déplacement est faible en février (≤ 2 cm/s), puis augmente (6 à 8 cm/s en mars) jusqu'à atteindre son maximum en automne (10 à 12 cm/s avec des pics supérieurs à 18 cm/s).

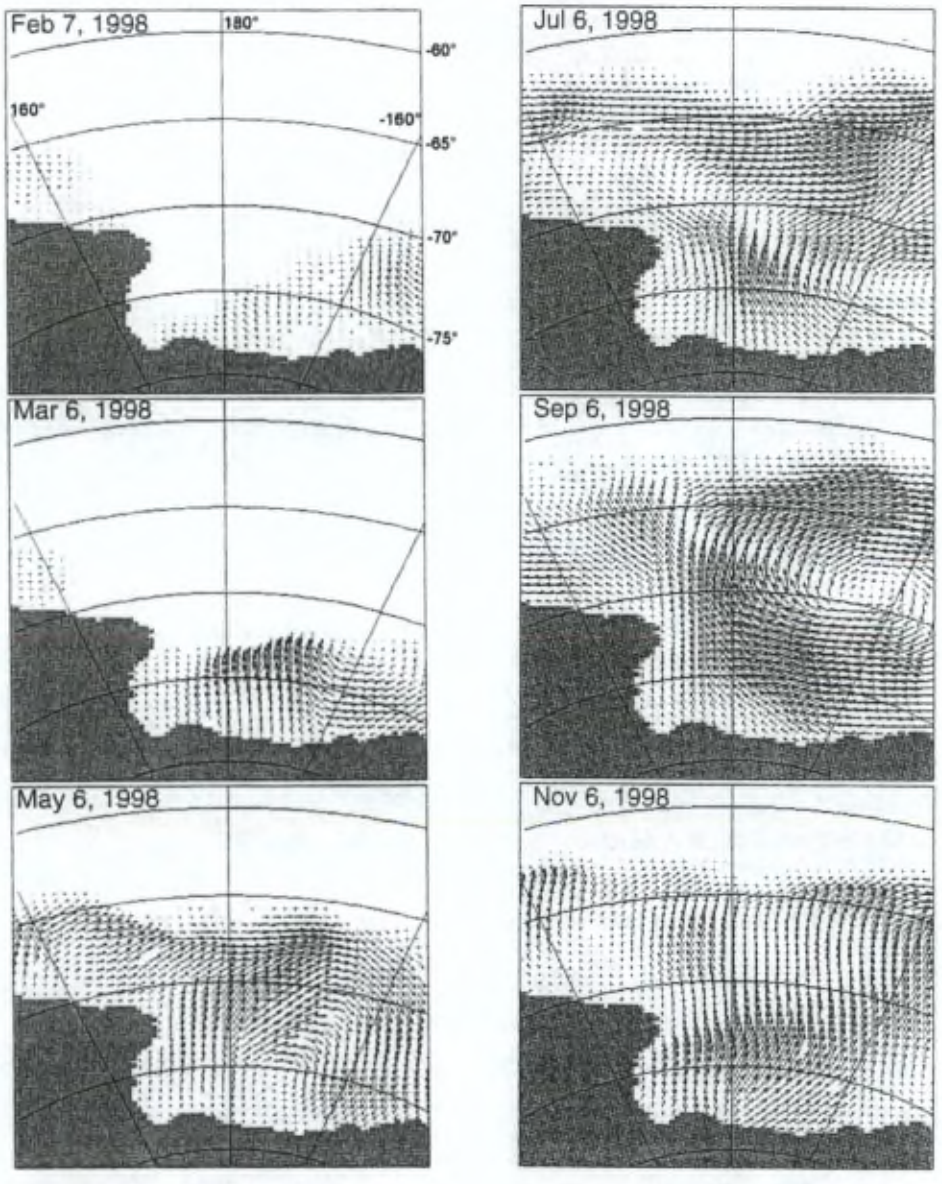


Figure 2.II.9. Changements saisonniers de la trajectoire de la glace de mer entre le début de la congélation en février et novembre 1998, d'après des photos satellites (Arrigo et al., 2003, p. 14-7 et 14-8).

L'examen de la trajectoire suivie par des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 et NBP 99/1 (décrites au chapitre II.2. de cette partie) confirme ces observations (figure 2.II.10). 3 bouées ont été déployées en lors de la mission NBP 98/3 (durées d'émission moyenne de 85 jours et maximale de 216 jours) et deux lors de la mission NBP 99/1 (durée d'émission moyenne de 310 jours).

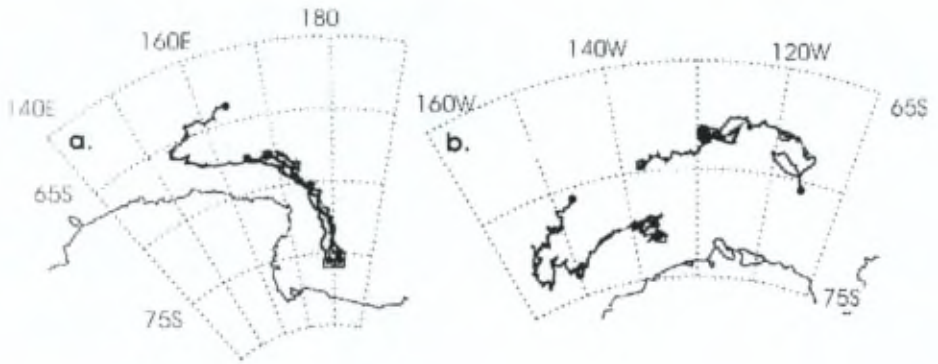


Figure 2.II.10. Dérive observée des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 (a) et NBP 99/1 (b). Les carrés blancs correspondent aux lieux de déploiement des bouées et les cercles pleins à la fin des trajectoires observées (Tin et al., 2004, p. 438).

II.1.d.2. Répartition en zones

L'Ouest de la mer de Ross (à l'Ouest de 170°W) peut être subdivisé en différentes zones du point de vue de l'épaisseur de glace et de sa structure. Ainsi, aux mois de **mai et juin 1995 (automne)**, 3 zones ont été mises en évidence par Jeffries et Adolphs (1997) sur base de l'épaisseur de glace et de neige, et représentées sur la figure 2.II.6 :

1. **0 à 200 km de la plate-forme de Ross** : zone qui présente un gradient croissant d'épaisseur de glace vers le nord et la neige la moins épaisse. La polynya de Ross, où de la nouvelle glace est formée suite au forçage vers le large par les vents catabatiques, est présente au sud de cette zone. Le gradient d'épaisseur de la glace est expliqué par son vieillissement et sa déformation par rafting (voir chapitre I.2.c.2.). L'accumulation de neige sur la glace augmente avec son âge.
2. **200 à 600 km** : zone où l'épaisseur de la glace et la variabilité de celle-ci est maximale, mais commence à diminuer vers le large. En effet, en automne et en hiver, le couvert de glace s'étend du sud vers le nord dans la région entre les Terres Victoria et le méridien de 180° (soit à l'Ouest du

méridien), et du sud-est vers le nord-ouest dans la région à l'Est de ce méridien. L'âge de la glace diminue par conséquent vers le large, et la glace présente au sein de cette zone est plus vieille que celle au-delà de 600 km (73°S). Comme précisé au chapitre II.1.d.1., il existe une zone de convergence suite à la présence d'un flux d'air venant également des Terres Victoria.

Ces deux zones (0-200 et 200-600 km) sont considérées comme « **internes** ».

3. **600 à 1400 km**, considérée comme la zone « **externe** », où l'épaisseur de glace diminue vers le large. Cette zone est située au niveau du talus continental et comprend la polynya de Pennell, dans laquelle de la nouvelle glace se forme, plus fine. Le plus gros de la diminution d'épaisseur a lieu à 1200 km.

Sur base de la **texture de la glace**[34], deux zones (interne et externe) peuvent également être délimitées à cette période : entre **0 et 800 km de la côte** (71°S), où la proportion de glace columnaire est supérieure (car les conditions de formation de la glace sont plus calmes) et **au-delà de 800 km**, où le « pancake cycle » prend de l'importance dans la formation de la glace de mer, ainsi que le rafting. Les conditions de formation de la glace y sont plus dynamiques car dominées par les vagues et la houle. Les températures y sont également plus chaudes et moins stables que plus au Sud. Par ailleurs, outre les conditions plus dynamiques, la glace étant plus fine dans cette zone, elle sera plus facilement enfoncée sous le poids de la neige. La proportion de « snow ice » augmente par conséquent également dans cette zone.

La différence de 200 km au niveau de ces limites est expliquée par la présence du talus continental à 600 km. Les nombreuses « leads » présentes entre 600 et 800 km de la côte fournissent des sites importants de formation de glace de congélation (Jeffries et Adolphs, 1997).

La même région a été étudiée (au niveau de l'épaisseur de glace et de neige) par Arrigo et al. (2003) début **novembre 1998 (printemps)**. Les 3 zones déterminées en automne par Jeffries et Adolphs (1997) existent également à cette période de l'année, mais présentent des caractéristiques différentes :

1. L'épaisseur de la glace est plus importante (0.65 ± 0.20 m) dans la zone « **externe** », au Nord de 72°S, et présente une variation latitudinale importante.

[34] Les différentes textures de la glace de mer ont été envisagées dans la 1e partie, chapitre I.2.b.

2. Les zones « **internes** » voient une diminution progressive de l'épaisseur de la glace vers le sud (vers la plate-forme de Ross).

Ces auteurs expliquent ces différences par la formation continue de glace dans la polynya de Ross et le déplacement vers le nord de ces nouvelles glaces formées. D'autre part, la glace dans la zone « externe » est plus vieille qu'en automne, donc plus épaisse. Pour ce qui est de l'épaisseur de neige, si les mois de mai, juin 1995 et novembre 1998 sont représentatifs des conditions connues par la mer de Ross à ces saisons, 90% du couvert de neige d'automne a disparu au printemps (car exporté par les vents catabatiques) ou été transformé en « snow ice » (entre 69 et 72°S, zone moins soumise aux vents catabatiques) au printemps. Cette observation a été confirmée par l'analyse du $\delta^{18}O$ de la glace.

II.1.d.3. La Baie de McMurdo

Au sein de la baie de McMurdo, la **croissance de glace** commence fin mars ou en avril et continue jusqu'en décembre où elle atteint une épaisseur moyenne de 2m. Par la suite, la glace s'amincit en décembre et janvier suite à la fonte par la base par les courants océaniques chauds (Garrison et al., 1986 ; Jeffries et al., 1993 ; Gow et al., 1998), et par l'absorption des radiations solaires par l'eau libre présente au sein des polynyas et des « leads » (Sturman et Anderson, 1986). La baie est libre de glace mi-à fin février (Jeffries et al., 1993).

II.1.e. Composition en gaz dissous

Différentes études ont pu mettre en évidence des variations dans la composition en gaz dissous de l'**eau de surface** de la mer de Ross, dans l'espace et dans le temps.

La **composition en gaz dissous de l'eau de mer** est effectivement dépendante de différents facteurs, physiques et biochimiques :

1. **La température et la salinité de l'eau** ont, comme nous l'avons vu dans la 1e partie au chapitre I.3.e., une influence sur la solubilité des gaz. Le niveau de saturation de l'eau dépendra par conséquent de ces valeurs. Ainsi par exemple, pour un même contenu en gaz (en mol/l), le niveau de saturation sera inférieur pour une température plus basse car la solubilité sera plus importante (Atkins, 1998). D'autre part, la diminution de la salinité des eaux de surface lors de la fonte de la glace de mer, tout

comme l'augmentation de la salinité lors de sa formation, auront également une influence (Sweeney et al., 2000a).

2. L'**activité biologique** va également influencer la composition des eaux : augmentation de la concentration en oxygène, pouvant mener à une sursaturation, et diminution de celle en dioxyde de carbone, via la photosynthèse pendant les périodes des efflorescences algales (printemps et été) (Hoppema et al., 1995 ; Gibson et Trull, 1999 ; Metzl et al., 1999 ; Takahashi et al., 2002) ou augmentation de la concentration en dioxyde de carbone via la reminéralisation de la matière organique par les bactéries, en automne par exemple (Hoppema et al., 1995 ; Gibson et Trull, 1999 ; Hoppema et al., 2000).
3. Les **échanges de gaz avec l'atmosphère**, en vue d'équilibrer les concentrations respectives (Sweeney et al., 2000a). Ces échanges sont cependant limités par la glace de mer, une fois formée et froide (sous -5°C) (Hoppema et al., 1995 ; voir 1e partie, chapitre I.3.b.3.). D'autre part, les concentrations observées dans les eaux de surface à certaines périodes montrent que ces échanges ne sont pas suffisants pour contrer l'effet de la biologie (Gibson et Trull, 1999).
4. Une **remontée d'eaux** riches en dioxyde de carbone vers la surface sous l'effet d'un upwelling (Hoppema et al., 1995, 2000 ; Takahashi et al., 2002).
5. La **formation de la glace de mer** joue également un rôle actif dans les changements de composition du gaz, via le rejet des gaz et via le rejet de sel. Celui-ci est effectivement à l'origine d'une convection dans la colonne d'eau (voir 1e partie, chapitre I.2.c.1.) amenant en surface des eaux plus profondes riches en CO_2 (Gibson et Trull, 1999 ; Metzl et al., 1999 ; Hoppema et al., 2000 ; Louanchi et Hoppema, 2000).
6. La précipitation ou dissolution de **carbonate de calcium** joue sur la concentration en dioxyde de carbone (Sweeney et al., 2000a).

Par conséquent, si, en moyenne annuelle, l'Océan Austral est considéré comme un **puits** de CO_2, différents secteurs peuvent être une **source** de ce gaz à certains moments de l'année, en particulier en automne et en hiver lorsque la photosynthèse est limitée mais que la reminéralisation de la matière organique par les bactéries et la convection liée à la formation de la glace sont présentes. Cette sursaturation est d'autant plus marquée qu'en hiver, la présence de glace froide empêche les échanges avec l'atmosphère (Gibson et Trull, 1999 ; Metzl et al., 1999 ; Hoppema et al., 2000 ; Louanchi et Hoppema, 2000 ; Takahashi et al., 2002).

Ainsi, Keeling et al. (1965) ont pu mettre en évidence une sursaturation en dioxyde de carbone des eaux de la mer de Ross entre 60 et 65°S, en février. Cependant, d'autres auteurs ont mis en évidence une large sous-saturation de surface en dioxyde de carbone en été : 150 µatm, la composition atmosphérique de la région étant de ~370 µatm (Longinelli et al., 2001 ; J.-L. Tison, communication personnelle). Cette sous-saturation est expliquée presque exclusivement par un pic de croissance du phytoplancton, la différence de température de l'eau étant faible entre les saisons (Sweeney et al., 2000b ; Takahashi et al., 2002).

En réalité, **3 zones ou régimes biogéochimiques** différents (figure 2.II.11) ont été mis en évidence dans la mer de Ross en été (Sweeney et al., 2000a) :

- La première (zone I sur la figure 2.II.11) se situe à l'Ouest du méridien de 170°E et est bordée par la côte Ouest de la baie et par la plate-forme de Ross au Sud. Elle est caractérisée par une efflorescence d'été dominée par des diatomées, qui croissent dans une colonne d'eau très stratifiée.
- La seconde (zone II sur la figure 2.II.11) se situe entre les méridiens de 170°E et de 180°, au Nord de la plate-forme de Ross, et contient également une bande de 120 km de large le long de la plate-forme de Ross, vers l'est. Elle est caractérisée par une efflorescence dominée par l'algue *Phaeocystis Antarctica*, dans une colonne d'eau moins stratifiée car sous l'influence des vents catabatiques du sud-est venant de la plate-forme de Ross (voir figue 2.II.3.). Cette algue a une efficacité photosynthétique supérieure à celle des diatomées pour une luminosité égale. Les diatomées, minoritaires dans un premier temps, continuent à consommer du dioxyde de carbone à la fin de l'efflorescence de *Phaeocystis*.
- La troisième (zone III sur la figure 2.II.11) se situe au Nord des deux premières (au Nord de 74.5°S). Elle est délimitée par le talus continental (isobathe de 1000 m), et est caractérisée par une faible productivité biologique et par une remontée d'eaux profondes le long du talus continental.

Etant donné la dynamique de ces trois zones, les eaux de surface en été sont sous-saturées par rapport au dioxyde de carbone et sursaturées par rapport à l'oxygène dans les zones 1 et 2, et sursaturées en dioxyde de carbone dans la zone 3 (voir figure 2.II.11).

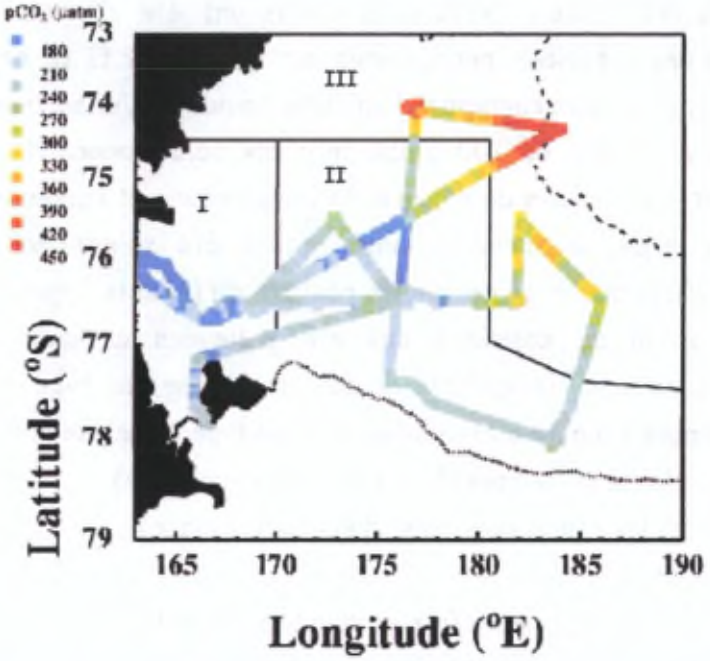


Figure 2.II.11. pCO_2 de surface en été (23 janvier au 2 février 1997). Les valeurs de pCO_2 ont été calculées pour une température constante de 4°C. Les lignes solides délimitent les 3 zones définies dans le texte. La ligne pointillée correspond à la limite de la plate-forme de glace flottante de Ross et la ligne tiretée à l'isobathe 1000 m (Sweeney et al., 2000a, p. 3373).

Au printemps (début novembre) et en automne (avril) par contre, l'ensemble des eaux de surface est sursaturé en dioxyde de carbone, pouvant aller jusqu'à 410 µatm (Takahashi et al., 2002).

II.2. NBP 98/3

Les glaces « **NBP 98/3** » ont été échantillonnées lors de l'expédition du même nom par le Prof. J.-L. Tison (laboratoire de glaciologie, U.L.B.). Cette expédition s'est déroulée au **début de l'hiver austral** 1998 (mai et juin 1998) sur le brise-glace R/V Nathaniel Bryn Palmer, dans la glace de mer Antarctique au sein de la Mer de Ross, en collaboration avec les Etats-Unis. Elle a été mise sur pied dans le cadre d'une étude de la géophysique et de l'écologie de la glace de mer dans cette région (Jeffries et al., 2001). Il faut noter que l'année 1998 a vu un couvert de glace particulièrement étendu dans cette région (Hanna, 2001 ; Arrigo et al., 2003).

Durant cette expédition, **deux traversées longitudinales** ont été réalisées (aller et retour) en plus d'une incursion du côté de la polynya de la Baie de Terra-Nova

(décrite au chapitre II.1.c.). Différents arrêts ont été réalisés sur le trajet, correspondant à une "**station**", représentés sur la figure 2.II.12 et numérotés en fonction du numéro du jour correspondant dans l'année (« Julian Day # »). Lors de chaque arrêt, une section de 100 à 150 m a été sélectionnée. Un forage a été effectué tous les mètres afin de mesurer la température et l'épaisseur de neige et de glace. Trois sites de carottage ont ensuite été sélectionnés et plusieurs carottages effectués par site, en vue de réaliser différents types d'analyses. Des carottes de 7.5 cm de diamètre ont été prélevées à l'aide d'un carottier électromécanique en acier inoxydable de 80 cm de long, de type SIPRE (Rand et Mellor, 1985). Chaque carotte a été dédicacée à un type d'analyse précis :

- a : salinité et température (analysées sur place)
- b : texture (manipulations réalisées sur place)
- c : gaz
- d : éléments mineurs (sur un seul des trois sites)
- e et f : biologie (chlorophylle et bactéries - sur un seul des trois sites).

En cas de couvert de glace plus épais que 80 cm, des « extensions » (tubes en aluminium) ont été utilisées entre le carottier et la foreuse.

Les **carottes c, e et f** ont été insérées au moment de l'échantillonnage dans des sacs plastique, puis conservées en chambre froide et dans le noir sur le bateau. Elles ont ensuite été transférées au laboratoire de glaciologie de l'U.L.B. dans un conteneur frigorifique (sous -25°C) opaque, afin d'éviter toute migration des impuretés contenues dans la glace et de limiter les évolutions biologiques ultérieures.

La majorité des **carottes c** a été découpée au laboratoire à l'aide d'une scie à ruban en chambre froide à -28°C en tranches de ~9 cm d'épaisseur. Des lames minces verticales ont été réalisées sur ces tranches afin de comparer la texture des carottes c avec les résultats obtenus sur le bateau à partir de la carotte b. Ensuite, la composition et le contenu total en gaz de la glace ont été mesurés.

La **texture** observée lors d'une autre expédition, **NBP 99/1**, réalisée dans des conditions semblables, en janvier et février 1999 (soit à la fin de la même saison hivernale, voir figure 2.II.13) et à laquelle le Prof. J.-L. Tison a également participé, nous permettra d'appréhender l'évolution de la glace de mer au cours de la saison hivernale. La composition et le contenu total en gaz de ces glaces n'ont malheureusement pas pu être analysés dans le cadre de ce travail faute de temps.

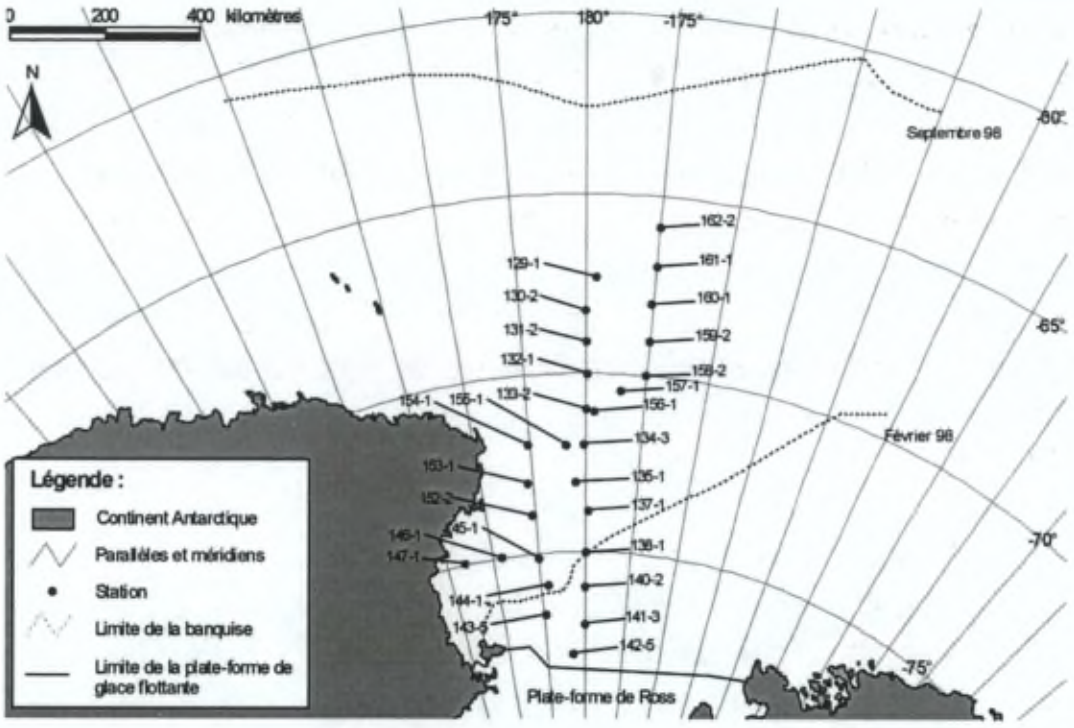


Figure 2.II.12. Localisation des différentes stations échantillonnées dans le cadre de l'expédition NBP 98/3. Les lignes pointillées correspondent aux limites de la banquise en février et septembre 1998 (d'après Arrigo et al., 2003) (Réalisation : V. Verbeke).

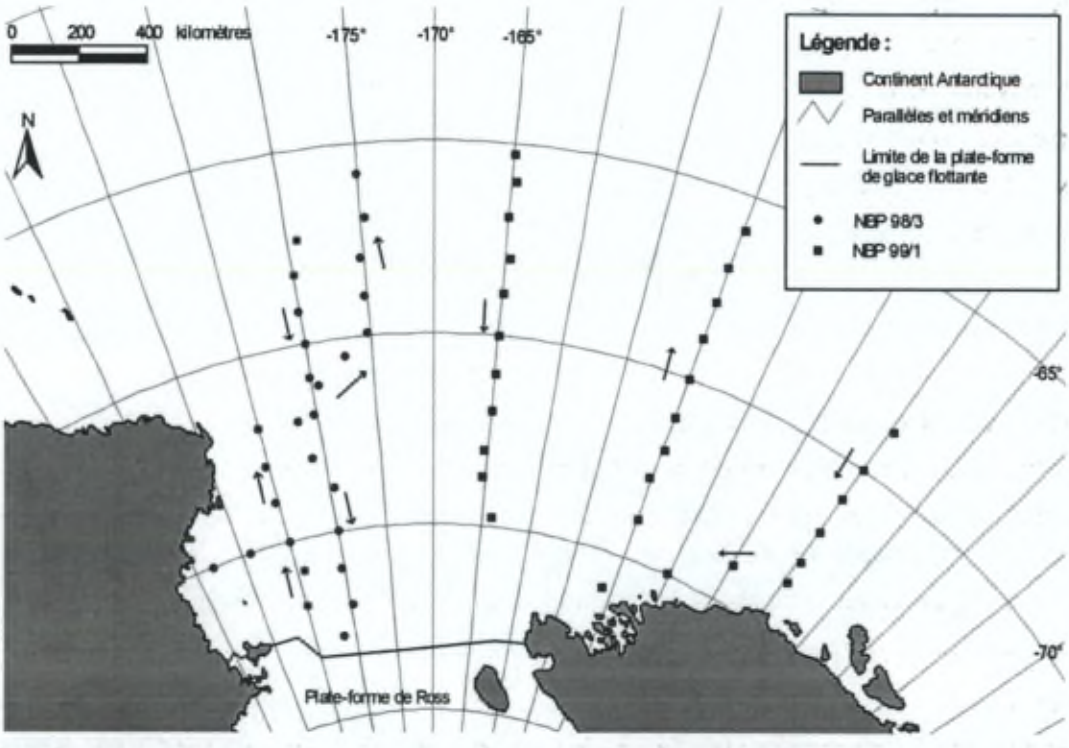


Figure 2.II.13. Localisation des différentes stations échantillonnées dans le cadre des expéditions NBP 98/3 (ronds) et NBP 99/1 (carrés) (Réalisation : V. Verbeke).

II.3. McM 99

Les glaces étudiées ici ont été **prélevées** suivant la même technique que les glaces NBP 98/3, lors d'une expédition également réalisée par le Prof. J.-L. Tison dans la baie de McMurdo au début du printemps 1999 (octobre 1999), en collaboration avec la Nouvelle-Zélande. Cette mission avait pour objectif l'étude biogéochimique de la glace de mer côtière. Après leur échantillonnage, les carottes ont été transférées au laboratoire de glaciologie de l'U.L.B. dans un conteneur frigorifique (-28°C).

Il s'agit d'échantillons de fast ice, qui présentent une **alternance de bandes de glace transparente et de glace blanchâtre**, s'échelonnant sur pratiquement toute la profondeur de la carotte (plus d'1 m). Les carottes analysées plus particulièrement (McM 99 4c et d) ont été échantillonnées à la station « 4 » de cette expédition, localisée à « **Arrival Height** » (voir figure 2.II.14) et sélectionnée sur base visuelle (présence des bandes clairement visibles sur les carottes).



Figure 2.II.14. Localisation de la station « 4 » (« Arrival Height ») échantillonnée dans le cadre de l'expédition McM 99 (Verbeke et al., 2002, p. 160).

La carotte **McM 99 4c** est représentée sur la figure 2.II.15. Les bandes sont regroupées en plusieurs ensembles et présentent une épaisseur variable, au sein d'un même ensemble comme entre les différents ensembles.

Cette alternance de bandes a été observée lors de différentes études (Bennington, 1963 ; Gow et al., 1998 par exemple). S'il a été prouvé qu'elles sont formées lors de la congélation de la glace, leur **formation** n'a pas encore été

expliquée précisément. En effet, une explication proposée réside dans la variation de vitesse de congélation suivant des fluctuations de température de surface (Gow et al., 1998). D'après les calculs du Prof. J. Trödahl (School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University, New Zealand), les différentes bandes présentent cependant une périodicité liée à un cycle de 24 heures (pour un binôme de bandes blanchâtre et translucide), or les variations de températures mesurées sur le site ont une périodicité plus grande et sont normalement fort amorties après 50 cm (Verbeke et al., 2002). Ces deux critères excluent donc l'hypothèse de variation du taux de croissance, nous y reviendrons dans la 5e partie, au chapitre IV.2..

Différentes **analyses** (contenu total et composition en gaz, et chlorinité des différents niveaux) ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes sous-jacents, physico-chimiques et/ou biologiques, de mise en place de cette alternance de bandes détectables visuellement.

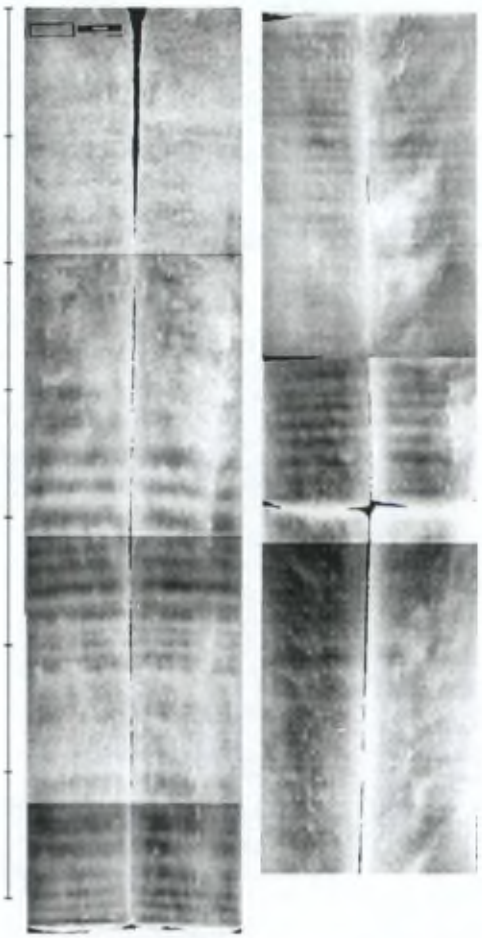


Figure 2.II.15. Photographie des carottes McM 99 4c, coupées en deux. A gauche : la partie supérieure, à droite, la partie inférieure. L'échelle à gauche est décimétrique. L'alternance de bandes de glace blanchâtre et transparente, d'épaisseur variable en fonction de la profondeur dans la glace, y est bien visible (Photos : V. Verbeke).

3e PARTIE :

APPAREILLAGES ET TECHNIQUES

I. Analyse du contenu total en gaz

I.1. Analyse via une ligne de vide liée à une pompe Toepler

Une analyse via une **pompe Toepler** reliée à une burette graduée permet de mesurer le contenu total en gaz dans un échantillon de glace. La méthode d'analyse a été développée au Laboratoire de Glaciologie de Grenoble (Lebel, 1978 ; Raynaud et Lebel, 1979). La ligne de vide reliée à la pompe Toepler utilisée dans le cadre de cette méthode est représentée en figure 3.I.1.



Figure 3.I.1. Pompe Toepler (à gauche, remplie de mercure) et sa ligne de vide (à droite) (Photo : V. Verbeke).

Pour ce faire, un échantillon de glace de 50 g dans notre cas (les contenus en gaz de la glace de mer étant faibles) est découpé et placé dans une gamelle en verre fermée hermétiquement (figure 3.I.2). Cette gamelle est placée dans un bain d'alcool à -80°C afin de conserver la glace sous forme solide et de limiter la sublimation (Janssens, 1996), puis placée sur une ligne de vide. Une fois le vide réalisé, le gaz est extrait de la glace par la méthode de « fusion-regel ». Pour ce faire, la glace placée dans la gamelle est fondue au bain-marie puis regelée lentement par le bas (en environ 1 heure), de façon à assurer l'expulsion complète des gaz contenus initialement (sous forme gazeuse ou dissoute) dans la glace vers le volume mort de la gamelle (Lebel, 1978 ; Raynaud et al., 1982). Une fois le culot de glace bien regelé, la gamelle est reconnectée à la ligne de vide reliée à la pompe Toepler. L'accès à la pompe à vide est

fermé et le gaz contenu dans la gamelle diffusé dans la ligne puis entièrement pompé par la pompe Teopler vers la burette graduée (10-15 minutes). La lecture du volume obtenu permet de calculer le contenu en gaz (ml de gaz par kg de glace) en conditions STP, connaissant précisément le poids de l'échantillon de glace analysé ainsi que la température et la pression de l'atmosphère de la pièce, qui équilibre le volume de gaz présent dans la burette.



Figure 3.I.2. Gamelle en verre utilisée pour les analyses de contenu total en gaz dans les glaces (Photo : V. Verbeke).

L'**efficacité** de cette méthode d'extraction (des gaz dissous dans la glace et présents sous forme gazeuse) par fusion-regel est de plus de 99 % lorsque 20 g de glace sont analysés (Raynaud et al., 1982 ; Sowers et al., 1997). Des masses plus importantes de glace ayant été placées dans la gamelle pour les analyses réalisées dans le cadre de ce travail, un second cycle de fusion-regel a été effectué après avoir pompé le gaz issu du premier. S'il restait éventuellement du gaz dans le culot de glace, sa quantité n'était pas mesurable avec cet appareillage, la précision relative étant inférieure à 5% (Martinerie et al., 1994).

Il faut noter que la **présence de carbonates** dans l'échantillon de glace peut mener à un problème de contamination. En effet, ces carbonates, présents sous forme soluble ou solide, peuvent réagir lentement avec l'acidité naturelle de l'échantillon lorsque celui-ci est fondu (Raynaud et al., 1982). En vue d'éviter la contamination de surface par des poussières carbonatées lors de la découpe et de la manipulation de l'échantillon, la surface de celui-ci est soigneusement poncée et nettoyée juste avant de la placer dans la gamelle.

Le **mode opératoire** est décrit plus en détail dans l'annexe A.

II. Analyse de la composition des gaz

II.1. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

II.1.a. Le principe

La **chromatographie** est une méthode permettant de séparer, identifier et quantifier les constituants chimiques dans des mélanges liquides ou gazeux (Skoog et al., 1997). La chromatographie en phase gazeuse (« Gas chromatography » ou « GC ») permet d'analyser les mélanges gazeux dans notre cas.

Lors d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse, une phase mobile ou **éluant** (de l'Hélium pour les analyses réalisées dans le cadre de cette étude) entraîne l'échantillon gazeux (**analyte**) au travers d'une phase stationnaire contenue dans une **colonne analytique**. Les différents constituants du mélange gazeux sont séparés par cette phase stationnaire, en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés au travers de celle-ci par la phase mobile. Différents **détecteurs**, spécifiques à un ou plusieurs gaz, sont placés à la sortie de la colonne. L'enregistrement de la variation du signal mesuré par un détecteur en fonction du temps mène à l'élaboration d'un chromatogramme. Celui-ci contient des pics correspondant au passage des différents gaz séparés par la colonne. La position des pics sur l'axe du temps permet d'identifier les constituants, et l'aire sous les pics (ou leur hauteur) d'en mesurer la quantité. En effet, le temps de rétention d'un constituant, qui correspond au temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic sur le chromatogramme, est constant pour une vitesse d'éluant donnée et une même colonne. D'autre part, la comparaison de l'aire (ou hauteur) des pics avec celle d'un ou de plusieurs étalons de concentration connue en permet la quantification (Skoog et al., 1997).

Les colonnes et détecteurs utilisés peuvent être de différents types en fonction des constituants à analyser.

II.1.b. Les appareils

Deux chromatographes en phase gazeuse ont été utilisés dans le cadre des analyses réalisées : le GC « Varian » et le GC « Interscience », nommés en fonction des sociétés les ayant construits. Les deux appareils sont calibrés à l'aide de standards de différentes compositions fournis par la firme « Praxair ».

II.1.b.1. GC « Varian 3300 »

Ce GC permet de mesurer **3 constituants** du mélange gazeux injecté : l'oxygène et l'argon (un seul pic pour les deux), l'azote et le dioxyde de carbone.

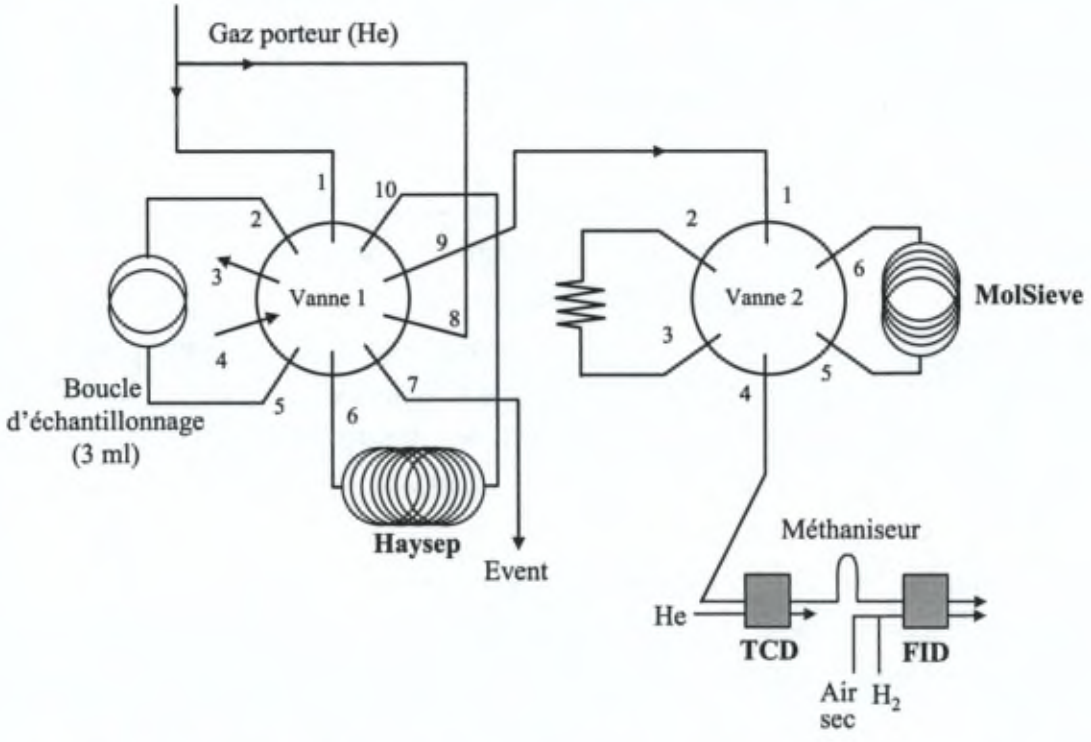


Figure 3.II.1. Représentation schématique des différents constituants du GC « Varian » (d'après Varian).

La figure 3.II.1 reprend de façon schématique les différents constituants du GC « Varian ». Les **colonnes** utilisées sont des colonnes remplies de type Molecular Sieve (MolSieve) et Haysep. La première possède les capacités de séparer l'oxygène et l'argon (pic unique) et l'azote, la seconde le dioxyde de carbone. Les deux colonnes sont en série, la méthode de travail intégrant un basculement de vanne de façon à éviter de faire passer le CO_2 par la colonne MolSieve, car il est nuisible pour elle. Deux **détecteurs** se situent à la sortie des colonnes : un détecteur à conductivité thermique « TCD » (« Thermal Conductivity Detector ») (fournissant les pics d'O_2 +

Ar et de N_2) et un détecteur à ionisation de flamme « FID » (« Flame Ionisation Detector ») (fournissant le pic de CO_2).

II.1.b.2. GC « Interscience »

Ce GC permet de mesurer **6 constituants** du mélange gazeux injecté : l'oxygène, l'argon (séparés), l'azote, le dioxyde de carbone, le méthane et le sulfure de diméthyl (DMS). Pour rappel, ce dernier est produit via la décomposition du DMSP synthétisé par le phytoplancton (voir l'encart dans la 1e partie, chapitre II.5.c.).

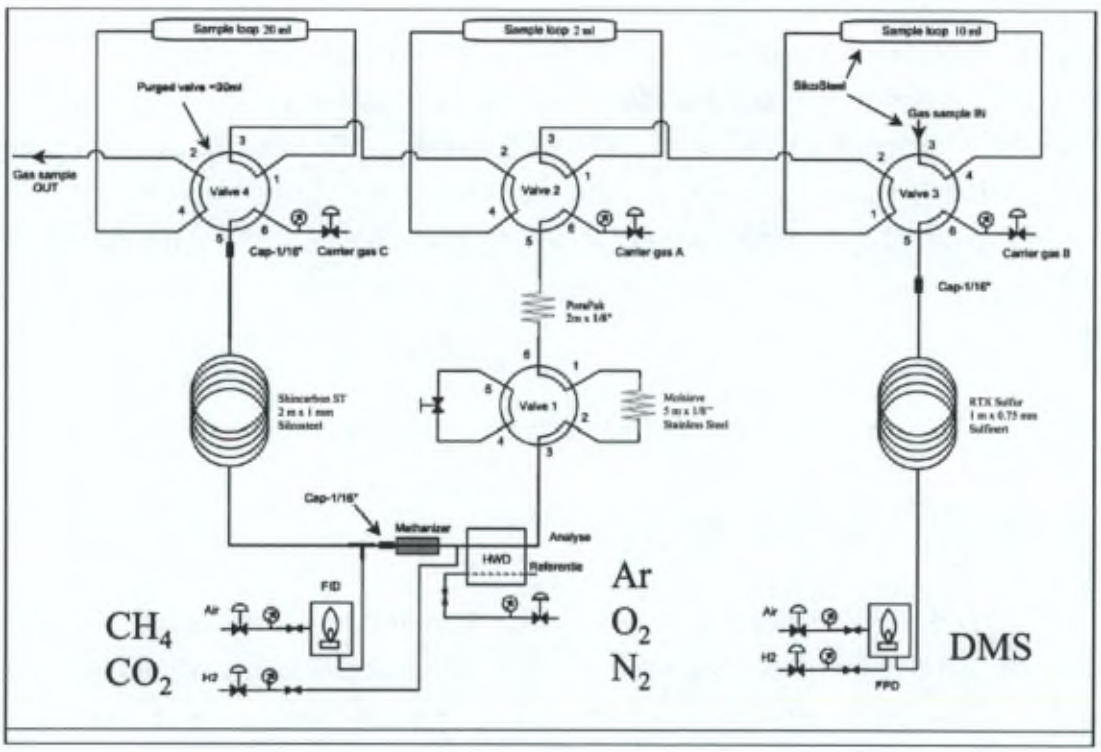


Figure 3.II.2. Représentation schématique des différents constituants du GC « Interscience » (d'après Interscience).

La figure 3.II.2 reprend de façon schématique les **différents constituants** du GC « Interscience ». La configuration de ce GC, plus compliquée que celle du « Varian », est nécessaire de façon à pouvoir mesurer de façon optimale les 6 constituants du composé gazeux en une seule analyse, et de ménager les sensibilités des différentes colonnes. Elle a été mise en place en collaboration avec S. Sleewaegen (chercheuse au laboratoire, préparant sa thèse de doctorant à la même époque) et les techniciens de la société « Interscience » après différents essais, de colonnes notamment. Ces différents essais sont détaillés dans l'annexe 4 de Sleewaegen (2005).

Ce GC est constitué de 3 systèmes d'injection parallèles. Les **colonnes** utilisées correspondent à :

- Une colonne remplie de type MolSieve en série avec une colonne remplie de type Porapak, et protégée du CO_2 par un basculement de la vanne 1. La MolSieve possède les capacités de séparer l'oxygène, l'argon et l'azote, et la Porapak le dioxyde de carbone.
- Une colonne remplie de type micropacked Shincarbon ST, permettant d'isoler le méthane.
- Une colonne remplie de type micropacked RTX Sulfur, adaptée pour le DMS.

Trois **détecteurs** se situent à la sortie des différents systèmes d'analyse : un détecteur à ionisation de flamme ou « FID » (« Flame Ionisation Detector ») permettant d'obtenir les pics de CH_4 et de CO_2 (après méthanisation), un détecteur à conductivité thermique ou « TCD » (« Thermal Conductivity Detector », = HDW), pour les O_2, Ar et N_2, et enfin un détecteur par photométrie de flamme ou « FPD » (« Flame Photometric Detector »), en aval de la colonne micropacked RTX Sulfur (DMS).

Le fonctionnement de ces différents détecteurs est détaillé en annexe B.1.

II.1.c. Méthode d'analyse

La **méthode** traditionnellement utilisée au laboratoire de glaciologie de l'U.L.B. correspond à une méthode d'extraction à sec de l'ensemble des gaz contenus (sous forme gazeuse ou dissoute) dans un échantillon de glace, combinée à la diffusion de ces gaz récoltés dans une ligne de vide associée au GC. Elle a été initialement développée par le laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de Grenoble (Raynaud et al., 1982 ; Barnola et al., 1983).

L'extraction à sec des gaz est réalisée dans une gamelle métallique représentée sur la figure 3.II.3. Cette **gamelle** est notamment constituée d'un récipient de 6.4 cm de diamètre intérieur et de 16.6 cm de hauteur. Ce récipient, tout comme le couvercle de même diamètre, est rainuré. La mise en place d'un joint en viton dans cette rainure, et sa compression entre les deux parties de la gamelle via le serrage de vis, permet d'assurer l'étanchéité de la gamelle. Une vanne progressive est reliée à cet ensemble, également par un joint en viton serré par un collier de serrage cette fois.

L'**extraction à sec** des gaz contenus (sous forme gazeuse et dissoute) dans l'échantillon de glace placé dans cette gamelle s'effectue par le broyage sous vide de la glace en fines particules, en chambre froide (-25°C), via des billes métalliques de différents diamètres également placées dans la gamelle lors de la préparation de l'échantillon. Une barre verticale intégrée au récipient imprime un mouvement erratique aux billes lors du broyage (figure 3.II.3, à droite). L 'efficacité de ce type d'extraction est de l'ordre de 80 % des gaz initialement contenus dans l'échantillon de glace (Janssens, 1996). Des analyses en dioxyde de carbone pour différentes efficacités de broyage montrent cependant des concentrations comparables, ce qui prouve que le broyage de la totalité de l'échantillon n'est pas nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles (Raynaud et al., 1982).



Figure 3.II.3. Gamelle métallique utilisée pour l'extraction à sec des gaz contenus dans un échantillon de glace (à gauche). A droite, le détail de l'intérieur du récipient de la gamelle, contenant la barre métallique destinée à imprimer un mouvement erratique aux billes lors du broyage (sur la droite de la photo) (Photos : V. Verbeke).

La gamelle, plongée dans un bain d'alcool à -60°C (de façon à limiter la sublimation de la glace broyée - Janssens, 1996), est ensuite connectée à une ligne de vide. Une fois le vide assuré, le gaz contenu dans la gamelle (issu de la glace) est diffusé dans la ligne qui est en liaison avec la boucle d'échantillonnage du GC. L'essentiel de la ligne reliée au GC « Interscience », ainsi que la boucle d'échantillonnage du DMS, ont subi un traitement « Silicosteel ®[35] » afin de limiter l'adsorption du DMS sur les parois métalliques. Le mélange gazeux contenu dans cette boucle est par la suite injecté dans le GC et analysé (figure 3.II.4).

[35] Ce traitement, réalisé par la société « Restek International », consiste en l'application à 400°C d'un fin revêtement flexible de silice destiné à éliminer l'adsorption sur les surfaces métalliques en contact avec les gaz injectés (Restek, 1998).

La détermination de la concentration des différents gaz se fait via une droite de calibrage. Un standard de concentration connue est injecté à différentes pressions (et donc différentes pressions partielles des gaz analysés). Les chromatogrammes obtenus lors des injections permettent d'établir une relation entre la pression partielle des gaz et l'aire du pic sur le chromatogramme.

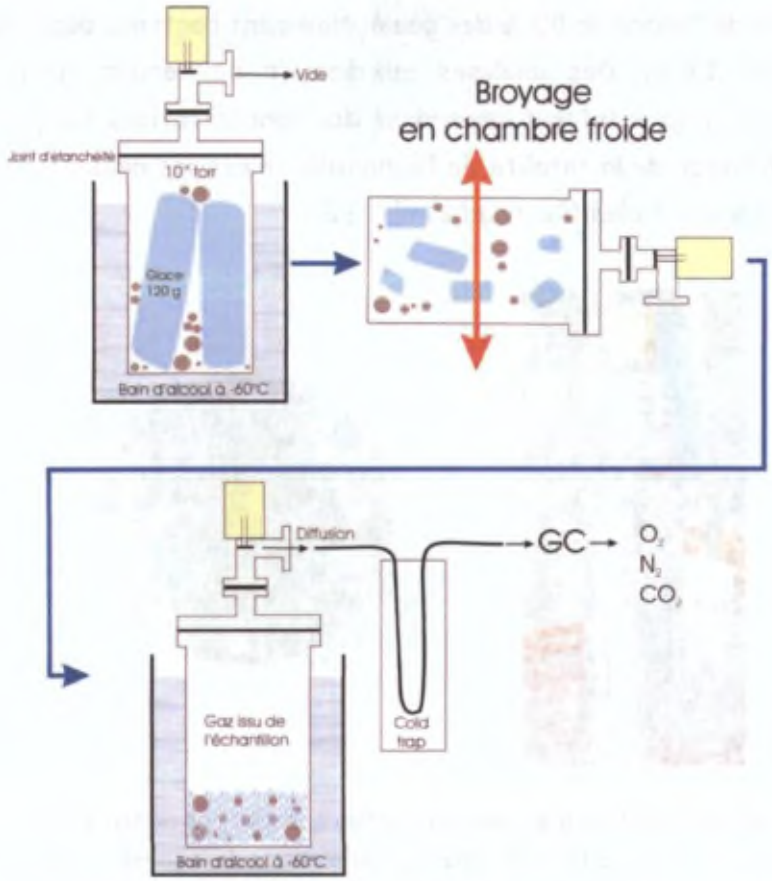


Figure 3.II.4. Représentation schématique de la méthode traditionnelle d'analyse de la composition des gaz contenus dans la glace (Réalisation : V. Verbeke).

Le mode opératoire de cette méthode traditionnelle pour chacun des appareils est détaillé en annexe B.2. Nous verrons par la suite que la particularité des glaces de mer par rapport aux glaces continentales habituellement analysées en utilisant cette méthode au laboratoire a nécessité des adaptations de celle-ci. Les raisons et le détail de ces adaptations sont précisés dans la 6e partie, chapitre I.

Selon Souchez et al. (1993), la **reproductibilité** de la méthode du ***GC « Varian »*** déterminée par le calcul de l'écart type des concentrations calculées des standards passés comme échantillons divisé par la valeur moyenne, est de 2.5% pour le CO_2, 0.4 % pour l'O_2 + Ar et 0.4 % pour le N_2. Sleewaegen (2005) a cependant montré que

ces coefficients de variation sont plus grands pour des échantillons injectés à faible pression (proches de 1 torr) : 6.9 % pour le CO_2, 3.2 % pour l'O_2 + Ar et 4.6 % pour le N_2.

D'autre part, toujours selon Sleewaegen (2005), les coefficients de variation observés pour le ***GC* « Interscience »** sont similaires (6.8% pour le CO_2, 2.8 % pour l'O_2, 7% pour l'Ar, 4 % pour le N_2 et 6% pour le CH_4).

Cette variation est relativement importante car nous nous situons à la limite de détection des GC du fait des faibles pressions d'injection, mais largement inférieure à la variabilité observée dans les concentrations obtenues pour les échantillons.

III. Analyse de la salinité

III.1. Analyse par conductimétrie

III.1.a. Le principe

Ce type d'analyse se base sur une propriété caractéristique d'une solution ionique : sa **conductivité électrique**, correspondant à la facilité avec laquelle un courant électrique se déplace à travers une solution contenue entre deux électrodes, caractéristique de la quantité d'ions qui y sont contenus (Dionex, 1992b).

Cette conductivité est déterminée à l'aide du conductimètre, par application d'un voltage entre les deux électrodes d'une cellule de conductivité placée dans la solution. La tension appliquée étant connue et le courant passant entre les deux électrodes mesuré, la conductivité peut être calculée.

S'il souhaite plus de détails concernant le fonctionnement de cet appareil, le lecteur se référera à l'annexe C.1.

III.1.b. L'appareil

Il s'agit d'un **conductimètre** à lecture numérique de type Tacussel CD 810 (figure 3.III.1).

Une **sonde**, de type XE 100 (Radiometer analytical) est reliée à celui-ci. La cellule de conductivité de cette sonde contient des électrodes de 25 mm^2, distantes de 5 mm.

De façon à travailler à température constante, les échantillons à mesurer sont placés dans un **bain thermostatique** (figure 3.III.1), dont la température peut être imposée (± 0.01 °C).

Le mode opératoire du conductimètre est détaillé aux annexes C.2. et C.3.

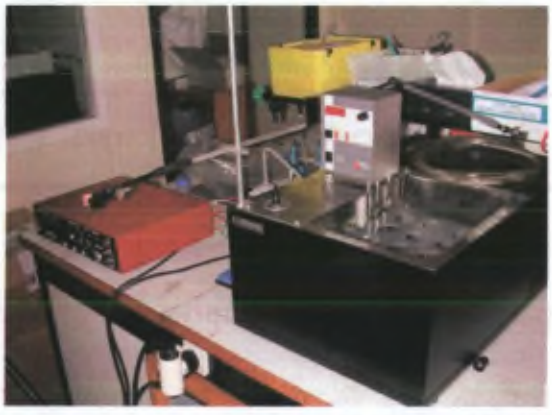


Figure 3.III.1. Conductimètre (à gauche) et bain thermostatique (à droite) (Photo : V. Verbeke).

III.1.c. Réalisation d'une courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage **salinité - conductivité** peut être réalisée en mesurant la conductivité de solutions de salinité connue, à l'aide du conductimètre.

Afin de réaliser cette courbe, des solutions de différentes salinités sont préparées par **dilution d'une solution mère standard**. Trois échantillons de chaque salinité sont préparés, de façon à minimiser les erreurs de dilution et de mesure. Les différentes solutions préparées ainsi que les résultats sont détaillés en annexe C.4.

Les résultats de la **mesure de la conductivité** de ces différentes solutions permettent de réaliser une courbe de la salinité en fonction de la conductivité. Dans le cadre de nos mesures (salinité entre 5 et 13‰), la relation déterminée vaut :

$$S_w\ (‰) = -1{,}162 + 0{,}6855 \times C \text{ (} C \text{ étant exprimée en mS)}\ (r^2 = 0.998)$$

La précision (globale) de cette méthode est de ± 0.05 ‰ (Tison et al., 2002).

IV. Analyse de la concentration en anions

IV.1. Analyse par le chromatographe en phase liquide

IV.1.a. Le principe

Pour rappel, la **chromatographie** est une méthode permettant de séparer, identifier et quantifier les constituants chimiques dans des mélanges liquides ou gazeux (Skoog et al., 1997). Le chromatographe en phase liquide suit par conséquent le même principe de base que le chromatographe en phase gazeuse.

IV.1.b. L'appareil

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est du type **Dionex DX-100** (figure 3.IV.1).



Figure 3.IV.1. Le chromatographe en phase liquide -à droite- et le passeur d'échantillon -au centre- (Photo : V. Verbeke).

Dans le cadre de ce type d'analyse, un liquide porteur (éluant) mène l'échantillon injecté sous forme liquide dans une **colonne chromatographique**, ou colonne de séparation, où les différents anions contenus dans la solution sont séparés. Ensuite, l'éluant contenant les éléments passe devant une **électrode** qui mesure leur conductivité. Le fonctionnement de cet appareil est détaillé en annexe D.1.

Le passage de conductivité à **concentration** est réalisé par l'intermédiaire d'une **courbe de calibrage**. Celle-ci est réalisée par la mesure de la conductivité de plusieurs solutions étalon de concentration connue.

La **précision** de cet appareil est de 5% pour le Cl^- et le SO_4^- (Lorrain et al., 2002).

Un **mode opératoire** détaillé est disponible en annexe D.2.

V. Analyse de la concentration en cations

V.1. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

V.1.a. Le principe

La spectrométrie d'absorption atomique se base, comme son nom l'indique, sur l'**absorption atomique**. Ce processus correspond à l'absorption par un atome d'une certaine quantité d'énergie lumineuse de longueur d'onde adéquate. Un électron externe de l'atome est ainsi transféré dans un état excité (instable) avant de revenir vers sa position orbitale initiale, stable. La quantité de lumière absorbée permet de déterminer la quantité d'analyte (d'atomes de l'ion sensible à cette longueur d'onde) présente. La sélection d'une longueur d'onde particulière permettra par conséquent de réaliser une détermination quantitative spécifique d'un élément en présence d'autres (Beaty et Kerber, 1993).

V.1.b. L'appareil

L'appareil utilisé est un **spectrophotomètre d'absorption atomique (ou SpectrAA) Varian 300** (figure 3.V.1). Cet appareil contient un brûleur dont la flamme est alimentée par de l'air et de l'acétylène. Le rayon lumineux, de longueur d'onde particulière, passe au travers de la flamme, dans laquelle l'échantillon liquide est vaporisé. La différence entre l'énergie lumineuse incidente et celle mesurée à la sortie de la flamme (une fois le rayon passé au travers de l'échantillon) permet de déterminer le pourcentage d'absorption et de quantifier la concentration de l'élément concerné dans l'échantillon. Un calibrage préalable de l'absorption lumineuse par des solutions standard de concentration connue est nécessaire (Beaty et Kerber, 1993).

La **précision** du SpectrAA est de 3% pour les Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} (Lorrain et al., 2002).

Le **fonctionnement** de cet appareil est expliqué dans plus de détails en annexe E.1. et le **mode opératoire** en annexe E.2.



Figure 3.V.1. Le spectrophotomètre d'absorption atomique (ou SpectrAA) Varian 300 et son passeur automatique d'échantillons à l'avant-plan (Photo : V. Verbeke).

VI. Réalisation de lames minces

En vue de **déterminer la texture** des échantillons de glace, il est nécessaire de réaliser une « lame mince » verticale de chaque échantillon. Ce type de lame de glace correspond à une tranche de 0.7 mm d'épaisseur, permettant d'observer la cristallographie au travers de polaroids croisés (nicols croisés, figure 3.VI.1).



Figure 3.VI.1. La platine nicols croisés (Photo : V. Verbeke).

Vu la **salinité importante** des glaces manipulées, nous avons dû travailler dans une chambre froide mise à -28°C et prendre des précautions particulières afin de ne pas briser les lames.

Le **mode opératoire** de la fabrication de ces lames minces est détaillé en annexe F.

VII. Fabrication de glace expérimentale

La **formation de glace en laboratoire** permet, théoriquement, de contrôler l'ensemble des facteurs pouvant influencer la composition de la glace (caractéristiques de la solution de départ, vitesse de progression du front de gel, ...). Il est ainsi possible d'appréhender l'effet d'un facteur particulier sur les caractéristiques physico-chimiques ou analytiques de différents échantillons, tous les autres facteurs restant identiques.

VII.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental construit au laboratoire est constitué de 3 parties : un réservoir contenant la solution à congeler, un tube de trop-plein pour compenser la différence de volume entre l'eau et la glace et une cuve « externe » à alcool, ce dernier servant de réfrigérant. L'accès à la solution contenue dans le réservoir pendant le déroulement de l'expérience est assuré par 17 robinets. Un manchon isole le système de la température extérieure. Ces différents composants sont visibles sur la figure 3.VII.1 et décrits dans le détail en annexe G.1.

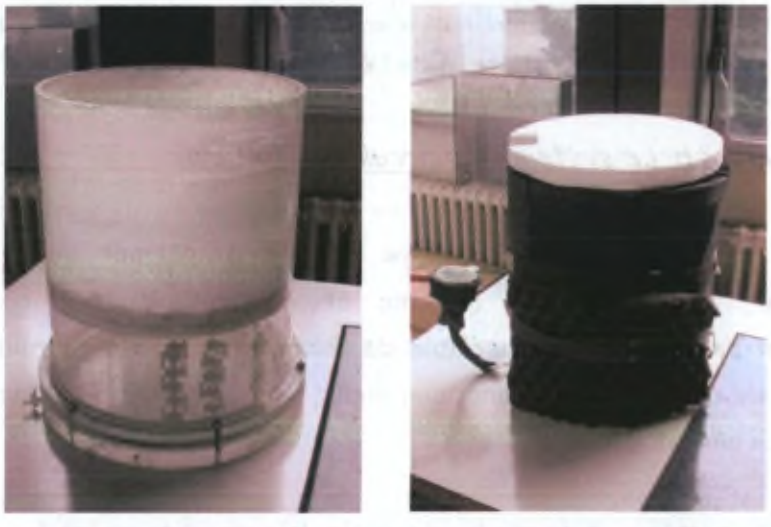


Figure 3.VII.1. Le dispositif expérimental. La photo de gauche montre le réservoir (et les 17 robinets) et la cuve à alcool emboîtée à son sommet. La photo de droite montre le système de trop-plein ainsi que le manchon des cuves (Photos : V. Verbeke).

VII.2. Description du dispositif de refroidissement

VII.2.a. Le cryostat

L'appareil utilisé dans le cadre des expériences réalisées est un **JULABO FP50 - MH** (figure 3.VII.2), permettant de refroidir jusqu'à -50°C le réfrigérant utilisé (éthanol), contenu dans une cuve « interne » reliée à la cuve externe.

Un ensemble de clavier et d'écrans permet de donner des directives au cryostat, directement ou par l'intermédiaire d'un ordinateur.



Figure 3.VII.2. Le dispositif expérimental, relié au cryostat (à gauche) via le système de circulation externe (Photo : V. Verbeke).

VII.2.b. Le système de circulation externe

Ce système relie le **cryostat** à la **cuve externe**. Il permet une circulation de l'éthanol entre les deux cuves (interne et externe) et par conséquent le refroidissement progressif de l'ensemble du volume d'alcool (le refroidissement se faisant au sein du cryostat). Son fonctionnement, ainsi que les différents composants sont détaillés en annexe G.2.b.

L'ensemble du système, à savoir le réservoir, la cuve externe et le cryostat, est **placé dans une chambre froide** dont la température a été fixée à -4 °C, de façon à être dans un milieu le plus proche possible du point de congélation de l'eau de mer. Les

mesures effectuées pendant les expériences montrent effectivement que la température varie en réalité entre -2°C et -4°C (voir figure 3.VII.3).

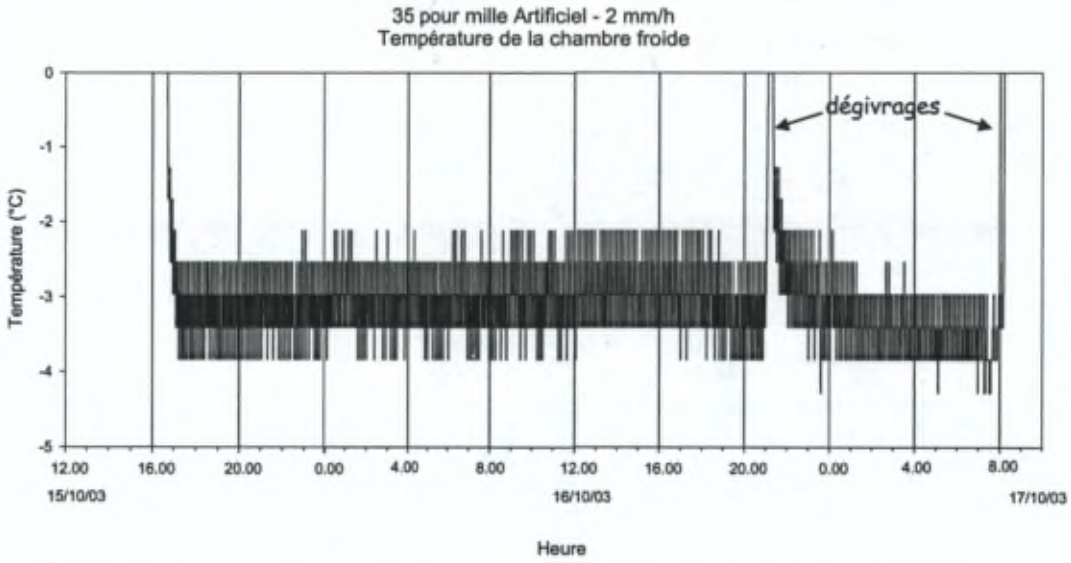


Figure 3.VII.3. Relevé de la température de la chambre froide lors de la formation d'un des blocs de glace réalisés dans le cadre de ce travail.

VII.2.c. L'ordinateur lié au cryostat

Il est possible de relier le JULABO à un ordinateur, via un câble. Le programme « **Easytemp** » (fourni par Julabo) permet ainsi à l'utilisateur d'imposer la succession des températures à atteindre dans le bain à alcool après des intervalles de temps donnés. Ce programme fournit également un graphique représentant l'évolution des températures calculées et des températures observées dans les cuves interne et externe en fonction du temps.

VII.3. Congélation à vitesse constante

Dans le cadre des expériences réalisées pour ce travail, le **profil de température** entré dans l'ordinateur est calculé de façon à ce que le front de congélation évolue à vitesse constante (à savoir 2 mm/h dans ce cas). Le raisonnement est détaillé en annexe G.3.

Différentes expériences ont été menées à 2 mm/h, pour différentes salinités : 0‰ et 35‰. Les calculs des **programmes** correspondants sont repris dans les tableaux G.1 de l'annexe G.3.

Le profil de température calculé a pu être vérifié au cours des différentes expériences menées dans le cadre de ce travail. L'insertion d'une aiguille stérilisée par les robinets du réservoir (voir annexe G.4.c. pour plus de détails) nous a en effet permis de déterminer la progression du front de gel, à une vitesse comprise entre 2 et 2.5 mm/h (figure 3.VII.4).

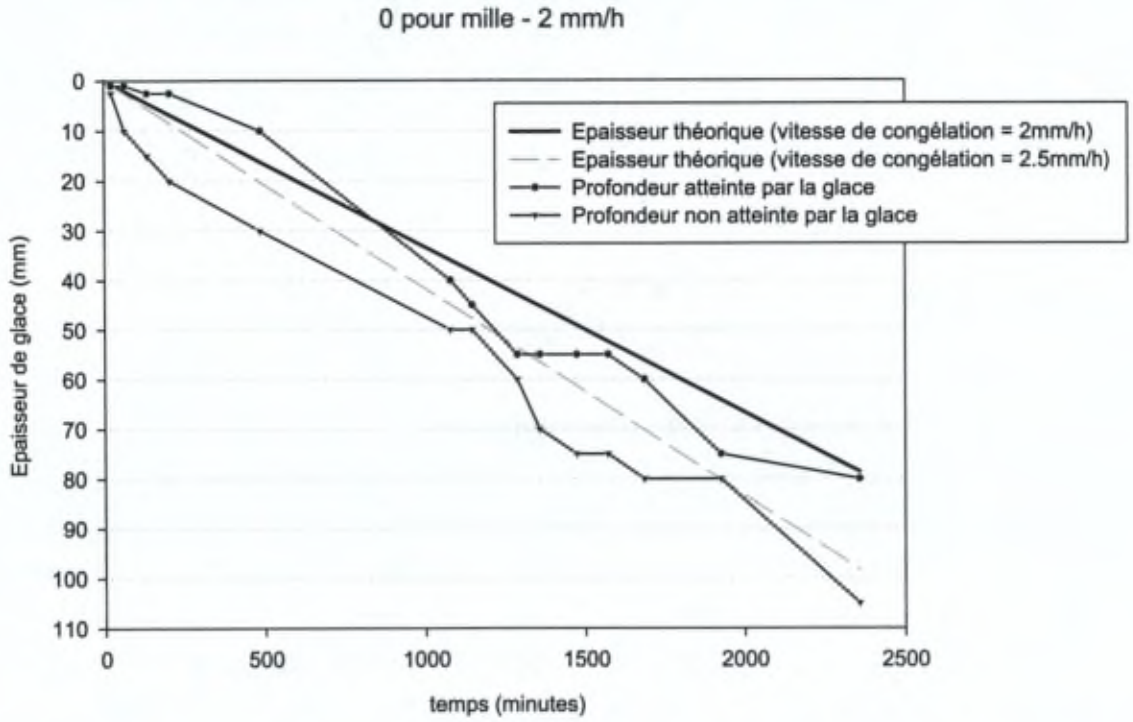


Figure 3.VII.4. Vitesse de progression du front de gel déterminée (par l'insertion d'une aiguillé stérilisée dans les robinets du réservoir) lors de la formation d'un des blocs réalisés dans le cadre de ce travail.

VII.4. Déroulement des expériences

La préparation des solutions salées, la mise en place de l'appareillage, le déroulement des expériences, les démoulage et stockage de l'échantillon, et la découpe de l'échantillon en vue de son analyse sont détaillés en annexe G.4.

4e PARTIE :

TEXTURE DES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Introduction

L'examen de la texture des différentes carottes de glace de mer analysées n'est pas un objectif prioritaire dans le cadre de cette étude qui a pour objet la mesure des concentrations en gaz dans la glace de mer. La texture des glaces apporte cependant des informations très intéressantes sur le **mode de formation de la glace** (granulaire, columnaire, ...)[36], ainsi que sur les proportions des différents types de glace présents au sein d'une même carotte. Elle permet ainsi de compléter d'autres analyses réalisées sur les mêmes glaces et aide à l'interprétation des caractéristiques chimiques observées.

Ce chapitre a par conséquent pour **objectif** de donner un bref aperçu des caractéristiques texturales des différentes glaces qui seront analysées par la suite.

Les différentes lames minces de glace envisagées ici ont été réalisées à l'aide de la méthode décrite dans la 3e partie, chapitre VI. Elles sont toutes réalisées et représentées dans un plan vertical parallèle à l'axe de la carotte.

II. Glaces artificielles d'Interice III

Les lames minces ont été réalisées sur 3 des 4 lots d'échantillons de glace récoltés dans les réservoirs A, B, C, D, J (voir figure 2.I.1) lors de la première phase du projet « Interice III » (**jours # 3, 10 et 18**).

L'examen de ces lames permet de mettre en évidence le fait que, même si l'épaisseur de glace n'est pas parfaitement identique entre les différents réservoirs lors d'un même jour d'échantillonnage (voir 2e partie, chapitre I.1.), les caractéristiques texturales sont **reproductibles**. La figure 4.II.1 montre, à titre

[36] Pour rappel, le mode de formation des différents types de glace a été décrit dans la 1e partie, au chapitre I.2.c.1.

d'exemple, les photographies des lames minces réalisées sur les échantillons du réservoir A (« High light 1 »).

Au sein des échantillons pris les 3 jours, les 2 cm sous-jacents correspondent à la congélation en bloc de l'eau contenue entre les plaquettes de glace des cristaux columnaires à la base du récipient d'échantillonnage (étant donné la méthode d'échantillonnage - voir 2e partie, chapitre I.2.).

Sur la lame de la glace échantillonnée le jour # 3, les 4.5 cm supérieurs sont constitués par de la **glace columnaire (glace de congélation)**.

Les lames de la glace échantillonnée le jour # 10 montrent une **alternance de glace columnaire et granulaire**. La glace columnaire est visible entre 0 et 4.5 cm d'épaisseur, puis au-delà de 10 cm.

Enfin, la même observation peut être faite pour le jour # 18 : glace columnaire jusqu'à 4.5 cm d'épaisseur, puis entre 10.5 et 15.5 cm ; glace granulaire entre 4.5 et 10.5 cm. La texture devient mixte sous 15.5 cm.

Les **autres réservoirs** (« Low light », « Bioref » et « 34 ref ») présentent d'une manière générale les mêmes caractéristiques. Le bloc « Low light » conserve cependant dans la glace échantillonnée le jour # 18 de la glace columnaire sous 15.5 cm, mais présente un fin niveau de glace granulaire à cette profondeur. Le bloc « Bioref » présente quant à lui un niveau de glace granulaire plus épais à ce niveau (entre 15 cm et 19 cm). Enfin, au sein du bloc « 34 ref », les cristaux granulaires sont présents sur une plus grande épaisseur et sont plus grands (platelets). Les lames minces de ces différents blocs sont reprises en annexe H, la flèche indiquant le sens du courant induit par la pompe.

Il faut noter que, dans les grands réservoirs (« High light », « Low light » et « Bioref »), les niveaux de glace granulaire (frazil) apparaissent systématiquement suite à un **échantillonnage** (4.5 cm correspond à l'épaisseur de glace lors de l'échantillonnage du jour # 3, et ~15 cm à celle du jour # 10), et sont suivis par une reprise de croissance de la glace columnaire. Il semble par conséquent que l'échantillonnage ait modifié les caractéristiques physiques de l'eau du réservoir sous la glace de façon à former des cristaux de frazil. L'épaisseur du niveau de frazil après le premier échantillonnage est cependant plus importante qu'après le second.

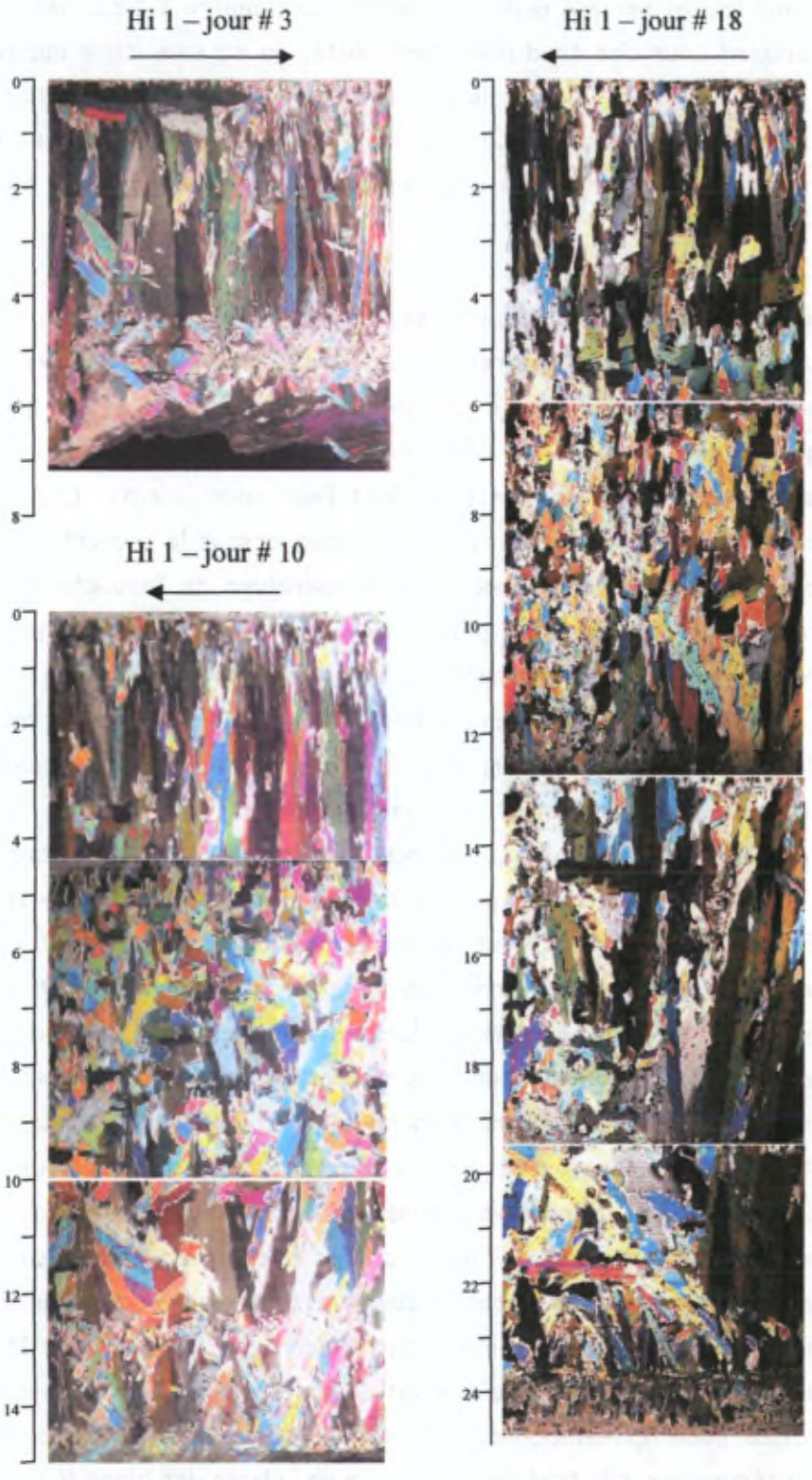


Figure 4.II.1. Lames minces des glaces échantillonnées dans le réservoir « High light 1 » (A) les jours # 3, 10 et 18. Les flèches indiquent le sens du courant induit par la pompe. L'échelle est exprimée en cm (Photos : V. Verbeke).

Comme nous l'avons précisé dans la 1e partie au chapitre I.2.c.1., les cristaux de frazil se forment sous des conditions turbulentes ou au sein d'une masse d'eau en surfusion. Dans ce cas-ci, malgré la présence de pompes, la formation de glace columnaire dès le départ (observée le jour # 3) prouve les conditions calmes de congélation. De la **surfusion** serait par conséquent responsable de la formation du frazil.

Trois **explications** peuvent être avancées :

1. Une première hypothèse repose sur le fait que l'eau du réservoir ait évolué en **milieu fermé**. Ainsi, l'augmentation de volume suite à la formation de glace (gelée aux bords du réservoir et donc soudée à ceux-ci) aura entraîné une augmentation de pression dans l'eau sous-jacente. La pression est ensuite revenue à la valeur atmosphérique lorsque le couvert de glace a été brisé suite à l'échantillonnage. La température de l'eau étant au point de fusion pour une pression plus grande, une diminution de la pression sans réchauffement aura pu amener cette eau en état de surfusion.
   Les réservoirs étaient bien équipés d'un orifice permettant le trop-plein, et donc d'éviter cette surpression. L'eau présente dans celui-ci gelait cependant régulièrement (et inévitablement car soumise aux mêmes températures négatives que le reste du bassin). Une surpression est ainsi possible si cet orifice n'a pas été dégagé régulièrement, ce qui semble avoir été le cas pendant les trois premiers jours de formation de la glace. Entre les jours # 3 et 10, nous nous sommes personnellement occupés du nettoyage de la glace contenue dans les trop-pleins des 4 grands réservoirs, une à plusieurs fois par jour. Les mesures d'épaisseur (réalisées en formant un trou de 1.5 cm de diamètre dans la glace) ont également débuté au jour # 3. Ceci a par conséquent permis un rééquilibrage journalier de la pression au sein de l'eau du réservoir. Ainsi, au jour # 10, lors de l'échantillonnage suivant et étant donné qu'il n'y aurait pas eu ce phénomène de surfusion lié à la surpression, la perturbation aurait été sensiblement moins marquée au niveau cristallographique. Par la suite (entre les jours # 11 et 18), ce trop-plein n'a pas été entretenu et était de nouveau rempli de glace lors de notre retour pour l'échantillonnage du jour # 18. Ceci n'aurait cependant pas de conséquence sur la texture de la glace de la base des blocs # 18, l'entrée en surfusion n'étant produite que par l'échantillonnage lui-même.
   Au sein du bloc « 34ref », les cristaux de platelet sont présents sur une plus grande épaisseur et sont plus développés en taille. Cela pourrait être dû

au fait que les trop-pleins n'aient pas été bien dégagés, et que les personnes échantillonnant dans ce réservoir l'aient fait plus régulièrement.

Une rapide estimation de volumes respectifs permet d'estimer le **niveau de surfusion** atteint dans le réservoir au jour # 3 :

a) La surface des réservoirs de polyéthylène était de 6 m^2. D'après les échantillonnages d'eau sous la glace, la profondeur d'eau dans le réservoir était de 70 cm. Cela nous donne par conséquent un volume d'eau de 4.2 m^3.

b) 4.6 cm en moyenne de glace étaient formés au jour # 3, soit 0.276 m^3 de glace. La densité théorique de la glace de mer étant de 0.926 g/cm^3 (voir 1e partie, chapitre I.3.d.1.), la formation de ce volume de glace a nécessité 0.256 m^3 d'eau.

c) La glace est soudée aux parois du réservoir, au niveau initial d'eau. Par conséquent, l'eau restante (soit 3.944 m^3) est comprimée dans le volume laissé par la glace (soit 3.924 m^3). Cela nous donne une surpression de 1.0052.

d) La relation entre température de congélation et pression (Fujino et al., 1974) permet de calculer le nouveau point de congélation de cette eau :

$$T_f = -0.036 - 0.0499\ S_w - 0.000112\ S_w^2$$

où T_f est exprimé en °C et $17.7‰ \leq S_w \leq 35‰$.

$$T_f(S_w,p) = T_f(S_w,atm) + 0.00759\ p$$

où p correspond à la pression en bar mesurée au-dessus de la pression atmosphérique.

La différence de température pour une pression de 1 et de 1.0052 atm (soit 1.013 et 1.018 bar) est de $4.0\ 10^{-5}$ °C.

e) Weeks et Ackley (1982) considèrent que la surfusion nécessaire à la formation de frazil est de plusieurs centièmes à dixièmes de °C. D'autre part, les surfusions de surface mesurées dans la Baie de McMurdo par Lewis et Perkin (1985) (Figure 2.II.5.) sont de 10 à 40 mdeg (= 10^{-3} °C). Avec une valeur de 0.040 mdeg, nous nous trouvons par conséquent dans une gamme de surfusion largement inférieure à celle observée dans la Baie de McMurdo. Enfin, la synthèse réalisée par Hobbs (1974) de différentes études expérimentales de l'impact du niveau de surfusion

sur la vitesse de croissance des cristaux montre que ce niveau de surfusion est insuffisant pour former des cristaux.

Ce raisonnement nous permet par conséquent d'exclure ce mécanisme de surpression...

2. Une seconde hypothèse fait appel aux perturbations mécaniques induites par les phases d'échantillonnage. L'observation visuelle de la couverture de glace aux jours # 3 et 10 montrait en effet clairement une réponse plastique de celle-ci aux sollicitations liées à la découpe à la scie. Un calcul approximatif de l'effet de la contrainte potentielle instantanée exercée par la procédure de découpe (pression exercée par la force d'un homme de 50 kgf sur une surface de 10 cm^2) aboutit à une surpression (5 atmosphères) responsable d'un abaissement local du point de fusion de 39 mdeg, compatible avec les surfusions naturelles décrites ci-dessus. L'impact réel de cet effet est cependant difficile à estimer puisqu'il faut intégrer à la fois la durée de l'opération de découpe (15 - 30 minutes) et la proportion de la surpression qui est compensée par la déformation du couvert de glace loin de la zone de travail. Cet effet a toutes les chances de s'atténuer avec l'augmentation de l'épaisseur de glace, corroborant ainsi les épaisseurs moindres de frazil observées après l'échantillonnage du jour # 10.

3. Enfin, une troisième hypothèse fait appel au processus de formation de frazil de double-diffusion décrit dans la 1e partie, au chapitre I.2.c.1. En effet, lors du premier échantillonnage (du jour # 3), l'eau existant sous la glace présente une salinité de 36‰ (voir annexe H). D'autre part, nous pouvons considérer qu'elle est à sa température de congélation, étant donné qu'à cette salinité, l'entièreté de la masse d'eau doit être à son point de congélation pour que de la glace puisse se former (voir 1e partie, chapitre I.2.a.). Lors de l'échantillonnage, le couvert de glace a été ôté sur ~1/4 m^2 (la surface de glace dans le réservoir étant de 6 m^2). Au niveau de cet orifice, et tant que la glace sera plus fine à cet endroit que dans le reste du couvert, le flux de chaleur vers l'atmosphère sera plus important. La congélation y sera par conséquent plus rapide. Bien qu'une congélation plus rapide soit à l'origine d'un moindre rejet de sel par unité de volume de glace formée (le k_{eff} est plus grand - voir 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.), cet effet est compensé ici par le fait que la vitesse de congélation est telle qu'une quantité plus importante de sel est rejetée par unité de temps. Un flux vers

le fond d'eau plus salée et à son point de congélation (inférieur à celui de l'eau du réservoir) va par conséquent se mettre en place. Si les contrastes de salinité et de température sont suffisants, ils donneront naissance à un phénomène de double-diffusion et des cristaux de frazil seront formés. Ce phénomène se déroulera tant que les deux masses d'eau ont des caractéristiques suffisamment contrastées pour permettre la double-diffusion.

L'épaisseur moins importante du niveau de glace granulaire liée à l'échantillonnage du jour # 10 par rapport au jour # 3 peut alors s'expliquer par le nettoyage de la glace contenue dans les tubes de trop-plein et les mesures d'épaisseur qui ont eu lieu entre ces deux échantillonnages (mais pas avant le jour # 3). Ceux-ci ont en effet permis un contact régulier de l'eau du réservoir avec l'atmosphère, à l'origine d'une homogénéisation plus rapide des deux masses d'eau (sous l'orifice d'échantillonnage et du réservoir) une fois l'échantillonnage du jour # 10 réalisé.

Il semble cependant que, pour une raison indéterminée, ce contraste ait été plus marqué dans le réservoir « Bioref », le niveau de glace granulaire lié à ce second échantillonnage étant plus épais.

III. Glaces naturelles : NBP 98/3

III.1. La répartition latitudinale en automne 1998

Les lames minces (de 9 cm de longueur) ont été réalisées pour les **carottes « c »** de la plupart des stations de NBP 98/3. Leur nombre étant relativement conséquent, il nous est impossible de toutes les reproduire dans le cadre de ce travail. Les photographies de l'ensemble de ces lames minces, classées par station, sont cependant archivées au laboratoire. La localisation des différentes analyses réalisées par la suite au sein des carottes de glace est également indiquée sur ce document.

La figure 4.III.1 (réalisée à l'aide du programme « ArcView », suivant le mode d'emploi décrit en annexe M) permet d'appréhender de façon générale la proportion moyenne des différents types de glace qui constituent les carottes d'une même station, ainsi que leur épaisseur, et leur évolution dans l'espace. Sur cette figure, la catégorie « granulaire » reprend la « snow ice » et la glace de frazil, indépendamment de leur localisation dans la carotte.

Nous pouvons observer sur la figure 4.III.1 que :

- Les **épaisseurs** maximales se situent au centre de la Mer de Ross (stations 134 à 140, 145, 146 et 152 à 159). Les épaisseurs les moins importantes sont observées dans les stations les plus au Nord (129 à 133 et 160 à 162), au Sud (à proximité de la plate-forme de Ross : stations 141 à 144) et à l'Ouest (près de la Baie de Terra-Nova, station 147).
- Pour ce qui est de la **texture** de la glace, la fraction de glace columnaire évolue avec l'épaisseur, les glaces plus fines étant majoritairement granulaires. Dans la **partie centrale**, l'augmentation de l'épaisseur est par conséquent liée à la formation de glace de congélation (phénomènes thermodynamiques - voir 1e partie, chapitre I.2.c.1.). Cette caractéristique est particulièrement bien illustrée par la proportion croissante de glace columnaire vers le nord entre les stations 142 et 137.

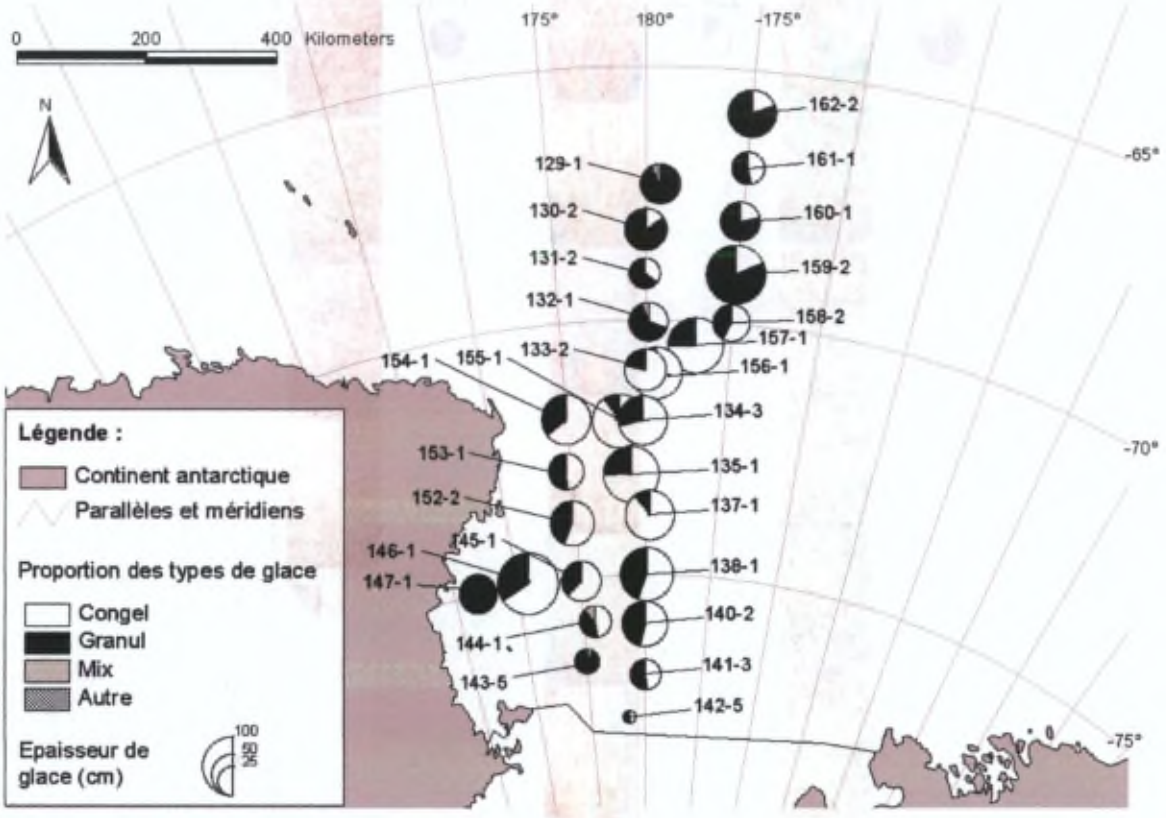


Figure 4.III.1. Représentation cartographique des types de glace et de l'épaisseur des carottes « c » échantillonnées lors de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke).

- **Au Sud et à l'Ouest**, les épaisseurs plus faibles correspondent à une majorité de glace granulaire, en relation avec formation de glace de frazil dans les polynyas de Ross (au Sud) et de la Baie de Terra-Nova (à l'Ouest), polynyas de chaleur latente (voir 2e partie, chapitre II.1.c.).
- **Au Nord**, l'épaisseur accrue au retour (stations 159 à 162 par rapport aux stations 129 à 132) n'est pas corrélée à la formation de glace columnaire, indiquant la prépondérance du « pancake cycle » (voir 1e partie, chapitre I.2.c.1.) dans la construction du couvert de glace en océan ouvert.

La figure 4.III.2 montre trois exemples-types : les stations 162, provenant de l'extrémité nord de la traversée, et 147, située à proximité de la polynya de la Baie de Terra-Nova (majoritairement granulaires), et la station 137, située au centre de la traversée (majoritairement columnaire).

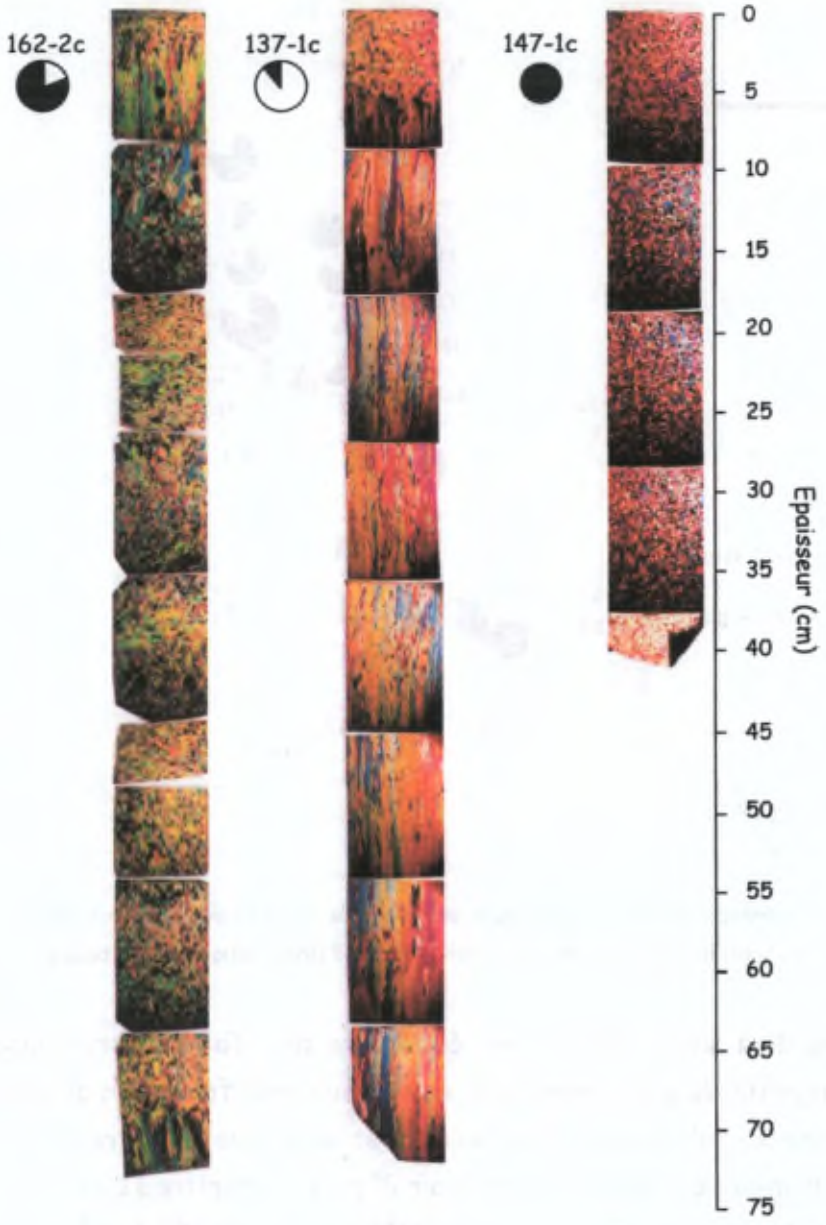


Figure 4.III.2. Photographies (sous nicols croisés) des lames minces réalisées sur les carottes « c » des stations 162, 137 et 147 de la mission NBP 98/3. Diagrammes à secteurs : épaisseur et texture de ces carottes telles que symbolisées sur la figure 4.III.1 (Photos : V. Verbeke).

Ces observations sont en très bon accord avec celles décrites par Jeffries et Adolphs (1997) pour les mois de mai et juin 1995, et permettent de mettre en place un scénario reproductible d'évolution du couvert de glace de mer en mer de Ross durant les mois d'hiver :

- Formation de glace de mer (« new ice ») dans les **polynyas** de chaleur latente de la mer de Ross, sous l'effet des vents catabatiques, dominée par de la glace de frazil et de faible épaisseur.

- Dérive de la glace de mer, essentiellement vers le nord en accord avec les champs de vents et les courants dominants (voir figures 2.II.8 et 2.II.9), et augmentation de l'épaisseur dominée par la **formation thermodynamique** de glace de congélation dans la mer de Ross centrale.
- Au Nord de 70°S, la glace de frazil redevient dominante, cette zone étant située à proximité de l'océan ouvert. Le « **pancake cycle** » prend par conséquent de l'importance dans la formation de la glace de mer. D'autre part, l'augmentation d'épaisseur au cours du temps est ici dominée par les processus dynamiques (« rafting »). Jeffries et Adolphs (1997) montrent que de ce fait, la proportion de « snow ice » augmente également dans cette zone. Les glaces granulaires y sont par conséquent dominantes.

Il faut cependant remarquer l'apparente contradiction avec les observations de la formations d'une bande de concentration[37] de glace plus importante à 100 à 200 km au large et parallèlement à la côte pendant les mois d'hiver (entre mai et octobre - voir 2e partie, chapitre II.1.d.1.). Celle-ci a été observée dans le cadre de différentes études et est liée aux vents et aux courants de surface, et donc aux directions de dérive de la glace (Sturman et Anderson, 1986 ; Jacobs et Comiso, 1989 ; Weeks et al., 1989 ; Jeffries et al., 2001). Une telle zone de convergence dynamique devrait effectivement correspondre à une augmentation de la concentration et de l'épaisseur de glace sous l'effet du « ridging » (décrit dans la 1e partie, chapitre I.2.c.2.), et non à de la croissance thermodynamique (augmentation de la proportion de columnaire). Ce processus dynamique n'est pas exclu pour deux raisons :

- Nos observations ne tiennent pas compte de la répartition des types de glace au sein de chaque carotte. Certaines pourraient représenter des séquences « dynamiques ».
- Nos observations sont basées sur de la glace non-déformée (les rides n'ont pas été échantillonnées lors de cette mission), qui montre une croissance thermodynamique avec le « vieillissement ». La prédominance de ce type de croissance au niveau des carottes prélevées lors de cette mission a effectivement été modélisée par Tin et al. (2004).
  Par ailleurs, d'autres mesures réalisées dans le cadre de cette croisière (figure 4.III.3) montrent effectivement une augmentation de la proportion moyenne de « ridging » dans ces latitudes.

[37] La concentration de glace correspondant à la fraction de la surface couverte par de la glace de mer, le reste étant de l'eau libre (la concentration va par conséquent augmenter si la largeur des « leads » diminue).

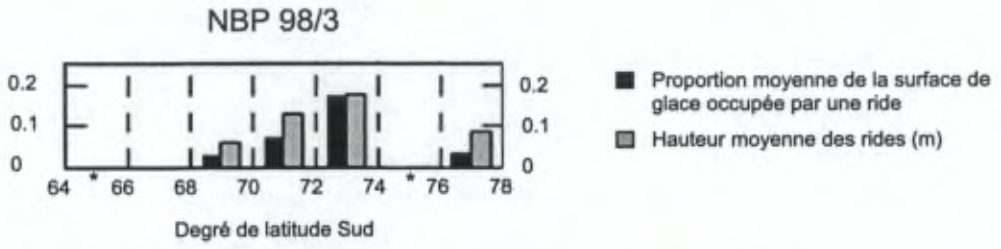


Figure 4.III.3. Hauteurs moyennes et proportion moyenne de la surface de glace correspondant aux têtes des rides observées, en fonction de la latitude, lors de la mission NBP 98/3. Les astérisques signifient qu'aucune ride n'a été observée dans cette gamme de latitude (Tin et al., 2003, p. 52).

En outre, la modélisation par Tin et al. (2004) des processus d'épaississement le long du trajet parcouru par des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 et NBP 99/1 montre effectivement la prédominance d'une croissance dynamique de la glace dans ces latitudes (figure 4.III.4).

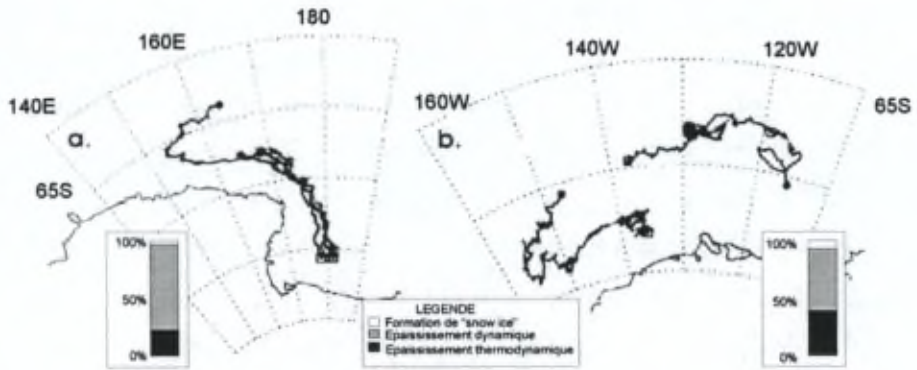


Figure 4.III.4. Processus d'épaississement de la glace tels que modélisés le long de la dérive observée des bouées déployées lors des missions NBP 98/3 (a) et NBP 99/1 (b). Les carrés blancs correspondent aux lieux de déploiement des bouées et les cercles pleins à la fin des trajectoires observées (d'après Tin et al., 2004, p. 438 et 444).

Les résultats de la mission NBP 98/3 met par conséquent en exergue la complémentarité entre les observations texturales (Jeffries et Adolphs, 1997 ; cette étude), les observations synoptiques (Tin et al., 2003) et la modélisation (Tin et al., 2004). D'autre part, l'apparente remarquable reproductibilité des processus contrôlant la concentration et l'épaisseur de glace de mer en hiver dans la mer de Ross au cours des années, telle que suggérée par Jacobs et Comiso (1989) sur base d'observations synoptiques, est également constatée sur base d'observations texturales entre 1995 (Jeffries et Adolphs, 1997) et 1998 (cette étude). Notons

toutefois que ces deux années (1995 et 1998) sont considérées comme des années pendant lesquelles le couvert de glace a été particulièrement étendu (Arrigo et al., 2003).

III.2. Comparaison avec la mission NBP 99/1

Ces deux missions n'ont pas été réalisées suivant les mêmes méridiens[38] : celle réalisée en janvier et février 1999 (NBP 99/1) se situe dans l'Est de la mer de Ross, alors que NBP 98/3 s'était déroulée dans l'Ouest. Etant donné la progression générale de la glace vers le nord-ouest dans la mer de Ross (voir 2e partie, chapitre II.1.d.1.), et du fait que la mission d'été (NBP 99/1) se situe plus à l'Est que celle de l'automne précédent (NBP 98/3), les **textures rencontrées lors de ces deux missions** ne sont, à priori, pas intimement liées.

La **proportion des différents types de glace** qui constituent les carottes échantillonnées lors de la campagne NBP 99/1, ainsi que leur épaisseur et leur évolution dans l'espace sont reprises dans l'annexe K et représentées sur la figure 4.III.5. Il faut noter que, de la même manière que pour la figure 4.III.1, la catégorie « granulaire » reprend la « snow ice » et la glace de frazil, indépendamment de leur localisation dans la carotte.

La proportion des différents types de glace observée dans les carottes échantillonnées lors de la mission NBP 99/1 est beaucoup **moins organisée** que lors de la mission 98/3. Les glaces granulaires sont dominantes sur l'ensemble des traversées. La proportion de glace columnaire ne semble quant à elle pas montrer de tendance spatiale particulière, si ce n'est sur le méridien 135°W qui suggère une plus grande importance relative dans une bande latitudinale intermédiaire.

La **dynamique de formation** d'une part et la **dérive des glaces** d'autre part (présentée aux figures 2.II.8, 2.II.9 et 2.II.10 et reprise sur la figure 4.III.5) permettent d'expliquer ces observations. En effet, dans le cadre des glaces échantillonnées le long des **méridiens 135 et 150°W** :

1. Les glaces situées **à proximité des côtes antarctiques** sont exportées vers le large. Cette dynamique a pour conséquent la **formation** de nouvelle

[38] En accord avec les recommandations du programme ASPeCt-SCAR qui préconise d'optimaliser la couverture de l'océan antarctique par les croisières scientifiques. L'objectif principal est d'aboutir à une couverture de toutes les longitudes avec une résolution de 15°, afin d'améliorer les bases de données disponibles pour la modélisation. La diversité temporelle est bien sûr également souhaitée.

glace **de frazil** dans les zones libérées de glace. Etant donné les épaisseurs de glace formées, la dynamique de formation du frazil semble très active. D'autre part, cette zone est également soumise à un apport de glace depuis l'est (des mers de Bellingshausen et d'Amundsen), caractérisé par de la glace majoritairement granulaire (71% en moyenne - Jeffries et al., 1997) et d'épaisseur moyenne de 1.3 m et entre 2.3 et 3.1 m respectivement en février (Haas, 1998).

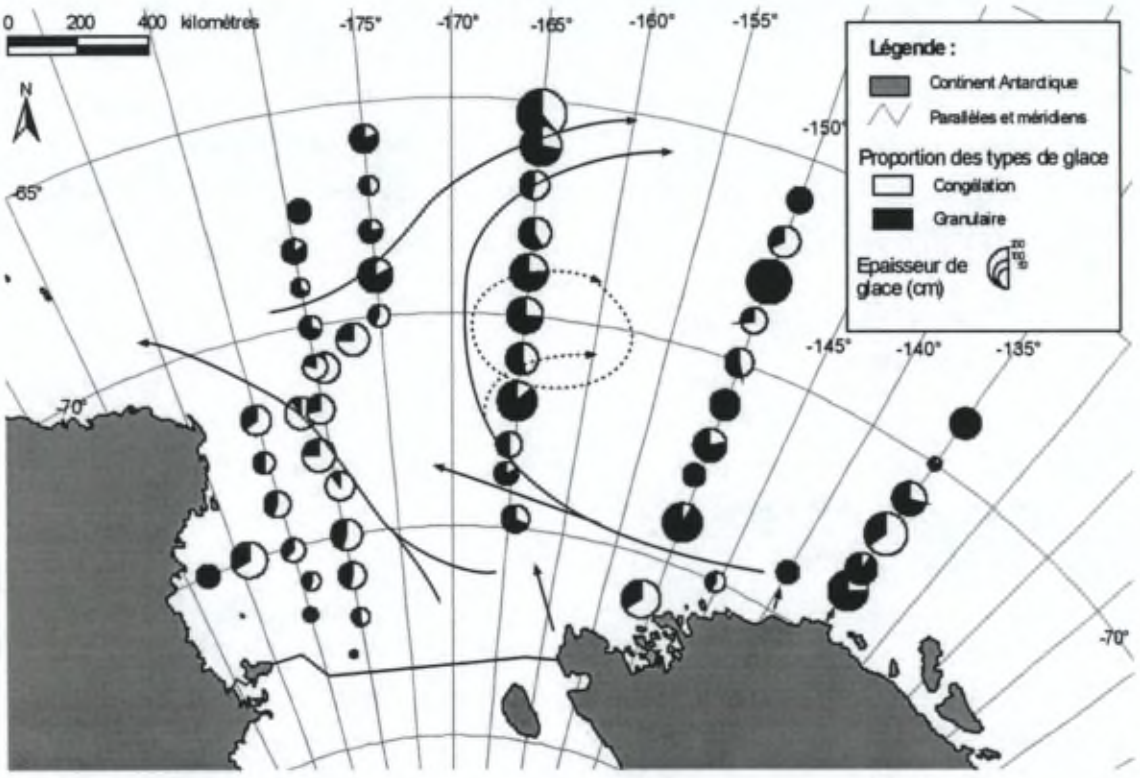


Figure 4.III.5. Représentation cartographique des types de glace et de l'épaisseur des carottes échantillonnées lors des missions NBP 98/3 et 99/1. Pour des raisons pratiques, cette carte ne reprend que les deux textures principales (granulaire et columnaire). Les flèches correspondent à la dérive de la glace intégrée sur 1 an et les pointillés à des dynamiques localisées dans le temps, suivant Sturman et Anderson (1986) et Arrigo et al. (2003) (Réalisation : V. Verbeke).

2. Les **zones marginales** (au Nord des traversées) sont caractérisées par des conditions de formation de la glace plus dynamiques, car dominées par les vagues et les houles. Le « **pancake cycle** » à l'origine de la formation de glace de frazil y prend ainsi de l'importance. Une diminution de l'épaisseur vers le nord s'explique par un aspect « plus jeune » des glaces formées. D'autre part, ces latitudes sont caractérisées par une dérive vers l'est de la glace, et reçoivent par conséquent les glaces de la zone « externe »

décrite par Jeffries et Adolphs (1997) et retrouvée lors de la mission NBP 98/3, également caractérisée par une majorité de glace de frazil.

3. Entre ces deux zones se situe une **zone plus protégée**, caractérisée par une proportion plus importante de glace columnaire. Cette proportion est cependant plus faible que dans l'Ouest de la mer de Ross car la mer est plus ouverte dans l'Est, et la glace de mer beaucoup moins étendue. Des épaisseurs généralement moins importantes de la glace à ces endroits suggèrent une congélation directe moins efficace que la formation de glace de frazil.

Les échantillons pris le long du **méridien 165°W** se situent dans la zone d'évolution cyclonique de la glace de mer (figure 2.II.9, juillet et septembre en particulier, reprise sur la figure 4.III.5), caractérisée par une dérive (en moyenne) vers l'ouest au Sud de 73°S, vers l'est au Nord de 67°S et variable (vers le nord ou presque nulle) entre les deux. Par conséquent, la glace venant de l'est au Sud de 73°S, qui correspond majoritairement à de la glace de frazil comme montré par les deux autres traversées, est ensuite exportée vers le nord. Au Nord de 73°S, une dérive d'ouest prédomine, amenant la glace de la zone « externe » décrite par Jeffries et Adolphs (1997), également caractérisée par de la glace de frazil majoritairement.

L'épaisseur de glace est plus homogène le long de cette traversée que suivant les deux autres, mais diminue dans son extrémité sud. Les glace y sont effectivement exportées. L'épaisseur plus importante au Nord de la traversée peut être liée à l'importation de glace depuis le sud-ouest. En effet, une épaisseur maximale a été observée en novembre entre 68 et 75°S lors de la mission NBP 98/3. La dérive de la banquise vers le nord-est à ces latitudes a déplacé cette épaisseur maximale, qui se retrouve dans le Nord de la traversée 165°W, et y est conservée car la température est plus froide dans l'Est de la mer de Ross. La croissance ultérieure de l'épaisseur de glace, essentiellement liée aux processus dynamiques en océan ouvert, peut expliquer la prépondérance des glaces granulaires.

En outre, il faut également noter que, selon Arrigo et al. (2003), les glaces situées au Nord de 72°S ont vu une partie du couvert de neige d'automne se transformer en « snow ice » au printemps (voir 2e partie, chapitre II.1.d.2.). Ce type de glace a été englobé dans les glaces granulaires, et participe donc probablement au pourcentage plus important de glace granulaire observé lors de cette mission NBP 99/1.

IV. Glaces naturelles : McM 99

La glace échantillonnée à la station McM 99 4 (pour rappel, située dans la Baie de McMurdo, voir figure 2.II.14) est caractérisée par une texture (représentée en figure 4.IV.1) typique de la glace côtière (« land-fast ice ») présente dans la **baie de McMurdo**. On y retrouve effectivement une succession de haut en bas de glace granulaire, de glace de congélation, de glace intermédiaire congélation/platelet et enfin de glace de platelet à la base. Les proportions relatives sont reprises dans le tableau 4.IV.1.

Texture observée	Epaisseur concernée (cm)	Proportion au sein de la carotte
Glace granulaire	0 - 22	9.9 %
Glace columnaire	22 - 137	51.8 %
Glace intermédiaire granulaire/columnaire	137 - 198	27.5 %
Glace de platelet	198 - 222	10.8 %

Tableau 4.IV.1. Epaisseur et proportions des différents types de glace au sein de la carotte McM 99 4.

Cette succession-type avait déjà été décrite lors de précédentes études, dont celle de Jeffries et al. (1993). Les proportions déterminées dans le cadre de cette étude sont reprises dans le tableau 4.IV.2.

Texture observée	Proportion moyenne (Jeffries et al., 1993)	Gamme de valeur (Jeffries et al., 1993)	Carotte McM 99 4
Glace granulaire	0.3 %	0 - 5.0 %	9.9 %
Glace columnaire	62.1 %	32.5 - 93.6 %	51.8 %
Glace intermédiaire	9.3 %	3.5 - 29.4 %	27.5 %
Glace de platelet	28.3 %	9.5 - 56.0 %	10.8 %

Tableau 4.IV.2. Epaisseur et proportions des différents types de glace observés par Jeffries et al. (1993), en comparaison avec la carotte McM 99 4 analysée dans le cadre de cette étude.

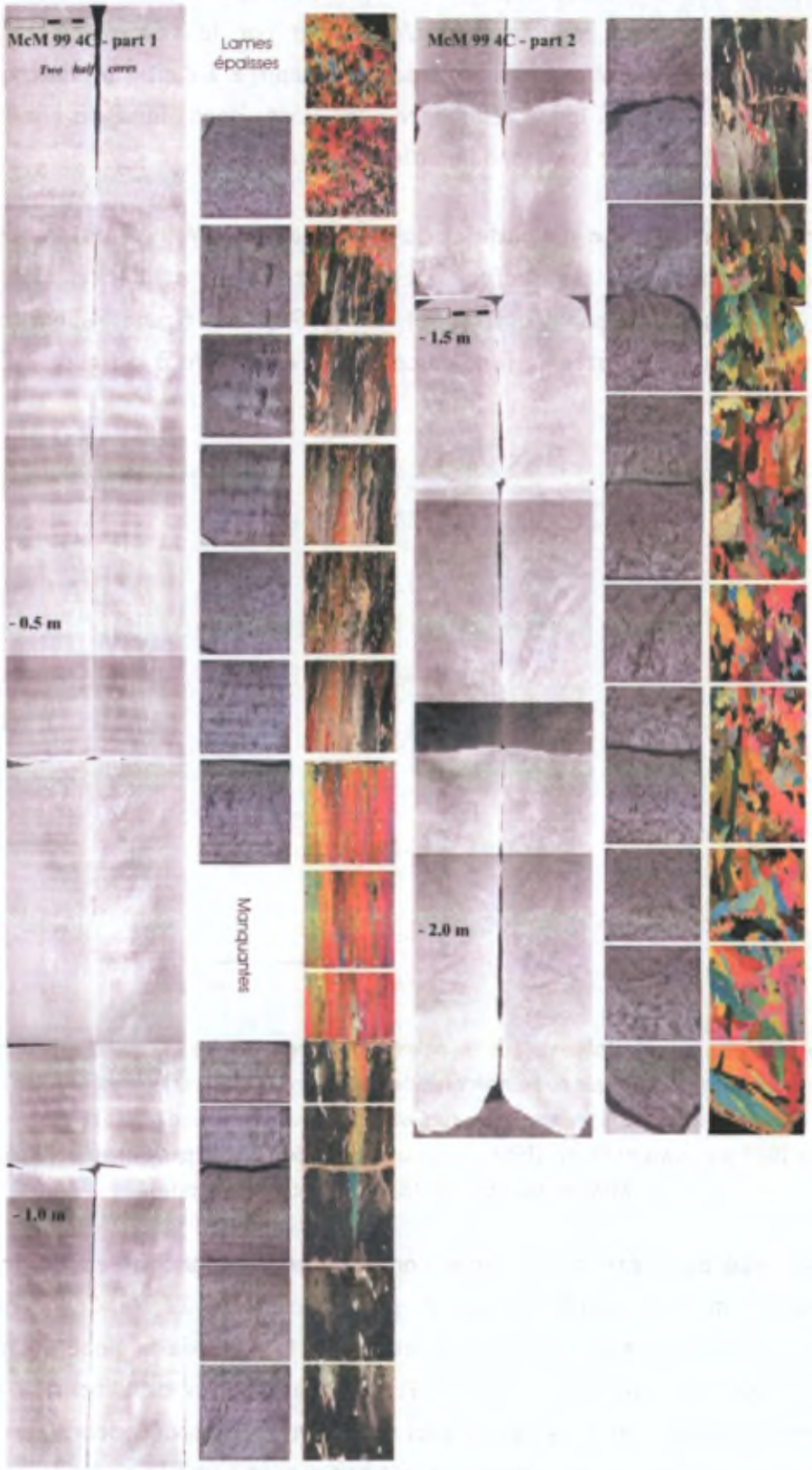


Figure 4.IV.1. Demi-carottes, lames épaisses et lames minces de la carotte McM 99 4c (Verbeke et al., 2002, p. 159).

Ce type de texture a été expliqué par les **conditions calmes** de formation de la glace qui existent dans la Baie de McMurdo, et par le **flux d'eau en surfusion adiabatique** (Ice Shelf Water - voir 1e partie, chapitre I.2.c.1.) qui émerge à l'avant de la plate-forme de glace flottante de Ross dans la Baie de McMurdo, particulièrement pendant la seconde moitié de l'hiver.

La **proportion de glace de platelet** dans la carotte McM 99 4 est cohérente avec le niveau de surfusion de surface mesuré par Lewis et Perkin (1985) et les proportions observées par Jeffries et al. (1993). La figure 4.IV.2 reprend la localisation de cette carotte, le fond de carte correspondant à la figure 2.II.5.

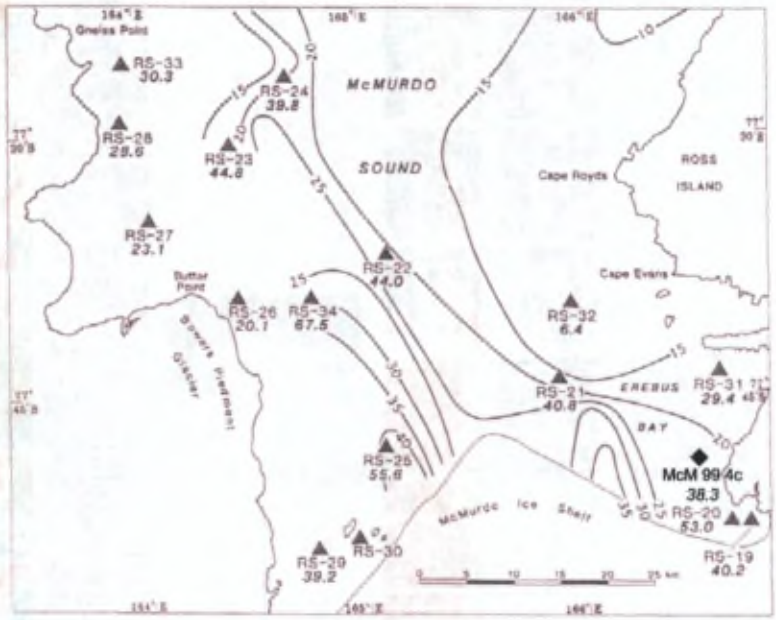


Figure 4.IV.2. La baie de McMurdo. Les triangles correspondent à des sites d'échantillonnages et le nombre représenté en italique au pourcentage de glace de platelet dans le sondage (Jeffries et al., 1993, p. 229). Les contours représentent la surfusion des eaux de surface (mdeg) mesurée en octobre-novembre 1982 par Lewis et Perkin (1985). Le pourcentage de glace de platelet observé pour la station McM 99 4c y est ajouté (losange, en bas à droite).

Cette glace avait été sélectionnée car des **bandes blanchâtres et translucides** sont visibles sur les carottes (voir 2e partie, chapitre II.3.). Ces bandes ne se retrouvent absolument pas dans les variations de texture de la glace, et ne sont par conséquent pas expliquées par celles-ci. Par contre, l'analyse de la texture de la glace nous permet de constater que ces bandes se situent à des profondeurs correspondant à de la glace columnaire. Leur formation est par conséquent liée au mode de formation de ce type de glace, à savoir par congélation directe de l'eau de mer. Nous y reviendrons plus loin.

5e PARTIE :

CONTENU TOTAL EN GAZ DES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans la 3e partie au chapitre I, le contenu total en gaz est mesuré à l'aide d'une ligne de vide reliée à une pompe Toepler.

II. Glaces artificielles d'Interice III

Le contenu total en gaz des glaces produites dans le cadre de l'expérience « Interice III » a été analysé de façon systématique (tous les 2 cm, sur toute l'épaisseur de glace) pour les échantillons récoltés les **jours # 3, 10 et 18** dans les réservoirs « High light 1 » (A), « Low light » (C), « Bioref » (D) et « 34 ref » (J) (voir figure 2.I.1).

L'évolution du contenu total en gaz (en ml de gaz/kg de glace) avec la profondeur pour les différents échantillons analysés est présentée en figure 5.II.1.

II.1. Glaces échantillonnées les jours # 3 et 10

Le contenu total des glaces échantillonnées les **jours # 3 et 10** sont majoritairement compris entre 5 et 10 ml de gaz/kg de glace pour l'ensemble des réservoirs, même si des valeurs basales plus importantes (jusqu'à 20 ml de gaz/kg de glace) sont parfois observées (jour # 3/High light 1, jour # 3/34 ref, jour # 10/34 ref). En effet, la comparaison avec les lames minces (figure 4.II.1) montre que ces profondeurs contiennent une forte proportion d'eau du réservoir congelée en bloc suite à l'échantillonnage. Le contenu total est par conséquent sensiblement plus important car aucun rejet de gaz n'a eu lieu suite à la progression d'un front de gel. Comme nous l'avons vu dans la 1e partie au chapitre I.3.f.1., la congélation instantanée d'eau de mer (sans fractionnement chimique) mène en effet à un contenu total en gaz de 23.75 ml gaz/kg de glace.

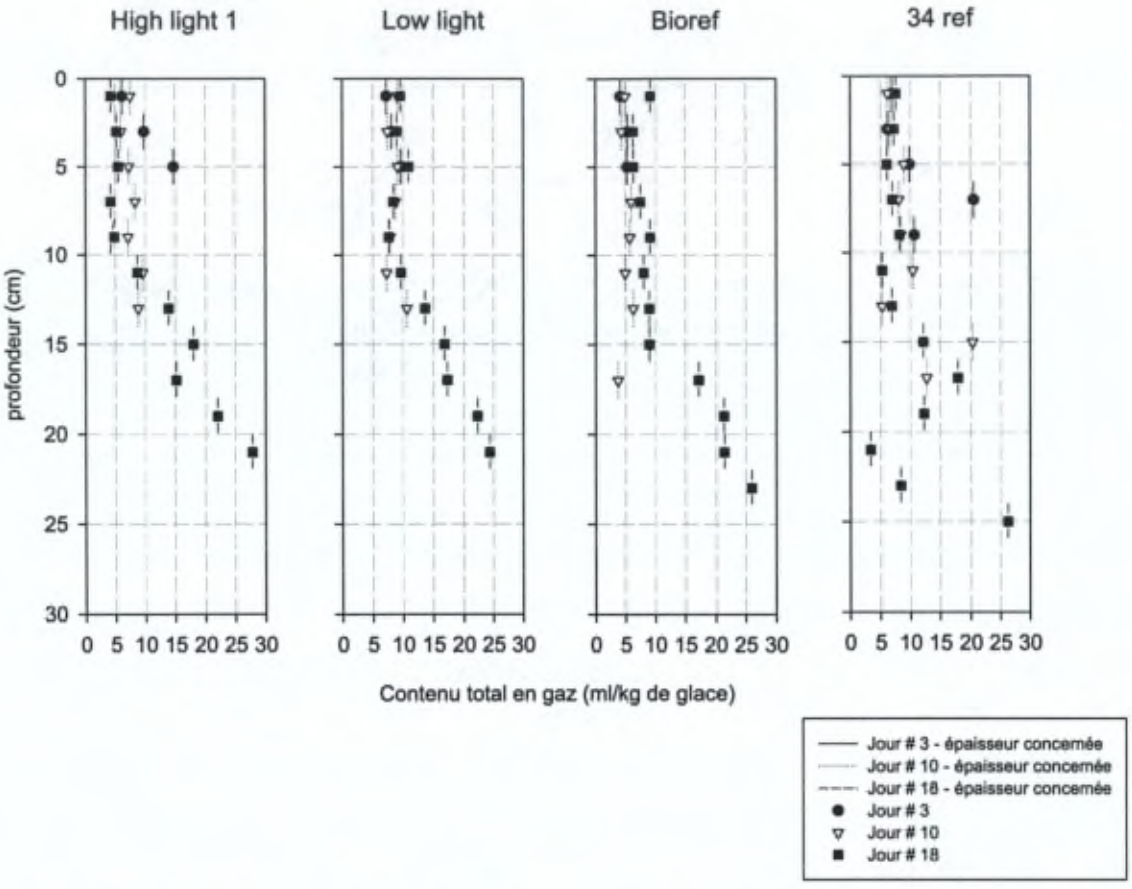


Figure 5.II.1. Contenu total en gaz des blocs échantillonnés les jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs. Les valeurs obtenues, représentées par les symboles, correspondent à une valeur moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon analysé, représentée par les tirets (« épaisseur concernée »).

Killawee et al. (1998) et Tison et al. (2002) ont pu déterminer, comme nous l'avons vu dans la 1e partie au chapitre I.3.f.1., les niveaux de sursaturation nécessaires pour permettre la formation d'une bulle en milieu calme ou en présence d'un courant respectivement. Un calcul simple permet d'en déduire le volume total de gaz qui sera mesuré lorsque ce niveau est atteint :

- L'eau de mer contient 23.75 ml de gaz dissous/l d'eau.
- Une glace qui vient de se former (et donc qui est à température de -1.9°C) contient 157 ml de saumure/kg de glace (valeur calculée à l'aide de la formule de V_b/V présentée dans la 1e partie au chapitre I.3.d.1.).
- S'il n'y a pas d'enrichissement de la saumure au niveau de l'interface, cette glace contiendra par conséquent (23.75 ml gaz/l saumure x 0.157 l de saumure/kg de glace =) 3.73 ml de gaz/kg de glace.
- Or, un niveau de sursaturation de 2.2 à 2.5 en milieu calme, et de 1.4 en présence d'un courant, est nécessaire pour permettre la formation des

bulles, ce qui nous donne de 8.2 à 9.3 et 5.2 ml de gaz/kg de glace respectivement.

Les résultats d'analyses de glaces échantillonnées dans des conditions similaires à l'expérience Interice III (expérience « Interice II »[39], Tison et al., 2002) montrent qu'en effet 5 ml de gaz/kg de glace sont observés au moment où la sursaturation est suffisante pour initier la formation de bulles dans une zone soumise à un courant.

Ces valeurs de contenu total en gaz comprises entre 5 et 10 ml de gaz/kg de glace, obtenues pour les glaces échantillonnées lors de l'expérience « Interice III », pourraient donc être signe qu'il y a déjà **formation de bulles** de gaz à l'interface lors de la croissance de la glace, des pompes étant présentes dans les réservoirs.

II.2. Glaces échantillonnées le jour # 18

Les profils du **jour # 18** sont similaires à ceux du jour # 10 jusqu'à 12 cm de profondeur, puis le contenu en gaz de la glace augmente très nettement, pour atteindre des valeurs supérieures à 23.75 ml de gaz/kg de glace. Cette variation caractérise l'ensemble des réservoirs, à l'exception du « 34 ref ». Cette augmentation se faisant de manière progressive au niveau des réservoirs « High light 1 », « Low light » et « Bioref », cela implique qu'il ne s'agit pas d'un biais lié à la méthode d'extraction mais bien d'une **caractéristique acquise in situ** lors de la formation de la glace. Cette caractéristique peut s'expliquer par l'évolution du dispositif expérimental vers un système fermé (l'entretien des trop-pleins n'ayant pas eu lieu entre les jours # 11 et 18).

En effet, nous l'avons vu dans la 1e partie au chapitre I.3.f.1, le rejet des impuretés (dont les gaz) lors de la formation de la glace mène à la sursaturation de l'eau située à l'interface. L'augmentation du contenu total en gaz pourrait ainsi être liée à une **accumulation des gaz** dans l'eau si les échanges avec l'atmosphère n'ont plus eu lieu.

La glace présente au-dessus de 12 à 14 cm d'épaisseur contient moins de 10 ml de gaz/kg de glace alors que la solubilité générale des gaz dans l'eau à 35‰ est de 23,75 ml de gaz/kg d'eau. Plus de la moitié des gaz a donc été continuellement

[39] L'expérience « Interice II » a été menée au sein du bassin expérimental HSVA en novembre-décembre 1998. Au cours de l'expérience « Interice II », la congélation a eu lieu dans le grand bassin lui-même et non dans des réservoirs insérés dans celui-ci (comme lors d'« Interice III »), et la température atmosphérique était de −15°C (en début d'expérience). Deux zones avaient été délimitées au sein du grand bassin : une zone calme et une zone soumise à un courant généré par des pompes. Les détails pratiques et résultats de cette expérience sont fournis par Tison et al. (2002).

rejetée dans l'eau. Par conséquent, si l'eau n'a plus été en contact avec l'atmosphère, les gaz rejetés lors de la formation de la glace ont pu s'accumuler sous forme de bulles à l'interface, pour peu que la sursaturation ait été suffisante pour permettre la formation de ces bulles. Notons que le niveau de sursaturation était déjà favorable dès les premières phases de gel (contenu total en gaz supérieur à 5 ml/kg de glace). La quantité et la taille des bulles formées vont ensuite augmenter avec la congélation progressive de l'eau, ce qui explique les caractéristiques du profil au-delà de 14 cm d'épaisseur de glace dans les blocs du jour d'échantillonnage # 18.

Le contenu total en gaz dans le réservoir **« 34ref »** présente un profil beaucoup plus irrégulier que les autres réservoirs. Or, celui-ci présente également une texture contrastée. Les échantillonnages de glace y ayant été plus nombreux (et moins espacés dans le temps), il est probable que l'eau de ce réservoir a été mise régulièrement en contact avec l'atmosphère, ce qui a permis d'éviter une accumulation de gaz aussi marquée dans l'eau.

II.3. Comparaison avec la salinité

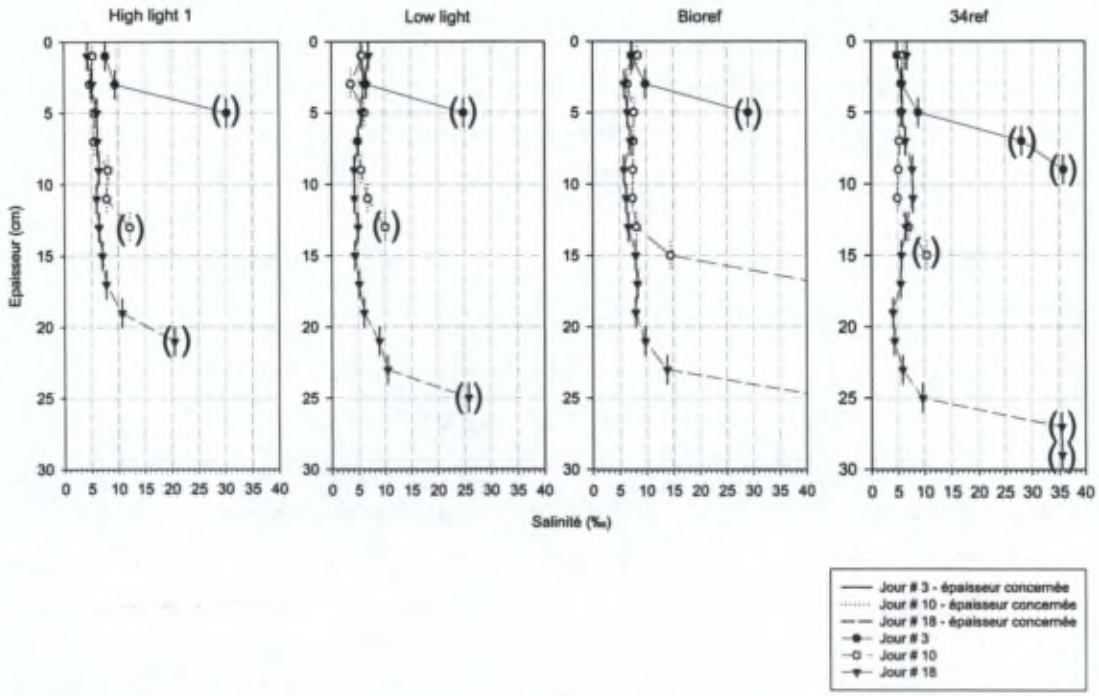


Figure 5.II.2. Salinité de la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs. Les échantillons entourés de parenthèses correspondent à ceux dont la valeur est influencée par la congélation en bloc de l'eau du réservoir.

Le **rejet des impuretés** lors de la formation de la glace peut également être prouvé par la salinité de la glace et par l'évolution de la composition de l'eau sous-jacente. La salinité de la glace a été mesurée à l'aide d'un conductimètre (voir 3e partie, chapitre III).

Les glaces échantillonnées présentent un **profil de salinité**, représenté en figure 5.II.2, caractéristique d'une glace de mer jeune, comme décrit dans la 1e partie au chapitre I.3.c. Pour rappel, ce profil est expliqué par le rejet des impuretés par la glace lors de sa formation. La salinité moyenne (le niveau basal correspondant à la congélation en bloc de l'eau après l'échantillonnage, représenté entre parenthèses sur la figure 5.II.2 exclu) est de 6.6‰. Le tableau de résultats de ces analyses se trouve en annexe H.

Des analyses chimiques ont également été réalisées par chromatographie en phase liquide et spectrométrie d'absorption atomique (voir 3e partie, chapitres IV et V), sur les échantillons d'eau pris lors des différents échantillonnages, sous la glace, au milieu du réservoir et au fond, et montrent effectivement une nette **augmentation de la concentration** en ions entre les jours # 3, 10 et 18. La figure 5.II.3 montre l'évolution du chlore (anion principal), dans les différents réservoirs. On peut y observer l'augmentation de concentration avec la progression du front de gel, plus marquée pour certains réservoirs. Le détail des résultats et les graphes des autres ions se trouvent en annexe H.

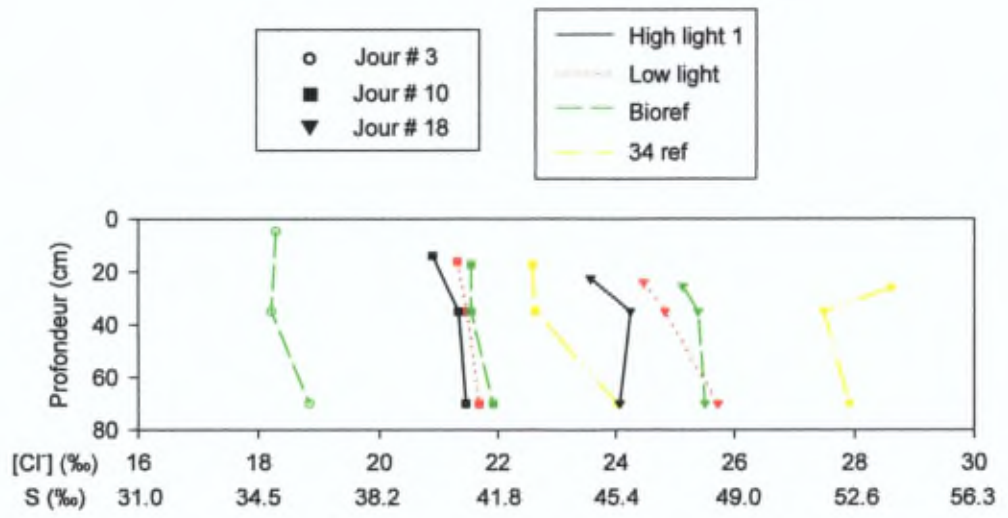


Figure 5.II.3. Concentration en ion chlore (et équivalent en salinité suivant la relation déterminée au sein de ces glaces - voir annexe H) de l'eau contenue sous la glace lors des échantillonnages des jours # 3, 10 et 18 dans les différents réservoirs.

Les profils du contenu total en gaz de l'échantillon du jour # 18 et les analyses chimiques de l'eau sous la glace sont sensiblement différents dans le **réservoir « 34 ref »** par comparaison aux trois autres. Ce réservoir était effectivement plus petit et également utilisé par des scientifiques finlandais en vue d'autres types d'analyses. La texture étant également différente, il semble que la dynamique de formation de la glace ait été plus particulière. Ce réservoir ne pourra par conséquent pas servir de terme de comparaison en conditions « abiotiques » pour les résultats de composition en gaz des différents échantillons comme initialement prévu.

III. Glaces naturelles : NBP 98/3

Le contenu total en gaz des glaces échantillonnées lors de la mission NBP 98/3 a été analysé de façon systématique. La résolution verticale est en moyenne de 9 cm, les **échantillons** provenant des blocs découpés en vue de la réalisation des lames minces. Dans les cas particuliers où la texture était hétérogène à plus petite échelle, les blocs ont été découpés en tranches plus fines, de façon à se conformer aux limites de la texture. Dans d'autres cas, et pour les mêmes raisons, deux blocs successifs ont parfois été rassemblés.

Ces analyses étant nombreuses et l'évolution du contenu total avec la profondeur parfois très variée d'un site à l'autre, nous ne reprendrons ici que des figures de synthèse. Le détail des valeurs comme des graphes se trouve en annexe J.

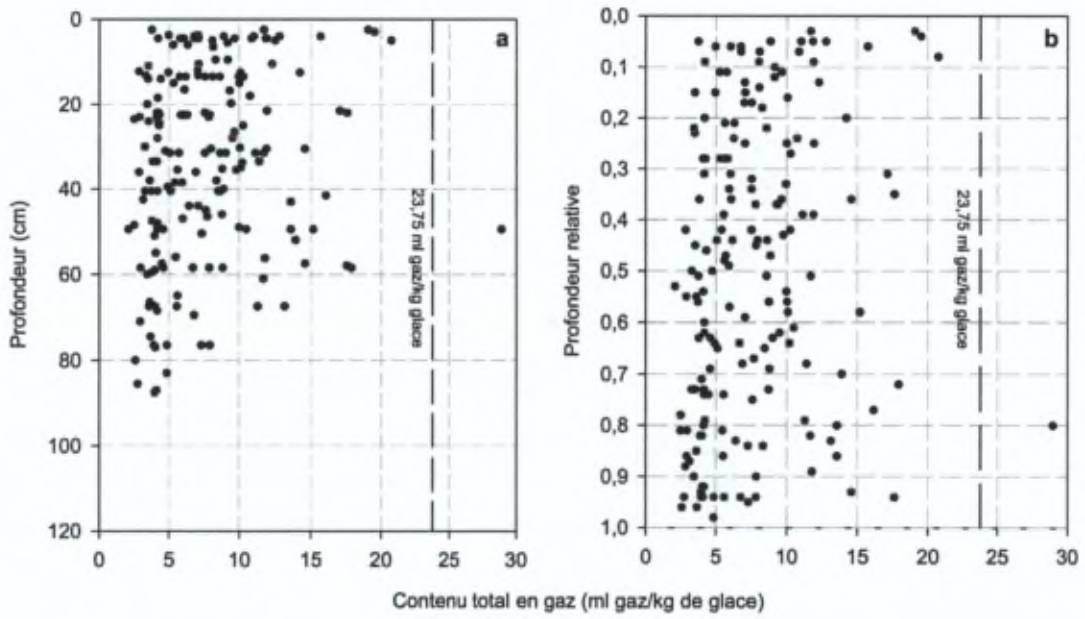


Figure 5.III.1. Contenu total en gaz de l'ensemble des échantillons des carottes NBP 98/3.
a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte.

La figure 5.III.1 montre le **résultat** des analyses de contenu total en gaz, toutes stations confondues, en fonction de la profondeur de l'échantillon dans la carotte. Le

graphe de gauche (a), sur lequel la profondeur est exprimée en centimètre, permet d'appréhender l'impact de l'amortissement de la vitesse de progression du front de gel avec l'épaisseur croissante de glace sur le contenu total en gaz. Le graphe de droite (b), sur lequel la profondeur des échantillons est exprimée de façon relative à l'épaisseur de chaque carotte, permet d'envisager la position de l'échantillon au sein de la carotte dans une étude comparative.

L'ensemble des valeurs de contenu total en gaz est compris entre **2.09 et 28.95 ml de gaz/kg de glace**, la majorité des échantillons se situant entre 2 et 13 ml de gaz/kg de glace. Ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature (entre 2 et 25 ml de gaz/kg de glace - voir 1e partie, chapitre I.3.f.1.).

Sur la figure 5.III.1.a, nous pouvons observer que la **variabilité** du contenu total en gaz semble plus importante en surface qu'en profondeur (mais le nombre d'échantillon y est également plus important). Cette observation n'est plus valable si l'on travaille en profondeur relative (figure 5.III.1.b).

A quelques exceptions près, le contenu total en gaz des échantillons **diminue avec la profondeur** (figure 5.III.1.a). Cette observation est en accord avec une diminution de la vitesse de congélation avec l'épaisseur de glace, permettant une diffusion plus efficace des gaz depuis la couche limite située à l'interface vers le réservoir (le k_{eff} diminue - voir 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.).

La **valeur maximale mesurée** est supérieure au contenu total en gaz observé lors de la congélation instantanée d'eau de mer (sans fractionnement chimique, 23.75 ml gaz/kg de glace). Différentes explications peuvent être avancées :

1. Cet échantillon a été prélevé au sein d'une des carottes de la station 160-1, située à l'extrémité Nord de la traversée (voir figure 2.II.12). Les stations de cette zone étant soumises au « pancake cycle » (voir 4e partie, chapitre III.1.), un **effet dynamique** (par exemple un « rafting ») pourrait être à l'origine d'un emprisonnement d'air atmosphérique. Cette explication est cependant peu probable, cet échantillon se situant à proximité de la base de la carotte (figure 5.III.1.b).
2. La concentration des saumures à l'avant de l'interface peut mener à une situation de **sursaturation** au sein de la couche limite par rapport à l'eau de mer, nous l'avons vu dans la 1e partie, au chapitre I.3.f.1. Il est par conséquent tout à fait possible que les saumures (et éventuellement bulles) récoltées contiennent plus de 23.75 ml de gaz/kg de glace, en particulier si le volume de saumure au sein de la glace est important, ce qui est le cas à la base des carottes.

3. Une **production biologique de gaz** pourrait également éventuellement avoir eu lieu au sein de ces échantillons, liée à la photosynthèse. Nous avons en effet vu dans la 1e partie (encart p. 59) que, selon Redfield et al. (1963), 138 moles d'oxygène sont produites à partir de 106 moles de dioxyde de carbone.

Nous y reviendrons au chapitre III.3. dans cette partie.

III.1. Efficacité de l'incorporation initiale

La figure 5.III.2 différencie les échantillons en fonction de la **texture** qui les caractérise. Les échantillons « mixtes » correspondent à des échantillons qui contiennent de la glace granulaire et de la glace columnaire (l'échantillonnage par texture étant impossible vu la taille de l'échantillon nécessaire). Le contenu total en gaz est clairement plus important et variable au sein des échantillons qui présentent une texture granulaire (entre 2.58 et 28.95 ml de gaz/kg de glace) qu'au sein de ceux ayant une texture columnaire (entre 2.09 et 11.85 ml de gaz/kg de glace).

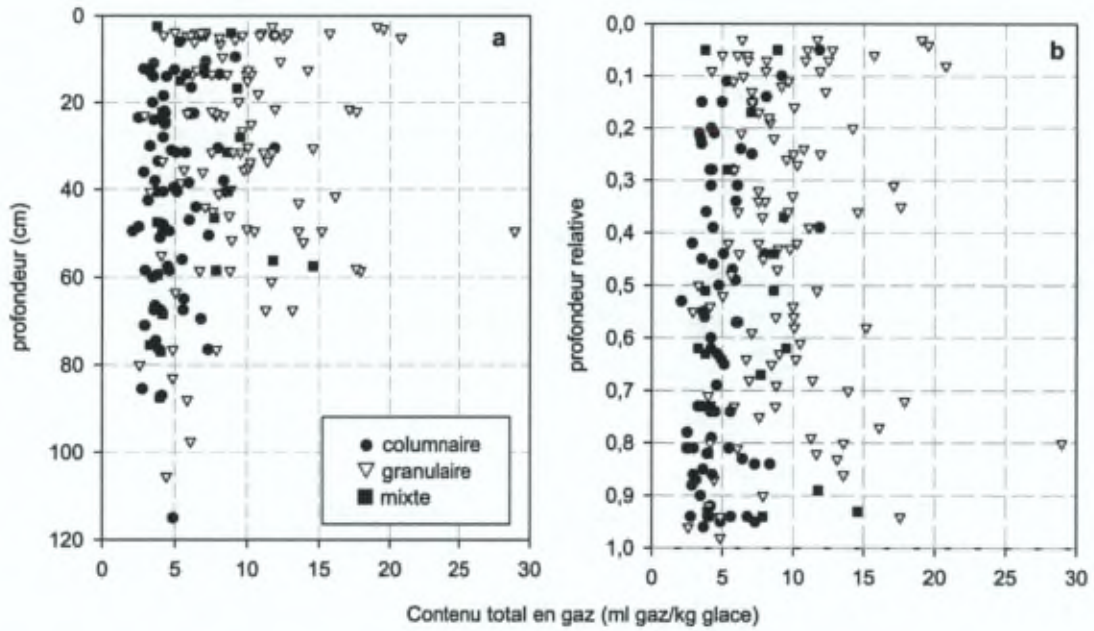


Figure 5.III.2. Contenu total en gaz de l'ensemble des carottes NBP 98/3, tenant compte de la texture des différents échantillons. a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte.

Le **mode de formation** de ces types de glace résulte par conséquent en un emprisonnement plus ou moins important de gaz. La diffusion des gaz solubles, tout

comme des autres impuretés, à l'avant de la glace lorsqu'elle se forme semble plus efficace lors de la progression d'un front de gel vers le bas (glace columnaire) que lors de la solidification de la « grease ice » à l'origine de la glace de frazil (voir 1e partie, chapitre I.2.c.1.). D'autre part, la glace granulaire comprend également (en plus de la glace de frazil) la « snow ice », généralement présente en surface des échantillons (quand il n'y a pas eu de « rafting »). La capture d'air atmosphérique lors de la formation de cette « snow ice » en surface du couvert de glace est un des processus contribuant au contenu total en gaz de la glace proposé par Tsurikov (1979) et exposé en 1e partie au chapitre I.3.f.1.

La **diminution** du contenu total **avec la profondeur** est observable (figure 5.III.2.a) au sein des deux types de texture (si l'on ne tient pas compte de l'échantillon ayant un contenu supérieur à 25 ml de gaz/kg de glace) et s'explique dans les deux cas par une augmentation de l'efficacité de la diffusion des gaz rejetés lors de la formation de la glace à une vitesse plus lente (le k_{eff} diminuant - voir 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.).

III.2. Effet température - salinité

Nous n'avons jusqu'à présent envisagé que l'efficacité de l'incorporation initiale de gaz dans la glace, à **température** constante proche du point de fusion. Dans ces conditions, aucun effet de la température sur la solubilité n'est à envisager.

L'effet de l'augmentation de la **salinité** de l'eau de mer présente **à l'interface** lors de la progression du front de gel est par ailleurs difficilement quantifiable, ne connaissant pas les vitesses instantanées de formation de la glace. D'autre part, l'utilisation du k_{eff} ou coefficient effectif (macroscopique) de fractionnement chimique lors de l'incorporation initiale des impuretés permet de relier les concentrations de l'élément dans la glace et dans le liquide loin de l'interface. Or, la salinité loin de l'interface reste constante (à la valeur de salinité de l'océan austral).

Au sein du « **skeletal layer** » cependant, la température diminuera progressivement avec la progression du front de gel, alors que la glace est encore perméable (jusqu'à -5°C - voir 1e partie, chapitre I.3.b.3.). D'autre part, une diminution de la température sera à l'origine de la congélation partielle des saumures présentes, et donc d'une augmentation de la concentration des sels dans les saumures restantes. Ces variations de température et de salinité pourraient par conséquent avoir un impact sur le contenu total en gaz jusqu'à l'occlusion des saumures (-5°C).

Une diminution de la température augmente la solubilité des gaz, par contre une augmentation de la salinité mène à une diminution de la solubilité (voir 1e partie, chapitre I.3.e.6.). D'après Papadimitriou et al. (2003), l'effet de la salinité semble dominant. Par conséquent, une diminution de la solubilité des gaz devrait être observée, à l'origine d'un dégazage et donc de la formation de bulles si le niveau de sursaturation est suffisant. Ces bulles, étant bloquées par la présence d'un couvert plus froid de glace sus-jacent, resteront au niveau du « skeletal layer ». Ceci limitera considérablement l'impact de la diminution de la solubilité sur la valeur mesurée du contenu total en gaz de la glace qui reflète, rappelons-le, la somme des gaz présents indépendamment de leur phase (dissoute ou gazeuse).

Enfin, pour des raisons similaires, les glaces soumises à une **température inférieure à -5°C** évoluent en milieu fermé. Une diminution de la solubilité des gaz dans les saumures restantes ne mènera par conséquent qu'à une différence de proportion entre les moles de gaz présentes sous forme dissoute et sous forme gazeuse, le nombre total de moles de gaz restant identique.

III.3. Influence de la biologie

Nous en avons brièvement parlé lors de la description des résultats, une variation du contenu en gaz liée aux **organismes présents dans la glace** pourrait avoir lieu au sein des glaces de mer, suite à l'activité photosynthétique et à la respiration. En effet, selon Redfield et al. (1963), la photosynthèse mène à la production de 138 moles d'oxygène à partir de 106 moles de dioxyde de carbone, et inversement pour la respiration. Les gaz étant ici considérés comme des gaz parfait, une augmentation ou diminution du nombre de moles total de gaz mènera à une variation du contenu total en gaz de la glace.

Les différentes carottes échantillonnées lors de cette mission présentent des concentrations variables en **chlorophylle *a***, indicateur de la production primaire (voir 1e partie, chapitre II.4.c.). Certains échantillons en contiennent une quantité négligeable, d'autres présentent des maxima de concentration importants (jusqu'à 97 µg de Chl *a*/l de glace fondue). L'expérience nous a montré (nous y reviendrons dans la 6e partie, chapitre III.1.) que l'effet de la biologie sur les propriétés des gaz contenus dans la glace est généralement marqué pour des concentrations de chlorophylle *a* supérieures à 1 µg/l de glace fondue.

La figure 5.III.3 représente les carottes « avec » ou « sans » chlorophylle (< ou ≥ 1 µg Chl *a*/l respectivement). Bien que la dispersion des valeurs soit importante, les échantillons caractérisés par un contenu en chlorophylle *a* ≥ 1 µg/l contiennent en moyenne 8.34 ml de gaz/kg de glace, et ceux contenant moins de 1 µg/l de Chl *a*, 7.24ml/kg de glace. Ces valeurs suggèrent un effet potentiel de l'activité biologique sur le contenu total en gaz.

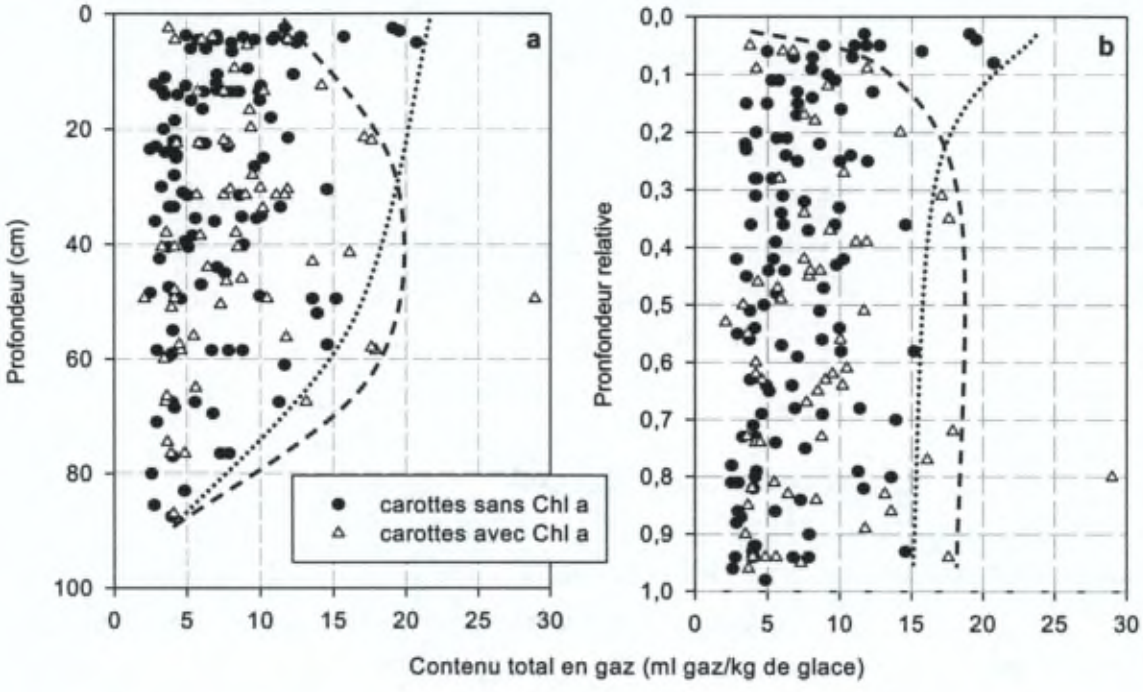


Figure 5.III.3. Contenu total en gaz de l'ensemble des carottes NBP 98/3, tenant compte du contenu en chlorophylle *a* des différents échantillons. a : Profondeur moyenne de l'échantillon exprimée en centimètre, b : Profondeur relative par rapport à l'épaisseur totale de chaque carotte. Les courbes délimitent les contenus maximaux observés en fonction de la profondeur, la valeur supérieure à 25 ml/kg de glace exceptée (tireté : avec chlorophylle *a* ; pointillé : sans chlorophylle *a*).

D'autre part, on peut observer sur le graphe en profondeur relative (figure 5.III.3.b) que les valeurs maximales se situent en surface pour les échantillons contenant peu de chlorophylle *a* (ce qui s'explique par une formation rapide de la glace et une texture granulaire). Pour les échantillons caractérisés par un contenu en chlorophylle *a* ≥ 1 µg/l par contre, on observe un minimum en surface (~5 ml/kg de glace). Les contenus plus importants, s'ils sont partiellement expliqués par de l'activité photosynthétique, correspondent donc à des populations internes et basales. Les valeurs minimales de surface s'expliqueraient alors par une limitation de l'accès aux nutriments ou de l'activité photosynthétique, la température de la glace étant

basse, ou par une prépondérance de la respiration (qui ne peut expliquer qu'une réduction limitée du contenu total en gaz, 106 moles de CO_2 étant formées à partir de 138 moles d'O_2 selon Redfield et al. (1963) - voir encart p. 59).

En outre, la figure 5.III.3.a. (profondeur en centimètres) met en évidence une diminution des contenus totaux en gaz des échantillons ayant un contenu en Chl *a* > 1 µg/l sous 60 cm d'épaisseur. Les populations basales des glaces plus épaisses que 60 cm seraient donc moins productives que les populations situées entre 20 et 60 cm, ce qui s'explique probablement par la quantité d'énergie lumineuse disponible (voir 1e partie, chapitres II.4. et II.5.).

Il faut cependant noter que la majorité des échantillons contenant plus de 1 µg/l de chlorophylle *a* présentent un contenu total en gaz inférieur à 15 ml/kg de glace, et similaire à celui d'échantillons « sans » chlorophylle. L'application d'un test de Student-Fisher à ces données (populations de variance inégale, à effectif élevé) montre en effet que l'hypothèse d'égalité de ces moyennes (sur toute l'épaisseur des carottes) est à accepter (pour toute valeur de α) (Dagnelie, 1973, 1975).

La plausibilité de l'impact de l'activité biologique sur les propriétés des gaz de la glace de mer sera par conséquent à préciser par l'examen de la composition des gaz contenus dans ces glaces.

III.4. En résumé

Le **mode et la vitesse de formation de la glace**, son **épaisseur** et, éventuellement, son **contenu en algues** permettent d'expliquer le contenu total en gaz des échantillons de glace de mer récoltés au cours de la campagne NBP 98/3.

Notons cependant que ces différents facteurs sont en réalité liés : la formation de la glace de frazil mène en effet à des concentrations d'algues plus élevées par rapport à l'eau de mer que lors de la formation de glace columnaire (voir 1e partie, chapitre II.2.a.). En contrepartie, une glace de surface enrichie en algues de la sorte pourra montrer une activité photosynthétique faible en raison des basses températures et de la déficience corrélative en nutriments. D'autre part, l'épaisseur de glace influence l'activité photosynthétique des algues contenues dans la glace de mer via l'amortissement progressif de l'intensité lumineuse disponible.

La multiplicité des facteurs explicatifs du contenu total en gaz ne permet cependant pas de détecter avec certitude l'impact de la biologie sur les propriétés des gaz présents dans la glace de mer.

IV. Glaces naturelles : McM 99

Comme nous l'avons signalé dans la 2e partie, au chapitre II.3., l'examen de la carotte McM 99 4 a pour **but** de discerner les propriétés chimiques qui caractérisent les alternances de bandes « blanchâtres-translucides » (fréquemment décrites dans les glaces de mer tant en mer ouverte que dans les régions côtières). L'objectif est de comprendre les mécanismes physico-chimiques et/ou biologiques associés à leur formation.

L'explication **traditionnellement** donnée à la formation de ces bandes associe cette alternance à des fluctuations dans la vitesse de progression du front de gel, et donc de l'incorporation d'impuretés (voir 2e partie, chapitre II.3.). Des analyses du **contenu total en gaz** et de la **salinité** de ces bandes (blanchâtres et translucides séparées) ont par conséquent été réalisées pour tester cette hypothèse.

Etant donné la quantité de glace nécessaire pour les analyses de **contenu total en gaz**, et vu l'épaisseur des bandes concernées (entre 0.4 et 1.6 cm au sein des bandes les plus visibles), il n'a été possible de réaliser ce type d'analyse qu'au niveau des binômes « blanchâtre-translucide » présentant les bandes les plus épaisses. Les bandes blanchâtres ou translucides de deux binômes successifs ont cependant parfois dû être analysées ensemble en vue d'obtenir suffisamment de matière (cercles pleins reliés par des crochets sur la figure 5.IV.1).

La totalité des échantillons prélevés ayant été nécessaire pour les analyses de contenu total en gaz, les analyses de **salinité** ont été réalisées sur d'autres binômes « blanchâtre-translucide », plus fins. En réalité, nous en avons mesuré la **chlorinité** (proportionnelle à la salinité suivant un facteur 1.80655 (Pinet, 2000) en supposant que ce rapport est conservé lors de l'incorporation de cet élément dans la glace) car ce type d'analyse ne nécessite que 0.5 ml de glace fondue. Ces analyses ont été réalisées à l'aide du chromatographe en phase liquide (décrit dans la 3e partie au chapitre IV et en annexe D).

L'ensemble des résultats est repris dans l'annexe I.

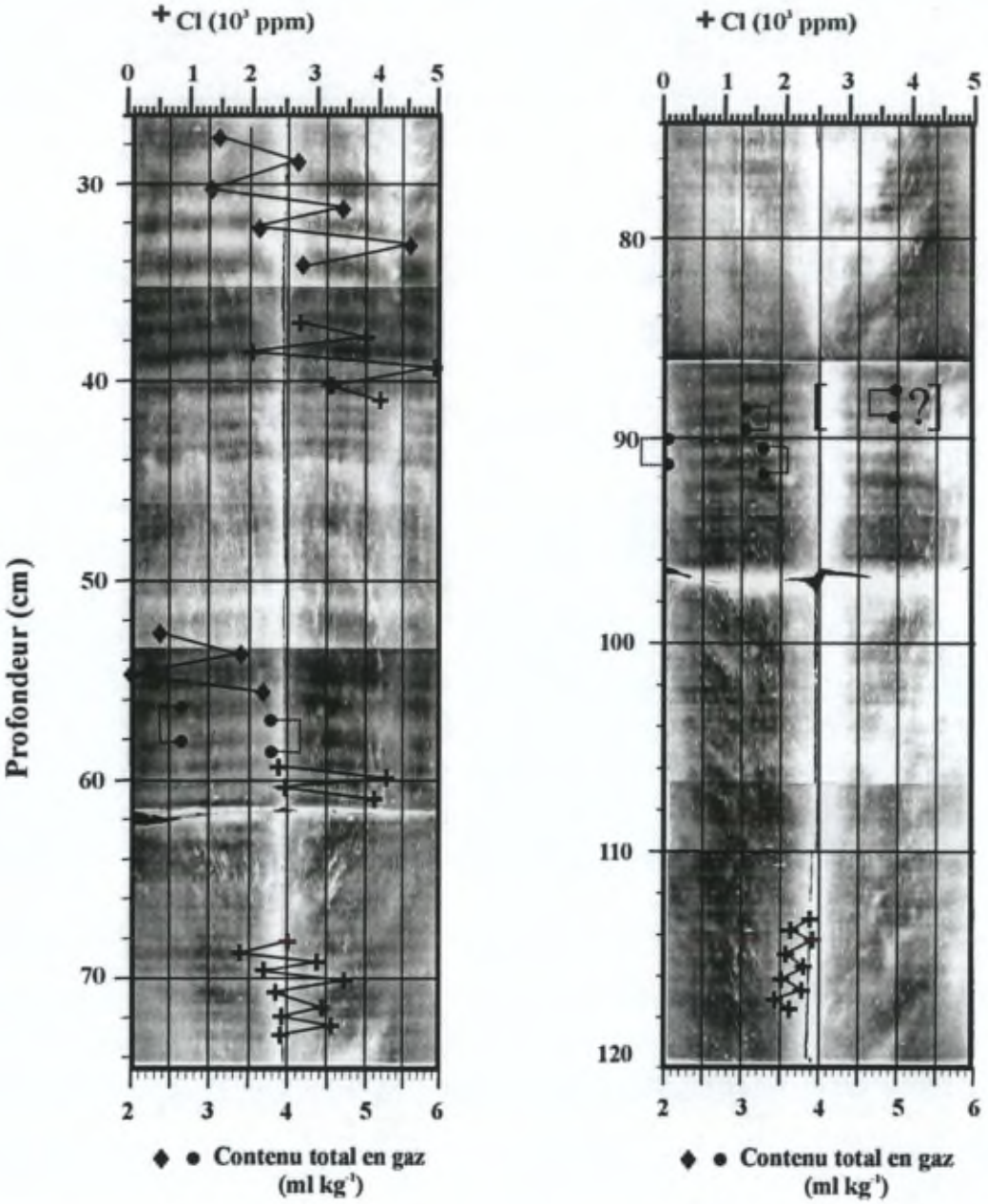


Figure 5.IV.1. Contenu total en gaz (représenté par des losanges lorsque les bandes ont été analysées individuellement et par des cercles pleins lorsque 2 bandes successives ont été analysées simultanément, axe du dessous) et concentration en chlore (croix, axe du dessus) des niveaux blanchâtres et translucides de la glace McM 99 4c (d'après Verbeke et al., 2002, p. 163).

IV.1. Résultats des analyses

Les résultats des analyses de contenu total en gaz et de chlorinité sont présentés sur la figure 5.IV.1.

Les analyses révèlent d'intéressants **contrastes** entre les niveaux blanchâtres et translucides, autant en ce qui concerne la chlorinité que le contenu total en gaz : les niveaux blanchâtres sont en effet non seulement plus riches en chlore mais également en gaz, selon un facteur d'enrichissement compris entre 1.3 et 1.7 dans les deux cas. La seule exception correspond au contenu total en gaz mesuré au sein d'un doublon de bandes situé à ~88 cm de profondeur (mis entre crochets annotés d'un « ? » sur la figure 5.IV.1) contenant quelques grosses bulles liées à la présence d'un chenal de drainage de la saumure.

D'autre part, le contenu total en gaz et la chlorinité augmentent avec la **profondeur** dans les 50 cm supérieurs de la carotte, puis diminuent avec la profondeur. Cette observation est valable tant au sein d'une même zone d'échantillonnage qu'entre les différentes zones analysées sur l'épaisseur de la carotte. Le **contraste** entre les deux types de bandes diminue également avec la profondeur pour ce qui est de la chlorinité, mais pas pour le contenu total en gaz.

Les **teneurs totales en gaz** (entre 2 et 5.6 ml/kg de glace) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les échantillons prélevés en l'absence de courant lors de l'expérience « Interice II » (Tison et al., 2002 - dont les résultats ont été brièvement envisagés au chapitre II.1.). Cette gamme de valeur est caractéristique d'une glace dans laquelle on n'observe pas (ou peu) de formation de bulles.

En conclusion de l'analyse de ces résultats, nous pouvons dire que le **contraste visuel** est donc effectivement un contraste lié autant au contenu en gaz (dans ce cas-ci, sous forme dissoute) qu'à celui en sel.

IV.2. Formation des bandes

IV.2.a. Périodicité des bandes

La distribution régulière des bandes sur l'épaisseur de glace columnaire suggère l'existence d'un cycle de croissance. Il est possible de le vérifier en utilisant un modèle thermodynamique dans lequel le taux de croissance de la glace est associé au taux d'extraction de la chaleur vers l'atmosphère[40] :

[40] Pour rappel, ce modèle est également utilisé dans le cadre des expériences de congélation (voir annexe G.3) de façon à calculer le gradient de température à imposer à l'alcool en vue d'obtenir une vitesse de progression du front de gel constante dans le réservoir.

$$-L\rho \frac{d z_0}{d t} = \kappa \frac{\delta T}{\delta z}$$

où $L\rho$ correspond à la chaleur latente de fusion par unité de volume ($2.93\ 10^5\ J/m^3$), z_0 à l'épaisseur de glace, t au temps (s), κ à la conductivité thermique du couvert de glace de mer (2.1 W/m °C) et T à la température de la glace (°C) à une profondeur z_0 sous la surface. Le gradient de température $\delta T/\delta z$ peut être calculé par le rapport entre la différence de température en surface ($T_{(0)}$) et à l'interface ($T_{(z0)}$), et l'épaisseur de glace :

$$\frac{\delta T}{\delta z} = \frac{T_{(0)} - T_{(z0)}}{z_0}$$

L'intégration de la relation obtenue nous permet d'exprimer l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps :

$$z_0^2 = \{(-2\kappa/L\rho)\ [T_{(0)}-T_{(z0)}]\}\ t$$

où $2\kappa/L\rho$ vaut $1.4\ 10^{-8}\ m^2/s\ °C$. Cette équation montre que le carré de l'épaisseur de glace devrait approximativement évoluer de façon linéaire avec le temps, aux variations de la température de surface près, la température à l'interface étant considérée comme constante ($T_{(z0)}$ = -1.9°C).

L'application de cette formule à 5 séries de bandes (31 à 45 cm, 56 à 64 cm, 71 à 79 cm, 89 à 96 cm et 104 à 108 cm de profondeur) a permis au Prof. J. Trödahl (School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University, New Zealand) de montrer que des températures de surface cohérentes avec celles mesurées dans la baie de McMurdo (lorsque la glace a 1 m d'épaisseur) sont obtenues pour une périodicité de 24±5h (pour le binôme de couche « blanchâtre-translucide », soit ~12h par couche) (Verbeke et al., 2002).

IV.2.b. Impact des variations de température de surface

Trödahl et al. (2000) ont pu montrer que les variations rapides de température ne pénètrent pas à des profondeurs importantes dans la glace. D'après ces auteurs, seules les variations de température ayant une période plus grande que P_0 seront détectables à la profondeur z_0 :

$$P_0\ (h) = 400\ (h/m^2)\ z_0^2\ (m^2)$$

Ainsi, à 0.3 m (profondeur à laquelle les premières bandes apparaissent), P_0 vaut 36 heures et à 1 m, 400 heures (soit 16 jours). La périodicité de 24h±5h obtenue par Trödahl (voir plus haut), et ce **quelle que soit la profondeur des bandes**, ne peut donc s'expliquer par les variations journalières de la température de l'air en surface.

IV.2.c. Mécanismes de formation des bandes

Comme nous venons de le voir, la formation des bandes ne peut être expliquée par une variation de la **vitesse de progression du front de gel** liée aux variations de température de surface.

Une variation de la **luminosité** pourrait éventuellement expliquer un changement du contenu total en gaz. En effet, 138 moles d'oxygène sont produites à partir de 106 moles de dioxyde de carbone (Redfield et al., 1963), et l'activité photosynthétique, liée à la luminosité, est plus importante à midi que minuit. Des variations de luminosité n'expliquent cependant pas la différentiation de la chlorinité également observée entre les bandes blanchâtres et translucides. Cette explication est par conséquent à rejeter.

Nous avons vu dans la 2e partie, au chapitre II.1.b.2., que la mer de Ross est également soumise à un autre cycle diurne : **les marées**. D'autre part, si les courants sont plus forts à marée descendante que montante, un tel phénomène pourrait expliquer une dynamique d'incorporation des impuretés différente sur un cycle de 24 heures.

En effet, comme nous l'avons vu dans la 1e partie, au chapitre I.3.a.1.1., la progression d'un front de gel vers le bas (dans le cas de formation de glace columnaire) mène à la formation d'une **couche limite** à l'interface présentant une diminution exponentielle de la concentration en impuretés lorsqu'on s'éloigne de l'interface dans l'eau sous-jacente. De la diffusion se produit au sein de cette couche limite, sous l'effet du gradient de concentration. L'**épaisseur** de cette couche peut être réduite par la présence de convection au sein de la colonne d'eau qui, de plus, homogénéise sa composition, ou d'un courant (par exemple de marée). Si un certain équilibre est atteint entre le flux d'impuretés rejetées dans la couche limite par la glace en formation et la diffusion des impuretés hors de la couche limite, la première loi de Fick s'applique. Le **facteur d'enrichissement** de la couche limite par rapport au réservoir (C_{iw}/C_{bw}) alors obtenu est, pour un même élément, uniquement fonction de la vitesse de congélation (V) et de l'épaisseur de la couche limite (z_{bl}) (voir 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.) :

$$\frac{C_{iw}}{C_{bw}} = \frac{V\, z_{bl}}{D} + 1$$

Etant donné que les contenus totaux en gaz et les concentrations en chlore sont plus élevés pour les couches blanchâtres, ce facteur a dû être plus important lors de la formation de celles-ci. Or, les contenus totaux mesurés nous ont permis de faire l'hypothèse qu'aucune nucléation de bulle n'a eu lieu (voir chapitre IV.1.), ce qui nous permet de réfléchir en terme de diffusion uniquement. L'**efficacité de la diffusion** dépend de deux facteurs : la vitesse de progression du front de gel et l'épaisseur de la couche limite.

1. Les **variations de la vitesse de congélation**, liées aux variations des températures de surface, nous l'avons dit, ne peuvent pas être rendues responsables de la formation des bandes en profondeur. Par contre, une diminution de la vitesse de congélation avec le temps (et l'augmentation de l'épaisseur de glace) peut être responsable de la diminution de la concentration en chlore et du contenu total en gaz avec la profondeur (le k_{eff} diminuant - voir 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.). L'augmentation des concentrations observée ici dans les 50 cm de surface peut par contre être expliquée par une période de refroidissement en début d'hiver (et d'augmentation de la vitesse de congélation).
2. Le contraste entre les bandes au sein d'un même niveau ne peut par conséquent être expliqué que par les **variations d'épaisseur de la couche limite**. Celle-ci peut notamment être « tronquée » par la convection accrue liée à la présence d'un courant sous la glace, à l'interface.
   Comme nous l'avons vu dans la 2e partie, au chapitre II.1.b.2., les courants observés dans cette région sont plus forts à marée descendante que montante, et les marées sont diurnes. Ainsi, pendant les 12 heures de marée montante, la couche limite est plus épaisse (car le courant est moins fort et donc la couche limite moins tronquée). Dans ce cas, le gradient de concentration dans cette couche est plus faible. La diffusion vers l'eau sous-jacente est donc moins efficace et l'enrichissement à l'interface plus important. Une couche blanchâtre est formée. Lors des 12 heures de marée descendante, le courant est plus fort et la couche limite plus fine, ce qui favorise la diffusion hors de celle-ci et diminue l'enrichissement à l'interface. Une couche translucide est formée. Un tel effet de la vitesse du courant sur la diffusion de l'oxygène hors de la couche limite avait également été observé par McMinn et al. (2000).

6e PARTIE :

COMPOSITION DES GAZ DANS LES GLACES DE MER ETUDIEES

I. Spécificité des glaces de mer

I.1. Introduction

Les analyses de la composition des gaz ont initialement été réalisées à l'aide du GC « Varian » suivant la méthode dite « traditionnelle » du laboratoire, expliquée dans la 3e partie, au chapitre II et en annexe B. Pour rappel, cette méthode implique d'insérer l'échantillon de glace dans une gamelle plongée dans un bain d'alcool refroidi à -60°C et dans laquelle le vide (10^{-4} torr) est réalisé. La glace est ensuite broyée et le gaz libéré injecté dans le chromatographe par diffusion.

Les différentes analyses réalisées avant ce travail et au début de celui-ci sur de la glace de mer ont concerné un tiers des carottes échantillonnées au cours de la mission NBP 98/3, ainsi que les échantillons de glace pris lors des missions Interice II et Interice III, et la carotte McM 99 4 (voir 2e partie). Le résultat des différentes injections réalisées à partir d'un même échantillon de glace montre une **augmentation progressive de la concentration mesurée en CO_2**, jusqu'à atteindre une valeur palier. La pression d'injection augmente également d'une injection à l'autre pour les premières injections avant de redescendre. Ce processus est particulièrement bien illustré dans le cadre des analyses réalisées sur la carotte McM 99 4 (voir tableau 6.I.1).

Pinj (torr)	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	Somme (%)	Pinj (torr)	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	Somme (%)
0.47	5.0829	19.826	39.841	64.75	0.28	5.4998	14.579	38.705	58.78
0.43	9.0788	26.376	60.081	95.54	0.34	16.2976	21.361	59.652	97.31
0.45	11.3863	25.612	53.671	90.67	0.34	16.8235	20.343	57.703	94.87
0.73	16.3852	23.866	55.776	96.03	0.29	16.3068	19.784	57.207	93.30
0.62	17.5594	25.203	54.917	97.68					
0.58	18.0563	24.908	53.627	96.59					

Tableau 6.I.1. Résultats des injections successives pour les niveaux 2 (blanchâtre, à gauche) et 3 (translucide, à droite) de la carotte McM 99 4d1.

On remarque sur le tableau 6.I.1 que la valeur palier atteinte par la concentration en dioxyde de carbone dans ce cas vaut plus du double de la valeur de départ, et n'est parfois atteinte qu'après 5 à 6 injections. D'autre part, la différence entre les résultats des injections et le nombre d'injections nécessaire pour atteindre la valeur palier est d'autant plus important dans les glaces correspondant aux niveaux blanchâtres. Pour ces deux exemples, la première injection est sensiblement différente des autres car fortement influencée par la présence de vapeur d'eau (ces analyses ont été réalisées dans des conditions de chaleur et d'humidité importantes).

Le fait que l'effet observé soit plus prononcé dans le cas des niveaux blanchâtres, qui sont (nous l'avons vu dans la 5e partie, au chapitre IV) plus salés que les niveaux translucides suggère que la **salinité** soit un facteur important dans l'explication de ce phénomène. Au sein des différents composés à l'origine de la salinité de l'eau de mer (et de la glace)[41], les sels et ions capables d'influencer la concentration en dioxyde de carbone sont ceux impliqués dans l'équilibre des carbonates. Ce type d'interférences liées aux impuretés carbonatées a également été mis en évidence dans le cas des sondages profonds au centre des calottes polaires, quoique leur impact soit probablement plus limité dans ce cas (glaces continentales) (Tschumi et Stauffer, 2000).

I.2. Le système des carbonates

I.2.a. Les différents composés du système des carbonates

L'évolution des concentrations observées au cours des mesures successives décrites ci-dessus est sans doute liée au **rééquilibrage du système des carbonates** présent dans les saumures contenues dans la glace.

Comme le montre la figure 6.I.1, dans l'océan, et par conséquent dans les saumures prises au piège au sein de la glace de mer, le dioxyde de carbone existe en effet sous quatre formes inorganiques : **CO_2 dissous (libre)**, **H_2CO_3**, **HCO_3^-** et **CO_3^{2-}**. Les constantes d'équilibre concernées correspondent à K_0 (coefficient de solubilité du CO_2 dans l'eau de mer) et K_1 et K_2 (première et seconde constante de dissociation de l'acide carbonique respectivement).

[41] Voir dans la 1e partie, le chapitre I.3.d.2.

$$K^*_1{}^{42} = [HCO_3^-][H^+] / [CO_2] \quad \text{et} \quad K^*_2 = [CO_3^{2-}][H^+] / [HCO_3^-]$$

$$\text{où } [CO_2] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3]$$

(Skirrow, 1975 ; Unesco, 1983 ; Millero, 1995 ; Stumm et Morgan, 1996 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

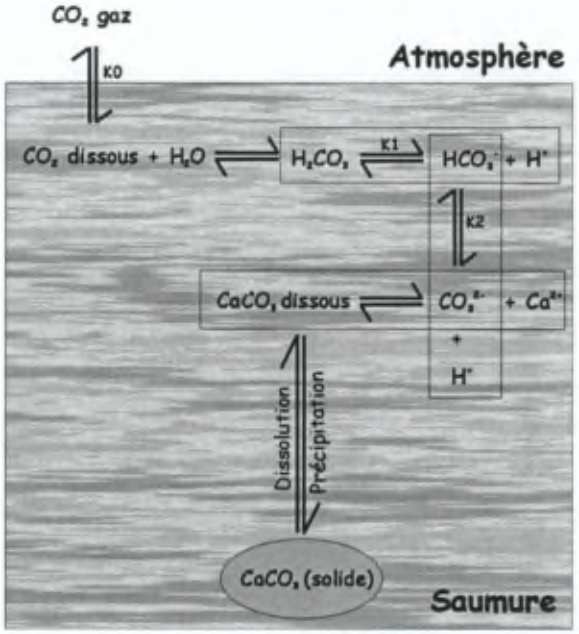


Figure 6.I.1. Le système des carbonates dans la glace de mer (figure adaptée pour la glace de mer à partir de la figure 5.19d de Pinet, 2000).

Ces constantes d'équilibre dépendent de la température, de la pression et de la salinité (nous y reviendrons), et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique (K_0 exclu) est de l'ordre de la minute (Zeebe et al., 1999 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

La description quantitative du système des carbonates se fait via deux indices (Skirrow, 1975 ; Unesco, 1983 ; Millero, 1995 ; Stumm et Morgan, 1996 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) :

- La somme des concentrations des quatre formes inorganiques du dioxyde de carbone correspond au **Carbone Inorganique Dissous total** (« dissolved inorganic carbon » ou DIC (également symbolisé C_T ou ΣCO_2), en µmol/l) :

[42] L'astérisque montre que les équations données ici correspondent aux constantes « stœchiométriques » de dissociation de l'acide carbonique (exprimées en fonction des concentrations), par opposition aux constantes « thermodynamiques » qui sont exprimées en fonction de l'activité ionique (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Voir l'annexe N pour plus de détails sur la notion d'activité si nécessaire.

$$DIC = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

- L'**Alcalinité des Carbonates** (« carbonate alkalinity » ou *CA*, en µmol/l) quant à elle tient compte des charges des différents composés carbonatés en jeu :

$$CA = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}]$$

L'**Alcalinité Totale** (« total alkalinity » ou TA, en µmol/l) inclut également les composés boriques et d'autres composés plus mineurs :

$$TA = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + \text{composés mineurs.}$$

La valeur typique de TA pour les eaux de mer de surface = 2300 µmol/l (Copin Montégut et Copin Montégut, 1999 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

K_1, K_2, DIC et *CA* fournissent donc quatre équations contenant six variables inconnues. Par conséquent, la mesure de deux de ces variables permet de calculer tous les autres composés. En réalité, seuls $[CO_2]$ (via la pCO_2), $[H^+]$ (via le pH), DIC et TA sont mesurables directement (Skirrow, 1975 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Ces derniers auteurs fournissent à l'adresse http://www.awi-bremerhaven.de/Carbon/co2book.html différentes routines numériques (utilisables avec l'application Matlab) permettant de calculer les paramètres du système des carbonates une fois deux de ces valeurs connues, en fonction de la salinité et de la température de l'eau.

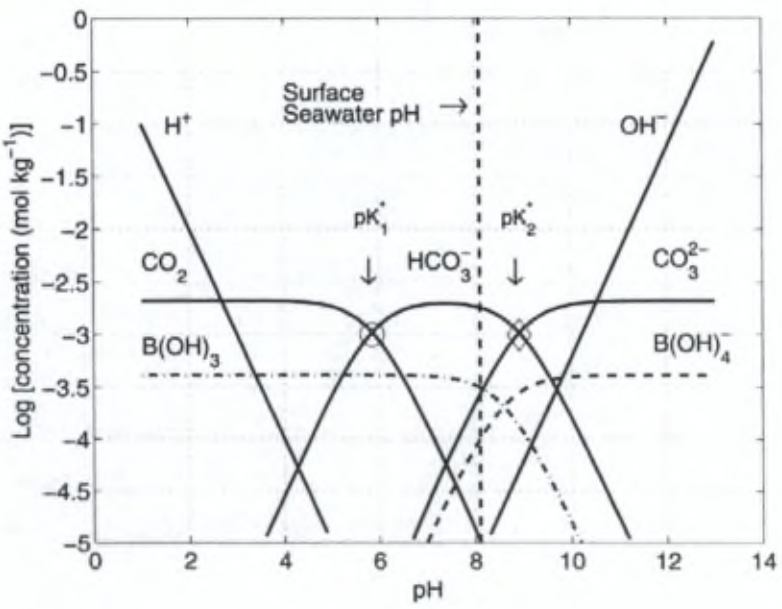


Figure 6.I.2. Les concentrations des différents composés du système des carbonates en fonction du pH, à 25°C, 35‰ et DIC = 2100 µmol/l (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 5).

La figure 6.I.2 montre, à 25°C, 35‰ et DIC = 2100 µmol/l, que les proportions entre les concentrations des différents composés varient en fonction du pH de l'eau. Au pH de l'eau de mer de surface (8.1, représenté par une ligne pointillée sur la figure), **[HCO_3^-] est largement majoritaire** (86.5%, contre 0.5% pour [CO_2] et 13% pour [CO_3^{2-}]).

En réalité cependant, ce sont [CO_2], [HCO_3^-] et [CO_3^{2-}] qui contrôlent le pH (en jouant le rôle de tampon) et non l'inverse comme le suggère cette figure (Stumm et Morgan, 1996 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

De nombreux processus qui affectent le système des carbonates sont cependant mieux décrits par les changements de DIC et TA[43] (figure 6.I.3) (Stumm et Morgan, 1996 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

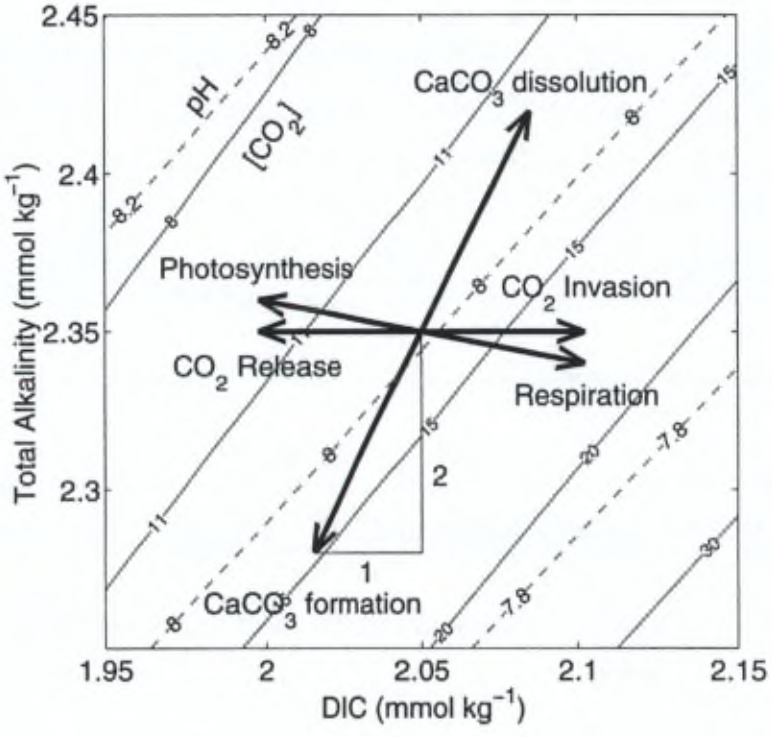


Figure 6.I.3. Effet de différents processus sur DIC et TA (flèches). Les lignes solides et tiretées représentent les niveaux constants de CO_2 dissous (µmol/l) et de pH respectivement, en fonction de DIC et TA (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 7).

[43] La précipitation de $CaCO_3$ ($Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$) par exemple réduit la concentration de [CO_3^{2-}] d'une unité et donc DIC d'une unité et TA de deux (voir les définitions respectives p. 178). Cela fait évoluer le système vers une concentration en CO_2 dissous plus élevée (de moins d'une unité car la plus grosse partie du CO_2 formé se transforme en HCO_3^-) et un pH plus bas. La photosynthèse réduit le DIC et augmente faiblement la TA car, en plus du carbone inorganique, des nutriments sont utilisés. Par contre, l'apport ou la libération de CO_2 ne change pas la TA, uniquement le DIC (Stumm et Morgan, 1996 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

La **pression partielle du CO_2** (ou pCO_2) assignée à l'eau de mer correspond à la pression partielle dans la phase gazeuse en équilibre avec l'eau de mer. Elle se calcule par le produit de la fraction molaire du CO_2 (mol/mol, = ppmv pour les gaz parfaits dans la phase gazeuse) et de la pression totale de la mixture, et est liée par la constante de Henry à la concentration en CO_2 dissous dans la solution (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) : $P\ CO_2$ (atm) = K_H [CO_2] (mol/l)

Cette pCO_2 est généralement mesurée en équilibrant un grand volume d'eau de mer avec un petit volume de gaz : la fraction molaire en CO_2 dans la phase gazeuse après rééquilibrage est mesurée et la pression partielle en est déduite par calcul (DOE, 1994 (SOP4) ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

La **formation et la dissolution du carbonate de calcium** ($CaCO_3$) dans les eaux est également un facteur important dans le système des carbonates. Aux conditions rencontrées par la glace de mer, le carbonate de calcium peut correspondre à de la calcite (de structure cristalline rhomboédrique) ou de l'aragonite (de structure cristalline orthorhombique). Ces structures cristallines différentes mènent à des propriétés chimiques et physiques différentes également (l'aragonite est par exemple plus soluble que la calcite pour des température, pression et salinité données - Zeebe et Wolf-Gladrow (2001)).

Le produit de solubilité stœchiométrique (K^*_{sp}) du carbonate de calcium correspond à :

$$K^*_{sp} = [Ca^{2+}]_{sat}\ [CO_3^{2-}]_{sat}$$

où $[X]_{sat}$ correspond à la concentration à l'équilibre dans une eau de mer saturée de carbonate de calcium (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

Le facteur déterminant dans ce contexte est défini comme le **niveau de saturation en $CaCO_3$ de l'eau (Ω)**, qui correspond à : $\Omega = K^*_{mesuré} / K^*_{sp}$.
Un $\Omega > 1$ correspond à de la sursaturation et < 1 à de la sous-saturation, valeur essentiellement déterminée par [CO_3^{2-}], [Ca^{2+}] restant proportionnelle à la salinité. L'eau de surface des océans est généralement sursaturée selon un facteur de ~6 et 4 par rapport à la calcite et l'aragonite respectivement (Li et al., 1969 ; Edmond et Gieskes, 1970 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

I.2.b. L'effet des température, pression et salinité

Nous l'avons déjà mentionné : les valeurs des **constantes d'équilibre du système des carbonates** sont influencées par la température, la pression et la salinité.

En effet, la thermodynamique nous enseigne que les constantes d'équilibre sont liées à l'énergie libre standard de la réaction. Une modification de la **température** ou de la **pression** du système résulte en une évolution de cette énergie et donc des constantes (Atkins, 1998 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). La constante de solubilité du carbonate de calcium par exemple augmente avec une diminution de la température. L'effet de température est cependant assez faible. L'effet de la pression est par contre plus marqué, la solubilité du carbonate de calcium augmentant avec celle-ci (Edmond et Gieskes, 1970 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

En réalité, les constantes d'équilibre thermodynamiques sont indépendantes de la **pression**, mais la composition dans les différentes phases à l'équilibre va se déplacer dans le sens qui permet de préserver ces constantes. Ainsi, par exemple, lorsqu'on détend un système à l'équilibre, la composition à l'équilibre de la phase gazeuse s'ajustera de façon à augmenter le nombre de molécules de cette phase et, de ce fait, la solubilité du gaz (le CO_2 par exemple) dans l'eau va diminuer (Atkins, 1998).

Les lecteurs qui souhaitent plus de détails sont invités à consulter l'annexe N qui rappelle les notions de bases des réactions chimiques, les valeurs correspondant au système des carbonates étant précisées.

L'**effet de la salinité** se comprend via l'utilisation des constantes stœchiométriques, qui se calculent à partir des concentrations des différents composés, plutôt que les constantes thermodynamiques (voir pied de page n° 42, p. 177). L'augmentation de la salinité (à un même pH) augmente effectivement les différentes concentrations, fait évoluer le système des carbonates (l'augmentation de $[CO_3^{2-}]$ étant plus importante par rapport à l'augmentation de $[CO_2]$ et $[HCO_3^-]$) et fait par conséquent varier la valeur de la constante (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

En résumé, une diminution de la température, salinité ou pression résulte en l'augmentation des pK_1 et pK_2[44] de l'acide carbonique (Skirrow, 1975 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001), et donc en la diminution des valeurs des constantes (K). D'autre part, nous l'avons vu dans la 1e partie au chapitre I.3.e.6., une augmentation de la pression et/ou une diminution de la température et de la salinité vont augmenter la solubilité d'un gaz.

L'**alcalinité totale (TA)** par contre, si elle est exprimée en moles/kg, va rester constante lors des changements de température et de pression, mais elle évolue de façon proportionnelle à la salinité (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

[44] $pK = -\log_{10}K$

Comme le décrit la loi de Henry et comme le montre la figure 6.I.4, la pCO_2 varie fortement avec la température (Gordon et Jones, 1973 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Des corrections sont par conséquent à apporter si la mesure de cette variable se fait à une température différente de celle de l'eau in situ.

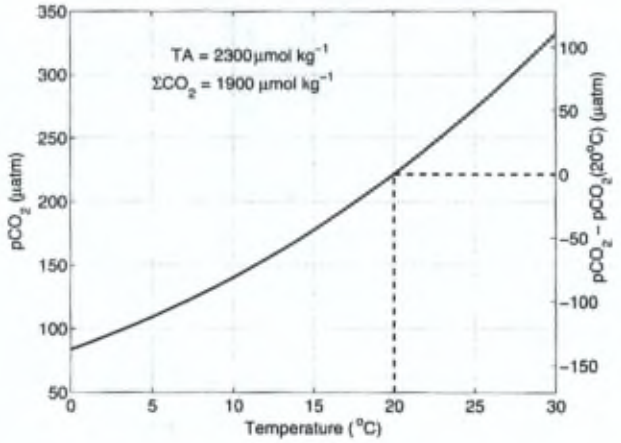


Figure 6.I.4. pCO_2 de l'eau de mer en fonction de la température (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001, p. 64).

I.2.c. Le choix des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre de la chimie des carbonates ont été mesurées par de nombreux auteurs dans différents milieux et à différentes salinités (eau douce, eau de mer naturelle, eau de mer artificielle), à différentes pressions et à différentes échelles de pH[45] (Harned et Davis, 1943 ; Edmond et Gieskes, 1970 ; Mehrbach et al., 1973 ; Weiss (1974) ; Plummer et al., 1978 ; Millero, 1981 ; Plummer et Busenberg, 1982 ; Mucci, 1983 ; Unesco, 1983, 1987 ; Dickson et Millero, 1987 ; Goyet et Poisson, 1989 ; He et Morse, 1993 ; Roy et al., 1993 ; DOE, 1994 ; Lee et Millero, 1995 ; Millero, 1995 ; Lee et al., 1996 ; Roy et al., 1996 ; Lee et al., 2000 ; Marion, 2001 ; Prieto et Millero, 2002 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Des résultats variables sont obtenus pour des mêmes conditions en fonction des différents auteurs.

Il a été démontré que les constantes proposées par Mehrbach et al. (1973) (déterminées dans l'eau de mer naturelle à pression atmosphérique pour des températures entre 2 et 35°C et salinités entre 19 et 34‰) donnent les meilleurs résultats pour calculer la pCO_2 en connaissant DIC et TA (Wanninkhof et al., 1999 ; Lee et al., 2000 ; Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Après avoir réalisé une synthèse de

[45] 4 échelles de pH (« NBS », « libre », « total » et « eau de mer ») existent en fonction de la façon dont il est défini. Pour plus de détails, le lecteur se référera au chapitre 1.3. de Zeebe et Wolf-Gladrow (2001).

la littérature existante et des résultats donnés par les constantes proposées par les différents auteurs, Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) ont opté pour l'utilisation des relations (en fonction de la température et de la salinité) permettant de calculer :

- Les constantes de dissociation de l'acide carbonique et des autres acides impliqués dans le système des carbonates : relations synthétisées par DOE (1994) (déterminées pour l'eau de mer artificielle et valables pour les conditions de température et de salinité rencontrées par l'eau de mer),
- La constante de Henry (solubilité du CO_2 dans l'eau) : relation de Weiss (1974),
- Les constantes de solubilité de la calcite et de l'aragonite : relations de Mucci (1983).

La **température et la salinité rencontrées dans les saumures** de la glace de mer sont malheureusement hors des conditions de validité de ces constantes telles que proposées par Weiss (1974) et DOE (1994), excepté à la température de congélation de l'eau de mer. Nous n'avons pas pu trouver de référence permettant de calculer ces constantes pour des températures plus basses et des salinités plus élevées, ce qui a été confirmé par F.J. Millero (Rosentiel School of Marine and Atmospheric Research, University of Miami, communication personnelle).

Les relations utilisées par Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) pour établir les différentes constantes, et intégrées dans leurs routines Matlab, seront par conséquent également utilisées dans le cadre de ce travail. Il faudra cependant garder à l'esprit que les erreurs insérées dans les calculs peuvent être importantes, les constantes n'étant pas adaptées aux conditions locales de température et de salinité (entre -1 et -42°C et entre <10 et >150 ‰ respectivement) (R.E. Zeebe, Department of Oceanography, University of Hawaii at Manoa, communication personnelle).

I.3. Application à la méthode « traditionnelle »

Les équilibres originaux du système des carbonates (pour les glaces observées « in situ », à pression atmosphérique) sont liés à la concentration en CO_2 atmosphérique locale et à la température de la glace. Comme nous l'avons montré précédemment (voir 1e partie, chapitre I.3.b.3.), la conservation du contact entre saumures et atmosphère n'existe effectivement que tant que la glace est de température supérieure à -5°C (Frankenstein et Garner, 1967 ; Golden et al., 1998). D'autre part, une variation de température influence également les constantes d'équilibre et vitesses des

différentes réactions (voir plus haut). Enfin, la température de la glace est le facteur qui détermine les variations de salinité des saumures incluses (voir 1e partie, chapitre I.3.d.1.).

Que se passe-t-il suite aux modifications des conditions de milieu de l'échantillon de glace, à savoir un broyage sous des faibles pressions (10^{-4} torr) et à basse température (-60°C) ? Sont en jeu : les concentrations des différentes entités, l'état d'équilibre des réactions, la valeur des constantes d'équilibre, leur signification et l'influence de la température et de la pression sur celle-ci, les vitesses de réaction et l'influence de la température et de la pression sur celles-ci.

- Une diminution de la **température** va diminuer la vitesse des réactions et les constantes d'équilibre (K_1 et K_2) de l'acide carbonique. En outre, la solubilité du CO_2 dans l'eau va augmenter.
- D'autre part, une diminution de la température va provoquer une augmentation de la **salinité** des saumures, à l'origine d'une diminution de la solublité du CO_2 dans l'eau. A basse température, l'effet de la salinité sur la solubilité du CO_2 est plus important que celui de la température. Le système évolue par conséquent vers une diminution de la solubilité du dioxyde de carbone (Papadimitriou et al., 2003).
- Nous l'avons vu, les constantes d'équilibres sont indépendantes de la **pression**, mais la composition dans les différents composés à l'équilibre va se déplacer dans le sens qui permet de préserver ces constantes. Ainsi, si la pression partielle d'un gaz dans l'atmosphère (produit de la fraction molaire du gaz et de la pression totale) diminue, la composition à l'équilibre de la phase gazeuse s'ajustera de façon à augmenter le nombre de molécules de cette phase, ce qui va diminuer la solubilité du gaz dans le liquide.

Par conséquent, lors du broyage de l'échantillon de glace sous vide et à -60°C, il devrait y avoir un **dégazage** plus important que le CO_2 dissous initialement présent dans la saumure contenue par l'échantillon, étant donné que la P_{CO2} de la gamelle est beaucoup plus faible que dans les conditions « originales ». Ainsi, les équilibres du système carbonates évoluent vers une consommation de CO_3^{2-} et d'HCO_3^- pour remplacer le CO_2 dégazé : $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$; $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2$ (dissous) + $H_2O \rightarrow$ pCO_2 (= K_H [CO_2 (dissous)]). Il y aura donc biais des résultats en raison du CO_2 dégazé par le système des carbonates, étant donné les conditions particulières de l'analyse. Difficile de savoir ce que l'on mesure réellement !

Cette production excédentaire de CO_2 peut expliquer les différentes observations réalisées lors des analyses de la composition des glaces de McM99 4 (voir chapitre I.1.) :

- L'augmentation de la pression d'injection entre les premières injections, liée au dégazage du CO_2,
- La diminution de la concentration en O_2+Ar et N_2. Le nombre de moles de ces gaz dans la gamelle reste en effet proportionnellement identique à celui de départ, mais dans un gaz qui contient de plus en plus de CO_2. Cette libération de CO_2 a un impact sur la pression d'injection, qui augmente. Or cette pression est utilisée dans le calcul de la concentration des différents gaz (voir 3e partie, chapitre II.1.c). Il s'agit donc d'une diminution relative,
- Le palier correspondrait alors à la nouvelle valeur d'équilibre du système des carbonates, aux pressions et températures caractéristiques de la méthode utilisée. R.E. Zeebe (communication personnelle) nous a confirmé la pertinence de cette hypothèse.

Si la concentration (relative) en oxygène (+ argon) et azote diminue, le nombre de moles de ces gaz n'est pas affecté par l'équilibre des carbonates. De plus, la quasi-totalité des gaz est récoltée selon la méthode « traditionnelle » d'extraction, leur solubilité tendant vers 0 pour des très faibles pressions. Par conséquent, calibrer ces gaz de façon indépendante du CO_2 permettrait de continuer à mesurer oxygène + argon et azote en conservant la méthode « traditionnelle ».

I.4. Estimation théorique de l'importance des biais de mesure

De façon à déterminer la faisabilité et l'importance de cette production de CO_2 par le déplacement du système des carbonates, nous proposons dans un premier temps de **comparer** les valeurs de dioxyde de carbone obtenues suivant la méthode « traditionnelle » d'extraction des gaz avec le résultat d'analyses réalisées suivant une méthode alternative.

A notre connaissance, seules deux études, réalisées par Gleitz et al. (1995) et Papadimitriou et al. (2003), fournissent des données de **concentration en dioxyde de**

carbone des saumures échantillonnées dans des glaces formées par congélation d'eau à 35 ‰ de salinité.

Dans le cadre de ces deux études, des trous ont été forés à l'aide d'une carottière en surface du couvert de glace et la température a été mesurée immédiatement après avoir retiré la carotte de glace. Ensuite, la saumure présente dans les poches et chenaux de drainage adjacents au trou y a été drainée pendant 2 à 60 minutes, le temps étant ajusté de façon à obtenir une quantité suffisante. Lorsque le temps de percolation était supérieur à 30 minutes, le trou a été recouvert d'un couvercle de plastique. Une fois les saumures récoltées, ces auteurs en ont mesuré (après réchauffement à 20°C dans le noir) le pH, la salinité et le contenu total en carbone inorganique dissous (DIC ou Ct - Papadimitriou et al., 2003) ou l'alcalinité totale (TA - Gleitz et al., 1995). L'utilisation d'un programme similaire à la routine (« csys ») proposée par Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) leur a ensuite permis de calculer la concentration en dioxyde de carbone des saumures ($[CO_2(aq)]$, en µmol/kg de saumure) à partir des valeurs mesurées (recalculées à la température in-situ des saumures).

Papadimitriou et al. (2003) ont réalisé ces analyses au sein de saumures échantillonnées dans les glaces formées lors de l'expérience « **Interice III** » (glace artificielle). Les saumures ont été récoltées en creusant des trous de ~7cm de profondeur. L'erreur estimée sur les résultats de $[CO_2(aq)]$ est de ca. 30%, et est liée aux erreurs de mesure du pH et du DIC, et de calcul des constantes d'équilibre du système des carbonates (K_1 et K_2).

Gleitz et al. (1995) ont réalisé ces mesures dans de la saumure provenant de **glace de mer (naturelle) antarctique annuelle**, en été (mission ANT IX/3) et en hiver (mission ANT X/3), dans la mer de Weddell. Les températures n'ayant pas été mesurées lors de la mission ANT IX/3, la concentration en dioxyde de carbone aqueux a été calculée pour une température de 0°C. Ces auteurs ne fournissent pas d'estimation d'erreur sur leurs résultats.

Un raisonnement relativement simple nous permet de **déterminer les concentrations en CO_2** que nous aurions obtenues si nous avions analysé les même glaces au laboratoire :

- Les concentrations en **$CO_2(aq)$** calculées par Gleitz et al. (1995) et Papadimitriou et al. (2003), sont exprimées en µmol/kg de saumure.

- Le volume de saumure dans la glace peut être calculé à partir de la formule proposée par Eicken (2003 - décrite dans la 1e partie, au chapitre I.3.d.1.), pour une salinité de la glace fixée à 6‰ lorsque la valeur n'était pas précisée. Pour la mission ANT IX/3, les températures de la saumure ont été déterminées à partir des valeurs des salinités des saumures fournies, en utilisant la relation décrite dans la 1e partie, au chapitre I.3.d.1.
- Les valeurs de salinité de la saumure nous permettent d'en calculer la densité : (poids de l'eau + poids des sels)/litre de saumure.
- La multiplication du volume de saumure (ml/kg de glace) et de la densité de la saumure (kg/l), divisé par 1000, nous permet d'obtenir le poids de saumure présent par kg de glace.
- La multiplication du nombre de µmoles de CO_2/kg de saumure par la quantité de saumure (kg de saumure/kg de glace) permet de connaître la quantité de CO_2 présente dans le kg de glace (en µmoles/kg de glace).
- Le CO_2 étant considéré comme un gaz parfait, la multiplication de cette quantité de CO_2 par 22.4 permet d'obtenir le volume (en µlitres) occupé par le gaz.
- Ce volume de CO_2, divisé par le volume total de gaz dans la glace (en µl/kg de glace) et multiplié par 100, fournit enfin la concentration de CO_2 dans l'échantillon, en %, telle qu'on la mesurerait avec le chromatographe. Pour les valeurs de Gleitz et al. (1995), ce volume n'est pas connu. Nous prendrons par conséquent pour les besoins de l'exercice la valeur de 7.6 ml de gaz/kg de glace (valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons « NBP 98/3 »).

Etant donné que nous estimons que les équilibres du système des carbonates sont déplacés dans le sens d'un dégazage de CO_2 par le fait de travailler sous vide et à basse température, un raisonnement similaire a été appliqué aux valeurs du contenu en **carbone inorganique dissous** (DIC ou Ct, exprimé en µmol/kg de saumure). Le résultat obtenu nous indique alors la concentration en dioxyde de carbone que nous aurions mesurée suivant notre technique si l'ensemble du DIC avait été transformé en CO_2 gazeux.

Les résultats de ces calculs se trouvent dans les tableaux 6.I.2 et 6.I.3 (et le détail des calculs en annexe P). Pour comparaison, les valeurs de concentration en dioxyde de carbone (exprimées en ppmv et en ml de CO_2/kg de glace) obtenues lors des analyses des glaces « Interice III » et « NBP 98/3 » réalisées dans le cadre de ce travail à l'aide de la méthode « traditionnelle » sont précisées dans le tableau 6.I.4.

		Ct			CO_2	
ANT IX	µmol/kg glace	ml/kg glace	%	µmol/kg glace	ml/kg glace	%
18/127.5	199.189	4.462	58.325			
18/128.1	172.227	3.858	50.430			
18/128.1	160.403	3.593	46.968			
18/128.1	232.637	5.211	68.119	0.172	0.004	0.050
18/128.3	309.194	6.926	90.535	1.468	0.033	0.430
18/128.3	340.274	7.622	99.636	2.444	0.055	0.716
18/128.3	276.717	6.198	81.026	0.326	0.007	0.095
18/128.3	271.943	6.092	79.628	0.425	0.010	0.125
18/128.3	302.335	6.772	88.527	0.466	0.010	0.136
18/128.3	288.578	6.464	84.499	0.544	0.012	0.159
18/141.1	291.959	6.540	85.489	0.411	0.009	0.120
18/141.1	214.319	4.801	62.755			
18/141.1	224.096	5.020	65.618			
18/143.1	256.672	5.749	75.156	0.220	0.005	0.064
18/143.1	282.042	6.318	82.585	0.199	0.004	0.058
18/143.1	302.794	6.783	88.661			
18/143.1	323.679	7.250	94.777	1.203	0.027	0.352
18/145.1	335.567	7.517	98.257	1.090	0.024	0.319
18/147	266.602	5.972	78.064	0.205	0.005	0.060
18/147	253.065	5.669	74.100			
18/147	241.902	5.419	70.831			
18/153.1	317.231	7.106	92.888	0.771	0.017	0.226
18/153.1	309.268	6.928	90.557	0.907	0.020	0.266
18/153.1	334.832	7.500	98.042	2.444	0.055	0.716
ANT X						
21/351	369.099	8.268	108.076	2.772	0.062	0.812
21/351	390.544	8.748	114.355	4.075	0.091	1.193
21/351	368.447	8.253	107.885	2.772	0.062	0.812
21/353	280.571	6.285	82.154	0.382	0.009	0.112
21/353	269.668	6.041	78.961	1.526	0.034	0.447
21/353	457.921	10.257	134.084	1.790	0.040	0.524
21/355	323.086	7.237	94.603	2.581	0.058	0.756
21/355	372.496	8.344	109.071	3.269	0.073	0.957
21/355	308.280	6.905	90.268	1.100	0.025	0.322
21/392	394.532	8.838	115.523	4.076	0.091	1.193
21/392	358.990	8.041	105.116	5.858	0.131	1.715
21/392	385.569	8.637	112.899	8.257	0.185	2.418
21/341.B	255.381	5.721	74.778	0.228	0.005	0.067
21/434	375.366	8.408	109.911	3.265	0.073	0.956
21/434	371.602	8.324	108.809	3.420	0.077	1.001
21/434	361.814	8.105	105.943	2.725	0.061	0.798
21/434	357.670	8.012	104.730	2.158	0.048	0.632
21/435	365.599	8.189	107.051	4.381	0.098	1.283
21/435	315.784	7.074	92.465	1.364	0.031	0.400
21/435	273.206	6.120	79.997	0.640	0.014	0.187
21/441.1	378.075	8.469	110.704	4.606	0.103	1.349
21/441.2	327.343	7.332	95.849	1.101	0.025	0.322
21/441.2	305.732	6.848	89.522	1.076	0.024	0.315
21/441.2	278.724	6.243	81.613	0.439	0.010	0.128
21/458	262.893	5.889	76.978	0.536	0.012	0.157
21/458	326.876	7.322	95.713	1.905	0.043	0.558
21/458	233.744	5.236	68.443	0.459	0.010	0.134
21/467	329.343	7.377	96.435	2.707	0.061	0.793
21/467	355.101	7.954	103.977	3.696	0.083	1.082
21/467	338.564	7.584	99.135	3.202	0.072	0.938
21/467	303.954	6.809	89.001	2.777	0.062	0.813
21/467	336.996	7.549	98.676	3.684	0.083	1.079
21/489	331.541	7.427	97.079	1.232	0.028	0.361
21/489	322.280	7.219	94.367	1.537	0.034	0.450
21/489	299.556	6.710	87.713	0.697	0.016	0.204

Tableau 6.I.2. Résultats des calculs de [CO_2] à partir des données de Gleitz et al. (1995).

Il ressort de l'analyse de ces tableaux que les valeurs mesurées sont intermédiaires entre celles obtenues par calcul à partir de $[CO_2(aq)]$ d'une part et à partir du DIC (ou Ct) d'autre part.

			Ct			CO_2	
		µmol Ct/kg ice	ml Ct/kg ice	Ct (%)	µmol CO_2/kg ice	ml CO_2/kg ice	CO_2 (%)
jour # 11	High light 1	385,99091	8,64620	119,42260	2,81690	0,06310	0,87153
(7cm)	Low light	393,55125	8,81555	102,86520	10,17403	0,22790	2,65926
	Bioref	478,50766	10,71857	211,41167	2,18646	0,04898	0,96601
jour # 18	High light 1	416,42235	9,32786	195,55263	4,81213	0,10779	2,25978
(7cm)	Low light	502,62949	11,25890	131,37574	19,34129	0,43324	5,05537
	Bioref	487,95263	10,93014	149,52311	4,01693	0,08998	1,23090
jour # 18	High light 1	473,82403	10,61366	132,33988	2,96454	0,06641	0,82800
(15cm)	Low light	489,61927	10,96747	102,59562	18,84065	0,42203	3,94790
	Bioref	418,73176	9,37959	116,51666	1,38080	0,03093	0,38422

Tableau 6.I.3. Résultats des calculs de $[CO_2]$ à partir des données de Papadimitriou et al. (2003).

Glace	$[CO_2]$ (ml/kg glace)	$[CO_2]$ (%)
NBP 98/3	0.10 à 2.56	0.65 à 16.35
Interice III	0.37 à 6.91	3.77 à 29.54

Tableau 6.I.4. Résultats des analyses de $[CO_2]$ réalisées par la méthode « traditionnelle » sur les glaces (naturelles) de NBP 98/3 et (artificielles) d'Interice III.

		Valeur calculée à partir des données de S. Papadimitriou		Valeur mesurée par la méthode traditionnelle	Rapport entre la valeur mesurée et celle calculée à partir de Ct
		Ct (%)	CO_2 (%)	CO_2 (%)	%
jour # 11	High light 1	119,42	0,87	7,39	6,2
(7cm)	Low light	102,87	2,66	15,43	15,0
	Bioref	211,41	0,97	8,76	4,1
jour # 18	High light 1	195,55	2,26	9,18	4,7
(7cm)	Low light	131,38	5,06	16,63	12,7
	Bioref	149,52	1,23	14,47	9,7
jour # 18	High light 1	132,34	0,83	7,91	6,0
(15cm)	Low light	102,60	3,95	14,13	13,8
	Bioref	116,52	0,38	13,30	11,4

Tableau 6.I.5. Comparaison entre les valeurs calculées et les résultats des analyses de $[CO_2]$ réalisées par la méthode « traditionnelle » sur les glaces d'Interice III.

Les concentrations en CO_2 mesurées suivant les deux méthodes sur la glace formée lors de l'expérience « Interice III » sont reprises dans le tableau 6.I.5. La comparaison des valeurs nous permet de conclure qu'il s'avère impossible d'établir un facteur caractérisant le biais de nos mesures, car le facteur de proportion entre la valeur mesurée et le DIC n'est pas constant. Ceci s'explique par le fait que la façon

exacte dont le **DIC total** évolue lors de l'analyse des glaces suivant la méthode « traditionnelle » est fonction des conditions exactes dans la gamelle, qui peuvent différer d'une analyse à l'autre. Le niveau de vide et la température atteinte par l'échantillon peuvent effectivement varier en fonction de la forme et de la taille de l'échantillon, ainsi que de sa température de départ.

Ces observations permettent de se rendre compte qu'il sera très difficile de déterminer théoriquement la concentration réelle de CO_2 dans la glace de mer à partir de celle mesurée par la méthode « traditionnelle », ne sachant pas exactement à quoi cette dernière correspond.

I.5. Estimation expérimentale de l'importance des biais de mesure

En vue de vérifier que la présence de carbonates ajoutés dans la glace est effectivement responsable de l'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone, différentes glaces ont été **fabriquées** en laboratoire à l'aide de l'appareil de congélation. L'appareillage et la méthode utilisée ont été décrits dans la 3e partie au chapitre VII et en annexe G.

3 blocs de glace ont été réalisés à une même vitesse (2 mm/h) mais à partir d'eaux ayant des salinités différentes : 0‰ et 35‰. L'eau de départ utilisée est de l'eau milliQ (fabriquée à l'aide d'un dispositif Millipore associant une « Progard™1 » et une cartouche « Quantum™ICP »). Ces différentes solutions ont ensuite été stérilisées par autoclave avant d'être congelées (voir annexe G.4.a.), de façon à neutraliser les organismes éventuellement présents (source de CO_2 par respiration).

- Le bloc à **0‰** a pour objectif de fournir des valeurs de composition en gaz pour une glace non salée.
- Deux blocs ont été réalisés à partir d'une solution à **35‰** de salinité. La salinité du premier a été obtenue par ajout de NaCl uniquement et celle du second par ajout de différents sels (dont des carbonates) de façon à obtenir la composition de l'eau de mer naturelle[46]. L'objectif visé par la fabrication de ces deux blocs est de différencier l'effet de la salinité globale de celui de la composition en sel (par exemple la présence d' HCO_3^- ajoutés) sur la composition en gaz de la glace.

[46] Voir tableau 1.I.3.

Il faut noter ici que les eaux de départ utilisées pour les expériences 0‰ et 35‰ NaCl contiennent également des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} car elles sont en équilibre avec une atmosphère qui comprend du CO_2 (gazeux). Ainsi, l'utilisation de la simulation Matlab « csys » fournies par Zeebe et Wolf-Gladrow (2001)[47] nous permet de constater qu'une eau ayant une salinité de 35‰ et un pH de 8,1 (pH moyen de l'eau de mer de surface), en équilibre avec une atmosphère qui contient 370 ppmv de CO_2, contiendra 2347.2 µmol d'HCO_3^-/l au point de congélation.

I.5.a. Eau de mer artificielle

	Lyman et Fleming (poids théorique)	Notre préparation (poids mesuré)
	(g)	(g)
NaCl	23.939	23.94000
$MgCl_2$	5.079	5.07907
Na_2SO_4	3.994	3.99712
$CaCl_2$	1.123	1.12334
KCl	0.667	0.66701
$NaHCO_3$	0.196	0.19615
KBr	0.098	0.09809
H_3BO_3	0.027	-
$SrCl_2$	0.024	-
NaF	0.003	0.00300
H_2O	Reste pour 1000 g	Reste pour 1000 g
Total sels	35.15 ‰	35.10 ‰

Tableau 6.I.6. Composition de l'eau de mer artificielle préparée dans le cadre de cette étude.

Différentes « **recettes** » sont proposées dans la littérature afin d'obtenir artificiellement de l'eau de composition semblable à celle de l'eau de mer naturelle (Lyman et Fleming (1940) cités par Riley et Skirrow, 1975 ; Kalle (1945) cité par Riley et Skirrow, 1975 ; Cavanaugh, 1964 ; Kester et al. (1967) cités par Riley et Skirrow, 1975 ; Mulloney et Selverston, 1974 ; Wood et Ayres, 1977).

Après avoir comparé la composition de l'eau de mer obtenue suivant ces différentes recettes avec celle de l'eau de mer et étant donné la disponibilité des

[47] Simulation permettant de déterminer la valeur de l'ensemble des composés du système des carbonates, connaissant la valeur de deux d'entre eux (voir chapitre I.2.a.).

différents composés au laboratoire, la composition proposée par Lyman et Fleming (1940, cités par Riley et Skirrow, 1975) a été retenue. Comme le montre le tableau 6.I.6, deux composés mineurs non disponibles au laboratoire n'ont cependant pas été utilisés.

L'ajout de 0.19615 g de $NaHCO_3$ par litre d'eau correspond à un ajout de 2334.9 µmol d'HCO_3^-/l, soit l'équivalent de la concentration initialement présente suite au fait que cette eau soit en équilibre avec le CO_2 atmosphérique.

I.5.b. Formation des différents blocs de glace

Ces différentes expériences ont été menées à une vitesse de progression du front de gel de **2 mm/h**. Le choix de cette vitesse est expliqué par sa facilité et sa reproductibilité d'exécution sur le dispositif expérimental, et par le fait qu'elle se situe dans la gamme (supérieure) des vitesses de congélation observée pour les glaces de mer naturelles.

La figure 6.I.5[48] permet d'appréhender la **vitesse de formation réelle** des différents blocs. Celle-ci a été un peu plus rapide que 2mm/h, soit uniquement au début, soit pendant toute la formation du bloc (2.5mm/h alors).

Cette vitesse légèrement plus importante au départ ou pendant la totalité de la croissance de glace peut s'expliquer par différents processus :

1. Le rejet des impuretés a été surestimé. Ceci pourrait s'expliquer si le k_{eff} utilisé (calculé à partir de la relation fournie dans la 1e partie, au chapitre I.3.a.1.2.) n'est pas tout à fait exact. Cependant, cette explication ne s'applique pas au bloc « 0‰ », formé à partir d'eau pure. Par ailleurs, la comparaison entre la salinité théorique et celle mesurée au sein des échantillons prélevés dans le réservoir pendant les expériences « 35‰ » montre que le rejet de sel a été légèrement plus important que celui prédit, ce qui serait expliqué par une vitesse de progression plus lente. Ces observations sont par conséquent en opposition avec l'hypothèse d'une surestimation du rejet des impuretés.

[48] Pour rappel, la détermination de la vitesse de progression du front de gel a été réalisée via l'insertion d'une aiguille stérilisée par les robinets du réservoir (voir annexe G.4.c. pour plus de détails). Lorsque l'aiguille a été bloquée au niveau de la paroi du réservoir, nous avons estimé que la glace était arrivée au niveau du robinet, ou que le front de gel n'y était pas encore arrivé si l'aiguille entrait complètement dans le réservoir.

2. Il y a eu surfusion de l'eau au départ, ce qui est à l'origine de la formation rapide d'une certaine épaisseur de glace (1 cm) en début de formation du bloc.

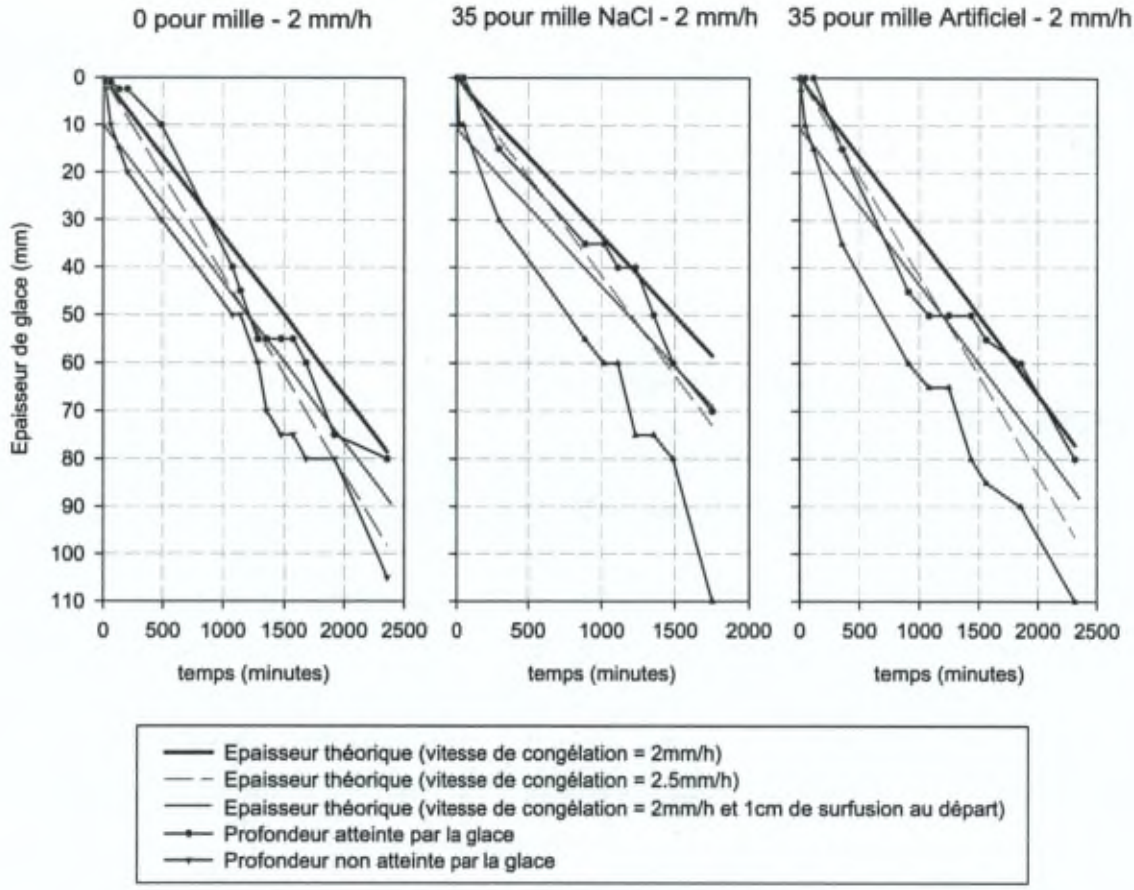


Figure 6.I.5. Vitesse de formation des différents blocs.

Les 3 blocs ayant évolué de manière comparable, cette petite incertitude sur la vitesse de progression du front de gel ne devrait pas affecter les conclusions ci-dessous.

L'analyse de la **chimie des glaces formées** (figure 6.I.6) permet de constater que les concentrations en ions du bloc « 0‰ » sont effectivement négligeables, que le bloc « 35‰ NaCl » ne contient effectivement pratiquement que du sodium et du chlore (parmi les ions mesurés) alors que le bloc « 35‰ Artificiel » contient effectivement de faibles concentrations en autres ions. La similarité de profil et de valeur des courbes de sodium et de chlore entre les blocs « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel » indique un processus d'incorporation similaire des impuretés.

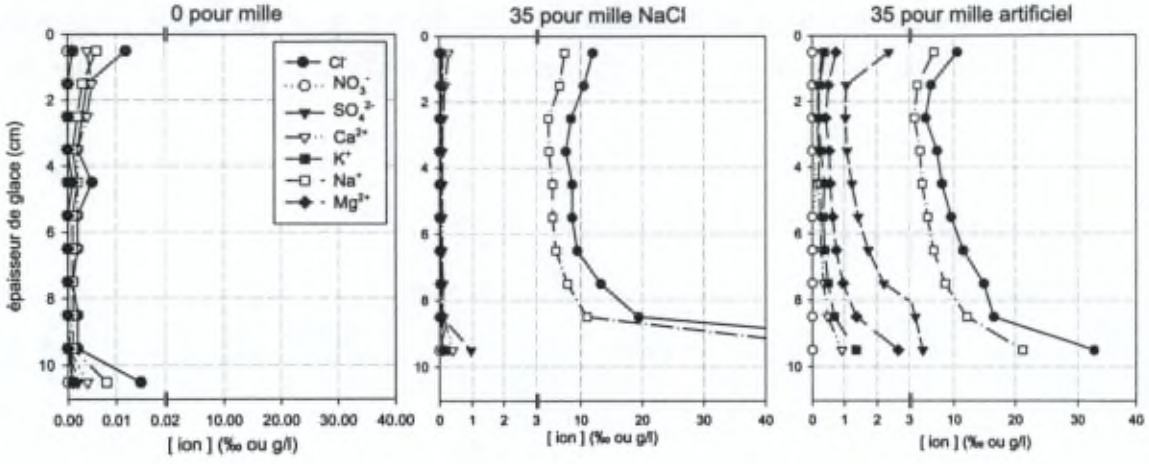


Figure 6.I.6. Composition ionique des glaces formées.

Le détail de la formation de ces glaces et des analyses réalisées à partir de celles-ci se trouve en annexe Q.

I.5.c. Analyse de la composition des gaz

En vue de tester l'impact de la salinité et de la présence de carbonates sur la composition en gaz mesurée à partir de ces glaces, les **différentes méthodes traditionnelles d'extraction des gaz** du laboratoire ont été utilisées avant d'injecter le gaz récolté dans le GC « Varian » (chaque méthode d'extraction étant répétée plusieurs fois sur chaque bloc de glace de façon à confirmer le résultat) :

1. Récolte des gaz par broyage de la glace, sous vide et à -50°C ou -60°C,
2. Récolte des gaz par fusion-regel de la glace, sous vide (méthode appliquée au laboratoire pour mesurer le contenu total en gaz de la glace. Dans ce cas, le passage par la phase liquide laisse la porte ouverte aux interférences potentielles avec le CO_2 en cas de présence de carbonates (Raynaud et al., 1982 - voir annexe A)).

Le tableau 6.I.7 montre le résultat de ces différentes analyses. Globalement, il en ressort que :

a) Une **augmentation progressive de la concentration en dioxyde de carbone** est observée au cours des injections successives d'un même échantillon pour les trois blocs, indépendamment de la salinité, du type de sel utilisé et de la méthode d'analyse.

b) Les concentrations en dioxyde de carbone obtenues sont semblables pour les blocs « 0‰ » et « 35‰ NaCl », après broyage comme après fusion-regel. Les concentrations de CO_2 mesurées à partir du bloc « **35‰**

Artificiel » sont par contre sensiblement plus élevées par rapport aux autres blocs, quelle que soit la méthode de récolte du gaz.

0‰						35‰ NaCl						35‰ artificiel					
Type d'analyse	# inj°	CO_2 %	O_2+Ar %	N_2 %	$(O_2+Ar)/N_2$	Type d'analyse	# inj°	CO_2 %	O_2+Ar %	N_2 %	$(O_2+Ar)/N_2$	Type d'analyse	# inj°	CO_2 %	O_2+Ar %	N_2 %	$(O_2+Ar)/N_2$
broyage à -25°C	1	0,65	25,81	73,55	0,35	broyage à -25°C	1	1,18	36,29	62,53	0,58	broyage à -25°C	1	19,08	25,54	55,38	0,46
puis maintenu	2	1,39	26,66	71,95	0,37	puis maintenu	2	1,55	33,90	64,56	0,53	puis maintenu	2	21,99	24,75	53,26	0,46
dans bain à -50°C	3	1,71	26,41	71,88	0,37	dans bain à -60°C	3	1,72	33,65	64,64	0,52	dans bain à -60°C	3	22,08	24,75	53,17	0,47
	4	1,97	26,16	71,87	0,36		4	1,75	33,16	65,09	0,51		4	22,33	24,44	53,23	0,46
	5	2,41	26,81	70,78	0,38		5	1,81	33,29	64,90	0,51		5	21,76	24,47	53,77	0,46
	6	2,47	26,38	71,14	0,37		6	1,82	32,03	66,15	0,48		6	22,18	24,04	53,78	0,45
	7	2,61	26,15	71,23	0,37		7	1,94	31,68	66,38	0,48		7	22,40	23,99	53,60	0,45
	8	2,70	26,53	70,77	0,37		8	1,94	31,12	66,95	0,46		8	20,52	24,22	55,26	0,44
	9	2,82	26,77	70,42	0,38		9	2,00	29,85	68,16	0,44		9	22,20	23,97	53,82	0,45
	10	2,92	26,76	70,33	0,38		10	2,15	31,04	66,81	0,46		10	21,81	23,94	54,25	0,44
	11	3,02	26,65	70,33	0,38		11	2,18	30,12	67,70	0,44						
							12	2,36	30,77	66,87	0,46						
broyage à -25°C	1	0,74	25,70	73,56	0,35												
puis maintenu	2	1,09	25,41	73,51	0,35	broyage à -25°C	1	0,81	33,82	65,37	0,52	broyage à -25°C	1	7,27	25,41	67,32	0,38
dans bain à -50°C	3	1,37	25,47	73,17	0,35	puis maintenu	2	1,11	33,84	65,05	0,52	puis maintenu	2	7,38	25,94	66,67	0,39
	4	1,58	25,20	73,22	0,34	dans bain à -60°C	3	1,24	33,01	65,75	0,50	dans bain à -60°C	3	7,52	25,72	66,76	0,39
	5	1,72	25,28	73,00	0,35		4	1,37	33,59	65,04	0,52		4	7,33	25,10	67,57	0,37
	6	1,92	25,34	72,75	0,35		5	1,57	34,25	64,18	0,53		5	7,19	25,61	67,20	0,38
	7	2,03	25,22	72,74	0,35		6	1,83	33,58	64,80	0,52		6	7,16	25,21	67,63	0,37
	8	2,04	25,78	72,18	0,36		7	1,77	33,88	64,35	0,53		7	7,50	25,32	67,18	0,38
	9	2,16	25,75	72,09	0,36		8	1,86	34,29	63,85	0,54		8	7,01	24,95	68,04	0,37
	10	2,17	25,41	72,42	0,35		9	1,98	34,82	63,39	0,55		9	7,04	24,50	68,46	0,36
							10	2,03	34,01	63,96	0,53		10	7,35	24,89	67,76	0,37
broyage à -25°C	1	0,58	30,33	69,09	0,44		11	2,10	33,64	64,26	0,52						
puis maintenu	2	1,15	29,44	69,41	0,42		12	2,25	34,03	63,72	0,53						
dans bain à -60°C	3	1,42	29,22	69,36	0,42												
	4	1,66	29,09	69,25	0,42												
	5	1,78	29,36	68,89	0,43												
	6	2,02	27,78	70,19	0,40												
	7	2,22	28,67	69,11	0,41												
	8	2,36	28,42	69,22	0,41												
	9	2,38	28,19	69,43	0,41												
	10	2,61	28,81	68,57	0,42												
	11	2,65	27,80	69,55	0,40												
	12	2,66	27,95	69,39	0,40												
fusion-regel	1	0,22	22,63	77,16	0,29	fusion-regel	1	1,29	35,96	62,75	0,57	fusion-regel	1	1,27	22,24	76,49	0,29
puis maintenu	2	0,87	26,30	72,83	0,36	puis maintenu	2	1,32	35,55	63,13	0,56	puis maintenu	2	8,54	28,95	62,51	0,46
dans bain à -80°C	3	0,95	26,65	72,40	0,37	dans bain à -80°C	3	1,35	34,78	63,87	0,54	dans bain à -80°C	3	8,79	28,17	63,04	0,45
	4	0,97	26,04	72,99	0,36		4	1,33	34,55	64,22	0,54		4	9,42	28,63	61,96	0,46
	5	0,98	26,56	72,46	0,37		5	1,65	34,96	63,39	0,55		5	9,70	28,32	61,97	0,46
	6	1,12	26,96	71,92	0,37		6	1,60	34,27	64,12	0,53		6	10,36	28,18	61,45	0,46
	7	1,18	26,45	72,40	0,37		7	1,45	35,35	63,20	0,56		7	10,74	27,92	61,34	0,46
							8	1,57	36,84	61,60	0,60		8	11,03	27,93	61,04	0,46
fusion-regel	1	0,37	25,05	74,59	0,34		9	1,94	35,68	62,38	0,57		9	11,79	27,81	60,60	0,46
puis maintenu	2	0,42	24,41	75,18	0,32								10	12,00	27,50	60,51	0,45
dans bain à -80°C	3	0,44	24,51	75,05	0,33	fusion-regel	1	0,86	35,53	63,58	0,56		11	11,88	27,49	60,63	0,45
	4	0,44	25,49	74,06	0,34	puis maintenu	2	0,93	35,42	63,65	0,56						
	5	0,46	24,75	74,79	0,33	dans bain à -80°C	3	0,97	34,81	64,22	0,54	fusion-regel	1	4,80	27,63	67,57	0,41
	6	0,47	24,78	74,75	0,33		4	1,01	35,15	63,84	0,55	puis maintenu	2	6,83	29,92	63,25	0,47
	7	0,47	25,82	73,71	0,35		5	0,99	35,29	63,72	0,55	dans bain à -80°C	3	7,07	30,29	62,64	0,48
	8	0,48	24,62	74,90	0,33		6	1,07	34,87	64,06	0,54		4	7,11	29,87	63,02	0,47
	9	0,52	26,24	73,24	0,36		7	1,02	35,09	63,90	0,55		5	7,48	29,70	62,83	0,47
	10	0,57	27,66	71,77	0,39		8	1,02	34,87	64,10	0,54		6	7,63	29,72	62,65	0,47
							9	1,18	35,42	63,40	0,56		7	8,02	29,33	62,66	0,47
fusion-regel	1	0,63	31,94	67,42	0,47								8	8,44	29,46	62,10	0,47
puis maintenu	2	0,95	30,24	68,81	0,44								9	8,56	29,88	62,56	0,46
dans bain à -80°C	3	1,11	32,90	65,99	0,50								10	9,28	29,30	61,41	0,48
	4	1,14	30,89	67,97	0,45								11	9,70	28,63	61,67	0,46
	5	1,40	34,15	64,46	0,53												
	6	1,45	34,25	64,30	0,53												
	7	1,52	34,94	63,54	0,55												
	8	1,48	32,77	65,75	0,50												
	9	1,55	37,21	61,24	0,61												

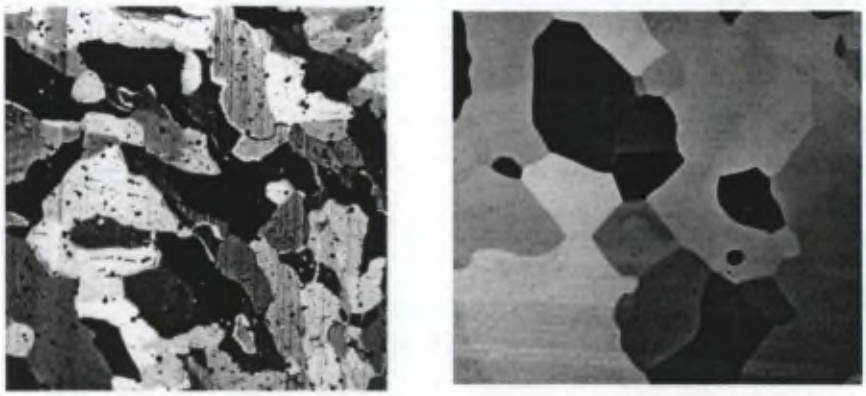
Tableau 6.I.7. Compositions mesurées lors des injections successives des analyses réalisées sur les différents blocs expérimentaux après extraction par les méthodes « traditionnelles » de récolte des gaz présents au sein des échantillons.

c) La différence de concentration mesurée entre deux échantillons analysés suivant la même méthode (après broyage comme après fusion-regel) est plus importante dans le cadre des analyses réalisées sur le bloc « 35‰ artificiel » que sur les deux autres blocs.

I.5.c.1. Le bloc « 0‰ »

Au vu des discussions développées dans les chapitres précédents, l'augmentation progressive du CO_2 lors des injections successives d'un même échantillon, observée dans tous les cas de figure, pourrait être associée au **déplacement des équilibres du système des carbonates** dans les inclusions liquides.

Cette hypothèse est cependant difficile à soutenir pour les glaces formées à partir d'eau pure (« **0‰** ») qui se développent par progression d'un front de gel plan. Les inclusions gazeuses devraient en effet se faire sous forme de bulles exclusivement dans ce cas. Deux possibilités existent cependant : Killawee et al. (1998) ont observé des inclusions au sein d'un échantillon formé par congélation d'eau milliQ à 8mm/h (voir figure 6.I.7.a), probablement liées à un effet de concentration de solutés (gazeux ici) à l'interface. La lame mince (figure 6.I.7.b) réalisée à la base du bloc « 0‰ » permet cependant d'écarter cette première solution, les cristaux ne présentant pas de structure interne. Une seconde possibilité réside dans la formation de « thin films »[49] entre les cristaux de glace, favorisée par la présence d'impuretés dans l'eau (des gaz dissous par exemple - Nye, 1989 ; Dash et al., 1995).



a b

Figure 6.I.7. a : lame mince horizontale réalisée à la base d'un échantillon formé par congélation d'eau milliQ à 8mm/h (bloc I^*_8, Killawee et al., 1998, p. 3645).
b : lame mince horizontale réalisée à la base du bloc « 0‰ » (Photo : S. El Amri).

[49] Au niveau d'une glace polycristalline, ces films d'eau liquide d'épaisseur très réduite se mettent en place à l'interface entre deux (ou plus) cristaux de glace ou entre un cristal et une inclusion. Ils se forment notamment, à température proche du point de congélation, de façon à diminuer l'énergie libre à l'interface ou suite à la présence d'impuretés, et sont encore observés dans de la glace refroidie à des températures largement plus négatives (Nye, 1989 ; Dash et al., 1995).

L'analyse plus détaillée des **résultats obtenus après broyage** à partir du bloc « 0‰ » nous permet de tester cette hypothèse.

Nous pouvons effectivement supposer que si les inclusions gazeuses ne sont présentes que sous forme de **bulles**, celles-ci devraient montrer une **concentration proche de la valeur atmosphérique**, puisqu'elles sont formées à partir d'une eau initialement à l'équilibre avec l'atmosphère. En effet, la concentration des bulles est, au bout de quelques secondes, équilibrée avec celle de la solution à partir de laquelle elles se forment (Kanwisher, 1963). La concentration en oxygène des bulles devrait donc théoriquement être fort proche de 21.9 % d'O_2 + Ar.

Le calcul des **facteurs d'enrichissement** de la couche limite par rapport au réservoir (C_{iw}/C_{bw} - voir dans la 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.) nous permet d'estimer l'effet de la formation de glace de congélation sur la concentration en oxygène et en azote dans l'eau à l'interface glace-eau. En effet, pour rappel (Killawee et al., 1998 ; Tison et al., 2002) :

$$\frac{C_{iw}}{C_{bw}} = \frac{V\, z_{bl}}{D} + 1$$

où D vaut 2.08 et 1.61 10^{-5} cm^2/s pour l'O_2 et le N_2 respectivement (Stauffer et al., 1985). L'application de cette relation permet de calculer le rapport O_2/N_2 dans l'eau à l'interface, pour une vitesse de congélation de 2 mm/h et une épaisseur de la couche limite de 0.09 cm[50]. Il passe de 0.592 (eau à 0°C, 0 ‰ - Stauffer et al., 1985) à 0.560, ce qui est peu marqué. Par conséquent, étant donné la diffusion sélective de l'oxygène par rapport à l'azote dans la solution au devant du front de gel, les bulles devraient présenter une concentration légèrement inférieure à 21.9 % d'O_2 + Ar.

Les **résultats obtenus** (plus de 25 % d'O_2+Ar dès la première injection) nécessitent par conséquent la présence d'une phase liquide (même si elle est limitée en volume). Etant donné que nous récoltons les gaz présents sous forme dissoute et gazeuse avec la méthode utilisée (voir 3e partie, chapitre II.1.c.), la concentration mesurée correspondra en effet à un mélange entre les compositions respectives. Nous pouvons par conséquent estimer l'importance de l'apport de cette phase liquide en faisant l'hypothèse que l'eau à l'avant du front de gel présente une concentration standard (nous négligeons donc la concentration des impuretés à l'interface par simplification). La concentration mesurée résulte alors d'un mélange entre celle des bulles (de concentration atmosphérique, soit 21.9 % d'oxygène + argon) et celle des inclusions

[50] Une z_{bl} de 0.09 cm correspond à la valeur minimale donnée dans la littérature pour de la glace de mer, qui présente une interface dendritique (Souchez et al., 1988). Dans le cas du bloc « 0 ‰ », l'interface était plane, et la z_{bl} donc probablement encore inférieure à 0.09 cm. Les facteurs d'enrichissements obtenus ici correspondent par conséquent à une valeur maximale.

liquide à 0 ‰ (36.5 % d'oxygène + argon - Stauffer et al., 1985). Un rapide calcul permet de constater que, par exemple, **27 %** de la concentration mesurée (25.8%, 1e injection de la 1e analyse après broyage du bloc « 0‰ ») serait alors liée à la présence d'une phase liquide (25.8 % = 73 % * (21.9 %) + 27 % * (36.5 %)). Si l'on applique cette proportion aux autres gaz, nous devrions obtenir entre 0.548 et 0.594 % pour le CO_2 (la concentration atmosphérique du laboratoire étant comprise entre 370 ppmv et 1000 ppmv de CO_2, et la concentration dans l'eau pure à 0°C de 1.93%) et 73.6 % pour le N_2 (la concentration atmosphérique étant de 78.08 %, et la concentration dans l'eau pure à 0°C de 61.6 %). Ces valeurs sont proches de celles effectivement mesurées.

Ces résultats mènent par conséquent à supposer qu'il existe une contribution partielle des **gaz dissous dans les films inter-cristallins** à la valeur mesurée. Il faut cependant noter que cette contribution relativement importante (27 % dans l'exemple développé) ne signifie pas qu'elle soit importante en volume. Les pressions d'injections étant très faibles, le nombre de moles impliqué reste en effet limité.

I.5.c.2. Le bloc « 35‰ NaCl »

L'examen du tableau 6.I.7 montre une excellente reproductibilité des mesures pour trois des quatre échantillons analysés dans le bloc « 35‰ NaCl ». Les injections successives y fluctuent dans une fourchette étroite de 33 à 37 % en O_2 + Ar et 62 à 65 % en N_2, sans dérive progressive des valeurs au cours des injections. Les niveaux respectifs des concentrations en O_2 + Ar et N_2 et la valeur du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ (0.50 à 0.60) reflètent la dominance d'une contribution de gaz dissous dans les saumures d'une glace formée à partir d'une eau salée de 35‰ en équilibre avec l'atmosphère (voir 1e partie, chapitre I.3.e.7.) :

O_2 + Ar	36.53 %
N_2	61.14 %
$(O_2+Ar)/N_2$	0.597

Comme on l'a décrit précédemment, la diffusion sélective de l'oxygène par rapport à l'azote devant le front de gel permet de comprendre les valeurs observées dans la glace, légèrement inférieures en O_2 + Ar et supérieures en N_2. L'influence de gaz présent sous forme gazeuse (bulles) dans les échantillons est donc probablement négligeable. Toutefois, si elle existe, elle ne fera qu'accentuer légèrement les tendances observées.

Plus intrigante est la tendance à la décroissance régulière de l'oxygène (+ argon) au cours des injections successives du premier échantillon (haut du tableau) de cette série. L'évolution du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ de 0.58 à 0.46 au cours de ces injections successives d'un même échantillon suggère le contrôle des compositions par la diffusion sélective dans les saumures. On peut en effet imaginer que celle-ci s'est produite au sein de l'échantillon broyé, si celui-ci s'est reconsolidé lors de son immersion dans le bain à -60°C. Ce biais peut se produire occasionnellement, si le récipient n'est pas efficacement agité entre chaque injection. Dans ce contexte, et en raison des valeurs de coefficients de diffusion respectifs de l'O_2 et de l'N_2 (2.08 et 1.61 10^{-5} cm^2/s - Stauffer et al., 1985), les premières fractions gazeuses récoltées dans la ligne d'extraction seront sélectivement enrichies en O_2 et, inversement, les dernières appauvries dans le même élément.

I.5.c.3. Le bloc « 35‰ Artificiel »

Ce bloc ne diffère du précédent que par sa composition chimique, à salinité équivalente. Les concentrations en dioxyde de carbone obtenues sont cependant sensiblement plus élevées, quelle que soit la procédure de récolte utilisée. L'ajout d'ions hydrogénocarbonates dans la solution de départ, dans des proportions identiques à celles des eaux de mer naturelles, semble donc avoir un effet crucial sur le déplacement de l'équilibre du système des carbonates au cours de l'extraction. L'importance de cet effet peut paraître étonnante étant donné que le pourcentage d'augmentation de la concentration en HCO_3^- issue de la dissolution de $NaHCO_3$ dans la solution de départ est de 200 % seulement (voir chapitre I.5.a.), par rapport aux hydrogénocarbonates naturellement présents dans l'eau (étant donné qu'elle est en équilibre avec une atmosphère qui contient du CO_2). Il faut cependant conserver à l'esprit que les impuretés sont concentrées dans les saumures lors de la congélation. La concentration en HCO_3^- ajoutés (exprimée en µmol/l) y sera par conséquent sensiblement plus importante.

Par ailleurs, la variabilité observée d'un échantillon à l'autre est nettement supérieure à celle enregistrée pour les autres blocs expérimentaux. Celle-ci peut s'expliquer par le nouveau niveau d'équilibre atteint par le système des carbonates présent (qui dépend des conditions précises de pression et température, pas forcément exactement reproductibles entre les analyses) ou par la présence d'un plus grand nombre de chenaux de drainage (source de carbonates) au sein de l'échantillon plus concentré en CO_2.

I.5.c.4. Augmentation progressive de la concentration en CO_2 entre les injections successives dans tous les blocs

L'**augmentation progressive** de la concentration en dioxyde de carbone entre les différentes injections d'un même échantillon s'expliquerait donc par le déplacement des équilibres du système des carbonates au cours de la manipulation d'extraction, même pour la solution pure (« 0‰ ») pour laquelle l'amplitude des variations est cependant plus limitée. Cette augmentation peut se comprendre par le refroidissement progressif de la glace (stockée avant l'analyse à -30°C) dans le récipient, lui-même maintenu à -50°C ou -60°C après le broyage à -25°C, ou à -80°C après la procédure de fusion-regel. La **baisse progressive de la température** favorise l'augmentation de la concentration des saumures (ou dans les films inter-cristallins de la glace à 0‰) et le déplacement des équilibres du système des carbonates vers la production de dioxyde de carbone (voir chapitre I.3.). La dérive est maximalisée dans le cas des broyages, où l'accessibilité des saumures au volume mort du récipient est facilitée. Notons que d'autres processus peuvent également être impliqués : le déplacement des équilibres du système des carbonates sous l'effet du **travail sous vide** (qui mène également à un dégazage de dioxyde de carbone) ou la **désorption** progressive du dioxyde de carbone potentiellement adsorbé sur la glace fraîchement broyée. Cette seconde possibilité est cependant très limitée dans le cas des analyses réalisées par la méthode de fusion-regel.

Il est intéressant de constater que la concentration atteinte à l'issue des différentes injections est semblable pour les blocs « 0‰ » et « 35‰ NaCl », alors que le volume de liquide est différent (sensiblement plus important dans le cas du bloc « 35‰ NaCl »). Cette dérive reflète par conséquent bien les nouvelles conditions d'équilibre dans le système des carbonates présent au sein d'une phase liquide, à partir d'une solution dans laquelle aucun ion hydrogénocarbonate n'a été ajouté.

I.5.c.5. Travail à -5°C ou pression atmosphérique

De façon à trouver une solution à l'impact des conditions d'extraction (température de -60°C et/ou vide) sur le système des carbonates, des analyses ont été réalisées sur les mêmes glaces expérimentales en récoltant les gaz par broyage à -25°C, mais :

a) En conservant la gamelle sous vide et à -5°C au lieu de -60°C après broyage, méthode utilisée pour analyser les blocs « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel ».
b) En injectant une atmosphère standard (de composition correspondant à 298 ppmv CO_2, 22.1% de O_2+Ar et 78.0% de N_2) dans la gamelle à une

pression de 1 atm avant broyage (après avoir réalisé le vide), et en conservant la gamelle à -5°C au lieu de -60°C après broyage. L'objectif de cette manipulation est d'équilibrer les saumures présentes dans la glace avec le standard injecté et d'analyser la concentration du standard une fois l'équilibre atteint. Cette méthode a été utilisée sur l'ensemble des blocs. Dans le cadre de ces tests, des analyses similaires ont été réalisées sans glace ajoutée, afin d'appréhender une éventuelle influence sur la concentration du standard de son stockage dans la gamelle lors du réchauffement à -5°C (infiltration, adsorption sur les parois du récipient, ...).

Le temps nécessaire pour obtenir une glace à -5°C a initialement été déterminé à l'aide d'une sonde de température insérée dans de la glace test, de même salinité que les échantillons, placée dans la gamelle plongée dans un bain à -5°C. La durée nécessaire à l'augmentation de la température croit sensiblement avec la salinité de la glace, ce qui s'explique par la capacité de diffusion thermique inférieure des saumures par rapport à la glace pure (voir 1e partie, chapitre I.3.d.3.).

	35‰ NaCl					35‰ artificiel			
Type d'analyse	CO_2 %	O_2 + Ar %	N_2 %	O_2+Ar/N_2	Type d'analyse	CO_2 %	O_2 + Ar %	N_2 %	O_2+Ar/N_2
broyage à -25°C	0.82	30.32	68.85	0.44	broyage à -25°C	13.49	27.37	59.14	0.46
et gamelle	0.78	29.09	70.13	0.41	et gamelle	13.71	28.71	57.57	0.50
maintenue à -5°C	0.75	29.59	69.66	0.42	maintenue à -5°C	13.33	27.51	59.16	0.47
	0.68	29.21	70.11	0.42		13.34	27.95	58.71	0.48
	0.74	30.00	69.26	0.43		13.45	27.71	58.84	0.47
	0.76	29.32	69.91	0.42		13.33	27.64	59.03	0.47
	0.71	29.42	69.87	0.42		13.29	27.68	59.04	0.47
	0.70	29.48	69.82	0.42		12.91	27.29	59.81	0.46
						12.85	26.96	60.19	0.45

Tableau 6.I.8. Compositions mesurées sur les deux blocs à 35‰ en utilisant la méthode de récolte des gaz présents au sein des échantillons par broyage sous vide suivi d'un stockage à -5°C.

Les résultats de ces analyses sont repris dans les tableaux 6.I.8 et 6.I.9. On remarquera tout d'abord au tableau 6.I.8 que, au cours de ces mesures où la température de la glace dans la gamelle a été stabilisée à -5°C avant les injections, **aucune dérive significative** des teneurs en CO_2 n'est observée entre les injections successives. Cette observation nous confirme dans l'hypothèse émise précédemment concernant les dérives des teneurs en CO_2 liées à l'abaissement progressif de la température ambiante au cours des injections successives réalisées à -50/-60°C.

Les données du tableau 6.I.8 permettent également de constater que l'**extraction sous vide** constitue vraisemblablement le facteur de biais dominant. En effet, même à une température de -5°C, les teneurs en CO_2 mesurées au sein du bloc « 35‰

Artificiel » restent du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des conditions d'extraction à -60°C. Il sera par conséquent indispensable de travailler à pression atmosphérique (avec une pression partielle de CO_2 idéalement proche de celle à mesurer afin de limiter au mieux le déplacement des équilibres du système des carbonates dans les saumures lors de la mesure).

Bloc	$[CO_2]$ ppmv	$[O_2]$ %	$[N_2]$ %	Bloc	$[CO_2]$ ppmv	$[O_2]$ %	$[N_2]$ %
sans glace 1	287.73	21.98	77.99	35‰ NaCl	286.87	21.85	78.12
	291.54	22.08	77.89		290.45	22.04	77.93
	291.50	22.60	77.37		292.33	22.27	77.70
sans glace 2	282.40	21.79	78.18	35‰ NaCl	292.52	22.09	77.89
	287.95	21.97	78.00		292.50	22.06	77.91
					291.26	22.03	77.94
sans glace 3	286.90	21.93	78.04				
	287.86	21.89	78.09	35‰ NaCl	297.21	22.10	77.87
	288.14	21.92	78.05		295.81	22.16	77.82
					292.44	22.10	77.87
sans glace 4	293.08	21.71	76.48				
	294.06	21.61	76.16	35‰ Artif.	319.72	21.90	78.07
	293.08	21.69	76.38		329.79	22.13	77.84
					309.06	21.52	78.45
sans glace 5	298.30	22.06	77.91				
	298.85	22.09	77.88	35‰ Artif.	316.60	22.07	77.90
					316.03	22.04	77.93
sans glace 6	296.74	22.06	77.91		315.16	22.09	77.88
	296.63	22.08	77.88				
	296.91	22.09	77.88	35‰ Artif.	354.79	22.05	77.92
					363.03	22.33	77.64
0 pour mille 1	282.26	21.85	78.12		368.49	22.18	77.78
	289.97	22.13	77.84		367.88	22.04	77.92
	280.75	21.91	78.07		369.87	22.03	77.93
0 pour mille 2	299.74	22.14	77.83	35‰ Artif.	339.41	22.08	77.88
	297.24	22.99	76.98		337.48	22.08	77.89
	297.69	22.08	77.89				
				35‰ Artif.	330.10	22.02	77.94
0 pour mille 3	297.38	22.05	77.92		333.03	22.01	77.95
	295.68	22.07	77.90		338.42	22.07	77.90
	296.24	22.06	77.91		340.95	22.00	77.96
					349.00	21.84	78.13
				35‰ Artif.	310.51	22.10	77.87
					308.49	22.06	77.91
					307.03	22.05	77.92

Tableau 6.I.9. Compositions mesurées sur les différents blocs en utilisant la méthode de récolte des gaz présents au sein des échantillons par broyage sous atmosphère standard suivi d'un stockage à -5°C.

Comme le montre le tableau 6.I.9, les analyses réalisées **à pression atmosphérique** en injectant un standard après avoir réalisé le vide dans la gamelle semblent en effet encourageantes, en tous cas pour l'analyse du dioxyde de carbone. Cette méthode est semblable à celle utilisée pour déterminer la pCO_2 de l'eau de mer (voir chapitre I.2.a.), mais il sera bien sûr indispensable de fixer clairement les conditions d'applicabilité, comme nous le montrons par la suite (chapitre I.6.).

Notons que, dans ce cas, l'impact de l'équilibrage sur les **concentrations en oxygène + argon et azote** pour l'ensemble des blocs semble faible, les concentrations observées correspondant à celles du standard à la précision de mesure près. Les concentrations obtenues ne sont par conséquent plus du tout représentatives des concentrations réellement présentes dans l'échantillon de glace.

En ce qui concerne le CO_2, le **résultat** des différentes analyses réalisées suivant cette méthode montre que dans le cas des injections faites sans glace, ainsi que pour les analyses des blocs « 0‰ » et « 35‰ NaCl », aucune influence significative n'est observée sur la composition du standard (soit 298 ppmv de CO_2, voir plus haut). La légère diminution de la concentration parfois mesurée peut s'expliquer par l'adsorption d'une partie du standard sur la glace ou sur la gamelle, plus marquée pour le CO_2 vu sa faible concentration initiale.

Les concentrations en **dioxyde de carbone** obtenues à partir du bloc « 35‰ Artificiel » montrent qu'il y a effectivement eu échange entre les saumures présentes au sein de la glace et l'atmosphère standard injectée initialement, les concentrations mesurées étant toutes supérieures à celle du standard.

Le problème se pose alors d'appréhender la **représentativité de ces résultats** : en quoi les concentrations en CO_2 observées dans la phase gazeuse à l'équilibre sont-elles représentatives de la pCO_2 initiale dans les saumures ? Pour que l'équivalence soit respectée, il faut garantir que la procédure de rééquilibrage n'altère pas de manière significative la pCO_2 (ou concentration) initiale des saumures. Autrement dit, il faut pour ce faire que le **nombre de moles échangées** entre la phase gazeuse et la saumure au cours du rééquilibrage soit négligeable vis-à-vis du nombre de moles initialement présentes dans la saumure. Ceci revient à dire que le volume de saumure doit être suffisamment élevé par rapport au volume d'atmosphère standard. Dans le cas des analyses de la pCO_2 de l'eau de mer, un **rapport volumique** de 0.087 entre l'atmosphère et l'eau est nécessaire pour obtenir une précision de 2.5% (pCO_2 de 350 μatm - DOE, 1994, SOP4).

Nous pouvons, dans le cas présent, estimer le volume relatif de saumure, connaissant le poids des différents échantillons analysés, ainsi que la salinité de la glace et sa température (voir 1e partie, chapitre I.3.d.1.). D'autre part, nous connaissons également le volume de la gamelle, nous pouvons donc en déduire le volume d'atmosphère en soustrayant le volume de l'échantillon de glace de celui de la gamelle.

Dans le cadre des analyses réalisées ici, un rapport volumique de ~5 existe entre l'atmosphère de la gamelle et les saumures présentes au sein de la glace. De ce fait, si la pCO_2 initiale dans la saumure est fort différente de celle de l'atmosphère standard, la technique d'équilibrage conduira à une forte dérive de la pCO_2 de la saumure (couplée au déplacement des équilibres du système des carbonates, qui cherche à compenser le départ des moles de CO_2 depuis la saumure vers l'atmosphère) et la pCO_2 d'équilibrage ne sera plus le reflet de la pCO_2 initiale des saumures.

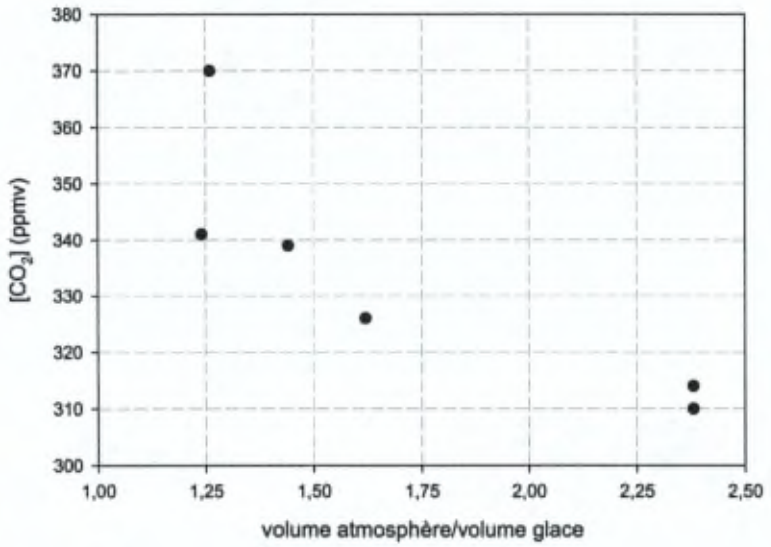


Figure 6.I.8. Relation entre la concentration en CO_2 mesurée dans l'atmosphère après rééquilibrage avec les échantillons du bloc « 35‰ Artificiel » et le rapport de volume entre l'atmosphère et la glace.

Comme le montre la figure 6.I.8, la concentration en CO_2 mesurée dans l'atmosphère après rééquilibrage avec les échantillons du bloc « 35‰ Artificiel » est en effet plus faible lorsque le rapport de volume entre l'atmosphère et la glace (et donc la saumure) augmente. Les échantillons étant voisins, nous devrions obtenir une valeur unique pour l'ensemble de ceux-ci.

Il s'agit par conséquent de limiter au maximum le volume d'atmosphère en contact avec le volume de glace, et donc de saumure, pour limiter le nombre de moles de CO_2

échangées entre la saumure et l'atmosphère et le biais induit par le rééquilibrage du système des carbonates.

I.6. Estimation des erreurs de mesure

Des simulations réalisées à l'aide du programme Matlab « csys » mentionné précédemment (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) donnent une meilleure perception de l'impact de ce rapport de volumes (atmosphère standard/glace) sur la pCO_2 mesurée pour les saumures. Etant donné que nous travaillons à même température et même salinité pour l'ensemble du raisonnement, nous pouvons considérer que les erreurs liées à l'inadéquation des constantes d'équilibre aux valeurs de température et de salinité sont du même ordre de grandeur :

- Le calcul de la salinité de la saumure, connaissant la température de la glace, permet effectivement de déterminer les valeurs de TA et de DIC, en considérant que celles-ci sont proportionnelles à celles de l'eau de mer.
- L'utilisation de « csys » (routine « flag 15 », voir annexe O) permet de déterminer à partir de TA et de DIC (en sachant que la température est légèrement en deçà de la gamme d'application des constantes d'équilibre du système des carbonates utilisées) la pCO_2 (en μatm) caractéristique de cette saumure.
- Le nombre de moles ajoutées à l'atmosphère standard (entre sa concentration initiale et après rééquilibrage) provient potentiellement des différents composants du DIC présent dans la saumure en fonction de l'importance du déplacement des équilibres du système des carbonates. Un même calcul peut par conséquent être effectué à partir de la même valeur de TA[51] et de la nouvelle valeur de DIC (= DIC initial - moles fournies à l'atmosphère standard), ce qui nous fournit une nouvelle valeur de pCO_2 caractéristique de la saumure après rééquilibrage.
- La différence entre la pCO_2 après équilibrage (observée) et la pCO_2 initiale (réelle, calculée) au sein de la saumure nous permet d'appréhender l'importance du biais lié au transfert de moles de CO_2 depuis les saumures vers l'atmosphère. Ce résultat sera variable en fonction des volumes respectifs d'atmosphère et de saumure.

[51] Comme nous l'avons vu sur le graphique 6.I.3, l'introduction ou la perte de CO_2 gazeux n'altère pas la valeur de TA. En effet, lors de l'extraction de CO_2(aq) par exemple, un effet tampon dans le système des carbonates va être à l'origine de la réaction suivante : $CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2\ HCO_3^-$ (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

De façon à déterminer le rapport de volume (glace/atmosphère standard) nécessaire pour limiter le biais mis en évidence dans la section précédente, B. Delille (Unité d'Océanographie Chimique, Université de Liège) a par conséquent créé un nouveau programme Matlab. Ce nouveau programme, appelé « ice_core_co2 », permet par itération et en faisant intervenir le programme « csys » de Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) (légèrement modifié de façon à intégrer les valeurs de pCO_2, DIC et TA calculées par le programme « ice_core_co2 », et appelé « csys_ice_core_co2 ») de calculer l'erreur (en ppmv) commise sur la mesure pour différents rapports volumiques entre glace et atmosphère, connaissant la température, la salinité et le volume de la glace, ainsi que la pCO_2 initiale des saumures et celle de l'atmosphère standard injectée. L'alcalinité est considérée comme conservée[52] (en proportion avec la salinité) par rapport à celle de l'eau de mer. La salinité de la glace utilisée correspond à la salinité moyenne de la glace de mer (6‰) et la température, à -3°C (afin de garantir que les connections dans la glace soient toutes bien ouvertes). Ces différents programmes se trouvent en annexe O.

D'autre part, des analyses de la pCO_2 des saumures contenues dans la glace de mer ont entre temps été réalisées indépendamment de cette étude par B. Delille et le professeur J.-L. Tison. Ces analyses ont été effectuées directement sur le terrain (dans le cadre de l'expédition australienne « V1 » réalisée sur l'Aurora Australis en septembre et octobre 2003, et symbolisée ici par « AA03 »). Pour ce faire, les saumures présentes dans la glace ont été récoltées par percolation et analysées suivant une technique (décrite au chapitre I.7.b.5.) similaire à celle utilisée pour déterminer la pCO_2 de l'eau de mer (décrite au chapitre I.2.a.). Ces analyses ont été réalisées sur différents sites et ont montré que la pCO_2 des saumures varie entre ~200 et 900 ppmv, en fonction des températures observées dans la glace. Nous prendrons cette gamme de valeur comme base pour les calculs d'erreur.

Le résultat des premières simulations est représenté à la figure 6.I.9. On peut y observer que l'erreur sur la mesure de pCO_2 augmente lorsque le rapport de volume entre atmosphère et glace augmente, ainsi que lorsque la pCO_2 du standard injecté dans la gamelle à pression atmosphérique s'éloigne de celle de la saumure, l'erreur étant nulle pour une concentration de saumure égale à celle du standard.

[52] Cette affirmation est vraie pour peu qu'il n'y ait pas de précipitation de $CaCO_3$. Une telle précipitation est cependant peu probable dans notre cas de figure car nous travaillons à des températures « in situ » et car nous recherchons à limiter au maximum les échanges entre phase gazeuse et liquide.

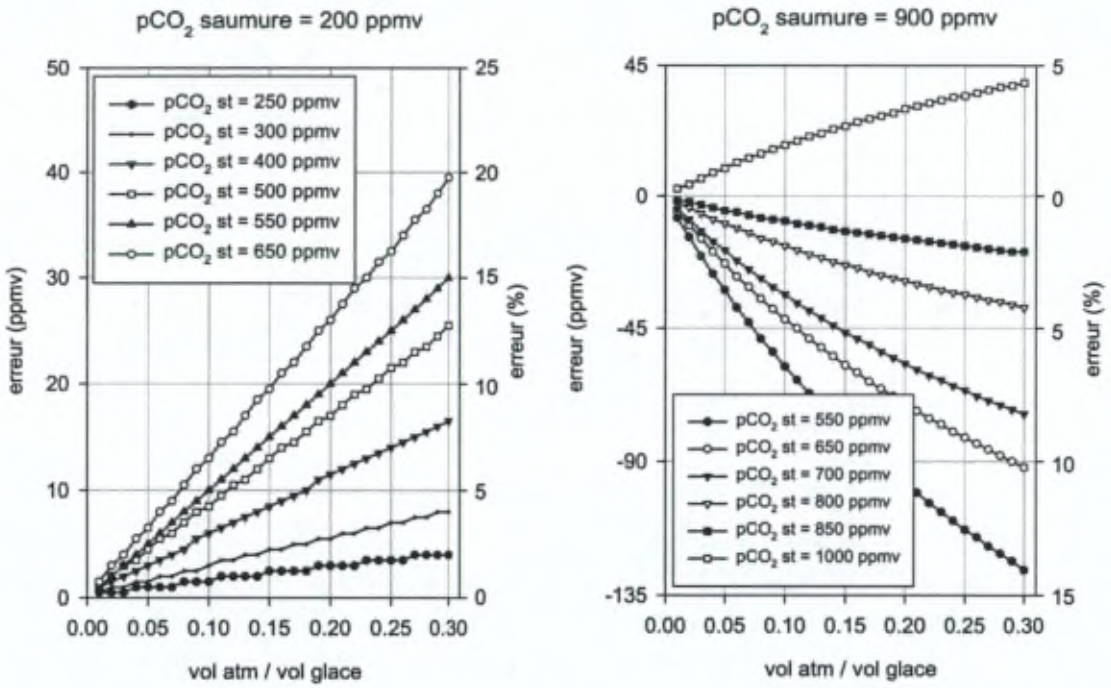


Figure 6.I.9. Erreur réalisée sur l'analyse de la pCO_2 des saumures (200 ppmv à gauche, 900 ppmv à droite) pour différents rapports de volume entre atmosphère et glace, pour différentes concentrations de standard.

L'idéal serait donc d'utiliser un standard de concentration la plus proche possible de la pCO_2 de la saumure. Dans la pratique, étant donné que nous ne connaissons pas cette pCO_2 de la saumure avant d'effectuer l'analyse et afin de limiter le nombre de bonbonnes de standard à utiliser, nous avons opté pour un standard unique de concentration intermédiaire entre 200 et 900 ppmv. Différentes simulations ont permis d'établir qu'une concentration de 550 ppmv limite au maximum les erreurs réalisées sur des saumures peu comme très concentrées.

Il nous faut à présent déterminer le rapport de volume à atteindre de façon à limiter l'erreur sur la mesure. La figure 6.I.10 permet d'estimer les erreurs réalisées lors de l'analyse de saumures dont la concentration initiale est comprise entre 200 et 900 ppmv, avec injection d'une atmosphère standard de pCO_2 de 550 ppmv. L'erreur maximale est donnée par les simulations réalisées à partir d'une pCO_2 de la saumure extrême, soit de 200 ou 900 ppmv. Les erreurs sont de 10 ppmv pour une saumure à 200 ppmv (5%) et de 58 ppmv pour une saumure à 900 ppmv (6.5%) pour un rapport volume atmosphère/volume de glace de 0.1. Nous considérerons ce pourcentage d'erreur comme maximal et ne devant idéalement pas être dépassé.

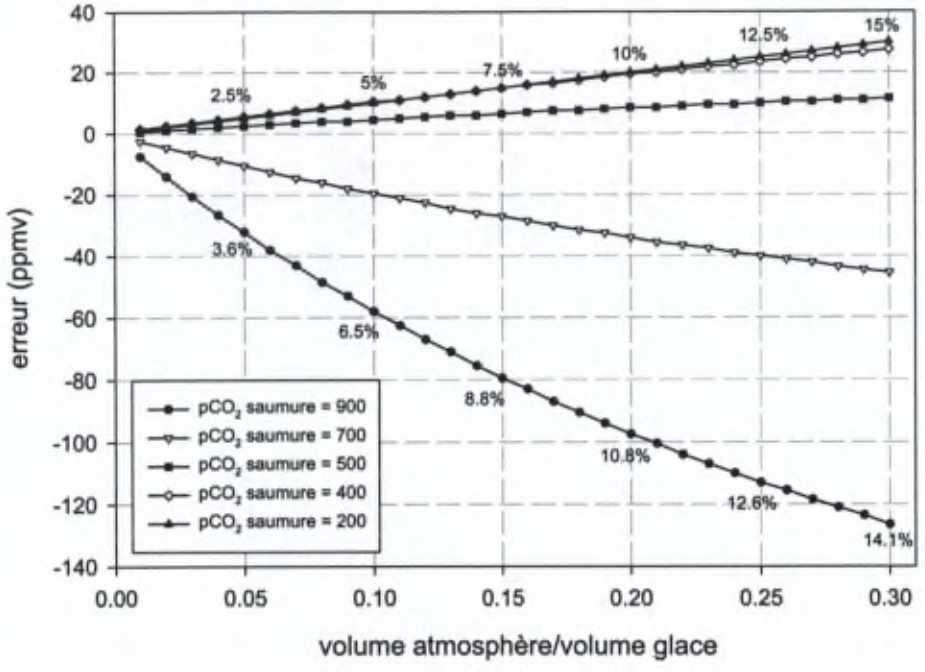


Figure 6.I.10. Erreur réalisée sur l'analyse de la pCO_2 des saumures pour différents rapports de volume entre atmosphère et glace, la pCO_2 initiale de la saumure étant entre 200 et 900 ppmv et celle du standard de 550 ppmv. Les valeurs en % correspondent aux erreurs calculées lorsque la pCO_2 de la saumure est de 200 et 900 ppmv.

Rappelons cependant que :

- Le programme Matlab « csys » utilise des constantes d'équilibre dont nous savons qu'elles sont inadéquates pour décrire les conditions de température et de salinité des saumures dans la glace de mer,
- Ces erreurs maximales pour un rapport volume atmosphère/volume de glace de 0.1 sont seulement valables pour la fourchette de pCO_2 des saumures envisagée (200 à 900 ppmv). Il faudra donc considérer une erreur plus conséquente pour des pCO_2 plus extrêmes.
  Notons que cette marge d'erreur pourra être considérablement réduite en équilibrant un nouvel échantillon « jumeau » avec un standard proche de la pCO_2 observée après un premier équilibrage.

I.7. Nouvelles méthodes d'analyse de la composition des gaz dans les glaces de mer

I.7.a. Analyse de la composition en oxygène + argon et azote

Nous l'avons vu au chapitre I.3., lors de l'utilisation de la méthode « traditionnelle » (sous vide et à -60°C), même si la concentration (relative) en oxygène + argon et azote diminue, le nombre de moles n'est pas affecté par le système des carbonates. De plus, la quasi-totalité des gaz est récoltée, leur solubilité tendant vers 0 pour des très faibles pressions. Par conséquent, calibrer ces gaz de façon indépendante du CO_2 permettrait de continuer à les mesurer en conservant cette méthode.

Le calibrage de ces analyses par **nombre de moles** plutôt que par pressions partielles est une solution, qui évite de faire intervenir l'augmentation du CO_2 dans le calcul du nombre de moles mesuré pour les autres gaz comme le font les pressions partielles. Cependant, l'obtention d'une **concentration relative** (en %, par rapport au total des gaz présents) nécessite de calculer la fraction molaire des différents gaz, et donc de diviser le résultat par le nombre total de moles présentes dans la phase gazeuse (tous gaz confondus, y inclus le CO_2).

Les résultats des analyses réalisées par B. Delille et J.-L. Tison[53] montrent cependant que les pCO_2 observées dans les saumures pour une fourchette de température de -2.5°C à -9°C varient entre 200 et 900 ppmv, soit entre 0.02 et 0.09 %. L'apport des moles de dioxyde de carbone est par conséquent infime par rapport au nombre total de moles, et peut donc être **négligé** dans le calcul de ce dernier sans introduire d'erreur substantielle.

Par conséquent, les différents gaz analysés au sein des échantillons de glace de mer (CO_2 excepté) seront **calibrés** de la manière suivante :

- Plusieurs injections de standard de concentration connue des différents gaz et de pression totale mesurée sont analysées par le GC.
- Le nombre de moles injectées de chaque gaz peut être calculé en considérant que ceux-ci sont des gaz parfaits (PV = nRT - Atkins, 1998) :

[53] Ces résultats, récoltés lors de l'expédition « AA 03 » ont été brièvement décrits au point précédent.

$$n\ (moles) = \frac{\frac{\%\ du\ gaz\ dans\ le\ standard}{100} \times P\ inj\ (torr) \times V\ de\ la\ boucle\ d'inj\ (l)}{62.364\ (l\ torr/°K\ mol) \times T\ de\ la\ boucle\ (°K)}$$

- Le chromatogramme de chaque analyse nous permet de déterminer l'aire des pics des différents gaz pour chaque injection de standard.
- La relation entre aire et nombre de mole peut donc être calculée pour les différents gaz.

Lors des analyses maintenant :

- Pour chaque injection (réalisée suivant la méthode « traditionnelle »), l'aire des pics des différents gaz est déterminée.
- Le nombre de moles correspondant à cette aire est calculé à partir de la relation obtenue lors du calibrage.
- Le nombre total de moles est calculé en sommant le nombre de moles des différents gaz analysés (contenant au moins les gaz atmosphériques principaux, à savoir oxygène, argon et azote).
- La fraction molaire des différents gaz (exprimée en %) en est déduite en divisant le nombre de moles de ces gaz par le nombre total de moles.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'analyser facilement les différents gaz présents au sein des échantillons de glace de mer (CO_2 excepté), indépendamment de la présence des carbonates. D'autre part, le traitement des échantillons restant identique à la technique traditionnelle, le résultat des analyses réalisées auparavant est récupérable en transformant la méthode de calibrage (les pressions d'injection et aires des pics mesurées auparavant restant valables).

Les **coefficients de variation**[54] calculés pour l'ensemble des échantillons analysés à l'aide du GC « Varian » suivant cette méthode correspondent à ±1.14 % pour l'O_2 + Ar et ±0.51 % pour le N_2 (312 échantillons). L'intérêt de calculer ces coefficients à partir des échantillons réside dans le fait qu'ils intègrent ainsi la variabilité liée à l'ensemble de la technique.

Il faut noter que, comme le montre le tableau 6.I.10, la pression d'injection influence sensiblement le résultat.

[54] Le coefficient de variation est obtenu (pour chaque gaz analysé) à partir des différentes injections d'un même échantillon, par rapport à la valeur moyenne. Ce coefficient est calculé en divisant l'écart type par la moyenne, l'écart type correspondant à la racine carrée de $(X\text{-moy})^2$ / nbre inj (Spiegel, 1977). Le coefficient est exprimé en % de la valeur observée.

Glaces analysées	O_2 + Ar	N_2	gamme P_{inj}	P_{inj} moyenne	nb échantillons
Interice III	±1.05%	±0.47%	0.20-10.44 torr	1.93 torr	95
NBP 98/3	±1.13%	±0.51%	0.19-7.25 torr	1.15 torr	209
McM 99 4	±2.46%	±1.06%	0.13-0.73 torr	0.40 torr	8

Tableau 6.I.10. Coefficients de variation calculés pour les échantillons des différentes missions envisagées dans le cadre de ce travail, analysés à l'aide du GC « Varian » suivant cette méthode. Les gammes de pression d'injection et la valeur moyenne sont également renseignées. Les coefficients sont exprimés en % de la valeur observée.

Les coefficients obtenus pour les analyses réalisées à l'aide du GC « Interscience » correspondent à : ±6.93 % pour l'Ar, ±1.75 % pour l'O_2 et ±0.98 % pour le N_2 (pressions d'injection entre 0.24 et 1.76 torr (0.76 torr en moyenne), 9 échantillons). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le GC « Varian » pour des pressions d'injection similaires.

Les coefficients de variation calculés ici sont meilleurs que ceux obtenus par Sleewaegen (2005), probablement grâce au calibrage par moles qui évite les imprécisions liées à la lecture de la pression d'injection (importantes en cas de faibles pressions, la stabilisation étant très lente), et également car les concentrations en oxygène et argon sont plus importantes ici.

I.7.b. Analyse de la composition en dioxyde de carbone

Nous avons conclu au chapitre I.6. que, pour éviter au maximum les interférences liées au déplacement des équilibres du système des carbonates présent au sein des glaces de mer, le dioxyde de carbone doit être analysé en laissant équilibrer la glace (et les saumures qu'elle contient) avec une atmosphère standard injectée à **pression atmosphérique** dans un récipient permettant de limiter le **rapport de volume** entre l'atmosphère standard injectée et la glace à une valeur maximale de 0.1. Etant donné que nous travaillons par rééquilibrage des saumures, l'idéal serait de broyer l'échantillon, mais les contraintes géométriques imposées par le respect de ce rapport de volume rendent la chose difficile (le broyage nécessitant la présence de billes). Ceci n'est cependant pas un problème si nous travaillons à une température supérieure à -5°C car, la perméabilité étant rétablie, la saumure présente, et les bulles éventuellement présentes dans les poches ou chenaux de saumure, sont effectivement mises en contact avec l'atmosphère.

De façon à assurer la perméabilité de l'échantillon, nous travaillerons à **-3°C**. L'effet potentiel de l'impact d'un travail à une température différente des températures « in situ » sera envisagé plus loin (chapitre I.7.b.5.).

I.7.b.1. Elaboration du récipient

L'absence de broyage simplifie effectivement considérablement la gamelle nécessaire pour ces analyses (plus de nécessité de billes et de tige à l'intérieur) et permet de diminuer sensiblement le volume mort autour de la glace. Il n'est également plus nécessaire d'utiliser un récipient en acier résistant au broyage comme dans le cas de la méthode « traditionnelle ». D'autre part, de façon à découper des échantillons de glace de volume reproductible (pour obtenir un rapport atmosphère/glace constant), il est pratiquement plus simple de découper un **parallélépipède rectangle** plutôt qu'un cylindre.

Renseignements pris, la seule technique nous permettant d'obtenir un récipient à section interne carrée correspond à un moulage sous chape réalisé à partir d'une gamelle en verre utilisée au laboratoire pour la mesure du contenu total en gaz. L'annexe R reprend la technique de fabrication de la gamelle, ainsi que les matériaux utilisés (conseillés par J.-A. Humbert, société Vulga, communication personnelle ; P. Rosier, communication personnelle et 2003). La gamelle ainsi formée, représentée en figure 6.I.11, est constituée de résine Epoxy chargée de « Woodfill » (ce qui lui donne une couleur ocre) de façon à la rendre thermiquement bonne conductrice.

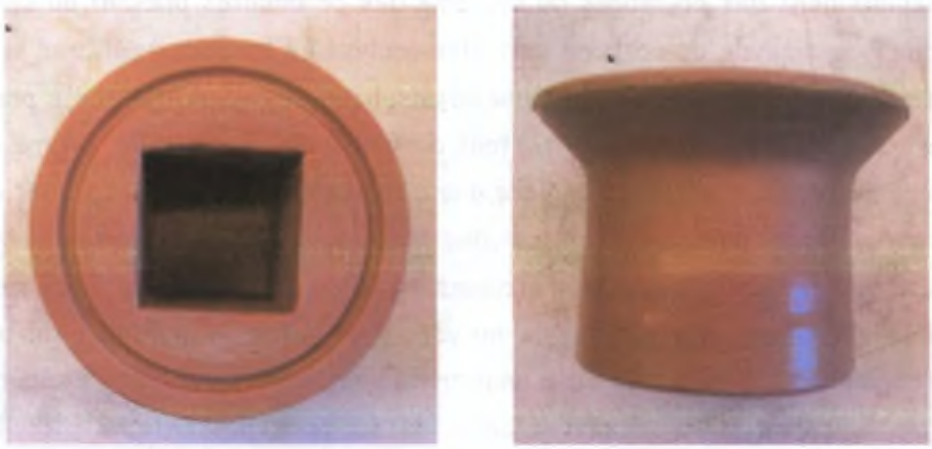


Figure 6.I.11. Récipient à section intérieure carrée fabriqué en vue de l'analyse du dioxyde de carbone contenu dans les glaces de mer (vue du dessus à gauche et latérale à droite). Le récipient a un diamètre supérieur de 10 cm et une section interne de ~4 cm de coté (Photo : V. Verbeke).

La fabrication de ce récipient permet d'utiliser les mêmes joint et couvercle en verre que ceux utilisés avec les gamelles de verre. En particulier, l'utilisation d'un couvercle en verre plat et fermé par un robinet de petite taille permet de limiter au maximum le volume d'atmosphère autour de la glace. La gamelle, une fois fermée et le joint serré, possède un **volume interne** de 113.1 cm^3 (déterminé en pesant l'ensemble de la gamelle fermée avant puis après l'avoir remplie d'eau). Le parallélépipède rectangle contenu dans le récipient permet d'insérer des échantillons de glace de 4.1 x 4.0 x 6.3 cm^3, ce qui nous donne un rapport volumique entre atmosphère autour de la glace et glace de 0.095.

Différents tests réalisés en injectant du standard dans la gamelle (sans glace) nous ont permis de constater qu'une partie de celui-ci est **adsorbée** sur les parois internes de la gamelle (549 ppmv de CO_2 mesurés au lieu de 562 ppmv). Un stockage de standard à une pression supérieure à la pression atmosphérique pendant la nuit qui précède les analyses et une durée de vide limitée à 5 minutes permettent de limiter considérablement ce biais (558 ppmv de CO_2 au lieu de 562 ppmv).

Le calibrage des résultats se fait via la technique du nombre de moles des différents gaz (expliquée au point I.7.a.), en intégrant cette fois le CO_2.

I.7.b.2. Tests de remontée de température

L'objectif de ce type d'analyse est de remonter à **-3°C** la température de l'échantillon de glace inséré dans la gamelle en Epoxy ocre et entouré d'une atmosphère standard pour permettre l'échange entre saumure et atmosphère.

De façon à déterminer la marche à suivre pour obtenir la température la plus reproductible possible lorsque l'échantillon de glace est inséré dans la gamelle, différents **tests de remontée de température** ont été réalisés.

Les blocs de glace utilisés en vue de ces mesures ont été fabriqués par congélation dans un récipient en plastique d'eau milliQ, dans laquelle du NaCl est dissous afin d'obtenir une salinité de 6‰ (correspondant à la salinité moyenne des glaces de mer). La solution est ensuite placée dans la chambre froide à -28°C pour la nuit, où elle gèle en bloc.

En vue de pouvoir mesurer la vitesse de remontée de température de la glace dans la gamelle ocre, des échantillons de glace de dimension correspondant à celle de

l'intérieur de la gamelle (4.1 x 4.0 x 6.3 cm^3) sont coupés à la scie à ruban au sein du bloc de glace formé. Un trou est foré au centre du bloc[55] sur une profondeur de 4 à 5 cm de façon à ce que l'entièreté de la sonde soit insérée dans la glace.



Figure 6.I.12. Echantillon de glace introduit dans la gamelle (insérée dans le bain à -50°C) et dans lequel la sonde de température est placée (Photo : V. Verbeke).

Lors de la mesure, la glace est insérée dans le récipient de la gamelle (préalablement refroidi dans la chambre froide à -25°C pendant 20 minutes), trou foré dans la glace vers le haut. L'ensemble est sorti de la chambre froide, la sonde de température est rapidement insérée dans le trou (voir figure 6.I.12) et le tout recouvert d'un isolant fixé par deux élastiques et un collier de serrage (voir figure 6.I.13).



Figure 6.I.13. Gamelle, isolée de l'atmosphère, dans son bain à -50°C. Le fil qui sort au niveau du collier de serrage est le fil de la sonde de température (Photo : V. Verbeke).

La gamelle est ensuite insérée dans un bain à -50°C versé dans un Dewar de 9.5 cm de diamètre et 30 cm de hauteur (la hauteur de l'alcool étant calculée pour qu'il atteigne la base du collier de serrage une fois la gamelle insérée) (voir figure 6.I.13).

[55] Le trou dans la glace a été foré à l'aide d'une perceuse sans fil, équipée d'une mèche à bois n°8 correspondant au diamètre d'une sonde de température. Il s'agit cependant d'être attentif au fait que toutes les sondes de température n'ont pas le même diamètre.

La gamelle est conservée dans ce bain à -50°C pendant ¼ d'heure afin de simuler la période pendant laquelle le vide sera tiré dans la ligne puis la gamelle lors d'une analyse. La température de la glace comme du bain est relevée toutes les 5 minutes pour pouvoir évaluer son évolution de façon régulière.

Après ce ¼ d'heure, la gamelle est placée dans un bain de température légèrement positive (+3°C en moyenne) afin de permettre à la glace de se réchauffer. Ce bain a été préparé dans un Dewar de 19 cm de diamètre, la hauteur d'alcool ayant été estimée de façon à ce que celui-ci arrive juste en dessous du collier de serrage (et entoure donc la quasi-totalité de la base de la gamelle - figure 6.I.14). Comme auparavant, la température est notée toutes les 5 minutes.



Figure 6.I.14. Gamelle, isolée de l'atmosphère, insérée dans le second bain (à +3°C) (Photo : V. Verbeke).

L'expérience nous a montré que la température évolue de façon régulière à l'approche de -3°C (0.2°C/5 minutes). De façon à simuler la période (¼ d'heure) pendant laquelle la gamelle sera replacée sur la ligne et le vide tiré dans le flexible en vue de l'injection, celle-ci est retirée du second bain ¼ d'heure avant d'atteindre les -3°C. Elle est ensuite directement insérée dans un nouveau bain à -3°C préparé dans le Dewar de 9.5 cm de diamètre suivant la même procédure que le premier bain à -50°C.

Ce test a été réalisé trois fois pour confirmer la reproductibilité de la remontée de température.

I.7.b.3. Mode opératoire

Le mode opératoire détaillé de l'analyse de la pCO_2 d'un échantillon de glace de mer, à l'aide de la gamelle ocre et avec le GC « Varian », se trouve en annexe S.

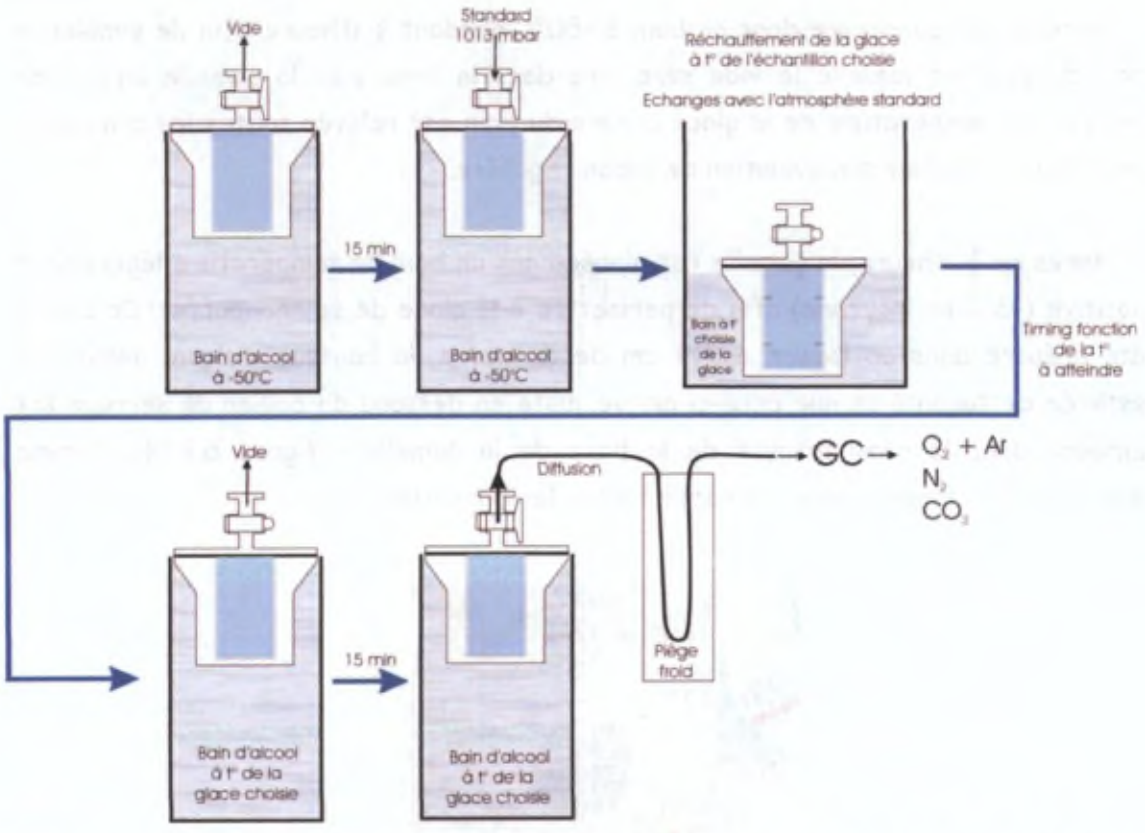


Figure 6.I.15. Représentation schématique de la méthode d'analyse de la pCO_2 de la saumure de la glace de mer (Réalisation : V. Verbeke).

La figure 6.I.15 reprend de façon schématique les différentes étapes de cette nouvelle méthode d'analyse.

I.7.b.4. Analyses-test de la méthode

De façon à déterminer la reproductibilité des résultats obtenus suivant cette méthode, des blocs de glace ont été formés par la congélation en chambre froide à -28°C d'une solution d'eau milliQ à 6‰ de salinité (NaCl). Ces blocs ont été découpés en échantillons de la taille adéquate puis analysés (après avoir remonté leur température à -3°C). Le résultat de l'analyse de 10 de ces échantillons donne une pCO_2 moyenne de **479 ± 14 ppmv**, soit une variation de ± 3 %.

En vue de tester cette nouvelle méthode, des échantillons des blocs « 0‰ », « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel » ont été analysés. Les temps de remontée de la température ont été évalués à partir d'échantillons qui présentent les mêmes salinités que ces glaces, suivant la technique décrite au chapitre I.7.b.2.

Le tableau 6.I.11 reprend les résultats de ces analyses, réalisées après injection d'un standard de 562 ppmv de CO_2 à une pression de 1013 mbar (= 1 atm). On peut remarquer que dans le cas des 3 blocs, la concentration obtenue après passage de la glace à -3°C est **inférieure à celle du standard**. Cette évolution est plus marquée pour les blocs de salinité de 35 ‰ que 0 ‰.

Bloc analysé	pCO_2 (ppmv)	Bloc analysé	pCO_2 (ppmv)	Bloc analysé	pCO_2 (ppmv)
0‰	541	35‰ NaCl	348	35‰ artificiel	265
	525		274		365
			320		262
			350		309
			282		307

Tableau 6.I.11. Résultat des analyses de deux échantillons prélevés sur le bloc « 0‰ », et de cinq échantillons prélevés sur les blocs « 35‰ NaCl » et « 35‰ Artificiel », réalisées à l'aide de la nouvelle méthode.

Différentes explications sont possibles :

1. Une infiltration de l'atmosphère du laboratoire dans la gamelle pendant la période de remontée de la température.
2. Une adsorption d'une partie du standard sur les parois fraîchement nettoyées de l'échantillon de glace.
3. Une réaction avec les saumures présentes dans la glace, qui contiennent du CO_2 dissous (même en l'absence de carbonates ajoutés pour obtenir la salinité).

L'analyse de l'**atmosphère du laboratoire** permet de rejeter la première hypothèse : celle-ci est en effet plus concentrée que 562 ppmv en CO_2, ce qui signifie qu'une infiltration devrait mener à une augmentation de la concentration et non une diminution.

Les concentrations analysées pour le bloc « 0‰ » peuvent être expliquées par **l'adsorption** du standard sur les parois de l'échantillon de glace. Ce bloc contient effectivement une phase liquide très limitée en volume, le passage à -3°C implique donc peu d'échanges avec l'atmosphère. D'autre part, l'échantillon de glace a été découpé juste avant son analyse et ses surfaces rafraîchies au papier de verre lors de l'insertion dans la gamelle pour ôter tout éventuel dépôt de poussières carbonatées.

Les pCO_2 d'équilibre obtenues pour les blocs à « 35‰ », plus faibles que celles observées pour le bloc à « 0‰ », prouvent que le passage d'une glace salée par -3°C permet les **échanges** entre saumure et atmosphère de la gamelle. Même si les résultats montrent une certaine variabilité[56] interne, nous n'observons plus de contraste marqué entre les glaces formées à partir de la solution « 35‰ NaCl » et de la solution « 35‰ Artificiel » qui reproduit la composition de l'eau de mer (avec hydrogénocarbonates ajoutés).

Par contre, la sous-saturation des saumures par rapport à l'atmosphère peut sembler étrange, mais peut s'expliquer si la solution de départ n'était pas équilibrée avec l'atmosphère du laboratoire. L'autoclave (voir chapitre I.5. de cette partie et annexe G.4.a.) pourrait être incriminée, le passage à très haute température diminuant la solubilité des gaz dans l'eau. Par la suite, la solution reste en contact avec l'atmosphère très confinée du dessus du bidon d'autoclave avant d'être rapidement transférée dans le réservoir de l'appareil de congélation. Le travail à -3°C, température supérieure à la température « in situ » de la glace (lors de sa formation) peut également mener à une dilution du DIC contenu dans les saumures, ainsi qu'à une augmentation de la solubilité du CO_2 (la salinité diminuant), ces deux facteurs étant à l'origine d'une diminution de la pCO_2 des saumures.

I.7.b.5. Comparaison avec des mesures indépendantes de la pCO_2

Nous l'avons vu au chapitre I.6., des mesures de la pCO_2 des saumures contenues dans la glace de mer ont été réalisées indépendamment lors de l'**expédition « AA 03 »**, suivant une méthode mise au point par B. Delille et décrite par Tison et al. (2005) :

L'**échantillonnage des saumures** a été réalisé en forant des trous de différentes profondeurs depuis la surface de la couverture de glace. Les saumures des poches et des chenaux avoisinants sont ainsi progressivement drainées dans les trous de sondage sous l'effet de la gravité. Elles sont ensuite circulées en boucle dans un dispositif de mesure de la pCO_2 à l'aide d'une pompe péristaltique (voir figure 6.I.16).

Les **mesures de pCO_2** ont été effectuées (voir figure 6.I.16) à l'aide d'un équilibrateur (Membrana®Liqui-cell) couplé à un analyseur de gaz infrarouge (IRGA,

[56] La variabilité interne peut paraître étonnante pour des échantillons jumeaux. On peut éventuellement incriminer la variabilité du contenu en saumure (chenaux, poches, …) et le travail à une température de -3°C, plus élevée que celle « in situ » des échantillons (-6.4°C en moyenne). Nous y reviendrons au chapitre I.7.b.5.

Li-Cor®6262). Tout l'équipement de mesure (mis à part la pompe péristaltique) a été placé dans un container isolant (légèrement chauffé pour maintenir la température ambiante au-dessus de 0°C) contenant également une batterie de 12V comme source d'énergie. L'eau de mer s'écoule dans l'équilibrateur (2 l/min) à partir du haut d'un tube inséré dans le trou foré dans la glace et une boucle d'air en circuit fermé (2 l /min) assure la circulation au travers de l'équilibrateur et de l'IRGA. La température « in situ » de l'eau ainsi qu'à la sortie de l'équilibrateur est mesurée par les senseurs du Li-Cor®. Des corrections de température ont été appliquées en supposant que la relation de Copin Montégut (1988) reste valable à basse température et haute salinité.

Le temps d'équilibrage du système est de moins de 3 minutes. Le système a donc toujours été mis en fonction le double de ce temps avant d'enregistrer et de calculer la moyenne des valeurs données par l'IRGA et les senseurs de température, sur une période de 30 secondes, à l'aide du « data logger » Li-Cor®1400. L'IRGA a été calibré immédiatement après le retour sur le bateau, alors que l'analyseur était encore froid, et ce avec des standards de rapport de mélange nominal à 350 ppmv de CO_2.



Figure 6.I.16. Photographie des différentes parties du système de mesure de la pCO_2 des saumures de la glace de mer (à gauche) ainsi que de son utilisation sur le terrain (à droite) (Photo : J.-L. Tison).

Lors de cette mission, la glace de certaines stations s'est avérée sous-saturée en dioxyde de carbone, alors que d'autres se sont révélées sursaturées par rapport à l'atmosphère locale, en fonction des conditions de température et de l'activité biologique (Tison et al., 2004).

La **comparaison** entre la pCO_2 obtenue sur le terrain et l'analyse d'échantillons de glace prélevés au même endroit (carottes jumelles) en utilisant notre nouvelle méthode de mesure est susceptible de nous éclairer sur la pertinence de celle-ci.

Les glaces échantillonnées au niveau de deux stations bien contrastées du point de vue de la pCO_2 des saumures mesurée sur le terrain ont donc été sélectionnées : les **carottes I des stations « XII » et « XIII »**. Les résultats obtenus sur le terrain sont repris dans le tableau 6.I.12, ainsi que la profondeur du trou foré dans la glace en vue de ces analyses. Il est important de noter que les valeurs de pCO_2 mesurées intègrent l'ensemble des saumures qui ont été drainées sur l'intervalle de profondeur considéré.

	profondeur	pCO_2
Station XIII	0-15 cm	916 ppmv
	0-25 cm	552 ppmv
Station XII	0-40 cm	273 ppmv

Tableau 6.I.12. Résultat des mesures de la pCO_2 des saumures récoltées sur les stations XII et XIII de la mission « AA03 », par drainage de la saumure dans un trou creusé sur la profondeur indiquée (Tison et al., 2004).

L'analyse de la pCO_2 de la saumure suivant notre méthode a d'abord été réalisée sur l'épaisseur de glace correspondante de la station XIII, en amenant les échantillons à -3°C. 4 échantillons ont été analysés pour ce faire, étant donné la taille du récipient d'analyse (6.3 cm de profondeur), ce qui nous permet une meilleure résolution que les analyses réalisée à l'aide du Li-Cor®6262 (ou IRGA).

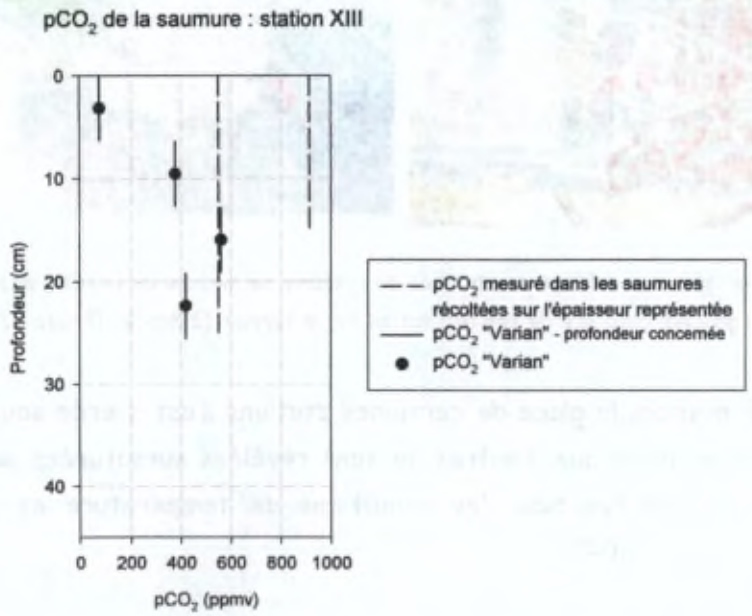


Figure 6.I.17. Résultat des analyses de la pCO_2 de la saumure contenue dans la glace de la station XIII, réalisées sur le terrain (ligne pointillée) et au laboratoire en amenant la glace à -3°C (nouvelle méthode).

Les **résultats** (figure 6.I.17 et annexe L) sont décevants car sensiblement différents de ceux mesurés sur le terrain. La concentration particulièrement faible en surface correspond à un échantillon formé en grande partie par de la neige indurée, très poreuse. Il est donc extrêmement probable qu'un dégazage important du dioxyde de carbone contenu dans la saumure s'est produit lors de la mise sous vide initiale de l'échantillon. Par ailleurs, le résultat est probablement également biaisé par une adsorption importante. En outre, et plus fondamentalement, on notera que la température de la glace mesurée sur le terrain était fortement différente de -3°C, ce qui explique certainement une partie importante des écarts observés.

Une telle influence d'une différence entre la température d'analyse et la température « in situ » explique probablement également la variabilité observée au sein des résultats des mesures réalisées sur les blocs « 35 ‰ NaCl » et « 35 ‰ Artificiel » (voir chapitre I.7.b.4.). Ainsi, par exemple, une augmentation de la température va mener à une diminution de la salinité des saumures, et donc à une augmentation de la solubilité du CO_2, d'autant plus importante quand la teneur en saumure est importante. Par ailleurs, la simple dilution du CO_2 dissous par la fonte des parois de glace pure des inclusions contribuera également à diminuer la pCO_2 des saumures à l'équilibre.

Au vu de ces premiers résultats, il semble donc qu'il soit nécessaire de travailler en équilibrant saumure et atmosphère après avoir amené la glace à la **température mesurée in situ**. L'évolution des températures a été déterminée suivant la méthode expliquée au chapitre I.7.b.2., à partir de glace artificielle (6 ‰, NaCl) et de façon à atteindre la température moyenne mesurée sur le terrain sur l'épaisseur de l'échantillon. La neige indurée en surface de la carotte de la station XIII n'a pas été reprise pour ces analyses.

Le résultat des analyses réalisées à température in situ de la glace cette fois (par injection du standard 562 ppmv de CO_2) est repris sur la figure 6.I.18.

Les **pCO_2 mesurées** sont effectivement beaucoup plus proches de celles obtenues sur le terrain. Deux problèmes se posent encore cependant :

1. Le niveau de sursaturation en surface de la station XIII n'est pas atteint, la pCO_2 mesurée en surface étant de 522 ppmv au lieu des 916 ppmv observés.
2. Les pCO_2 mesurées suivant notre méthode dans la glace de la station XII, par injection de standard de 562 ppmv de CO_2, sont supérieures à la concentration (moyenne sur l'épaisseur de glace) mesurée sur le terrain.

Différentes **explications** sont envisageables :

1. **Station XIII** :

   Le niveau de sursaturation ne sera pas atteint si la saumure exerce un effet limitant vis-à-vis du nombre de moles fournies à l'atmosphère. Cet échantillon a effectivement été analysé à -7.4°C, ce qui signifie que l'ensemble des connections entre saumure et atmosphère n'ont potentiellement pas été établies. La comparaison avec l'échantillon de surface de la station XII montre cependant que l'analyse d'un échantillon de température et salinité similaires est capable d'atteindre 560 ppmv. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser une analyse en injectant un standard plus concentré pour vérifier cette hypothèse, faute de disponibilité des échantillons de glace.

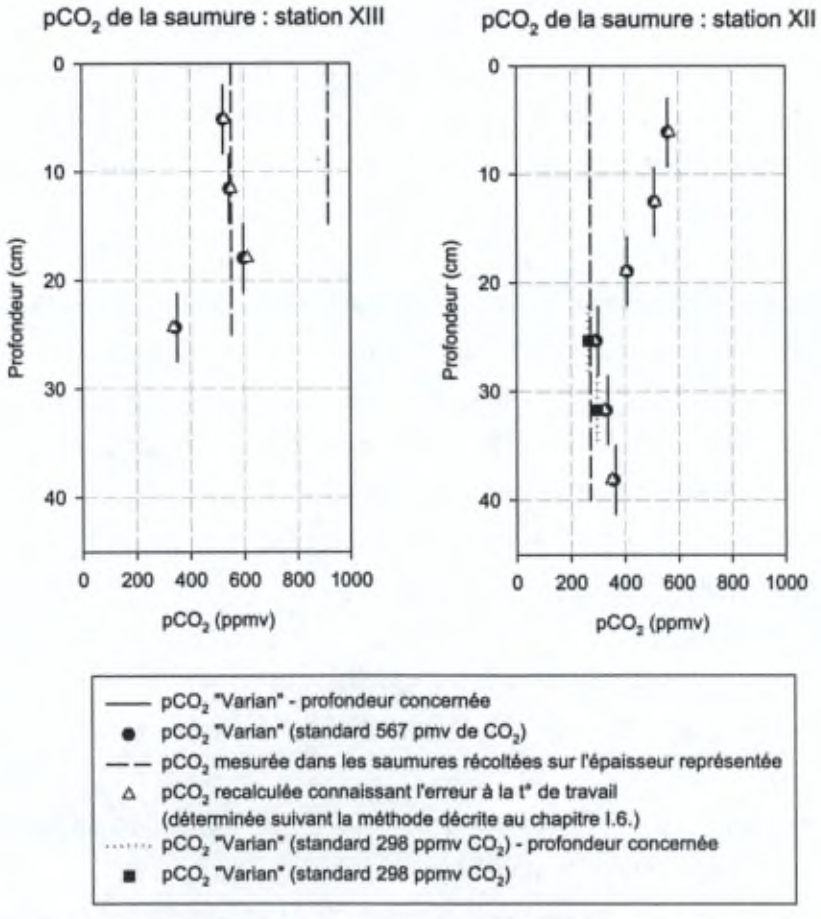


Figure 6.I.18. Résultat des analyses de la pCO_2 de la saumure contenue dans les glaces des stations XII et XIII, réalisées sur le terrain (ligne pointillée) et au laboratoire en amenant la glace à température in situ. Les analyses réalisées par injection de standard de $[CO_2]$ de 562 ppmv correspondent aux lignes pleines et cercles pleins. L'erreur estimée (à partir des simulations Matlab décrites au chapitre I.6.) sur ces analyses est intégrée par les triangles blancs. Les analyses réalisées par injection du standard de $[CO_2]$ de 298 ppmv sont représentées par les lignes pointillées et carrés noirs.

Il est également possible que les 916 ppmv mesurés sur le terrain aient été surestimés. La température de surface étant effectivement froide à cette station (-16.5°C), et le volume de saumure dans le trou de 15 cm de profondeur peu important, la mesure ne s'est effectuée qu'une trentaine de minutes après l'aménagement du trou. Un refroidissement important de la saumure au contact de l'air ambiant a donc pu initier la formation de cristaux de frazil et favoriser la concentration du DIC dans la saumure, résultant en une surélévation de la pCO_2 lors du passage dans l'équilibrateur.

2. **Station XII** :

a) **En surface (0 à 22.1 cm** de profondeur), les concentrations supérieures à celles mesurées sur le terrain s'expliquent par une température plus froide de la glace, et donc par une salinité plus importante des saumures. L'augmentation corrélative du DIC entraîne une augmentation de la pCO_2 à l'équilibre.

Ces glaces, plus froides que -5°C, ont cependant peu contribué à la collection de saumure analysée sur place par le Li-Cor®6262 (ou IRGA). Notre meilleure résolution nous permet par conséquent d'obtenir des valeurs plus proches de la réalité, qui révèlent l'état d'équilibre « in situ » du système des carbonates.

b) **Entre 22.2 et 34.9 cm** d'épaisseur, les concentrations plus élevées que la valeur intégrée de la saumure sont probablement liées à un effet limitant. En effet, la concentration observée après rééquilibrage est substantiellement inférieure (de ~200 ppmv) à celle du standard de départ, le volume relatif de saumure devient donc probablement limitatif pour éviter une erreur importante (voir chapitre I.6.).

Cette hypothèse a pu être confirmée en réalisant une analyse jumelle par injection d'un standard de 298 ppmv de CO_2 (lignes pointillées et carrés noirs sur la figure 6.I.18). Les concentrations obtenues sont effectivement inférieures et semblables à celle mesurée sur le terrain[57]. Elles sont également sensiblement plus proches de la concentration en CO_2 du standard injecté, ce qui améliore la précision des analyses.

[57] Les concentrations mesurées par drainage de la saumure intègrent les concentrations sur toute l'épaisseur de glace concernée par le trou, les glaces plus chaudes (situées plus en profondeur) ayant une influence proportionnellement plus importante sur le résultat car elles apportent plus de saumure. Cela expliquerait que les concentrations mesurées à partir du standard de 298 ppmv de CO_2 sont semblables et non inférieures.

c) L'augmentation de la concentration vers le bas (**sous 35 cm** de profondeur) s'explique quant à elle par une augmentation de la température, qui dépasse -4°C sous 30 cm et permet donc des échanges (in situ) avec l'eau de mer sous-jacente, plus concentrée.

Les résultats obtenus par injection de standard de 298 ppmv de CO_2 nous prouvent que les simulations Matlab réalisées au chapitre I.6. ont sous-estimé les **erreurs** induites par le rapport de volume entre glace (et donc saumure) et atmosphère.

La figure 6.I.19 représente l'erreur (exprimée en %) calculée en faisant la différence entre la valeur obtenue après équilibrage avec le standard à 298 ppmv de CO_2 et celle avec le standard à 562 ppmv de CO_2, divisée par la valeur obtenue avec le standard à 298 ppmv de CO_2. Pour comparaison, la figure 6.I.19 reprend également les erreurs calculées à l'aide du programme Matlab « ice_core_co2 », pour une concentration de standard de 558 ppmv (concentration obtenue après adsorption sur les parois de la gamelle, voir chapitre I.7.b.1.), pour une salinité de la glace de 6 ‰ et une température de -3°C. Des erreurs moins importantes sont obtenues pour des températures plus basses.

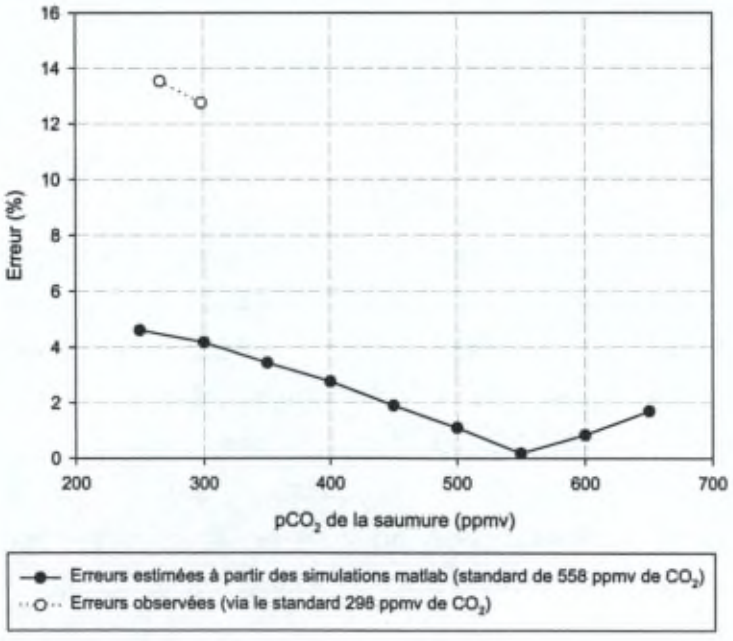


Figure 6.I.19. Estimation de l'erreur réalisée lors de la mesure de la pCO_2 de la saumure par injection du standard 558 ppmv de CO_2, via simulation Matlab (estimation réalisée à -3°C, une température plus basse donnant une erreur moins importante) et erreur effectivement déterminée par injection d'un standard moins concentré.

Le travail à des températures in situ, non comprises dans la gamme de validité des constantes du système des carbonates utilisées dans le programme « csys », n'a certainement pas amélioré les choses. Nous devons par conséquent considérer des erreurs (avec l'utilisation du standard 562 ppmv de CO_2, soit 558 ppmv après adsorption sur les parois du récipient) de l'ordre de 13 %, en tous cas pour une pCO_2 de la saumure de ~280 ppmv.

Les résultats obtenus nous encouragent cependant dans l'ensemble à l'utilisation de cette méthode pour mesurer la pCO_2 de la saumure contenue dans d'autres échantillons naturels. Une erreur de l'ordre de 10 % sur les mesures nous paraît en effet un moindre mal, en l'absence d'autres alternatives, et tenant compte des variabilités attendues dans la pratique. Rappelons par ailleurs qu'une diminution de l'erreur sur la mesure est toujours possible (en utilisant une gamme de standards différents avec des échantillons jumeaux), si la nécessité s'en fait sentir.

II. Composition des gaz dans les glaces naturelles : McM 99

Exceptionnellement, la composition en oxygène + argon et en azote des bandes blanchâtres et translucides a dû être mesurée sur une carotte différente de celle utilisée pour mesurer volume total et salinité (**McM 99 4d**, échantillonnée à ~25 cm de la carotte McM 99 4c), la matière restante sur la carotte McM 99 4c n'étant pas suffisante pour ces analyses. Le contenu en dioxyde de carbone n'a pas été déterminé sur ces glaces.

La comparaison entre ces deux carottes (figure 6.II.1) montre cependant que des niveaux de bandes **similaires** sont observés aux mêmes profondeurs sur les deux carottes, ce qui valide la comparaison des résultats.

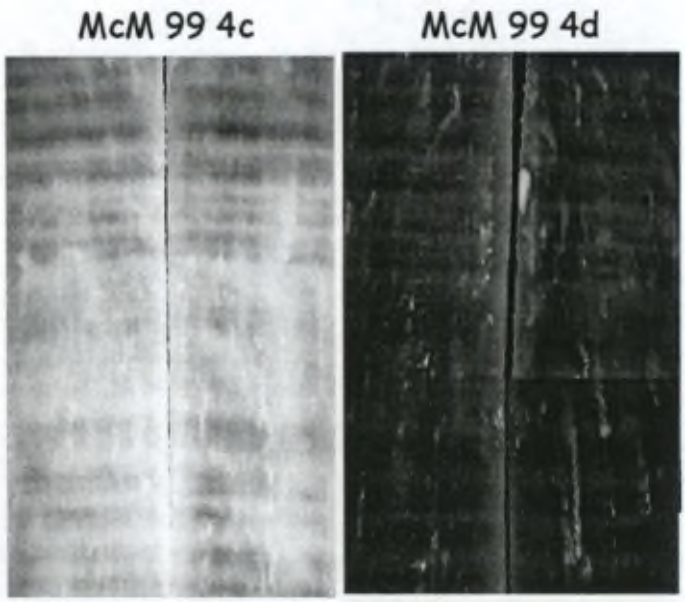


Figure 6.II.1. Reproductibilité des niveaux de bandes entre les carottes McM 99 4c et McM 99 4d entre 35 et 57.5 cm de profondeur (d'après Verbeke et al., 2002, p. 159).

Les analyses de la composition des gaz ont été réalisées à partir de glace prélevée sur deux niveaux blanchâtres ou translucides successifs, de façon à obtenir les 120 g de glace nécessaires. Le résultat, représenté sur la figure 6.II.2, montre que les

variations de **la composition entre les bandes blanchâtres et translucides** sont de l'ordre de grandeur des coefficients de variations déterminés (± 2.46 % pour l'O_2+Ar - voir chapitre I.7.a.)[58].

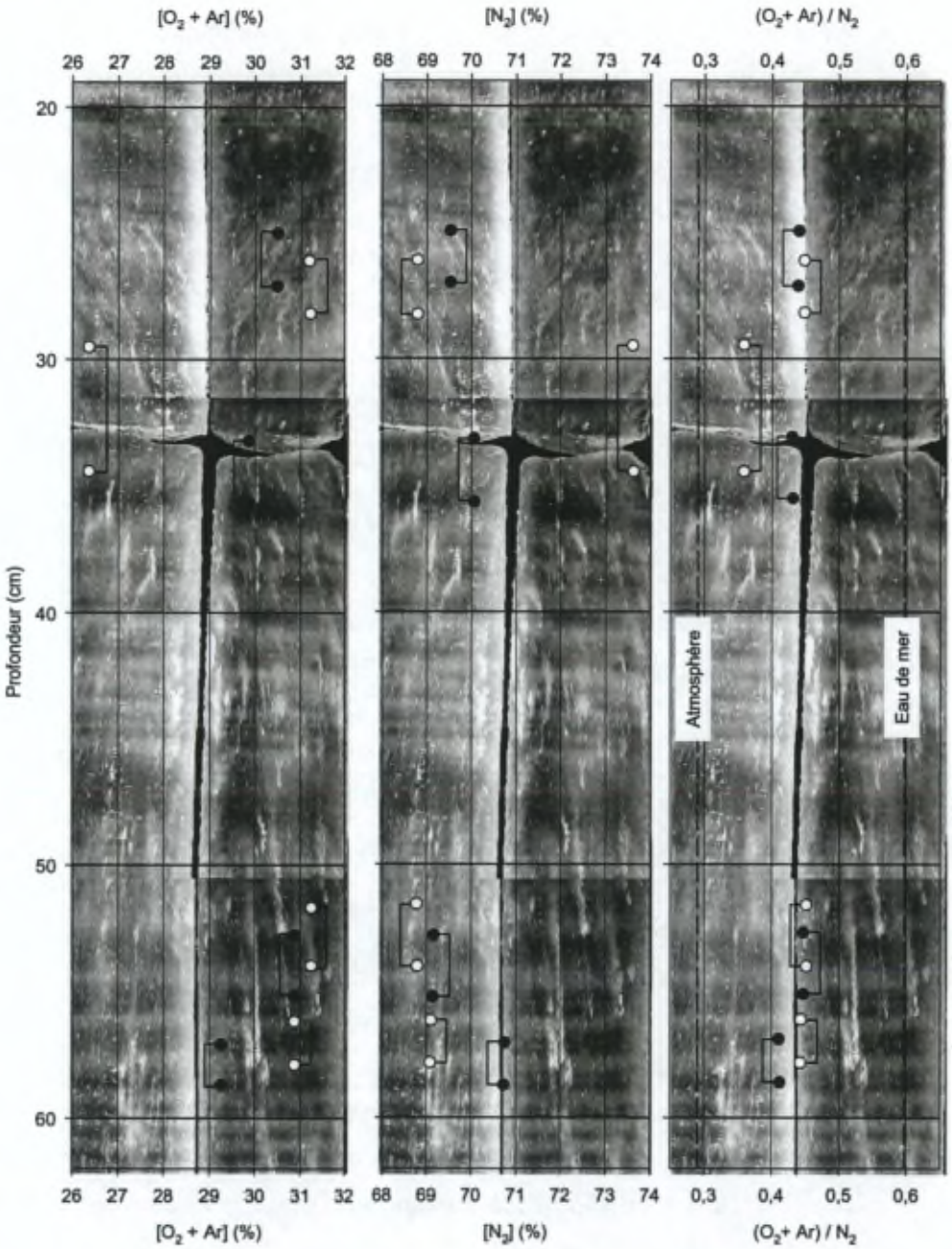


Figure 6.II.2. Composition en O_2 + Ar (à gauche), N_2 (au centre) et rapport $(O_2+Ar)/N_2$ (à droite) des bandes situées entre 19 et 62 cm de profondeur sur la carotte McM 99 4d. Les valeurs des bandes blanchâtres sont représentées par les ronds blancs et celles de bandes translucides par les ronds noirs. Les lignes de référence (lignes tiretées verticales) correspondent au rapport $(O_2+Ar)/N_2$ dans l'atmosphère et dans l'eau de mer (-1.9°C et 35‰).

[58] Etant donné les précédents résultats obtenus dans le cadre de ce travail, ce chapitre est une actualisation des résultats publiés dans l'article Verbeke et al. (2002).

La concentration moyenne en O_2+Ar (en %) est effectivement de 31 ± 0.7 %. Trois exceptions cependant : deux doublets de bandes blanchâtres et translucides situés de part et d'autre d'une cassure naturelle de la glace à ~32 cm de profondeur (ce qui a éventuellement mené à une contamination de cette glace par l'atmosphère après l'échantillonnage sur le terrain) et un doublet de bandes translucides situé entre 57 et 59 cm (peut-être influencé par la présence d'un chenal de drainage de la saumure fort poreux, ou par une infiltration d'atmosphère dans le récipient d'analyse).

A ces exceptions près, le rapport (O_2+Ar)/N_2 est relativement constant (entre 0.43 et 0.45, 0.445 en moyenne). Cette gamme de valeur du rapport (O_2+Ar)/N_2 est située dans l'intervalle du calcul d'erreur appliqué à la valeur moyenne (0.445 ± 0.015) et similaire à celle obtenue par Killawee et al. (1998). D'autre part, la comparaison avec les valeurs obtenues lors de l'expérience « Interice II » (Tison et al., 2002) indique qu'il n'y a effectivement pas eu formation de bulles à l'interface pendant la congélation (conclusion à laquelle nous étions arrivés sur base des résultats de volume total - voir 5e partie, chapitre IV.1.).

II.1. Incorporation initiale des gaz

L'absence de bulles au sein de ces échantillons (indiquée par le contenu total en gaz et le rapport (O_2+Ar)/N_2) implique que la composition mesurée caractérise exclusivement la composition des saumures incorporées dans la glace.

L'examen du contenu total en gaz et de la chlorinité nous avait permis de conclure dans la 5e partie, au chapitre IV.2., que le contraste entre les bandes au sein d'un même niveau est expliqué par la **variation d'épaisseur de la couche limite**, liée au régime des courants de marée.

Le coefficient de diffusion dans l'eau de l'oxygène est plus important que celui de l'azote (2.08 et 1.61 10^{-5} cm^2/s respectivement - Stauffer et al., 1985). D'autre part, la première loi de diffusion de Fick telle qu'exprimée dans la 1e partie, au chapitre I.3.a.1.2. :

$$\frac{C_{iw}}{C_{bw}} = \frac{V\, z_{bl}}{D} + 1$$

montre que le coefficient d'enrichissement de chaque gaz à l'interface dépend de l'épaisseur de la couche limite (z_{bl}), de la vitesse de congélation (V, semblable lors de

la formation des différentes bandes étant donné les profondeurs considérées) et du coefficient de diffusion.

Etant donné que des compositions semblables sont obtenues entre les bandes blanchâtres et translucides, il semble que l'influence de l'épaisseur de la couche limite, bien qu'elle ait eu un impact sur le contenu total en gaz des bandes (voir 5e partie, chapitre 4.II.c.), ne se reflète pas dans la composition finale.

La détermination des coefficients d'enrichissement pour une épaisseur moyenne de la couche limite de 0.29 cm (déterminée par Eicken (1998) dans le cadre la formation de la glace de mer), montre également que le contraste entre les coefficients de diffusion n'est **pas suffisant** pour expliquer la valeur du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ réellement observée (0.445 ± 0.015).

En effet, en utilisant les valeurs appropriées de V (entre 0.25 et 0.35 m de profondeur, = 2.84 10^{-5} cm/s - J. Trödahl, School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University, New Zealand, communication personnelle), z_{bl} (0.29 cm - Eicken, 1998) et D (voir plus haut), les facteurs d'enrichissement (C_{iw}/C_{bw}) obtenus sont de 1.396 et 1.512 en oxygène et azote respectivement. Le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ dans l'eau de mer à -1.9°C étant de 0.597 (Colt, 1984), le rapport dans la solution à l'interface sera de (1.396/1.512 x 0.597 =) 0.551.

II.2. Diffusion post-génétique au sein du « skeletal layer »

La composition observée dans les saumures constitue donc une signature qui cumule les effets de processus d'incorporation initiale et de « vieillissement » au sein du « skeletal layer », tant que celui-ci reste perméable. En effet, comme nous l'avons vu dans la 1e partie, au chapitre I.3.b.3., la glace de mer est considérée comme perméable tant que sa température est supérieure à -5°C. Des **échanges** seront par conséquent possibles au sein du « skeletal layer » entre les inclusions de saumure prises au piège lors de la progression du front de gel et le réservoir d'eau (de mer dans ce cas-ci) sous-jacent, tout comme au sein des inclusions elles-même si leur composition n'est pas homogène. Ces échanges, par diffusion ou convection, seront à l'origine d'une évolution de la concentration des saumures.

Si ces échanges se produisent par diffusion exclusivement, le calcul des facteurs d'enrichissement (C_{iw}/C_{bw}), et du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ résultant, pour une z_{bl} supérieure à 0.29 cm permet d'appréhender l'impact de cette diffusion « post-

génétique » et de calculer l'épaisseur de z_{bl} nécessaire pour atteindre les rapports $(O_2+Ar)/N_2$ observés pour une vitesse de congélation (V) donnée. Dans ce cas, z_{bl} correspondra à l'épaisseur de glace ayant une température supérieure à -5°C, à un moment déterminé.

z_{bl} (cm)	$(O_2+Ar)/N_2$
0.29	0.551
1	0.511
3	0.484
10	0.469
30	0.465

Tableau 6.II.1. Valeurs du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ déterminées à partir du calcul des facteurs d'enrichissement de l'oxygène et de l'azote au sein du « skeletal layer » pour une vitesse de congélation de 2.84 10^{-5} cm/s et différentes valeurs de z_{bl} (épaisseur de la glace ayant une température > -5°C ici).

Les résultats, repris dans le tableau 6.II.1, montrent qu'une augmentation de z_{bl} maximalise les contrastes de diffusion entre les gaz. Le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ se stabilise à une valeur de 0.46 pour une z_{bl} décimétrique (tout à fait réaliste), valeur fort proche de celles mesurées au sein des différents niveaux blanchâtres-translucides (figure 6.II.2).

II.3. Evolution de la composition des saumures lors de leur prise au piège dans la glace : synthèse

Le mécanisme suivant, menant à la composition des inclusions de saumures telles que mesurée au sein de la carotte McM 99 4, peut être par conséquent mis en place :

1. La composition initiale des saumures prises au piège dans la glace, lors de la progression d'un front de gel, est déterminée par l'épaisseur de la couche limite située à l'avant de l'interface, par la vitesse de congélation et par les coefficients de diffusion respectifs.

2. Une fois ces inclusions prises au piège, et tant que la température sera supérieure à -5°C, la composition des saumures va évoluer par diffusion vers l'eau de mer sous-jacente (de concentration moindre). Cette évolution « post-génétique » sera notamment à l'origine d'une maximalisation

des contrastes de diffusion des différents gaz. Elle pourra également mener à une diminution des contrastes observés entre les bandes blanchâtres et translucides du point de vue de la concentration en ion chlore et du contenu total en gaz (diffusion depuis les zones plus concentrées vers les zones moins concentrées). Ce phénomène pourrait en outre également expliquer l'amortissement des contrastes avec la profondeur observé pour le chlore (voir 5e partie, chapitre 4.II.). En effet, lorsque la vitesse de congélation diminue, la durée pendant laquelle la glace d'un niveau donné est plus chaude que -5°C augmente, et permet une diffusion plus efficace depuis les pics de concentration vers les creux.

III. Composition des gaz dans les glaces naturelles : NBP 98/3

III.1. Composition des gaz autres que le dioxyde de carbone

III.1.a. Analyses réalisées avec le GC « Varian »

La composition des gaz (autres que le dioxyde de carbone) dans les glaces échantillonnées lors de la mission NBP 98/3 a été analysée de façon systématique à l'aide du GC « Varian ». Les **échantillons** correspondent à ceux analysés du point de vue du contenu total en gaz. Ils ont en effet été récoltés au sein des mêmes carottes suivant les blocs de ~9 cm découpés pour la réalisation des lames minces, si la texture était homogène sur ces blocs. Parfois, de façon à suivre la texture, des tranches plus fines ont été échantillonnées (et les tranches de deux blocs successifs sont alors parfois rassemblées).

Ces analyses sont nombreuses. Nous ne reprendrons par conséquent ici que les profils de trois stations (figure 6.III.1[59]), représentatives de l'ensemble du point de vue de l'allure du profil[60]. Le détail des valeurs comme des graphes se trouve en annexe J.

1. Le **premier type de station**, représenté par la 152-2, présente une concentration en oxygène (+ argon) relativement constante sur l'épaisseur. Ces concentrations varient entre 22 et 31.5 % pour l'ensemble des stations concernées, la concentration moyenne étant de 27.5 %. Les variations au sein d'une même carotte sont comprises entre 0.1 et 8 % d'O_2+Ar, la variation moyenne étant de 4.1 %.

[59] Cette figure ne reprend que les résultats d'O_2+Ar (exprimés en %), la concentration en N_2 (exprimée en %) étant complémentaire. D'une manière générale, nous ne traiterons dans ce chapitre que les résultats d'oxygène (+ argon), l'azote n'étant pas influencé par l'activité des microorganismes, telle que la respiration et la photosynthèse. En outre, en tant que nutriment, l'azote est essentiellement utilisé sous les formes de nitrite, nitrate et ammonium (Thomas et Papadimitriou, 2003).

[60] Les stations 129, 137, 138, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 147, 153, 154, 155, 158, 161 sont semblables à la station 152 et les stations 130, 131, 132, 134, 135, 146, 156, 159, 160, 162 à la station 157. La station 133 est unique.

2. Le **second type de station** (représenté par la station 157-1) est caractérisé par une augmentation progressive de la concentration en oxygène + argon, jusqu'à atteindre une concentration supérieure à celle qui correspond à la solubilité de ces gaz dans l'eau de mer (36.5% dans l'eau de mer à -1.9°C et 35‰ - Colt, 1984), sauf pour la station 132 (le maximum étant de 48.8 % à la station 156). La concentration diminue ensuite, parfois jusqu'à devenir inférieure à la concentration atmosphérique (stations 159 et 160, où elle atteint 7.51 %). L'importance et la profondeur du pic ne sont pas identiques entre les stations.
3. Le **troisième type de station** (représenté par la station 133 uniquement) présente une augmentation progressive continue de la concentration vers la base de la carotte.

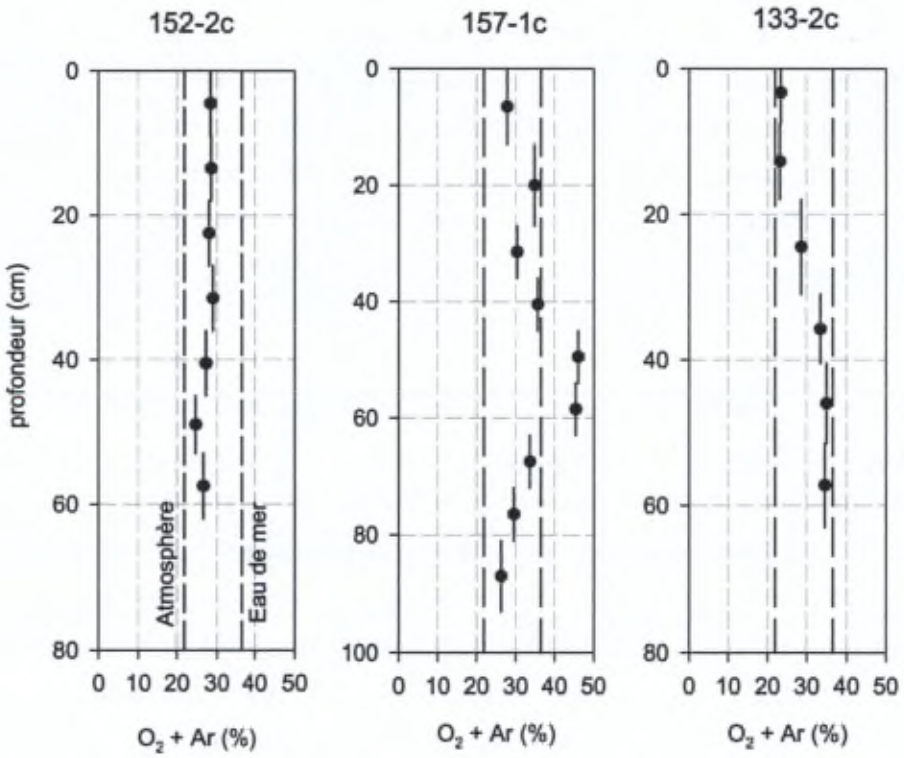


Figure 6.III.1. Composition en O_2 + Ar (%) de trois stations (152-2c, 157-1c et 133-2c) représentatives des différentes stations échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes tiretées correspondent aux concentrations en O_2+Ar dans l'atmosphère et dans l'eau de mer (-1.9°C, 35‰).

III.1.a.1. Répartition spatiale

Les concentrations en oxygène + argon maximales rencontrées sur l'épaisseur de chaque carotte analysée (indépendamment de leur profondeur) sont reprises sur la figure 6.III.2. On peut y remarquer que 18 des 28 stations analysées (les 3 classes

plus claires) présentent une **concentration maximale inférieure** à celle de l'eau de mer (qui contient 36.5% d'O_2+Ar à saturation - Colt, 1984) sur l'ensemble de l'épaisseur de glace. 10 stations, situées dans la moitié Nord des traversées et à proximité de la polynya de la Baie de Terra-Nova présentent un maximum de concentration supérieur à 36.5%, sachant cependant que la glace de ces stations est majoritairement moins concentrée que 36.5 % si la totalité de l'épaisseur est prise en compte (voir figure 6.III.1).

Cette observation est particulièrement intéressante étant donné que les rares valeurs de concentration en oxygène mesurées dans les saumures et référencées dans la littérature sont majoritairement sursaturées par rapport à l'eau de mer (Thomas et Papadimitriou, 2003).

Peu de mesures du contenu en oxygène de la saumure de la glace de mer (naturelle en particulier) ont en effet été réalisées (Thomas et Dieckmann, 2002b). Les quelques études existantes ont été menées en drainant la saumure dans un trou creusé dans la glace (Gleitz et al., 1995) ou via l'insertion d'une micro-électrode permettant de mesurer le niveau de saturation en oxygène d'une solution, au niveau de l'interface glace-eau de mer (soit au sein des populations basales - McMinn et al., 2000).

Gleitz et al. (1995) ont réalisé ces mesures en été (janvier-mars 1991) et en automne (avril-mai 1992), dans le sud de la mer de Weddell. Dans les deux cas, les concentrations en oxygène mesurées au sein de la saumure (récoltée dans des trous de 30 à 130 cm) étaient **sursaturées** : faiblement en automne et fortement en été. Cette dernière est expliquée par une forte influence de l'activité photosynthétique, qui excède l'activité hétérotrophe suite au développement d'efflorescences algales.

McMinn et al. (2000) ont effectivement observé en été (novembre-décembre 1997) une production d'oxygène au niveau de l'interface glace-eau. Selon cette étude, cette production dépendrait de la luminosité et de l'épaisseur de la couche limite.

Aucune donnée sur la concentration en oxygène n'existe par conséquent actuellement pour d'autres périodes de l'année, pendant lesquelles l'activité hétérotrophe pourrait être dominante (Thomas et Papadimitriou, 2003).

L'intérêt de cette étude est par conséquent double :

1. Il s'agit des premières valeurs de concentration en oxygène qui sont obtenues à partir de glace prélevée au début de l'hiver austral (mai-juin 1998).

2. Ces analyses ont été réalisées de façon systématique, avec une résolution moyenne de ~9 cm et sur l'ensemble de l'épaisseur de la glace.

Il sera donc important de déterminer dans la suite de ce chapitre les facteurs expliquant la mise en place des profils obtenus, caractéristiques de conditions automnales et hivernales.

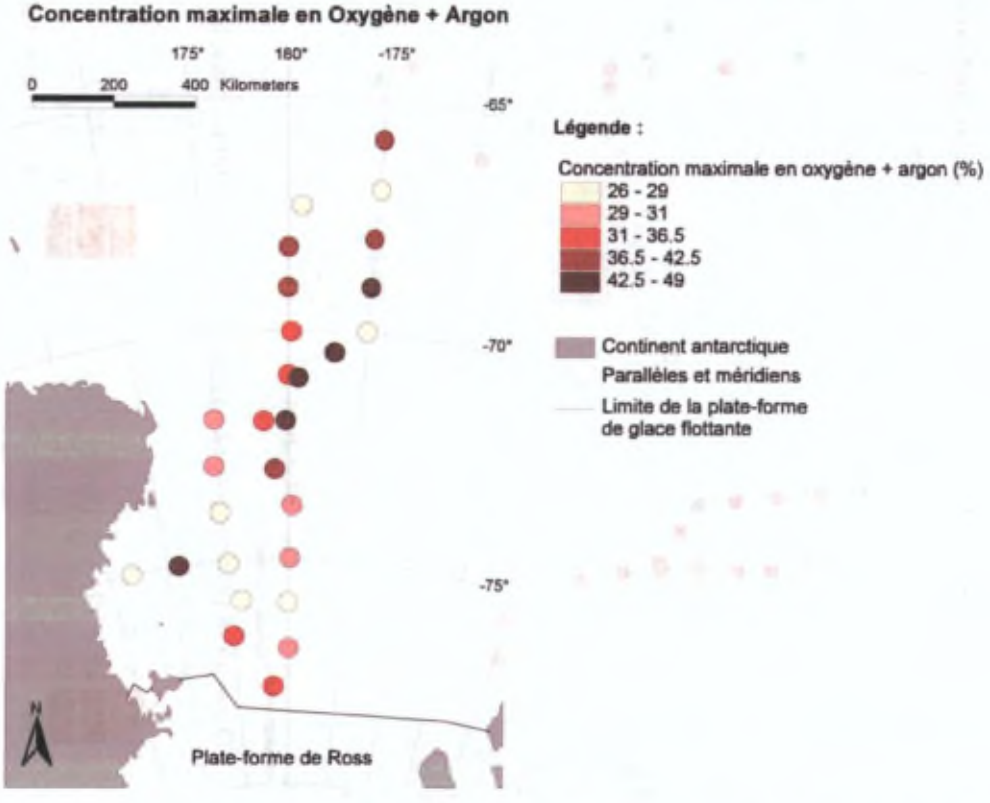


Figure 6.III.2. Représentation des concentrations maximales en O_2 + Ar dans les carottes des différentes stations de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke).

III.1.a.2. Comparaison avec les caractéristiques biologiques

La comparaison (figure 6.III.2) entre la concentration maximale observée en O_2 + Ar, et le contenu maximal en **chlorophylle *a*** [61] et en **bactéries** (valeurs fournies par M. Gowing, Institute of Marine Science, University of California Santa-Cruz), montre que les carottes qui présentent une concentration maximale en oxygène importante présentent également (à 3 exceptions près, les stations 145, 158 et 161) une quantité de chlorophylle *a* importante. La comparaison visuelle ne montre aucune relation

[61] Les données en phaeopigments, produits de la dégradation de la chlorophylle *a* (Stewart et Fritsen, 2004), également fournies, n'ont pas été utilisées dans le cadre de cette analyse. En effet, leur concentration correspond à un bilan de masse entre la production annuelle via le broutage et la perte par photo-oxydation (Soohoo et Kiefer, 1982), ce qui la rend difficile à interpréter.

systématique avec le contenu en bactéries, mais les informations sont plus fragmentaires.

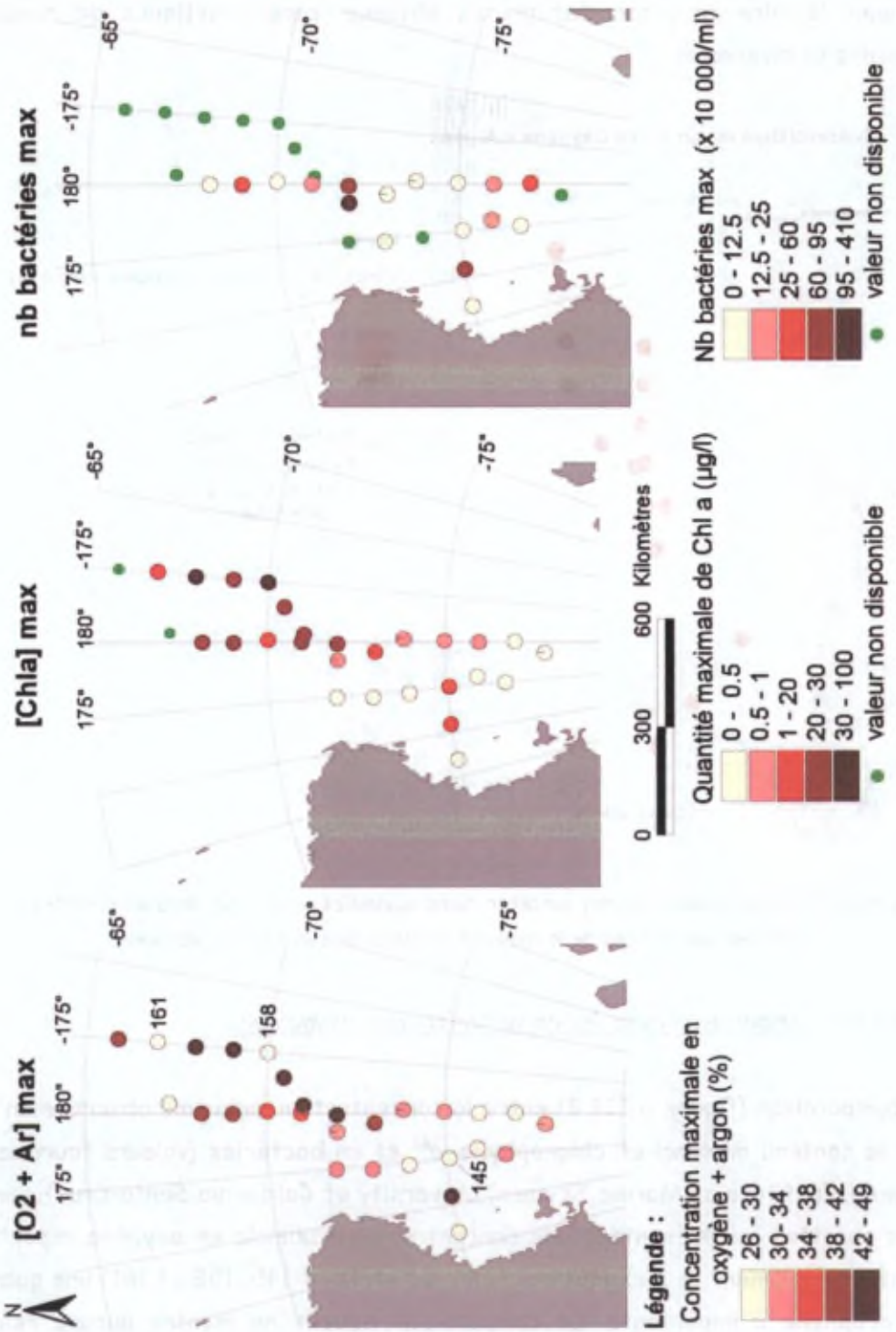


Figure 6.III.3. Représentation des concentrations maximales en O_2 + Ar (à gauche) et du contenu maximal en Chl *a* (au centre) et en bactérie (à droite) dans les carottes des différentes stations de la mission NBP 98/3 (Réalisation : V. Verbeke).

La corrélation visuelle entre les concentrations maximales en oxygène + argon et le contenu maximal en **chlorophylle** *a* au sein des carottes sur la figure 6.III.3 est renforcée par l'observation suivante (figure 6.III.4) : toutes les carottes qui présentent un pic de [O_2 + Ar] supérieur à 34 % sont caractérisées par un contenu en chlorophylle *a* supérieur à 1 µg/l, à la profondeur du pic. L'inverse est également vrai, excepté pour deux stations (145, 1.71 µg/l de Chl *a* et 158, 13.4 µg/l), nous y reviendrons.

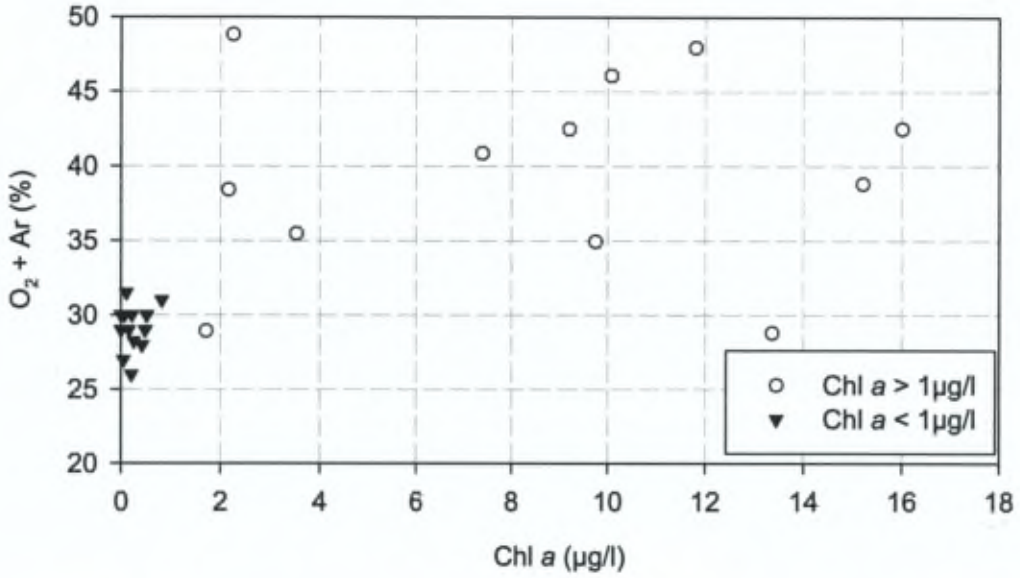


Figure 6.III.4. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et le contenu en chlorophylle *a* à cette profondeur dans les carottes de la mission NBP 98/3.

Etant donné leur localisation dans la carotte, ces contenus en Chl *a* correspondent à des **populations** internes ou basales qui se sont développées en automne lorsque la quantité de lumière était encore suffisante (voir 1e partie, chapitres II.3. et II.4.).

Il est intéressant de noter ici que la localisation du maximum d'oxygène (+ argon) dans le profil ne correspond pas systématiquement au maximum du contenu en Chl *a* au sein des carottes.

La teneur élevée en chlorophylle *a* observée dans la partie supérieure de la station **161** (voir annexe J) n'a quant à elle que peu d'impact sur la biochimie de la glace. Ceci s'explique par le fait que les populations de surface se développent en automne suite à la formation de « snow ice ». La croissance algale est ensuite réduite une fois le front de gel passé au travers de la neige, la température diminuant et l'apport en nutriments via l'infiltration d'eau de mer étant limité (la glace n'étant plus perméable sous -5°C - voir 1e partie, au chapitre I.3.b.3.).

III.1.a.3. Premier groupe de stations

L'ensemble des stations du **premier groupe** (caractérisées par une concentration en oxygène assez constante) présente un contenu en chlorophylle *a* maximal inférieur à 1 µg/l (triangles sur la figure 6.III.4). La gamme de concentrations en O_2 + Ar observée pour ces échantillons (22 à 31.5 %) correspond à celle mesurée sur les différents niveaux de la carotte McM 99 4d (29.2 à 31.3 %). Les concentrations en O_2 + Ar les plus faibles observées ici peuvent s'expliquer, en l'absence d'activité biologique (respiration), si la formation de bulles de gaz s'est produite dans la saumure. Celle-ci rapprochera les teneurs en O_2 + Ar de celles observées dans l'atmosphère et augmentera le contenu total en gaz, comme on l'a par ailleurs observé sur une partie des échantillons de ce premier groupe (voir 5e partie, chapitre III.3. et annexe J). D'autre part, on notera que le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ pour l'ensemble de ces échantillons varie entre 0.29 et 0.46 (voir annexe J.4.), c'est-à-dire, à peu de choses près, entre la valeur atmosphérique et la valeur stable obtenue dans la glace de mer columnaire sans bulles suite à la diffusion « post-génétique » (voir chapitre II.2.). L'ensemble de ces caractéristiques corrobore l'hypothèse d'une évolution des compositions en gaz en l'absence d'activité photosynthétique.

III.1.a.4. Deuxième et troisième groupes de stations

La **limite de 1µg/l de Chl *a*** observée entre les carottes du groupe 1 et celles des groupes 2 et 3, est explicable car la chlorophylle *a* est un des pigments nécessaires à la photosynthèse des algues de la glace de mer (voir 1e partie, encart p. 59). Un des produits de la photosynthèse étant de l'oxygène, il est logique que les concentrations respectives soient liées.

Il semble par conséquent que ce n'est que quand la concentration en algues est suffisamment élevée, comme indiqué par des concentrations en Chl *a* > 1µg/l, que l'on observe une augmentation significative de la concentration en oxygène qui reflète une dominance de l'activité photosynthétique.

On notera par ailleurs que les rapports $(O_2+Ar)/N_2$ varient ici entre 0.08 et 0.95 (détails en annexe J.4.), c'est-à-dire considérablement plus qu'au sein des échantillons du groupe 1, et dépassent largement la valeur de solubilité dans l'eau de mer (0.597).

Remarquons que le niveau maximal d'oxygène + argon atteint (48.8%, station 156) correspond à 5.80 ml d'oxygène + argon/kg de glace, soit 259 mmol d'oxygène +

argon/m³ de glace. Cette valeur est similaire aux concentrations élevées observées par Raven (1991 - 260 mmol/m³), cité dans la 1e partie au chapitre II.5.d.

L'intégration des relevés in situ de la **température** des échantillons présentant la concentration maximale en oxygène nous explique partiellement l'apparente absence de relation proportionnelle avec le contenu en chlorophylle *a* observée sur la figure 6.III.4. La concentration en oxygène et argon mesurée montre effectivement une tendance à la diminution avec une augmentation de la température (figure 6.III.5). Les deux stations 145 et 158 y font à nouveau figure d'exception. Nous ne les considèrerons pas dans un premier temps, et y reviendrons par la suite.

Cet impact de la température est probablement lié à l'augmentation progressive des **échanges** existants avec l'eau de mer sous-jacente une fois la glace plus chaude que -5°C.

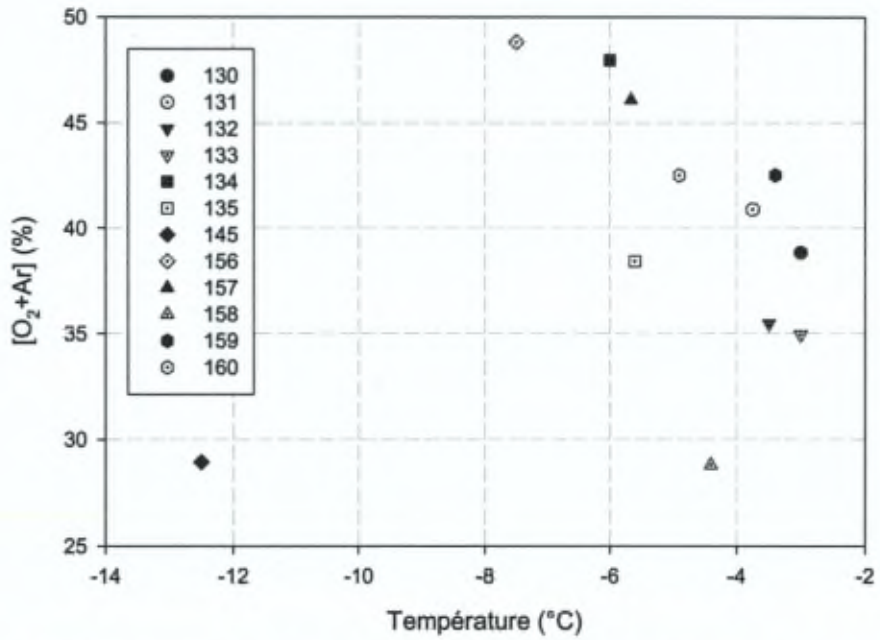


Figure 6.III.5. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et la température pour les carottes des stations de 2e et 3e type de la mission NBP 98/3. Les températures correspondent aux températures moyennes mesurées in situ sur l'épaisseur de l'échantillon.

Les carottes reprises sur la figure 6.III.5 (145 et 158 excepté) nous fournissent pour gradient de variation de la concentration en oxygène et argon par degré de diminution de la température la valeur de 2.516 %/°C (r^2 = 0.62).

La figure 6.III.6 montre la relation entre [O_2 + Ar] et Chl *a* si l'on utilise ce gradient pour corriger l'impact du rétablissement des interconnections entre les

saumures sur la diffusion « post-génétique » de l'oxygène. On y remarque que, pour des contenus en chlorophylle *a* supérieurs à 1 µg/l, la concentration en oxygène **plafonne** à ~47 %, quelle que soit la concentration en chlorophylle.

Cette valeur est indicative, étant donné le raisonnement simplifié utilisé, les autres facteurs qui contrôlent initialement les concentrations en oxygène n'étant pas pris en compte. Elle est probablement expliquée par la réaction des algues de la glace de mer en présence d'une situation d'**hyperoxie** (voir 1e partie, chapitre II.5.d.) et par la nécessité de conserver une concentration en carbone inorganique importante lorsque les concentrations en oxygène sont élevées (Raven, 1991).

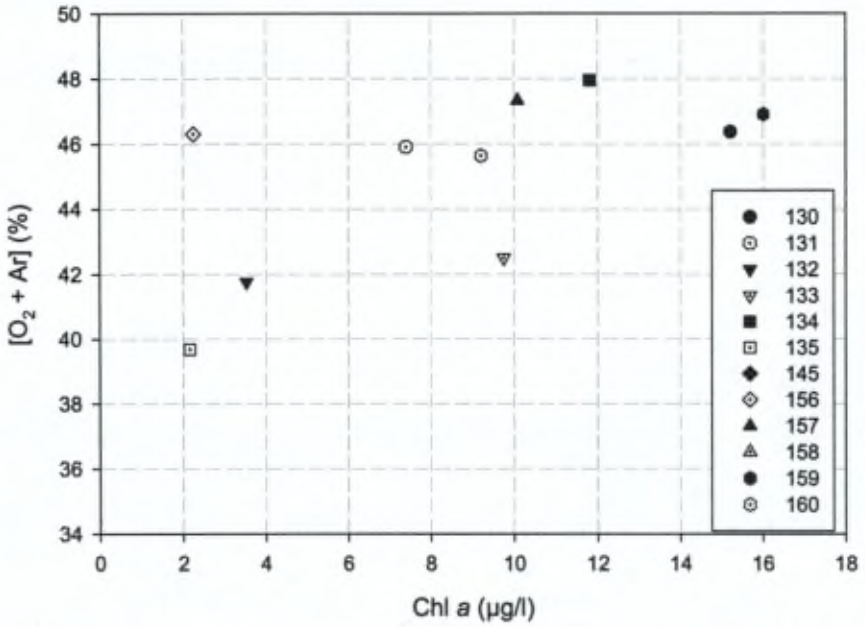


Figure 6.III.6. Relation entre la concentration maximale en O_2 + Ar et le contenu en chlorophylle *a* dans les carottes de la mission NBP 98/3. Le gradient de température déterminé à partir de la figure 6.III.5 (voir texte) a été appliqué de façon à représenter la concentration équivalent à une température unique de -6°C.

En conclusion, le **pic d'O_2 + Ar** observé sur les stations de second et troisième type semble lié à l'activité photosynthétique.

Les carottes du second type de stations sont également caractérisées par une **diminution de la concentration en O_2 + Ar** vers la base jusqu'à atteindre des concentrations caractéristiques du premier type de stations, et ce malgré un contenu en chlorophylle *a* parfois sensiblement plus important (population basale, jusqu'à 96.9 µg/l à la station 158). Cette diminution est liée aux échanges avec l'eau de mer qui ont lieu lorsque la glace est plus chaude que -5°C, ce qui est le cas à la base de ces

carottes, phénomène déjà été observé par Lizotte (2003) et Raven (1991). Les carottes 159 et 160 présentent une diminution particulièrement importante, allant jusqu'à des concentrations inférieures aux concentrations atmosphériques. Cette situation est probablement l'héritage d'une domination de l'activité hétérotrophe, les organismes étant particulièrement nombreux alors au voisinage de l'interface glace-eau. L'absence de données sur les comptages bactériens dans ces sondages ne nous permet malheureusement pas d'estimer leur impact potentiel.

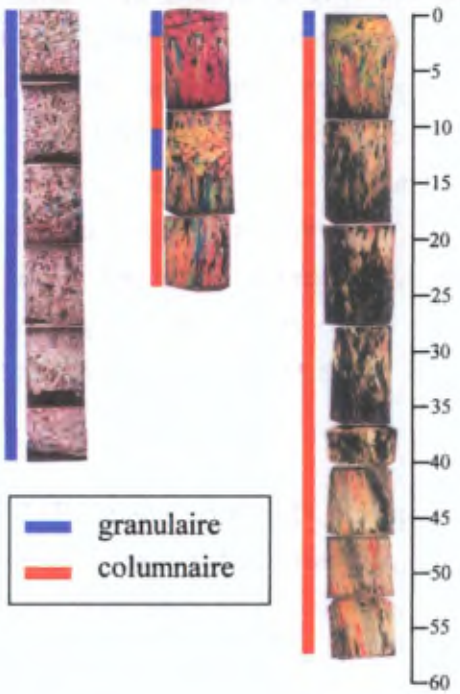


Figure 6.III.7. Lames minces des carottes échantillonnées à la station 158. Les traits bleus et rouges représentent de façon symbolique une texture granulaire et columnaire respectivement (Photos : J.-L. Tison et V. Verbeke).

Les propriétés particulières de la **station 158** s'expliquent par l'extrême variabilité (beaucoup plus marquée que dans les autres stations) qui existe entre différentes carottes voisines, tant du point de vue de l'épaisseur de glace que de sa texture (figure 6.III.7). Il pourrait donc y avoir incompatibilité entre les résultats des analyses de gaz et du contenu en chlorophylle *a*, exécutées sur des carottes différentes.

La faible concentration en oxygène de la **station 145** par rapport à son contenu en chlorophylle *a* est probablement liée à la température particulièrement froide de l'échantillon qui présente la concentration maximale en oxygène + argon (figure 6.III.5). Nous l'avons vu en 1e partie au chapitre II.5.b., une température trop froide peut effectivement diminuer l'activité des micro-organismes présents dans la glace.

La population algale présente au sein de cet échantillon, de biomasse modeste, est alors soit en dormance car inadaptée aux températures subies, soit limitée par un apport en nutriments réduit étant donné l'absence de connections au niveau du système de saumures.

III.1.b. Analyses réalisées avec le GC « Interscience »

De façon à vérifier les résultats obtenus avec le **GC « Interscience »** une fois la technique mise au point et afin d'obtenir plus de détail sur la composition en gaz (notamment pour séparer l'oxygène et l'argon, et pour avoir des informations concernant le DMS), les échantillons de la carotte 157-1 (appartenant au 2e type de stations) ont été analysés à l'aide des deux chromatographes. Pour ce faire, deux injections ont été réalisées sur le GC « Varian », suivies de deux injections sur le GC « Interscience », à partir de la même gamelle et suivant les méthodes décrites dans la 3e partie, au chapitre II.1.c., et en annexe B. Le système de calibrage sur la méthode du GC « Interscience » a également été modifié de façon à calibrer par fraction molaire.

Les résultats des analyses (figure 6.III.8 et tableau 6.III.1) sont encourageants quant à la **reproductibilité des résultats** entre les deux chromatographes car la différence est couverte par les coefficients de variation de ces méthodes (voir le chapitre I.7.a. de cette partie).

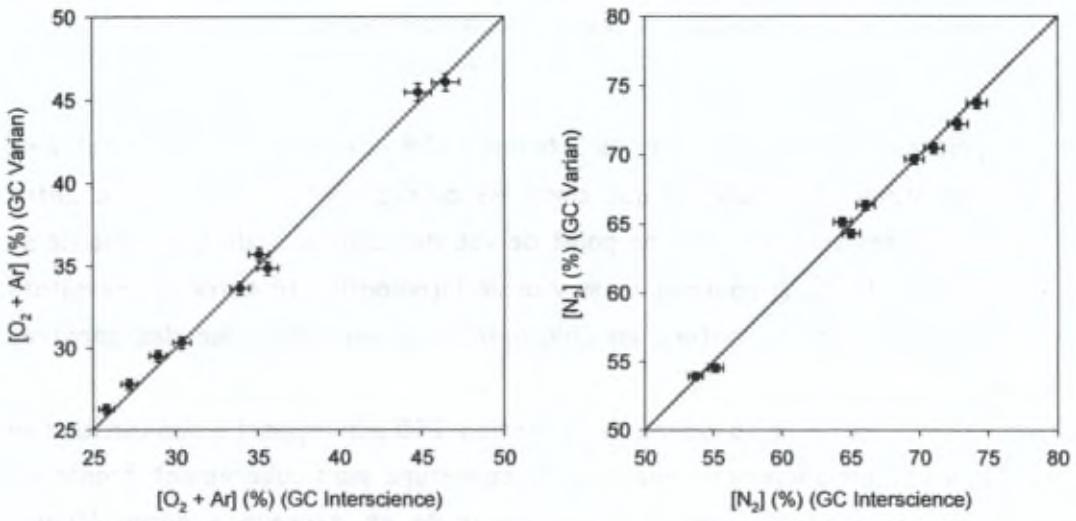


Figure 6.III.8. Comparaison des résultats des analyses de composition réalisées sur la carotte de la station 157-1, à l'aide du GC « Interscience » et du GC « Varian » pour l'O_2 + Ar (à gauche) et le N_2 (à droite).

Deux observations complémentaires à celles réalisées au chapitre précédent peuvent également être faites à partir des résultats du *GC « Interscience »* :

	GC Interscience			GC Varian	
157	[Ar] %	[O_2] %	[N_2] %	[O_2 + Ar] %	[N_2] %
1	1,49	25,69	72,81	27,79	72,21
2	1,71	33,88	64,40	34,85	65,15
3	1,77	28,60	69,62	30,33	69,67
4	1,39	33,68	65,03	35,68	64,32
5	1,28	45,19	53,74	46,07	53,93
6	1,49	43,32	55,18	45,46	54,54
7	1,57	32,34	66,08	33,64	66,36
8	1,51	27,43	71,05	29,52	70,48
9	1,38	24,42	74,20	26,27	73,73

Tableau 6.III.1. Résultat des analyses de composition réalisées sur la carotte de la station 157-1, à l'aide du *GC « Interscience »* (à gauche) et du *GC « Varian »* (à droite).

1. La concentration en **argon** reste relativement stable sur l'ensemble de l'épaisseur de la carotte. L'augmentation de la concentration en oxygène + argon observée à partir du *GC « Varian »* est par conséquent effectivement liée exclusivement à une augmentation de la concentration en oxygène. Ceci supporte l'hypothèse du contrôle de la photosynthèse algale sur la composition en oxygène de cette carotte, développée au chapitre précédent.

2. La concentration en **DMS**, mesurée avec les autres gaz par diffusion depuis la gamelle (et par conséquent sans système de concentration préalable) n'est pas reprise dans le tableau 6.III.1 car ce gaz n'a pas été détecté lors des analyses. Un pic important avait pourtant été observé par S. Sleewaegen (communication personnelle ; 2005) au sein d'un échantillon d'une autre origine analysé suivant la même technique. La concentration en DMS dans ces glaces est par conséquent probablement très faible. Etant donné que le DMSP (dont est issu le DMS - voir encart dans la 1e partie, p. 83 à 85) est produit essentiellement en tant que cryoprotecteur et osmorégulateur, et ensuite décomposé en DMS par activité enzymatique, lors de la sénescence des cellules ou par le broutage, il est probable qu'il ne se retrouve effectivement pas en grande quantité dans les glaces de NBP 98/3 échantillonnées au début de l'hiver, c'est-à-dire avant la saison froide.

III.2. Concentration en dioxyde de carbone

Un nombre limité d'analyses de CO_2 a été effectué, étant donné le temps qu'ont nécessité les analyses d'oxygène (+ argon) et d'azote et la mise au point de la méthode pour déterminer la pCO_2 des saumures contenues dans la glace de mer.

Les analyses de CO_2 ont été effectuées sur les carottes des **stations 131-2, 134-3 et 153-1**, sélectionnées sur base de leur concentration contrastée en oxygène et de leur température « in situ » suffisamment élevée pour espérer des échanges entre saumure et standard. Les carottes utilisées pour analyser le contenu total en gaz et sa composition n'offrant plus suffisamment de matière pour ces analyses, nous avons dû travailler avec des **carottes jumelles** échantillonnées sur les mêmes sites. L'épaisseur et la texture des carottes échantillonnées à une même station étant pratiquement identiques pour ces 3 stations, nous pouvons espérer que les résultats seront comparables.

La pCO_2 mesurée dans les saumures et la concentration en O_2 + Ar qui avait été précédemment mesurée sont reprises sur la figure 6.III.9. Les valeurs sont reprises dans le détail en annexe J.

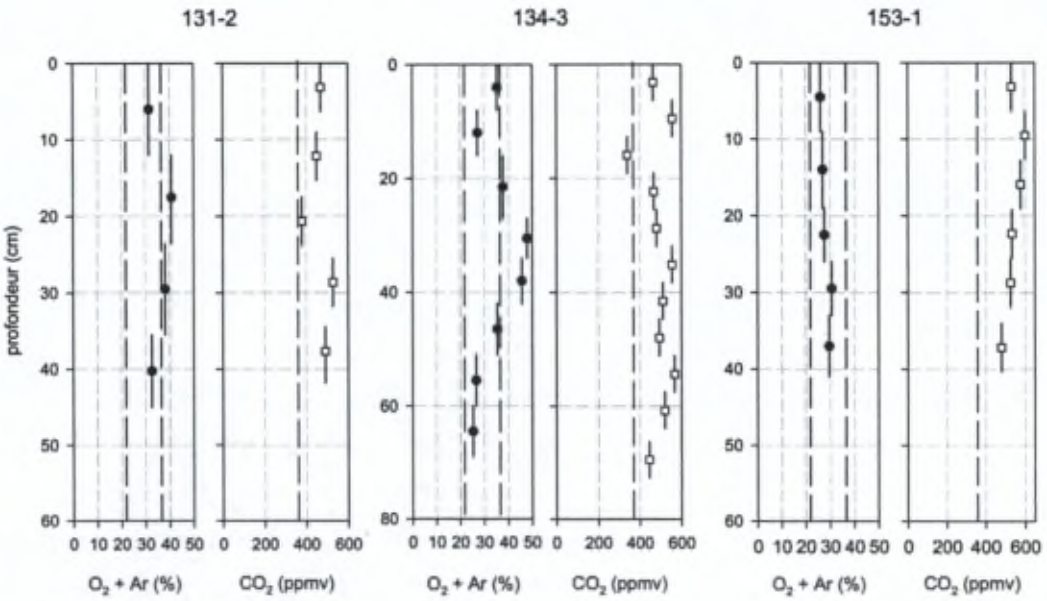


Figure 6.III.9. pCO_2 de la saumure (ppmv) et composition en O_2 + Ar (%) de la glace de trois stations (131-2, 134-3 et 153-1) échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes (tiretées) de référence correspondent à la concentration de l'atmosphère (O_2+Ar et CO_2) et des gaz dissous dans l'eau de mer à 35 ‰ (O_2+Ar).

A l'exception du troisième échantillon de la station 134-3 (340 ppmv) dont on verra qu'il reflète potentiellement l'influence de l'air atmosphérique, la pCO_2 mesurée est comprise (toutes stations confondues) entre **380 et 600 ppmv**. Toutes les valeurs obtenues sont donc supérieures à la pCO_2 atmosphérique locale (370 ppmv).

Cette observation est particulièrement intéressante car une telle **sursaturation** en CO_2 n'avait jamais été observée auparavant dans des glaces naturelles (voir 1e partie, chapitre II.6.).

Avant d'analyser le détail des profils par station, nous allons essayer de comprendre la raison de cette sursaturation.

III.2.a. Explication de la sursaturation observée : respiration bactérienne lors du stockage

Une première explication possible s'appuie sur les possibilités d'altération du signal après l'échantillonnage (lors du stockage de la glace dans le noir) par la **respiration** (par des bactéries par exemple) en milieu fermé, la température de la glace étant inférieure à -25°C.

Ces échantillons ont effectivement été analysés, du point de vue de la pCO_2 des saumures tout au moins, fin 2004 alors que les carottes avaient été échantillonnées en mi-1998.

La détermination de l'**activité bactérienne** dans ces glaces pourrait nous renseigner sur la plausibilité de cette contamination. Des échantillons de glace ont par conséquent été prélevés au sein de la carotte 134-3 (entre 17 et 37 cm de profondeur, correspondant à de la glace sursaturée en O_2 + Ar comme en CO_2) dans des conditions limitant la contamination : les sachets de stockage ont été manipulés dans une hotte à flux laminaire et les découpes ont été réalisées à l'aide d'une scie à ruban nettoyée (le ruban, le plateau et le guide) à l'éthanol avant chaque découpe. Cette scie avait auparavant également été soigneusement et complètement nettoyée à l'eau distillée puis à l'éthanol hors de la chambre froide. Des « blancs » ont également été réalisés avant, pendant et après les découpes au moyen d'une glace formée à partir d'eau milliQ congelée dans la hotte à flux laminaire et découpée à l'aide de la même scie.

A partir de ces échantillons, des comptages bactériens et la détermination de la viabilité et du taux de division de ces bactéries ont été réalisés par S. Becquevort

(Ecologie des Systèmes Aquatiques, U.L.B.), suivant des méthodes notamment décrites par Becquevort et al. (2002) :

- Les **comptages** bactériens ont été réalisés au binoculaire à partir d'un échantillon fondu dans de l'eau de mer filtrée contenant du formol selon un rapport ¼, puis coloré au DAPI.
  Les « blancs » contiennent 0.2 10^9 bactéries/litre (de glace fondue) avant et au milieu des découpes et 0.3 10^9 bactéries/litre après les découpes. Deux comptages ont été réalisés sur l'échantillon de glace de la carotte 134-3 : 4.52 10^9 bactéries/litre (écart-type : 0.96 10^9) et 7.93 10^9 bactéries/litre (écart-type : 1.20 10^9). Ces valeurs sensiblement différentes indiquent une variabilité importante observée entre des échantillons voisins.
  Etant donné que plusieurs techniques sont utilisées par les différents laboratoires réalisant ce type d'analyse, les résultats obtenus selon différentes sources doivent être comparés avec prudence. La comparaison des résultats obtenus suivant une même technique reste cependant tout à fait pertinente.

- La **viabilité des cellules bactériennes**, a été déterminée sur les mêmes échantillons, en calculant le pourcentage de cellules dont la membrane cytoplasmique est trouée, donc de cellules mortes.
  Ce pourcentage est de 36 %, ce qui signifie que 64 % des cellules sont potentiellement viables. Cette proportion est importante étant donné les conditions de milieu (du même ordre de grandeur que celle observée dans des échantillons d'eau douce, estuarienne et de mer récoltés à différentes localisations (tempérées) et à différentes saisons - Schumann et al., 2003). Cela ne signifie cependant pas que ces bactéries sont actives.

- Le **taux de division cellulaire** enfin est déterminé en plaçant les échantillons de glace dans de l'eau de mer à 0°C (ce qui résulte en un réchauffement temporaire), contenant de la thymidine tritiée. Cette substance s'incorpore au niveau de l'ADN des cellules lorsque celles-ci se divisent. Ces échantillons et eau de mer sont ensuite immédiatement incubés à -25°C dans le noir pendant 5 heures. La manipulation a été réalisée sur 5 morceaux de glace de 4 cm de longueur découpés sur la longueur de l'échantillon de glace initial (entre 17 et 37 cm). Le premier échantillon (17-21 cm) a servi de blanc (l'incorporation de thymidine y a été arrêtée directement pour évaluer l'absorption non due à une activité biologique). Les taux de division ont été déterminés sur les 4 autres échantillons, en tenant compte d'un facteur de conversion entre le nombre de

cellules formées par mole de thymidine incorporée typique de l'eau de mer[62] et d'un nombre de bactéries de 4.52 10^9 bactéries/litre.

Les résultats sont les suivants : 0.0030/jour (21-25 cm), 0.0015/jour (25-29 cm), 0.0182/jour (29-33 cm) et 0.0157/jour (33-37 cm). Les taux obtenus sont donc variables, ce qui est sans doute lié à la variabilité du nombre de bactéries.

Pour rappel, la gamme de valeur observée dans la glace de mer (tous types et toutes saisons confondus) est de non mesurable à 2.1/jour, la majorité se situant en dessous de 1/jour (voir 1e partie, chapitre II.4.c.).

Les taux de division mesurés au sein de ces échantillons sont par conséquent très faibles, mais loin d'être négligeables sur une période de plusieurs années. Le résultat est d'autant plus important que l'activité des bactéries, qui n'a pas encore pu être estimée à -25°C, est sensée être fort limitée à de telles températures même si elle existe (voir 1e partie, chapitre II.5.b.).

Ces résultats peuvent être convertis en mole de carbone/litre via l'utilisation d'un facteur de conversion (del Giorgio et Cole, 1998, 2000). Suivant le facteur utilisé, les valeurs obtenues sont : 0.27 à 2.41 µmol C/l jour (21-25 cm), 0.13 à 1.16 µmol C/l jour (25-29 cm), 1.59 à 14.4 µmol C/l jour (29-33 cm) et 1.38 à 12.4 µmol C/l jour (33-37 cm). Le rapport entre le carbone consommé et la production de dioxyde de carbone étant proche de 1 selon la littérature (del Giorgio et Cole, 1998 ; Toolan, 2001), ces valeurs correspondent également à la gamme de CO_2 produit par ces bactéries par jour (en µmol CO_2/l).

En conclusion, les bactéries observées paraissent capables de **répondre très rapidement à une modification de température**, même après un long laps de temps passé à basse température. Toute augmentation potentielle de température pourrait par conséquent impliquer une production de dioxyde de carbone pour autant que du substrat soit disponible.

L'**impact précis** de cette production de dioxyde de carbone sur le contenu des saumures n'est pas évident à estimer étant donné l'inadéquation des constantes d'équilibre du système des carbonates utilisées dans la simulation Matlab « csys » de Zeebe et Wolf-Gladrow (2001). D'autre part, il est difficile d'estimer la température exacte atteinte par l'échantillon suite à l'ajout d'eau de mer à 0°C dans le cadre de la détermination du taux de division cellulaire, tout comme les évolutions de température éventuellement subies par les échantillons lors de leur stockage. Les

[62] Celui-ci n'ayant, selon S. Becquevort, pas été mesuré dans la glace de mer.

résultats sont cependant suffisamment interpellants pour pousser le raisonnement plus avant, en estimant l'impact potentiel extrême de cette contamination.

Pour se faire, on considèrera l'échantillon le plus riche en oxygène + argon de la carotte 134-3 (27 à 34 cm de profondeur) en émettant l'hypothèse que l'ensemble de la sursaturation en dioxyde de carbone résulte d'une production bactérienne au cours du stockage. La température mesurée in situ de cet échantillon est de -6.1°C, et la salinité calculée des saumures (voir 1e partie, chapitre I.3.d.1.) de 93.8 ‰. On peut montrer en utilisant les relations de solubilité de Colt (1984 - voir 1e partie, chapitre I.3.e.7.) que, sous ces conditions, la concentration en CO_2 dissous dans les saumures, en équilibre avec une atmosphère standard (370 ppmv de CO_2) est de ~22 µmol/l. Par contre, en équilibre avec une atmosphère contenant la pCO_2 mesurée (555 ppmv de CO_2), elle sera de ~33 µmol/l. La différence de ~11 µmol/l résulterait selon notre hypothèse exclusivement de la contamination par l'activité bactérienne durant le stockage.

La simulation Matlab « csys » montre cependant que (grossièrement) seul 1/10 des moles de CO_2 fournies au système des carbonates (et donc au DIC) se retrouve effectivement sous forme de CO_2. Cela implique que, au total, ~110 µmoles de CO_2/l auraient été ajoutées au système par la respiration bactérienne.

Ce résultat, non négligeable, devrait par conséquent se marquer sur la concentration en oxygène mesurée. En effet, suivant Redfield et al. (1963), 106 moles de CO_2 sont formées à partir de 138 moles de O_2. ~143 µmol/l d'O_2 devraient par conséquent avoir été consommées, ce qui reviendrait à passer d'une concentration en oxygène + argon de 48% à ~30% si l'on applique les équations de Colt (1984 - voir 1e partie, chapitre I.3.e.7.).

La composition en oxygène et argon de la carotte 134-3 avait été analysée en avril 2000 alors que la pCO_2 l'a été en décembre 2004. Il est par conséquent possible que de la contamination via la respiration ait eu lieu entre ces deux dates. Des analyses doublon de la composition en O_2 + Ar de la carotte 134-3, ainsi que de la carotte 138-1 également analysée en avril 2000, ont par conséquent été réalisées en mars 2005 afin de tester cette hypothèse. Les résultats (figure 6.III.10) évincent l'hypothèse de la contamination par l'activité bactérienne, les concentrations obtenues n'étant différentes que de 2 à 3 % maximum, ce qui est largement acceptable étant donné la précision de la méthode d'analyse et la variabilité observée sur des petites distances dans la glace de mer.

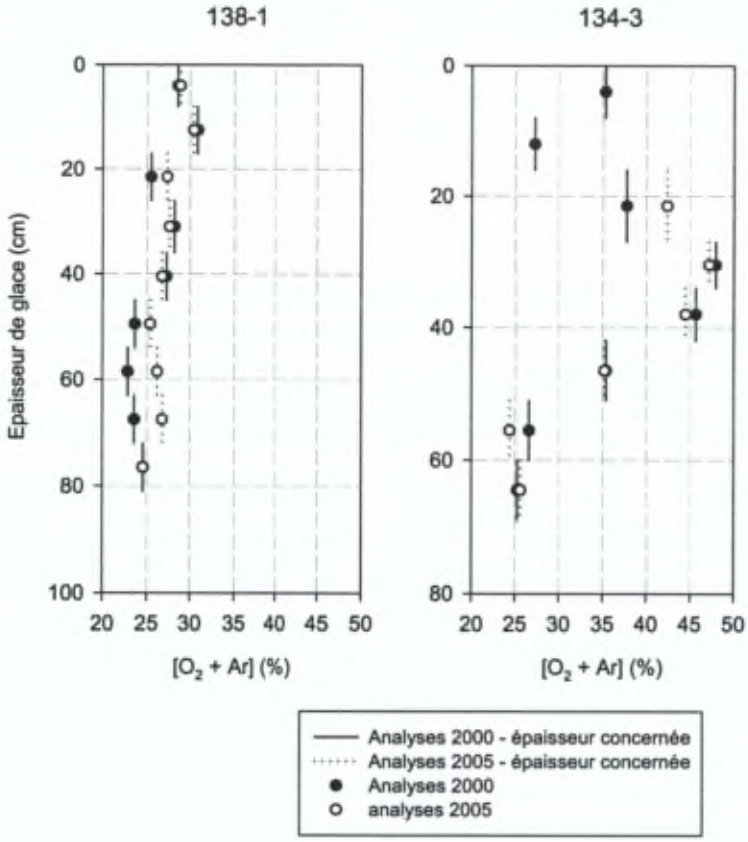


Figure 6.III.10. Composition en O_2 + Ar (%) de la glace des stations 138-1 et 134-3 de l'expédition NBP 98/3, analysées suivant une méthode identique en avril 2000 et mars 2005.

III.2.b. Explication de la sursaturation observée : processus d'incorporation physico-chimiques

Si la composition de la glace n'a pas été modifiée lors de l'échantillonnage et du stockage des échantillons, elle est fort probablement le reflet des **processus physico-chimiques d'incorporation des gaz** lors de la formation de la glace, et éventuellement modifiée par la suite par des processus biologiques tels que la photosynthèse algale ou la respiration.

Lors de l'analyse de la composition en gaz de la carotte McM 99 4 (voir dans cette partie, chapitre II), nous avons conclu que le mécanisme menant à la composition des inclusions de saumures comprend 2 étapes : l'**incorporation initiale** des impuretés lors de la progression du front de gel et la **diffusion post-génétique** au sein de la saumure et vers l'eau sous-jacente tant que la température sera supérieure à -5°C.

Le **calcul du facteur d'enrichissement** à l'interface (C_{iw}/C_{bw} - voir dans la 1e partie, chapitre I.3.a.1.2.) nous permet d'estimer l'effet de l'incorporation initiale sur la concentration en dioxyde de carbone, sans tenir compte de la diffusion « post-génétique ». En effet, pour rappel (Killawee et al., 1998 ; Tison et al., 2002) :

$$\frac{C_{iw}}{C_{bw}} = \frac{V\, z_{bl}}{D} + 1$$

où D vaut 1.18 10^{-5} cm^2/s pour le CO_2 (Stauffer et al., 1985) et la z_{bl} moyenne pour la glace de mer est de 0.29 cm (Eicken, 1998).

Selon les calculs de J. Trödahl (School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University, New Zealand, communication personnelle), la vitesse de congélation peut atteindre 2.84 10^{-5} cm/s entre 0.25 et 0.35 m de profondeur dans la Baie de McMurdo. Nous pouvons par conséquent considérer dans le cadre de ce raisonnement une gamme de vitesse de congélation allant de 0 (arrêt de la formation de la couverture de glace) à 2.84 10^{-5} cm/s. Les facteurs d'enrichissement vaudront alors 1 et 1.847 respectivement.

D'autre part, nous avons vu dans la 2e partie au chapitre II.1.e. que l'eau de la Mer de Ross est sursaturée en CO_2 par rapport à l'atmosphère (370 ppmv) en automne, et peut atteindre une pCO_2 de 410 ppmv. En attribuant cette valeur et la valeur atmosphérique à C_{bw}, il est possible de calculer une gamme de valeurs pour C_{iw} (correspondant à la concentration de la saumure lors de l'incorporation initiale dans la glace) : celle-ci est comprise entre [370 - 410 ppmv] (vitesse de congélation de 0 cm/s et C_{bw} de 370 et 410 ppmv respectivement) et [683 - 757 ppmv] (vitesse de congélation de 2.84 10^{-5} cm/s). Une **sursaturation en dioxyde de carbone** par rapport à l'eau de mer est par conséquent explicable par ce processus.

Pour rappel, la gamme de valeurs observée est de [380 - 600 ppmv], et est comprise dans cette gamme « théorique ». Notons également que l'impact de la diffusion « post-génétique » est, malheureusement, difficile à estimer ici par manque de données.

Cette gamme de valeur correspond à l'effet de l'**incorporation initiale** du gaz dans la glace (à une température supérieure à -5°C), s'y ajouteront par la suite l'effet de la **température** et de la **salinité** (la glace étant progressivement refroidie), ainsi que de la présence de **biologie**.

En effet, un refroidissement de la glace mènera à une diminution du volume de saumure par congélation progressive. Les impuretés (dont le DIC) étant rejetées à

l'interface, leur concentration dans la saumure résiduelle va augmenter. Par conséquent, la concentration en CO_2 dissous va augmenter, et la pCO_2 en équilibre avec celle-ci également (à température et salinité égale). D'autre part, une diminution de la température augmente la solubilité des gaz et une augmentation de la salinité diminue la solubilité des gaz, l'effet de la salinité étant dominant (Papadimitriou et al., 2003). La pCO_2 en équilibre avec une même concentration de CO_2 dissous (le DIC étant alors considéré comme constant) va donc augmenter.

En conclusion, toute diminution de la température dans les couches supérieures de glace amènera à une concentration des saumures, qui résultera en une augmentation de la pCO_2 à la fois via l'augmentation du DIC et via l'effet de la salinité sur la constante de Henry. Cet effet expliquerait également (outre l'incorporation initiale lors de la congélation) les concentrations élevées mesurées au sein des échantillons dont la température in situ est inférieure à -5°C (parties supérieures des carottes).

La **station 153-1**, appartenant au 1er type de stations défini au chapitre III.1.a., est caractérisée par des contenus en chlorophylle *a* et en bactéries situés dans la gamme inférieure des valeurs observées (0.22 µg/l Chl *a* et 3.47 10^4 cellules de bactéries/ml au maximum, les gammes observées étant de 0 à 96.9 µg/l de Chl *a* et de 3.11 à 122.5 10^4 cellules de bactéries/ml respectivement). Ce sondage est par conséquent fort probablement représentatif de l'effet des processus physico-chimiques développés ci-dessus. La diminution de la pCO_2 avec la profondeur (également observée au sein des deux autres carottes) s'explique alors par :

1. Une augmentation de la température, à l'origine d'une diminution de la concentration en DIC et en sels de la saumure, et donc à une diminution de la pCO_2.
2. Une diminution de la vitesse de congélation, qui sera à l'origine d'une diminution du facteur d'enrichissement lors de l'incorporation initiale.

La pCO_2 plus faible de l'échantillon de surface pourrait quant à elle s'expliquer par la texture de la glace. Une glace granulaire formée rapidement et dans des conditions dynamiques pourrait effectivement expliquer une contribution accrue de poches d'air atmosphérique.

III.2.c. Profils comparés O_2 + Ar et CO_2, et implications sur l'activité biologique

Par opposition au sondage 153-1, la glace des **stations 131-2 et 134-3** (appartenant au 2e type de stations) est, d'après les concentrations en oxygène + argon mesurées, influencée par la présence de micro-organismes photosynthétiques

qui consomment du CO_2 pour produire de l'O_2, en tous cas à partir d'une certaine profondeur.

Faisons l'hypothèse que cette activité photosynthétique a eu lieu en système fermé (sans échanges avec l'océan sous-jacent, c'est à dire à une température inférieure à -5°C). La comparaison entre les concentrations mesurées aux profondeurs non influencées par l'activité biologique (suivant la concentration en oxygène + argon) et celles mesurées au niveau des profondeurs soumises à l'activité photosynthétique devrait permettre d'**appréhender l'impact de cette activité sur la pCO_2 mesurée**.

Cet impact peut être grossièrement déterminé à l'aide du **raisonnement** suivant :

- Les concentrations « non influencées par l'activité biologique » sont déterminées à partir de la concentration de surface en oxygène + argon (et des autres valeurs fort proches de celle-ci sur l'ensemble de la carotte) et des valeurs maximales de dioxyde de carbone. Ces concentrations « de base » vont être considérées comme représentatives des processus physico-chimiques d'incorporation des impuretés lors de la congélation des carottes.
- La composition de la saumure résultant de ces processus physico-chimiques d'incorporation des impuretés peut être estimée à partir de ces valeurs « de base ». La pCO_2 « de base » nous permet effectivement de déterminer la concentration « initiale » en DIC des saumures prises au piège, via l'utilisation de la simulation Matlab « csys », aux température et salinité des échantillons. Pour ce faire, l'alcalinité totale est considérée comme proportionnelle à la salinité vis-à-vis de l'eau de mer (2300 µmol/l).
- Les équations proposées par Colt (1984) permettent de déterminer (par itération) le nombre de moles d'oxygène produites par photosynthèse au sein des échantillons influencés par l'activité biologique, à partir de la valeur « de base », afin d'obtenir la concentration en O_2 + Ar mesurée.
- L'application du rapport de Redfield (106 moles de CO_2/138 moles d'O_2) indique le nombre de moles de CO_2 qui ont été consommées pour produire ces moles d'oxygène.
- Cette consommation de dioxyde de carbone est soustraite du DIC « initial » (afin de l'appliquer à l'ensemble du système des carbonates). La simulation Matlab « csys » est ensuite réutilisée avec cette nouvelle valeur de DIC (l'alcalinité totale restant identique) pour estimer l'effet de cette consommation de dioxyde de carbone sur la pCO_2.

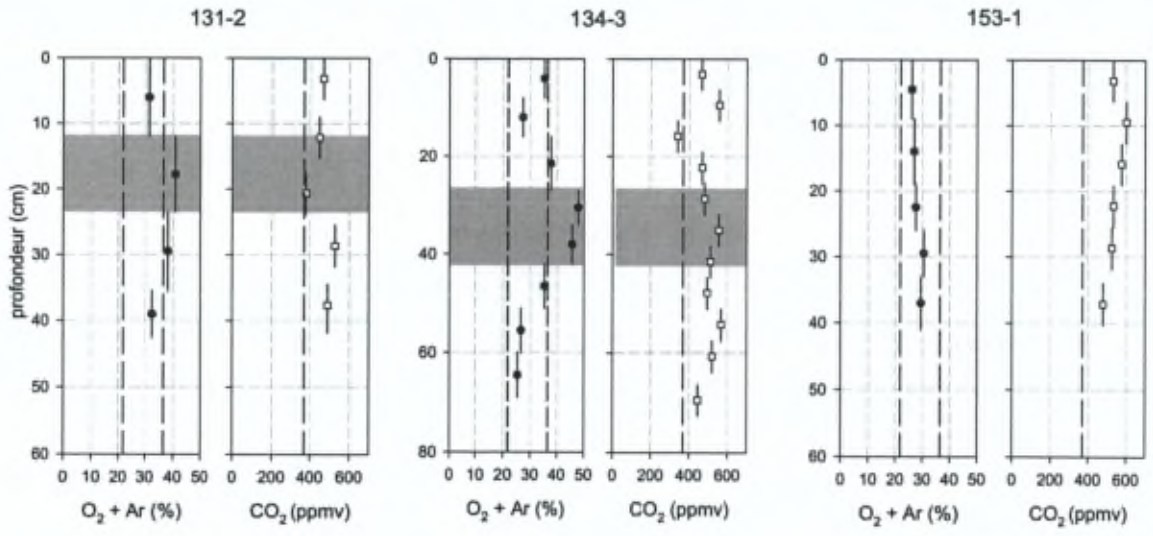


Figure 6.III.11. pCO_2 de la saumure (ppmv) et composition en O_2 + Ar (%) de la glace de trois stations (131-2, 134-3 et 153-1) échantillonnées lors de l'expédition NBP 98/3. Les lignes (tiretées) de référence correspondent à la concentration de l'atmosphère (O_2+Ar et CO_2) et des gaz dissous dans l'eau (O_2+Ar).

Ce raisonnement a été appliqué aux échantillons des **carottes 131-2 et 134-3** qui présentent les concentrations maximales en oxygène + argon (voir les profondeurs représentées en gris sur la figure 6.III.11, duplicata de la figure 6.III.9) : le second échantillon (entre 12 et 23.5 cm de profondeur) de la carotte 131-2, et les 4e et 5e échantillons (entre 27 et 42 cm de profondeur) de la carotte 134-3.

Le résultat est repris dans le tableau 6.III.2. On y constate que, à ~40 ppmv près, les pCO_2 calculées correspondent aux valeurs mesurées. Ce résultat est tout à fait encourageant, étant donné les imprécisions relatives à la détermination de la température et de la salinité des échantillons, au calcul des concentrations « de base », à l'inadéquation des constantes d'équilibres utilisées dans « csys » et par Colt (1984) aux températures et salinité des échantillons, et à l'erreur de mesure de la pCO_2.

Carotte	profondeur (cm)	T moyenne (°C)	S (‰)	TA (µmol/l)	pCO_2 (base) ppmv	DIC initial µmol/l	O_2 produit µmol/l	CO_2 consommé µmol/l	pCO_2 résultante ppmv	pCO_2 mesurée ppmv
131-3	12-23,5	-3,75	60,71	3989,5	480,5	3651,6	130,5	104,8	344,92	380
134-3	27-34	-6,2	95,08	6248,1	559,7	5410,5	175,7	135,0	443,6	480
	34-42	-6,2	95,08	6248,1	559,7	5410,5	136,1	104,5	467,1	511

Tableau 6.III.2. Détermination de l'impact de l'activité photosynthétique sur la pCO_2 des échantillons soumis à cette activité des carottes 131-2 et 134-3, à l'aide du raisonnement décrit dans le texte. La colonne de droite précise les valeurs mesurées aux profondeurs correspondantes.

Au sein des deux carottes analysées, la saumure reste par conséquent **sursaturée** en dioxyde de carbone malgré la photosynthèse, mais dans une moindre mesure que si les effets de l'activité biologique avaient été inexistants. Cette sursaturation semble d'autre part nécessaire aux cellules photosynthétiques pour supporter une situation d'hyperoxie (Raven, 1991 - cité dans la 1e partie au chapitre II.5.d.).

Les concentrations plus faibles mesurées au sein de la carotte **131-2** s'expliquent par la température plus élevée (supérieure à -5°C sur la majorité de l'épaisseur de cette carotte, par opposition à la carotte 134-3 dont la température est inférieure à -5°C jusqu'à 48 cm de profondeur), à l'origine d'une pCO_2 plus basse (voir plus haut).

Les faibles concentrations rencontrées à 15 cm de profondeur sur la carotte **134-3** (27.2 % d'O_2 + Ar et pCO_2 de 340 ppmv) correspondent à un niveau de glace granulaire intercalé entre deux niveaux de glace columnaire. Cette texture est probablement issue d'un phénomène de « rafting ». La composition en O_2 + Ar comme en CO_2 mesurée reflète par conséquent potentiellement l'influence de bulles d'air atmosphérique.

En conclusion, les profils de pCO_2 obtenus pour ces 3 stations de la mission NBP 98/3 sont explicables en combinant les effets de l'efficacité de la diffusion à l'avant de l'interface lors de la formation de la glace, de la température et/ou de la salinité sur la solubilité des gaz dans la saumure et de la biologie présente (en particulier l'impact de l'activité photosynthétique dans le cas présent).

IV. Glaces artificielles d'Interice III

La composition des glaces échantillonnées lors de l'expérience « Interice III » a été analysée à l'aide du GC « Varian ». Seules les données d'O_2 + Ar et de N_2 sont disponibles (voir annexe H). Ces analyses ont été réalisées sur des échantillons voisins (d'épaisseur correspondante) à ceux analysés pour le contenu total en gaz et la salinité.

Les résultats de contenu total et la texture des échantillons collectés dans le réservoir « **34 Ref** » ont montré que la dynamique de formation de cette glace, initialement échantillonnée en vue de servir de référence à l'analyse des autres réservoirs, était particulière. La composition des glaces de ce réservoir ne sera par conséquent pas envisagée ici.

Les **résultats** des analyses réalisées sur les blocs « **High light 1** », « **Low light** » et « **Bioref** » sont représentés sur la figure 6.IV.1. Il en ressort que :

- Au jour # 3 (6 cm de glace), la composition des blocs « High light 1 » et « Bioref » est semblable (O_2 + Ar ~28 % et (O_2+Ar)/N_2 ~0.39), alors que le bloc « Low light » est plus concentré en oxygène (+ argon) et présente sur toute son épaisseur un rapport (O_2+Ar)/N_2 de 0.56.
  Le pic (ou creux pour le N_2) basal (troisième échantillon) dans les 3 blocs, de valeur proche de la solubilité du gaz concerné dans l'eau, correspond à la congélation en bloc de l'eau du réservoir suite à l'échantillonnage (voir 2e partie, chapitre I.2.).
- Aux jours # 10 (15 cm de glace) et # 18 (25 cm de glace), on peut observer :
  a) Une tendance à l'homogénéisation des valeurs de O_2 + Ar et de N_2 sur l'ensemble de l'épaisseur, avec un rapport (O_2+Ar)/N_2 moyen de 0.40.
  b) Une réduction des contrastes entre les glaces échantillonnées dans le réservoir « Low light » (symboles ouverts) et les réservoirs « High light 1 » et « Bioref » (symboles pleins).

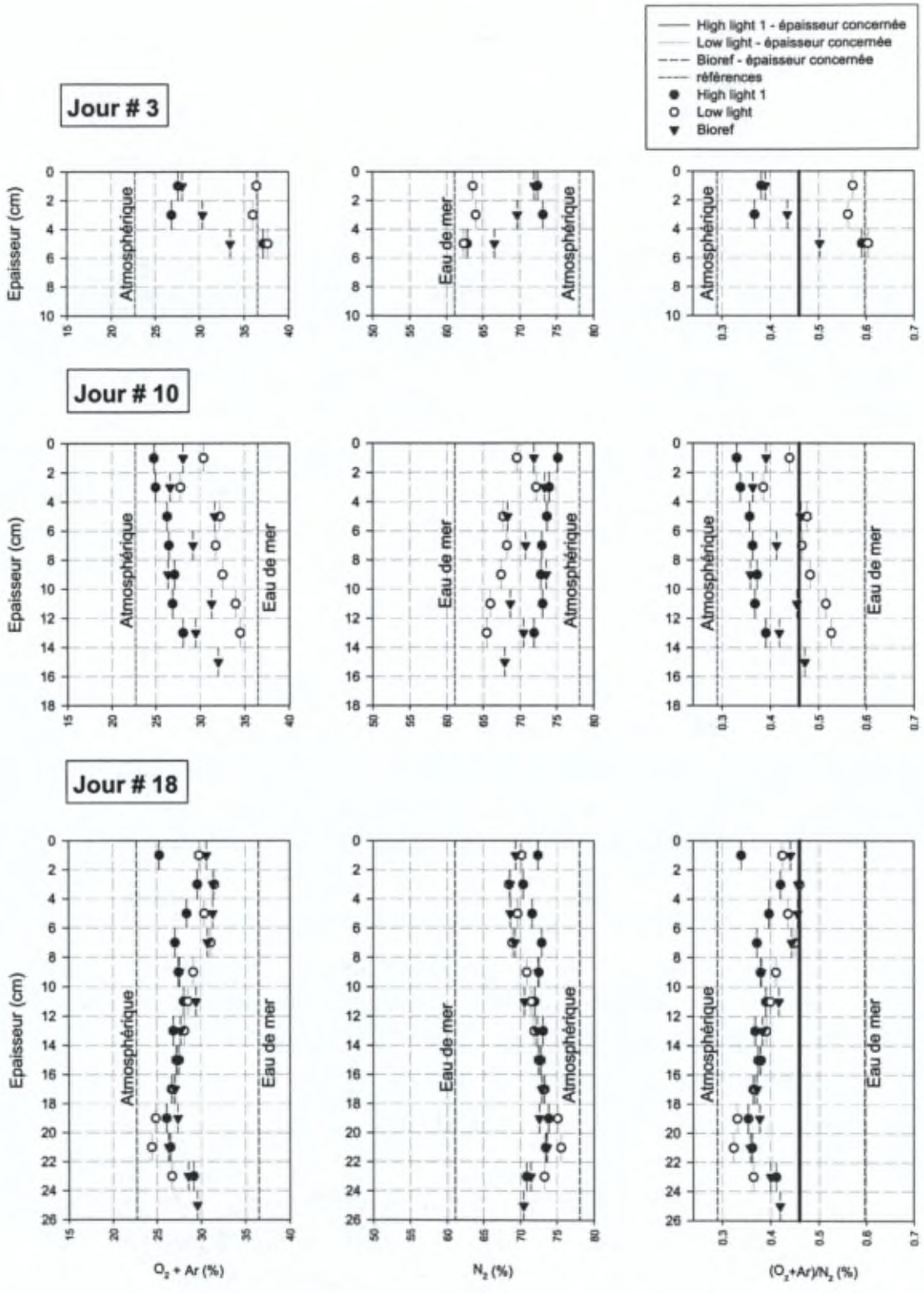


Figure 6.IV.1. Composition en O_2 + Ar (%, à gauche), N_2 (%, au centre) et $(O_2+Ar)/N_2$ (à droite) de la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 18 lors de l'expérience « Interice III ». Les lignes tiretées correspondent aux valeurs de référence, à savoir la concentration ou valeur dans l'atmosphère et dans une eau de mer à 35 ‰ et -1.9°C. La ligne continue représente la valeur du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ obtenue lorsqu'on maximalise le contraste des coefficients de diffusion.

Les gammes de valeurs obtenues les 3 jours d'échantillonnage pour les blocs **« Bioref » et « High light 1 »** sont semblables à celles observées dans les stations non influencées par la présence de micro-organismes pour la mission NBP 98/3 (voir chapitre III.1.a.), et donc caractéristiques de processus physico-chimiques de formation de la glace, comme nous le verrons ci-dessous. Les concentrations élevées en O_2 + Ar observées le jour # 3 dans le bloc **« Low light »** sont par contre potentiellement caractéristiques d'une influence de la photosynthèse algale. Les valeurs diminuent le jour # 10 et sont caractéristiques de processus physico-chimiques uniquement au jour # 18.

IV.1. Composition du premier incrément de glace formé

Le réservoir **« Bioref »** servant de référence « abiotique » (absence d'inoculation par des diatomées), la composition du premier incrément de glace, liée exclusivement aux **facteurs physico-chimiques d'incorporation**, sera déterminée sur base des données obtenues pour ce réservoir.

La figure 6.IV.2 reproduit schématiquement les **différents processus de contrôle** de la composition en O_2 + Ar, en N_2 et du rapport (O_2 + Ar)/ N_2, tels que nous les avons déjà mentionnés aux chapitres II et III :

A. L'incorporation initiale des gaz, de composition déterminée par l'épaisseur de la couche limite (l'épaisseur moyenne étant de 0.29 cm - Eicken, 1998) et par la vitesse de progression du front de gel. Comme le montre le tableau 6.IV.1, le rapport (O_2+Ar)/N_2 diminue lorsque la vitesse de congélation augmente.

V (cm/s) / (mm/h) / z_{bl} (cm)	$2.78\ 10^{-6}$ 0,1	$1.39\ 10^{-5}$ 0,5	$2.68\ 10^{-5}$ 0,965	$2.78\ 10^{-5}$ 1	$1.39\ 10^{-4}$ 5	$2.78\ 10^{-4}$ 10
0,09	0,595	0,587	0,579	0,579	0,538	0,515
0,29	0,591	0,570	0,553	0,552	0,501	0,485
1	0,577	0,535	0,513	0,512	0,476	0,469
3	0,551	0,500	0,485	0,484	0,467	0,465
10	0,512	0,476	0,470	0,469	0,464	0,463
30	0,484	0,467	0,465	0,465	0,463	0,462

Tableau 6.IV.1. Rapport (O_2+Ar)/N_2 calculés à partir des facteurs d'enrichissements (C_{iw}/C_{bw}) de l'oxygène et de l'azote, pour différentes valeurs de V et de z_{bl} (calcul décrit dans la 1e partie, au chapitre I.3.a.1.2.). Les valeurs en grisé sont celles généralement utilisées dans les calculs tout au long de ce travail.

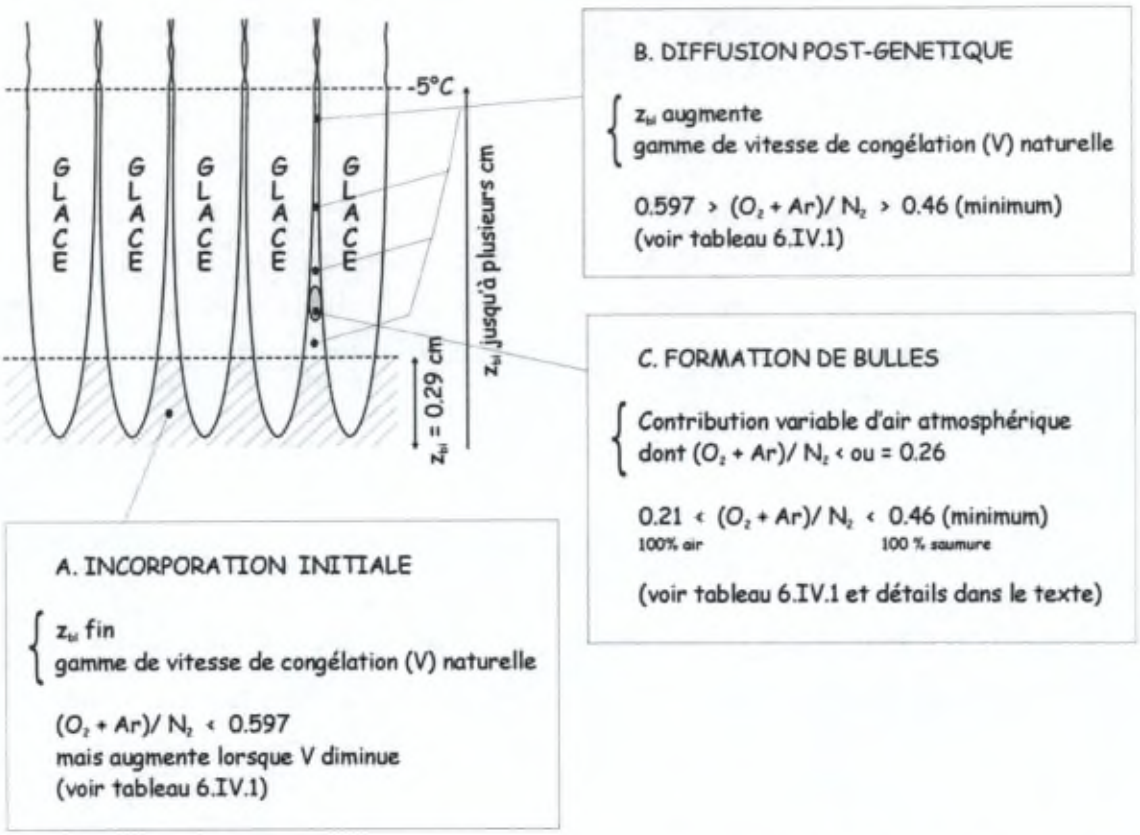


Figure 6.IV.2. Représentation schématique des différents processus de contrôle de la composition des gaz contenus dans les glaces de mer (Réalisation : J.-L. Tison, V. Verbeke).

B. La diffusion post-génétique, qui accentue les contrastes entre les différents gaz. Comme nous l'avons vu au chapitre II.2. et comme le montre le tableau 6.IV.1, le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ se stabilise à une valeur de 0.46 pour une z_{bl} décimétrique.

C. En cas de sursaturation en gaz suffisante au sein des saumures, des bulles peuvent se former.

Lors de la formation de bulles d'air, Tison et al. (2002) expliquent la diminution de la concentration en oxygène et du rapport O_2/N_2 (avec une diminution de la vitesse de congélation) par l'augmentation du temps de rééquilibrage entre les phases gazeuses et liquides[63], et par conséquent de l'efficacité de celui-ci. Ainsi, les premières bulles formées auraient une concentration plus proche de celle de l'eau (la vitesse de congélation étant plus importante). Par la suite, la vitesse de congélation diminue et la concentration aurait plus de temps pour évoluer vers une diminution de

[63] Les bulles, au moment de leur formation, vont effectivement présenter composition identique à celle de l'eau sursaturée dans laquelle la nucléation se produit (Kanwisher, 1963). Par la suite, la composition de la bulle va évoluer de façon à atteindre la composition de la phase gazeuse en équilibre (suivant les constantes de Henry) avec la solution.

l'oxygène par rapport à l'azote, car le premier diffuse plus vite vers l'interface saumure-bulle de gaz.

Il semble cependant qu'un tel rééquilibrage des concentrations entre les **phases gazeuse et dissoute** ne nécessite que quelques secondes (Kanwisher, 1963), durée largement dépassée avant que la glace ne soit isolée du réservoir (lorsque sa température passe sous -5°C).

Etant donné que la méthode d'analyse utilisée récolte à la fois les gaz présents sous forme dissoute et gazeuse (voir 3e partie, chapitre II.1.c.), nous expliquerions par conséquent la diminution progressive de la concentration en oxygène et argon et du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ par une augmentation progressive (en proportion) de la fraction gazeuse par rapport à la fraction dissoute, en système ouvert.

En outre, les relations fournies par Colt (1984 - voir 1e partie, chapitre I.3.e.7.) nous permettent d'estimer la composition des bulles qui se forment, en fonction de la température et de la salinité des saumures. Un rapport $(O_2+Ar)/N_2$ de 0.21 est ainsi obtenu au sein d'une bulle en équilibre avec une saumure qui présente un rapport de 0.46 à -5°C (soit 84.59 ‰ - salinité calculée à l'aide de la relation présentée dans la 1e partie, au chapitre I.3.d.1.).

Au sein du réservoir « Bioref », les 4 cm de surface (échantillonnés au jour # 3) ont été formés en 50 heures, ce qui nous donne une vitesse moyenne de congélation de $2.68\ 10^{-5}$ cm/s.

La composition moyenne de l'atmosphère du bassin[64] était de 387 ppmv de CO_2, 21.9 % d'O_2 + Ar et 78.1 % de N_2.

La composition de la solution prise au piège dans la glace (**incorporation initiale** - A sur la figure 6.IV.2) peut être déterminée, nous l'avons vu dans les chapitres précédents, en utilisant le calcul des facteurs d'enrichissement à l'interface (C_{iw}/C_{bw}) pour l'oxygène et l'azote, en utilisant les valeurs appropriées de l'épaisseur de la couche limite (z_{bl} : 0.29 cm - Eicken, 1998) et des coefficients de diffusion (Stauffer et al., 1985). Comme le montre le tableau 6.IV.1, un rapport $(O_2+Ar)/N_2$ dans la solution à l'interface de 0.553 est ainsi obtenu.

Par la suite, tant que la glace est plus chaude que -5°C, de la diffusion vers le réservoir sous-jacent peut se produire. Cet effet de **diffusion « post-génétique »**

[64] Ce résultat a été obtenu par l'analyse avec le GC « Varian » de 3 échantillons d'atmosphère prélevés à l'aide de seringues étanches en surface de la glace du bac « High light 1 », aux jours # 3, 10 et 18 (voir annexe B.2.c.).

(B sur la figure 6.IV.2), nous l'avons vu au chapitre II.2., peut être estimé en utilisant une valeur décimétrique pour z_{bl} (correspondant alors à l'épaisseur de glace plus chaude que -5°C) dans le calcul des facteurs d'enrichissement. Pour une vitesse de 2.68 10^{-5} cm/s, le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ vaut alors 0.47 (tableau 6.IV.1).

Le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ moyen sur les 4 cm supérieurs du bloc « Bioref » au jour # 3 est de 0.42. Cette valeur, légèrement inférieure à 0.47, peut s'expliquer par la présence de **bulles** (*C* sur la figure 6.IV.2), en équilibre avec la composition des gaz dissous dans l'eau à l'interface. Une telle formation de bulles avait effectivement été indiquée par le contenu total en gaz (voir dans la 5e partie, chapitre II).

IV.2. Contenu en chlorophylle *a*

Le contenu en chlorophylle *a* de la glace (mesuré sur des échantillons jumeaux) a été déterminé pratiquement les mêmes jours par S. Papadimitriou et D. Thomas (School of Ocean Science, University of Wales-Bangor, données non publiées). Les valeurs obtenues confirment les observations faites au niveau des réservoirs « Low light » et « Bioref ». Les blocs échantillonnés dans le réservoir « Bioref » contiennent effectivement largement moins de **1 µg/l de Chl *a*** durant toute la durée de l'expérience, alors que le bloc « Low light » en contient plus au départ et en milieu d'expérience (voir tableau 6.IV.2). La comparaison des glaces échantillonnées les jours # 3, 10 et 18 dans le réservoir « **Low light** » montre en effet une diminution de la concentration en oxygène + argon, en parallèle avec la diminution du contenu en chlorophylle *a*.

Que les blocs échantillonnés dans le réservoir « **Bioref** » ne contiennent pratiquement pas de Chl *a* est prévisible étant donné que ce réservoir n'a pas été inséminé avec des diatomées *Fragilariopsis cylindrus* en début d'expérience, et est resté dans la pénombre pendant la durée de celle-ci.

Jour #	échantillon	High light 1	Low light	Bioref
3	tout	3,19	3,35	0,046
10	dessus	1,17	1,94	0,012
	base	0,92	1,8	0,015
16	dessus	0,29	0,92	-
	milieu	0,39	1,29	-
	base	0,22	0,57	-

Tableau 6.IV.2. Contenu en chlorophylle *a* (en µg/l) mesurée dans la glace échantillonnée les jours # 3, 10 et 16 (données fournies par S. Papadimitriou et D. Thomas).

Par contre, au sein du réservoir « **High light 1** », le faible impact (par comparaison avec le bloc « Low light ») des algues contenues dans les blocs des jours # 3 et 10 (concentration en Chl *a* dans la glace > 1 µg/l) sur la composition en gaz observée au sein des échantillons (voir figure 6.IV.1) est étonnant. Les concentrations en chlorophylle *a* mesurées dans les saumures de la glace récoltées par centrifugeuse (tableau 6.IV.3), sont cependant plus cohérentes avec la composition en O_2 + Ar mesurée car elles présentent un contraste beaucoup plus important entre ces deux réservoirs :

Jour #	échantillon	High light 1	Low light	Bioref
3	tout	2,65	11,77	0,036
10	dessus	10,94	21,57	0,706
	base	8,78	12,44	0,229
16	dessus	0,74	6,32	-
	milieu	0,91	11,55	-
	base	0,32	2,51	-

Tableau 6.IV.3. Contenu en chlorophylle *a* (en µg/l) mesurée dans la saumure des glaces échantillonnées les jours # 3, 10 et 16 (données fournies par S. Papadimitriou et D. Thomas).

Nous ne possédons à l'heure actuelle pas d'**explication à ces contrastes** et à la diminution de concentration en chlorophylle *a* mesurée dans la glace au cours de l'expérience. Différentes pistes peuvent cependant être proposées :

1. Nous avons vu dans la 1e partie au chapitre II.5.a.2. qu'un excès de luminosité est nuisible pour les micro-algues. Le réservoir « High light 1 » étant soumis à une intensité lumineuse deux fois plus marquée que le réservoir « Low light », la productivité (l'activité photosynthétique ici) pourrait alors être limitée le jour # 3 si les algues du réservoir « High light 1 » sont **photo-inhibées**. Par la suite, la diminution marquée de la concentration en chlorophylle *a* au cours de l'expérience dans ce réservoir serait alors signe d'une diminution du contenu en Chl *a* contenu dans les algues sous l'effet de la luminosité excessive, en plus d'une certaine mortalité (également observée dans la glace du réservoir « Low light »).
   La densité lumineuse appliquée sur ces réservoirs était de 34 µE/m²s (= 34 µEinstein/m²s ou µmol photon/m²s) pour le « High light 1 » et de ~17 µE/m²s pour le « Low light ». Nous avons vu dans la 1e partie au chapitre II.5.a.1. que la densité lumineuse minimale nécessaire à la photosynthèse des algues de la glace de mer se situe entre 2 et 8 µE/m²s. Nous n'avons malheureusement pas trouvé dans la littérature de valeur associée à la photo-inhibition. Il semble cependant qu'une densité lumineuse

de 34 $\mu E/m^2 s$ ne soit pas suffisante pour réduire l'activité algale. En effet, si McMinn et al. (2000) ont effectivement observé (pour des algues différentes) que la production d'oxygène a atteint une valeur palier au niveau de cette luminosité, aucune photo-inhibitition n'a été relevée. De plus, les diatomées *Fragilariopsis cylindrus* correspondent à une petite espèce pennée, type d'algue considéré comme plus résistant à la luminosité (voir 1e partie au chapitre II.5.a.1.).

2. La concentration en chlorophylle *a* mesurée au cours de l'expérience dans les saumures est fort variable d'un jour à l'autre (données reprises partiellement seulement dans le tableau 6.IV.3). Il semble donc que la répartition des algues soit hétérogène (dans l'espace) ; le contenu en chlorophylle *a* mesuré dépendra donc de la localisation de l'échantillon.
3. L'activité des algues (au niveau photosynthétique par exemple) peut également être limitée par la présence de virus. Ces derniers peuvent également induire une mortalité algale qui expliquerait la diminution progressive du contenu en chlorophylle *a* de la glace au cours de l'expérience dans les deux réservoirs inséminés (« High light 1 » et « Low light »). Nous ne possédons malheureusement aucune donnée à ce sujet.

IV.3. Evolution de la concentration avec le temps

IV.3.a. Profils au jour # 10

Nous l'avons vu sur la figure 6.IV.1, les trois réservoirs présentent une **tendance** similaire dans la partie inférieure (**6 à 15 cm d'épaisseur**), qui correspond approximativement au « skeletal layer » qui s'est construit entre les jours # 3 et # 10. En effet, depuis le bas vers le haut : la concentration en oxygène (et argon) diminue, celle en azote augmente, et donc le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ diminue.

Ces tendances reflètent l'impact du processus de **diffusion « post-génétique »** (B sur la figure 6.IV.2). En effet, la saumure incorporée à une profondeur donnée (suite au processus d'incorporation initiale, avec une z_{bl} de ~0.29 cm d'épaisseur) verra l'épaisseur de la couche limite à cette profondeur augmenter progressivement suite à la progression du front de gel (formation de glace sous la profondeur concernée), et ce, jusqu'à être isolée dans la glace lorsque la température de la glace à cette profondeur passera sous -5°C. Comme le montre le tableau 6.IV.1, une augmentation

de la z_{bl}, pour une même vitesse de congélation, est effectivement à l'origine d'une diminution du rapport $(O_2+Ar)/N_2$.

Ce processus n'est cependant pas suffisant pour expliquer les rapports inférieurs à 0.46 observés sur la plus grande partie de l'épaisseur des glaces échantillonnées dans les réservoirs « High light 1 » et « Bioref ». Le processus de **formation de bulles** (*C* sur la figure 6.IV.2) est par conséquent également intervenu. Nous l'avons vu au chapitre IV.1., les bulles présentent une composition à l'équilibre avec celle de la solution à partir de laquelle elles se forment. Elles peuvent ainsi présenter un rapport $(O_2+Ar)/N_2$ allant jusqu'à 0.21 lorsqu'elles se forment à partir d'une saumure qui présente un rapport de 0.46 à -5°C (soit 84.59 ‰).

IV.3.b. Profils au jour # 18

Comme le montre la figure 6.IV.1, au cours de la formation des 9 derniers centimètres du profil (16 à 25 cm de profondeur), l'homogénéisation du profil par **diffusion « post-génétique »** se poursuit, y compris dans les couches supérieures qui étaient encore partiellement connectées au réservoir après l'échantillonnage du jour # 10. A ce processus se superpose un impact de plus en plus généralisé de la **formation de bulles**. Comme nous l'avons vu dans la 5e partie, au chapitre II.2. (figure 5.II.1), le contenu total en gaz augmente effectivement à ces profondeurs.

Au sein des blocs échantillonnés dans les 3 réservoirs le jour # 18, on retrouve toujours, dans les 6 derniers centimètres, l'effet de la diffusion « post-génétique » liée à une z_{bl} croissante, comme décrit au chapitre IV.3.a. Le rapport $(O_2+Ar)/N_2$ diminue effectivement vers le haut. Cette observation peut également s'expliquer par une proportion croissante des gaz dissous dans le résultat de la mesure, la porosité de la glace (et donc le volume de saumure) augmentant à proximité de l'interface.

IV.3.c. Le cas particulier des 4 cm de la couche de surface

L'évolution des concentrations en oxygène (+ argon) et en azote, et du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ dans les 4 cm de surface entre les jours # 3, 10 et 18 peut sembler aberrante.

En effet, excepté au sein du bloc de glace échantillonné dans le réservoir « Low light », ces glaces sont caractérisées dès le **départ** (étant donné les rapports $(O_2+Ar)/N_2$ mesurés, inférieurs à 0.46) par une **formation de bulles**. Les rapports mesurés diminuent encore au **jour # 10**, ce qui peut s'expliquer par l'effet de la

diffusion « post-génétique » liée à une z_{bl} croissante lors de la formation des incréments de glace suivant le jour # 3.

Un retour aberrant du rapport $(O_2+Ar)/N_2$ vers des **valeurs proches de ~0.46** est cependant observé au sein des glaces échantillonnées le **jour # 18**. Etant donné l'impact des différents processus de contrôle de la composition des gaz contenus dans les glaces de mer (figure 6.IV.2), il semble que cette évolution ne puisse être expliquée que par une « perte » des bulles de gaz présentes à cette profondeur les jours # 3 et 10. Celle-ci aurait par exemple pu se produire via un effet de « chasse » résultant de la remontée sous pression d'eau du réservoir dans la porosité de la couche de glace « flexible » (étant donné son épaisseur), déformée sous l'effet des sollicitations mécaniques liées à l'échantillonnage du jour # 10. Le refroidissement de la glace de surface pourrait également mener à un dégazage suite à la formation de fractures.

Le contenu total en gaz mesuré au sein de l'échantillon récolté le jour # 18 dans le réservoir « High light 1 » est effectivement moins important qu'au sein du bloc récolté le jour # 10 et redescend vers des valeurs de ~5 ml/kg de glace. Cette observation n'est par contre pas valable dans le cas du réservoir « Bioref »... Il faut cependant noter que, comme nous l'avons observé au chapitre IV.2., la variabilité spatiale semble importante dans les glaces issues de ce réservoir.

IV.4. Comparaison avec les analyses par micro-optodes

La concentration en oxygène dans la glace et dans l'eau sous-jacente a également été mesurée, en µmol/l cette fois, dans le cadre de l'expérience « Interice III » par Mock et al. (2002) à l'aide de **micro-optodes**.

Initialement utilisée au sein de sédiments ou de masses d'algues benthiques, cette technique a été appliquée pour la première fois pour l'analyse de la production d'oxygène par une population algale de glace de mer en 1995 (McMinn et Ashworth, 1998). Cette nouvelle méthode de mesure de la concentration en oxygène dans la glace de mer est actuellement en pleine expansion, car elle possède l'avantage d'être non destructive (Arrigo, 2003 ; Mock et al., 2002). Cependant, ces auteurs émettent des réserves quant à la signification exacte des résultats, ne sachant pas précisément où et dans quelle phase se situe le senseur de la micro-optode au sein de la glace. Les résultats obtenus n'ont jusqu'à présent jamais pu être calibrés par d'autres méthodes, d'où l'intérêt de la comparaison réalisée ci-dessous.

IV.4.a. La technique des micro-optodes

Les analyses présentées par Mock et al. (2002) ont été réalisées via l'immersion de plusieurs **micro-optodes** (de type A, « PreSense, Precision Sensing GmbH », contenant une fibre optique) à différentes profondeurs dans l'eau du réservoir « High light 1 » en début d'expérience. Ces sondes, qui mesurent le **niveau de saturation en oxygène** (après calibrage) du milieu dans lequel elles se trouvent, ont ensuite été progressivement prises au piège dans la glace au cours de l'expérience.

Les lames épaisses de la glace contenant les optodes, échantillonnées en fin d'expérience, montrent que celles-ci (le senseur en tous cas) semblent être localisées au niveau d'**inclusions de saumure**. Les résultats obtenus correspondent par conséquent à la concentration en oxygène, dans la saumure dans laquelle le senseur est immergé, lors de la croissance de la glace (Mock et al., 2002).

Le **raisonnement** suivi par Mock et al. (2002) est le suivant (Huber et Krause, 2003) :

1. Avant l'immersion, les sondes sont calibrées avec deux solutions : la première à 0 % de saturation en air et la seconde à 100 % de saturation en air pour une eau à 34 ‰ de salinité.
2. Après immersion, la saturation in situ est mesurée dans le milieu ambiant autour de la micro-optode. Ainsi, par exemple, un résultat de 60 % signifie que la quantité d'oxygène présente dans le milieu contenant la micro-optode correspond à celle qui existe dans une solution à 34 ‰ de salinité saturée à 60 % en air de composition atmosphérique.
   Ce résultat représente indifféremment l'oxygène gazeux et dissous dans le milieu d'étude (la mesure est globale car la micro-optode fonctionne dans les milieux liquides et gazeux).
3. L'application d'une formule de conversion, utilisant la température « in situ » de la glace, permet d'obtenir la concentration en µmol/l de saumure de l'oxygène total (dissous et gazeux, la mesure étant globale) dans une solution à 34 ‰ de salinité (salinité impliquée par le calibrage de la micro-optode) :

$$C_{O2}\ (\mu mol/l) = [(P_{atm}-P_{H2O}(T))/P_n)^* (\%air\ saturation / 100) * 0.2095 * \alpha(T,S) * 1000 * (M(O_2) / V_m)] * 31.25$$

où P_{atm} correspond à la pression mesurée de l'atmosphère,

$P_{H2O}(T)$ correspond à la pression de vapeur d'eau dans les conditions de température,

P_n correspond à la pression standard (1013 mbar ou 760 Torr),

0.2095 correspond à la proportion d'oxygène dans l'atmosphère,

$\alpha(T,S)$ correspond au coefficient de Bunsen, aux conditions de température T et de salinité S,

$M(O_2)$ correspond à la masse molaire de l'oxygène (32 g/mol),

V_m correspond au volume molaire (22.414 l/mol),

31.25 correspond au facteur de conversion entre mg/l et µmol/l de l'O_2.

Le coefficient de Bunsen peut être calculé suivant la formule suivante (effet de température uniquement) :

$$\alpha(T) = \exp[A + (B/T) + C \ln T + D\ T]$$

où T correspond à la température (°C) et A, B, C et D à des valeurs constantes données.

4. Le milieu de mesure n'étant pas à 34 ‰ de salinité (mais à la salinité des saumures), l'application de la formule en utilisant un coefficient de Bunsen corrigé en fonction de la température et de la salinité (représentée par la chlorinité[65], P, Q, R et S correspondant à des valeurs constantes données) permet d'obtenir la concentration en oxygène (C_{O2} en µmol/l) présente en solution à la salinité et température des saumures.

$$\alpha(T,S) = \exp[(A + (B/T) + C \ln T + DT) - [Cl^-] (P + (Q/T) + R \ln T + S\ T)]$$

La différence entre les valeurs de C_{O2} obtenues aux points 3 et 4 permet de déterminer la concentration en oxygène gazeux (en µmol/l de saumure) dans le cas d'étude à T et S des saumures, en supposant que la solution n'est jamais saturée en oxygène dissous.

La formation des bulles est par conséquent, selon ce raisonnement, liée à un effet de salinité (« salting out effect »). Ainsi, la salinité à l'interface glace-eau augmentant suite au rejet des impuretés ou la salinité des saumures augmentant suite au refroidissement de la glace et à la formation de glace « pure » aux marges des poches, la formation de bulles deviendra possible dès que l'eau devient, pour une même composition en gaz, sursaturée par rapport à la nouvelle salinité.

[65] Un rapport de 1.80655 existant entre la salinité et la chlorinité (Pinet, 2000).

La figure 6.IV.3 reprend les valeurs obtenues suivant cette technique au cours du temps pour une micro-optode placée à 4 cm de profondeur dans le réservoir « High light 1 ». On peut y constater que, dans le cas des valeurs corrigées pour la température uniquement, une fois la micro-optode incorporée dans la glace (jour # 3), sa concentration augmente de ~460 à ~580 µmol/l puis se stabilise, jusqu'aux derniers jours de l'expérience.

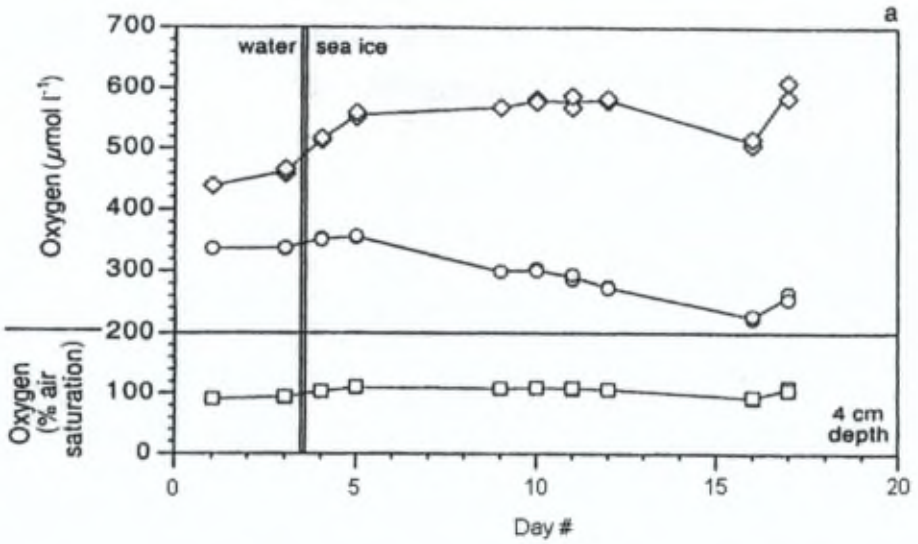


Figure 6.IV.3. Concentration en oxygènes mesurée par la micro-optode placée à 4 cm de profondeur dans le bassin « High light 1 » au cours de l'expérience Interice III. Les carrés correspondent au % air-saturation mesuré (sans correction), les losanges à la concentration en µmol/l (correction température) et les ronds à la concentration en µmol/l (correction température et salinité) (Mock et al., 2002, p. 302).

IV.4.b. Comparaison avec les résultats obtenus avec le GC « Varian »

L'ensemble des observations effectuées dans le cadre de ce travail met cependant en exergue deux problèmes dans le raisonnement ou les résultats obtenus par la méthode des micro-optodes :

1. Suivant le raisonnement décrit plus haut, Mock et al. (2002) considèrent que l'excédent d'oxygène par rapport à la solubilité dans l'eau (aux bonnes températures et salinité) correspond à de l'oxygène gazeux (bulles).
   Nous avons cependant vu qu'un certain niveau de sursaturation est nécessaire pour permettre la formation des bulles. La quantité d'oxygène mesurée peut par conséquent se trouver sous forme dissoute uniquement.

2. La concentration mesurée dans la saumure reste pratiquement constante au cours de l'expérience (une fois la micro-optode incorporée dans la glace, valeurs corrigées au niveau de la température uniquement), alors que le volume de saumure diminue suite au refroidissement progressif. La température mesurée à cette profondeur est effectivement de -2.3°C au jour # 3, -5.0°C au jour # 10 et -6.7°C au jour # 18. Etant donné la salinité de la glace, le volume de saumure (calculé suivant la relation décrite dans la 1e partie, au chapitre I.3.d.) devrait donc passer de ~200 ml/kg de glace à ~42 ml/kg de glace entre les jours # 3 et 18. En conséquence, et étant donné que les impuretés sont rejetées dans la saumure résiduelle, la concentration mesurée en oxygène devrait augmenter de façon significative.

   Etant donné le niveau de sursaturation atteint si le volume de saumure diminue, l'excédent d'oxygène devrait être présent sous forme gazeuse. Les rapports $(O_2+Ar)/N_2$ et les volumes totaux mesurés ont effectivement montré que des bulles sont présentes au sein de la glace (voir chapitre IV.1. et IV.3. et dans la 5e partie, chapitre II.1. et II.2.) aux jours # 3 et 10. L'augmentation finale de la concentration s'observe quant à elle à un moment où, d'après les analyses du contenu total en gaz, les bulles ont été expulsées de la glace en surface (jour # 18). Il faut cependant noter que cette augmentation finale a été observée à partir de toutes les micro-optodes, même celles plongées dans l'eau du fond du réservoir. Cette observation, qui n'a pas été discutée par Mock et al. (2002), favoriserait une explication plus technique.

   Il semble par conséquent que cette micro-optode n'ait mesuré que la concentration en oxygène dissous dans la saumure et non la concentration totale (dissous + gazeux) comme espéré.

A titre de comparaison, les résultats obtenus via l'injection dans le GC « Varian » des gaz (présents sous forme dissoute ou gazeuse - voir 3e partie, chapitre II.1.c.) récoltés suite au broyage sous vide de l'échantillon de glace devraient pouvoir être convertis en μmol O_2/l de saumure. En effet, étant donné le nouveau système de calibrage, le nombre de moles d'oxygène injectées dans la boucle d'échantillonnage est obtenu à l'issue de l'analyse. Ainsi, le gaz contenu dans la gamelle étant diffusé dans la ligne, le nombre de moles présentes dans la boucle devrait correspondre à une certaine proportion de la quantité totale de moles libérée dans la gamelle lors du broyage. Ce nombre total peut donc être calculé connaissant les volumes de la boucle (3 ml) et de la totalité de la ligne (gamelle connectée, ~470 ml).

D'autre part, le volume de saumure « in situ » peut être calculé à partir de la température et de la salinité de la glace, et le poids de l'échantillon analysé a été mesuré. Le nombre total de moles calculé peut par conséquent être ramené au volume de saumure contenu dans l'échantillon.

Les concentrations (en %) mesurées par le GC « Varian » dans la glace située au niveau des micro-optodes, et le résultat de la conversion en µmoles/l, sont repris dans le tableau 6.IV.4.

Jour #	Epaisseur (cm)	$[O_2 + Ar]$ (%)	$[O_2 + Ar]$ (µmol/l saumure)	$[O_2 + Ar]$ (µmol/l saumure) micro-optodes
3	2 - 4	26.84	1022	460
3	*4 - 6*	*37.16*	*178*	*460*
10	2 - 4	25.00	3386	580
10	4 - 6	26.30	2530	580
18	2 - 4	29.61	1290	620
18	4 - 6	28.38	2534	620

Tableau 6.IV.4. Concentration en oxygène + argon des niveaux correspondants à la micro-optode placée à 4 cm, mesurée à l'aide du GC « Varian » (%). La valeur en µmol/l a été calculée suivant le raisonnement décrit dans le texte. La valeur représentée en italique correspond à un échantillon basal, influencé par la congélation de l'eau du réservoir suite à l'échantillonnage. Les concentrations mesurées par les micro-optodes sont également précisées.

On peut observer sur ce tableau que les concentrations calculées sont sensiblement supérieures à celles mesurées par les micro-optodes, excepté pour l'échantillon basal du jour # 3 (très salé, et contenant donc beaucoup de saumure - 178 µmol O_2/l de saumure).

Les contenus totaux en gaz mesurés ne permettent cependant pas de justifier un tel apport de µmol d'O_2/l par la phase gazeuse présente. En effet, si nous considérons la valeur mesurée par Mock et al. (2002) comme représentative de la composition des saumures, nous pouvons estimer le nombre de µmoles d'oxygène/l de saumure que nous aurions mesuré en utilisant notre technique, connaissant le contenu total en gaz de l'échantillon de glace. Ainsi, pour l'échantillon situé entre 2 et 4 cm au sein du bloc récolté le jour # 10 par exemple, 580 µmol O_2/l de saumure ont été mesurées par les micro-optodes. Cet échantillon contenant 6 ml de saumure, 3.5 µmoles d'oxygène seront libérées lors du broyage. Le volume total de cet échantillon est de 5.17 ml de gaz/kg de glace, soit 0.7 ml pour les 130.8 g de l'échantillon analysé. Si nous supposons que la totalité du volume total mesuré est présente sous forme de bulles de composition atmosphérique (ce qui est certainement surestimé), l'apport de ces

bulles sera de (0.7 * 0.2095 * (1/22400) * 10^6 =) 6.5 µmol d'O_2. 10 µmoles (= 3.5 + 6.5) d'oxygène (au maximum) auraient donc été libérées lors du broyage de cet échantillon. Le nombre total de moles calculé suivant le raisonnement décrit plus haut est de 20.3 µmoles pour cet échantillon (soit 3386 µmol O_2/l de saumure, l'échantillon de glace en contenant 6 ml), ce qui correspond à plus du double de ce qui est effectivement présent au sein de la glace analysée. Ce rapport est variable entre les différents échantillons.

Il semble par conséquent que la conversion des valeurs obtenues avec le GC « Varian » suivant la technique utilisée en µmol/l soit biaisée. Ainsi, après analyse des résultats, il semble en effet que la proportion de gaz injecté dans la ligne par rapport à celui libéré dans la gamelle soit variable entre les différentes analyses. Par exemple, suite à un effet de succion par la ligne (sous vide) lors des 3 secondes d'ouverture de la gamelle, on peut comprendre une surestimation relative du nombre de moles mesurées dans la boucle de 3 ml, par rapport à la valeur qui aurait été déterminée si l'équilibre entre la gamelle et la ligne avait été réalisé sur un temps plus long.

Cette technique devrait par conséquent être adaptée (ouverture de la gamelle pendant plusieurs minutes de façon à permettre d'équilibrer les pressions entre la gamelle et la ligne, ou combinaison des analyses de contenu total et de composition en gaz) afin de pouvoir fournir des résultats en µmol d'O_2/l représentatifs des valeurs des saumures, particulièrement intéressants pour estimer précisément l'activité biologique par exemple.

CONCLUSION

Conclusion

La base de données originales récoltées dans le cadre de ce travail met en exergue la complexité de l'étude des glaces de mer, biotope hautement hétérogène où cohabitent les phases solide, liquide et gazeuse d'un grand nombre de composés dont les proportions et concentrations relatives sont contrôlées par les processus physico-chimiques et en interaction potentielle étroite avec une activité biologique diversifiée.

L'analyse des caractéristiques texturales de la banquise en Mer de Ross nous a permis de préciser les mécanismes de croissance et d'évolution spatiale et temporelle de celle-ci. Nous avons pu montrer en comparant les propriétés hivernales et estivales au cours d'une même année et sur l'ensemble du domaine, que l'évolution de la banquise est, à plus grande échelle, initialement contrôlée par la combinaison d'une croissance **thermodynamique** de l'épaisseur de glace hivernale au centre de la Mer de Ross, et d'une croissance **dynamique** hivernale, dans la zone marginale, dans les polynyas de Ross et de la Baie de Terra Nova et dans les zones de convergence des vents et courants, au Sud-Ouest de la Mer de Ross. Les glaces sont ensuite redistribuées en hiver et au printemps par la circulation océanique et les vents de surface, résultant en une croissance accrue de l'épaisseur par les processus dynamiques dans la zone marginale et en un apport allochtone de glace en provenance de la Mer de Bellingshausen et la Mer d'Amundsen. Nous avons également pu mettre en exergue la complémentarité entre les observations texturales réalisées sur des carottes de glace, provenant de stations ponctuelles et certainement biaisées par la sur-représentation de la glace non-déformée (« level ice » plus facile à échantillonner), les observations synoptiques qui sont plus statistiquement représentatives des épaisseurs relatives mais ne renseignent pas sur les types de glace (et donc sur l'importance relative des différents processus de croissance) et la modélisation, dans laquelle les processus physiques invoqués ne sont toujours qu'une approximation de la réalité.

D'autre part, les **caractéristiques spécifiques** à la glace de mer font que la mise au point de nouvelles méthodes d'analyse de la composition en gaz a été nécessaire, différentes de celles classiquement utilisées dans les laboratoires de glaciologie pour

l'étude des glaces continentales. En effet, suite à la congélation de l'eau de mer, les impuretés rejetées lors de la formation des cristaux de glace se concentrent à l'avant de l'interface glace - eau. Ces eaux enrichies sont ensuite prises au piège, suite au refroidissement progressif, entre les plaquettes des cristaux lors de leur coalescence latérale dans le cas des glaces columnaires, ou dans les interstices entre les cristaux granulaires. Parmi ces impuretés, les **composés carbonatés** se sont révélés notre principal souci : ils sont effectivement à l'origine d'une production de dioxyde de carbone lors de la manipulation de la glace sous vide et à basse température, pour les besoins de l'analyse.

Il a par conséquent été nécessaire de mettre en place :

1. Un système de calibrage par fraction molaire, permettant d'analyser tous les gaz récoltés par broyage sous vide et à basse température, dioxyde de carbone exclu, suivant une méthode proche de la méthode classique.
2. Une nouvelle méthode d'analyse du dioxyde de carbone contenu dans les saumures, par équilibrage de celles-ci avec un gaz de composition standard à pression atmosphérique et à la température in situ de l'échantillon.
   Les résultats obtenus à l'aide de cette **technique** ont pu être comparés avec succès à des analyses réalisées sur des glaces « jumelles » à l'aide d'un équilibrateur couplé à un analyseur de gaz infrarouge (IRGA).

Différentes glaces de mer, naturelles (récoltées lors des missions NBP 98/3 et McM 99) ou artificielles (expérience « Interice III »), ont été **analysées** dans le cadre de cette étude. Nous avons ainsi pu montrer que le contenu et la composition en gaz des différentes glaces analysées dépendent initialement de **facteurs physico-chimiques**, mais peuvent ensuite être affectés par des **processus biologiques**.

L'impact des **facteurs physico-chimiques** se marque lors de l'incorporation initiale des impuretés dans la glace de mer et lors d'une phase ultérieure de diffusion « post-génétique », tant que la glace conserve sa perméabilité (plus chaude que -5°C pour une salinité moyenne de 5 ‰).

En effet, lors de la formation de la glace, les gaz (comme les autres impuretés) sont rejetés à l'interface glace-eau au sein de la « **couche limite** » dans laquelle les transferts de composés s'effectuent exclusivement par diffusion (pas de convection). Cette couche est caractérisée par un gradient de concentration, depuis celle au contact de la glace à celle de l'eau de mer sous-jacente (considérée comme homogène dans ses concentrations). De la **vitesse de progression du front de gel** et de l'**épaisseur de la couche limite**, plus ou moins importantes, dépendront l'efficacité de

la diffusion des substances au travers de cette couche limite, et donc de leur prise au piège dans la glace. En effet, lorsque la vitesse de formation de la glace est rapide, le temps de diffusion est limité et l'incorporation des impuretés plus efficace. D'autre part, une couche limite plus fine car tronquée par la présence d'un courant à l'interface, favorisera la diffusion, le gradient de concentration étant plus marqué. La **quantité d'impuretés** (par exemple de gaz) **incorporée** sera par conséquent moindre.

En outre, l'accumulation de gaz à l'interface peut mener à une situation de **sursaturation**, en fonction des conditions de température et de salinité, et donc (lorsque le niveau de sursaturation est suffisant) à la **formation de bulles**. Ces bulles vont s'accumuler au niveau de l'interface glace-eau, et être prises au piège dans la glace lors de sa progression.

La **composition des gaz** pris au piège est également influencée par les facteurs physico-chimiques, la valeurs des coefficients de diffusion étant différente pour les différents composés. Ainsi, lors de l'**incorporation initiale**, l'oxygène, qui diffuse plus rapidement que l'azote et le dioxyde de carbone, sera préférentiellement appauvri au sein de la couche limite. Cet appauvrissement sera d'autant plus marqué que l'efficacité de la diffusion sera limitée, c'est-à-dire lorsque la vitesse de congélation est rapide et/ou la couche limite épaisse. Par la suite, et tant que la glace de mer conserve sa perméabilité dans sa partie basale (~ « skeletal layer »), la composition des gaz pris au piège dans la glace sera modifiée par la **diffusion post-génétique** vers le réservoir d'eau sous-jacent. Ce phénomène accentuera les contrastes de diffusion entre les différents gaz du fait de la prépondérance de l'effet d'épaisseur de la couche limite.

Une sous-saturation en **oxygène** par rapport à l'eau de mer a ainsi pour la première fois été observée, au sein d'échantillons récoltés au début de l'hiver comme en été. D'autre part, les premières analyses par chromatographie en phase gazeuse de la pCO_2 des saumures présentes au sein de la glace de mer ont montré que celle-ci est généralement sursaturée par rapport à l'eau de mer.

L'**activité de microorganismes** au sein de la glace influence également sa composition en gaz. En effet, les organismes photosynthétiques sont à l'origine d'une production d'oxygène et d'une consommation de dioxyde de carbone, alors que la respiration de l'ensemble des organismes présents a l'effet inverse.

Dans le cadre de ce travail, l'effet de la **production d'oxygène par photosynthèse** a particulièrement bien été démontré. En effet, nous avons pu mettre en évidence qu'un contenu de chlorophylle *a* supérieur à 1 µg/l dans la glace est suffisant pour altérer significativement sa composition en gaz, et pour atteindre des concentrations

en oxygène allant jusqu'à 49%. La concentration mesurée est cependant également fonction de la température de la glace et des échanges possibles avec l'eau de mer sous-jacente. Il semble par ailleurs qu'elle soit limitée à une valeur palier, correspondant vraisemblablement à une situation d'hyperoxie.

En outre, cette production d'oxygène, à partir de **dioxyde de carbone**, ne fait que limiter la sursaturation de ce dernier. La pCO_2 des saumures reste en effet sursaturée par rapport à l'eau de mer, même au sein des échantillons les plus concentrés en oxygène, ce qui semble nécessaire aux microorganismes pour supporter une situation d'hyperoxie. De telles observations ont été mises en évidence grâce à l'analyse de glaces échantillonnées au début de l'hiver.

Du point de vue synoptique, il est intéressant de souligner que les maxima de concentration en oxygène (clairement corrélés aux concentrations en Chl *a*) observés au début de l'hiver en Mer de Ross concernent essentiellement des populations internes ou basales (dans le cas de glaces peu épaisses). Les populations de surface, généralement associées à la formation de « snow ice » ne semblent donc se développer que durant le printemps et au début de l'été.

Ce travail a par conséquent permis de préciser les mécanismes physico-chimiques et biologiques contrôlant les propriétés de la banquise antarctique annuelle formée en océan ouvert. Plus spécifiquement, nous avons démontré que la **composition en gaz** observée peut être **sensiblement différente** de la composition atmosphérique ou de celle des gaz dissous dans l'eau de mer sous-jacente, en été comme en hiver. Cette constatation met en lumière l'intérêt d'envisager de manière plus approfondie le rôle potentiel que le biotope glace de mer est susceptible de jouer dans les modifications des échanges gazeux entre l'atmosphère et l'océan, particulièrement dans le cadre des changements climatiques globaux annoncés. Notamment, l'incorporation dans les modèles biogéochimiques globaux de bases de données similaires à celles récoltées dans le cadre de cette thèse permettra de raffiner le rôle potentiellement accru de l'Océan Austral en tant que puits de dioxyde de carbone, sous un régime renforcé de la pression climatique anthropique.

Les résultats originaux rapportés ici constituent la première base de données de ce type et concernent un nombre extrêmement limité de stations, exclusivement antarctiques et exclusivement annuelles. Il apparaît donc crucial d'augmenter la résolution spatiale, temporelle et typologique (glaces pluriannuelles) de ces observations dans les années à venir. D'un point de vue strictement technologique, il nous parait également fondamental de finaliser les développements permettant

d'exprimer les concentrations en oxygène présentes dans les saumures de la glace sous la forme de µmol/l, unité la plus pratique et flexible pour la quantification des processus biologiques. L'utilisation de cette unité permettrait par ailleurs de résoudre les contradictions apparentes soulevées par les mesures de concentration effectuées en utilisant la méthode des micro-optodes.

BIBLIOGRAPHIE

- Ackley S.F., Sullivan C.W. (1994) Physical controls on the development and characteristics of Antarctic sea ice biological communities - a review and synthesis, **Deep-sea research part I : oceanographic research papers**, 41 (10), 1583-1604.

- Adams C.M., French D.N., Kingery W.D. (1963) Field solidification and desalination of sea ice, In Kingery W.D. (editors), **Ice and Snow ; properties, processes and applications : proceedings of a conference held at the Massachusetts Institute of Technology, February 12-16**, Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 277-288.

- Addison J.R. (1977) Impurity concentrations in sea ice, **Journal of Glaciology**, 18 (78), 117-127

- Anderson D.L. (1961) Correspondance : Growth rate of sea ice, **Journal of Glaciology**, 30, 1170-1172

- Anderson L.G., Jones E.P. (1985) Measurements of total alkalinity, calcium, and sulfate in natural sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 90 (C5), 9194-9198

- Arrigo K.R. (2003) Primary production in sea ice, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 143-183

- Arrigo K.R., Sullivan C.W. (1992) The influence of salinity and temperature covariation on the photophysiological characteristics of Antarctic sea ice microalgeae, **Journal of Phycology**, 28, 746-756

- Arrigo K.R., Dieckmann G., Gosselin M., Robinson D.H., Fritsen C.H., Sullivan C.W. (1995) High resolution study of the platelet ice ecosystem in McMurdo Sound, Antarctica: biomass, nutrient, and production profiles within a dense microalgal bloom, **Marine Ecology Progress Series**, 127, 255-268

- Arrigo K.R., Worthen D.L., Lizotte M.P., Dixon P., Dieckmann G. (1997) Primary production in Antarctic sea ice, **Science**, 276, 394-397

- Arrigo K., Worthen D.L., Dixon P., Lizotte M.P. (1998) Primary productivity of near surface communities within Antarctic pack ice, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 23-43

- Arrigo K.R., Robinson D.H., Dunbar R.B., Leventer A.R., Lizotte M.P. (2003) Physical control of chlorophyll a, POC, and TPN distributions in the pack ice of the Ross Sea, Antarctica, **Journal of Geophysical Research**, 108 (C10), 14-1 - 14-23

- Arrigo K.R., Thomas D.N. (2004) Large scale importance of sea ice biology in the Southern Ocean, **Antarctic Science**, 16 (4), 471-486

- Aspect (2004) source internet http://www.antcrc.utas.edu.au/aspect/seaiceglossary.html

- Assmann K., Hellmer H.H., Beckmann A. (2003) Seasonal variation in circulation and water mass distribution on the Ross Sea continental shelf, **Antarctic Science**, 15 (1), 3-11

- Assur A. (1958) Composition of sea ice and its tensile strength, In **Arctic sea ice**, U.S. National Academy of Science, National Research Council, pub. 598, 106-138

- Atkins P.W. (1998) **Eléments de chimie physique**, De Boeck Université s.a., Paris, Bruxelles, 499 pages

- Barnola J.M., Raynaud D., Neftel A., Oeschger H. (1983) Comparison of CO_2 measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice, **Nature**, 303, 410-413

- Barry J.P., Dayton P.K. (1988) Current patterns in McMurdo sound, Antarctica and their relationship to local biotic communities, **Polar Biology**, 8, 367-376

- Battino R., Clever H.L. (1966) The solubility of gases in liquids, **Chemical Reviews**, 66 (4), 395-463

- Battino R., Clever H.L., Fogg P.T.G., Young C.L. (1995) Introduction to the solubility data series : solubility of gases in liquids, **IUPAC Solubility data series**, Pergamon Press (disponible à l'adresse http://www.unileoben. ac.at/~eschedor/gl-intro.html), 11 pages

- Battle M., Bender M.L., Tans P.P., White J.W.C., Ellis J.T., Conway T., Francey R.J. (2000) Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O_2 and $\delta^{13}C$, **Science**, 287, 2467-2470

- Beaty R.D., Kerber J.D. (1993) **Concepts, instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry (Second edition)**, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, U.S.A., 96 pages

- Becquevort S., Bouvier T., Lancelot C., Cauwet G., Deliat G., Egorov V.N., Popovichev V.N. (2002) The seasonal modulation of organic matter utilization by bacteria in the Danube-Black Sea mixing zone, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 54, 337-354

- Bennington K.O. (1963) Some crystal growth features of sea ice, **Journal of Glaciology**, 4 (36), 669-688

- Bennington K.O. (1967) Desalination features in natural sea ice, **Journal of Glaciology**, 6 (48), 845-857

- Bowman J.P., McCammon S.A., Brown M.V., Nichols D.S., McMeekin T.A. (1997) Diversity and association of psychrophilic bacteria in Antarctic sea ice, **Applied and Environmental Microbiology**, 63 (8), 3068-3078

- Brierley A.S., Thomas D.N. (2002) On the ecology of Southern Ocean pack ice, **Advances in Marine Biology**, 43, 171-278

- Brinkmeyer R., Knittel K., Jürgens J., Weyland H., Amann R., Helmke E. (2003) Diversity and structure of bacterial communities in Arctic versus Antarctic pack ice, **Applied and Environmental Microbiology**, 69 (11), 6610-6619

- Bromwich D., Liu Z., Van Woert M.L., Rogers A.N. (1998) Winter atmospheric forcing of the Ross Sea polynya, In Jacobs S.S., Weiss R.F (editors), **Ocean, ice, and atmosphere : interactions at the Antarctic continental margin**, Antarctic Research Series, vol. 75, American Geophysical Union, 101-133

- Bunt J.S. (1963) Diatoms of Antarctic sea-ice as agents of primary production, **Nature**, 199 (4900), 1255-1257

- Carpenter E.J., Lin S., Capone D.G. (2000) Bacterial activity in South Pole snow, **Applied and Environmental Microbiology**, 66 (10), 4514-4517

- Carvantes A.M., Roizard C., Midoux N., Laurent A. (1988) Etude expérimentale du transfert de matière et de l'équilibre entre phases dans un système gaz-liquide sous pression, **Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique**, 85 (2), 261-271

- Cavanaugh G.M. (1964) disponible sur http://www.gsu.edu/~biocdd/Solutions2000.htm

- Cavicchioli R., Siddiqui K.S., Andrews D., Sowers K.R. (2002) Low-temperature extremophiles and their applications, **Current Opinion in Biotechnology**, 13, 253-261

- ChemOrga website (2005) disponible sur http://membres.lycos.fr/nico911/

- Christner B.C. (2002) Incorporation of DNA and protein precursors into macromolecules by bacteria at -15°C, **Applied and Environmental Microbiology**, 68 (12), 6435-6438

- Clegg S.L., Brimblecombe P. (1990) The solubility and activity coefficient of oxygen in salt solutions and brines, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 54, 3315-3328

- Cole D.M., Shapiro L.H. (1998) Observations of brine drainage networks and microstructure of first-year sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 103 (C10), 21739-21750

- Colt J.E. (1983) The computation and reporting of dissolved gas levels, **Water Research**, 17 (8), 841-849

- Colt J. (1984) Computation of dissolved gas concentrations in water as functions of temperature, salinity, and pressure, **American Fisheries Special Publication**, 14, Bethesda, Maryland, 154 pages

- Comiso J.C. (2003) Large-scale characteristics and variability of the global sea ice cover, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 112-142

- Copin Montégut C. (1988) A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of carbon dioxide in seawater, **Marine Chemistry**, 25, 29-37

- Copin Montégut C., Copin Montégut G. (1999) Theoretical considerations about the reactions of calcification in sea water, **Marine Chemistry**, 63, 213-224

- Cota G.F., Sullivan C.W. (1990) Photoadaptation, growth and production of bottom ice algae in the Antarctic, **Journal of Phycology**, 26, 399-411

- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1974) Salinity variations in sea ice, **Journal of Glaciology**, 13 (67), 109-120

- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1975) Brine drainage and initial salt entrapment in sodium chloride ice, **CRREL research report**, 345, 85 pages

- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1982) Equations for determining the gas and brine volumes in sea-ice samples, **CRREL Report 82-30**, 7 pages

- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1983) Equations for determining the gas and brine volumes in sea-ice samples, **Journal of Glaciology**, 29 (102), 306-316

- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1988) Numerical simulations of the profile properties of undeformed first-year sea ice during the growth season, **Journal of Geophysical Research**, 93 (C10), 12449-12460

- Cramer S.D. (1980) The solubility of oxygen in brines from 0 to 300°C, **Industrial and Engineering Chemistry Processes: design and development**, 19, 300-305

- Criminale W.O., Lelong M.-P. (1984) Optimum expulsion of brine from sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 89 (C3), 3581-3585

- Crowley T.J. (2000) Causes of climate change over the past 1000 years, **Science**, 289, 270-277

- Curran M.A.J., van Ommen T.D., Morgan V.I., Phillips K.L., Palmer A.S. (2003) Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s, **Science**, 302, 1203-1206

- Dacey J.W.H., Wakeham S.G. (1986) Oceanic dimethylsulfide: production during zooplankton grazing of phytoplankton, **Science**, 233, 1314-1316

- Dagnelie P. (1973) Théorie et méthodes statistiques, volume 1, Les Presses Agronomiques de Gembloux, 378 pages

- Dagnelie P. (1975) Théorie et méthodes statistiques, volume 2, Les Presses Agronomiques de Gembloux, 463 pages

- Dash J.G., Fu H., Wettlaufer J.S. (1995) The premelting of ice and its environmental consequence, **Reports on Progress in Physics**, 58, 115-167

- del Giorgio P.A., Cole J.J. (1998) Bacterial growth efficiency in natural aquatic systems, **Annual Review of Ecology and Systematics**, 29, 503-541

- del Giorgio P.A., Cole J.J. (2000) Bacterial energetic and growth efficiency, In Kirchman D. (editor), **Marine microbial ecology**, Plenum Press, 289-325

- Delworth T.L., Knutson T.R. (2000) Simulation of early 20th century global warming, **Science**, 287, 2246-2250

- Dickson A.G., Millero F.J. (1987) A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in sea water media, **Deep-Sea Research**, 34 (10), 1733-1743

- Dieckmann G., Rohardt G., Hellmer H., Kipfstulh J. (1986) The occurrence of ice platelets at 250 m depth near Filchner Ice Shelf and its significance for sea ice biology, **Deep-Sea Research**, 33 (2), 141-148

- Dieckmann G.S., Eicken H., Haas C., Garrison D.L., Gleitz M., Lange M., Nöthig E.-M., Spindler M., Sullivan C.W., Thomas D.N., Weissenberger J. (1998) A compilation of data on sea ice algal standing crop from the Bellingshausen, Amundsen, and Weddell Seas from 1983 to 1994, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 85-92

- Dieckmann G.S., Hellmer H.H. (2003) The importance of sea ice : an overview, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 1-21

- Dinniman M.S., Klinck J.M., Smith W.O. Jr. (2003) Cross-shelf exchange in a model of the Ross Sea circulation and biogeochemistry, **Deep-Sea Research II**, 50, 3103-3120

- Dionex (1991-92) **Installation instructions and troubleshooting guide for the Ionpack®AG4A-SC guard column and Ionpack®AG4A-SC analytical column**, Dionex corporation, USA, p. 25

- Dionex (1992a) **DX-100 ion chromatograph with SRS control. Operator's manual : Appendix A : Principles of conductivity detection**, Dionex corporation, USA, 5 pages

- Dionex (1992b) **DX-100 ion chromatograph with SRS control. Operator's manual : Appendix B : Glossary of ion chromatography terms**, Dionex corporation, USA, 4 pages

- DiTullio G.R., Garrison D.L., Mathot S. (1998) Dimethylsulfoniopropionate in sea ice algae from the Ross Sea Polynya, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 139-146

- Dixon K.W., Bullister J.L., Gammon R.H., Stouffer R.J. (1996) Examining a coupled climate model using CFC-11 as an ocean tracer, **Geophysical Research Letters**, 23 (15), 1957-1960

- DOE (1994) **Handbook of methods for the analysis of the various parameters on the carbon dioxide system in sea water; version 2**, Dickson A.G., Goyet C. (editors), ORNL/CDIAC-74, disponible sur http://andrew.ucsd.edu/co2qc/handbook.html, 184 pages

- Edmond J.M., Gieskes J.M.T.M. (1970) On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 34, 1261-1291

- Eicken H. (1992) Salinity profiles of Antarctic sea ice : field data and model results , **Journal of Geophysical Research**, 97 (C10), 15545-15557

- Eicken H. (1998) Deriving modes and rates of ice growth in the Weddell Sea from microstructural, salinity and stable-isotope data, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 74, American Geophysical Union, 89-122

- Eicken H. (2003) From the microscopic, to the macroscopic, to the regional scale: growth, microstructure and properties of sea ice, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 22-81

- Eicken H., Lange M.A. (1989) Development and properties of sea ice in the coastal regime of the Southeastern Weddell Sea, **Journal of Geophysical Research**, 94 (C6), 8193-8206

- Eicken H., Bock C., Wittig R., Miller H., Poertner H.-O. (2000) Magnetic resonance imaging of sea-ice pore fluids: methods and thermal evolution of pore microstructure, **Cold Regions Science and Technology**, 31, 207-225

- Eide L.I., Martin S. (1975) The formation of brine drainage features in young sea ice, **Journal of Glaciology**, 14 (70), 137-154

- Fenchel T., King G.M., Blackburn T.H. (2000) **Bacterial biogeochemistry : the ecophysiology of mineral cycling (2d edition)**, Academic Press, London, 307 pages

- Flocco D., Falco P., Wadhams P., Spezie G. (2003) Surface current measurements in Terra Nova Bay by HF radar, **Antarctic Science**, 15 (1), 55-62

- Frankenstein G., Garner R. (1967) Short note : equations for determining the brine volume of sea ice from -0,5°C to -22,9°C, **Journal of Glaciology**, 6 (48), 943-944

- Fritsen C.H., Lytle V.I., Ackley S.F., Sullivan C.W. (1994) Autumn bloom of Antarctic pack-ice algae, **Science**, 266, 782-784

- Fritsen C.H., Ackley S.F., Kremer J.N., Sullivan C.W. (1998) Flood-freeze cycles and microalgal dynamics in Antarctic pack ice, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 1-21

- Fujino K., Lewis E.L., Perkin R.G. (1974) The freezing point of seawater at pressures up to 100 bars, **Journal of Geophysical Research**, 79 (12), 1792-1797

- Garrison D.L. (1991) Antarctic sea ice biota, **American Zoologist**, 31 (1), 17-33

- Garrison D.L., Ackley S.F., Buck K.R. (1983) A physical mechanism for establishing algal populations in frazil ice, **Nature**, 306, 363-365

- Garrison D.L., Sullivan C.W., Ackley S.F. (1986) Sea ice microbial communities in Antarctica, **BioScience**, 36 (4), 243-250

- Garrison D.L., Close A.R., Reimnitz E. (1989) Algae concentration by frazil ice: evidence from laboratory experiments and field measurements, **Antarctic Science**, 1 (4), 313-316

- Garrison D.L., Close A.R., Reimnitz E. (1990) Microorganisms concentrated by frazil ice. Evidence from laboratory experiments and field measurements, In Ackley S.F., Weeks W.F. (editors), Sea ice properties and processes, proceedings of the W.F. Weeks Sea ice symposium, **CRREL Monograph**, 90-1, American Society for testing and materials, 92-96

- Gibson J.A.E., Trull T.W. (1999) Annual cycles of fCO_2 under sea-ice and in open water in Prydz Bay, East Antarctica, **Marine Chemistry**, 66, 187-200

- Gille S.T. (2002) Warming of the Southern Ocean since the 1950s, **Science**, 295, 1275-1277

- Gleitz M., Rutgers v.d. Loeff M., Thomas D.N., Dieckmann G.S., Millero F.J. (1995) Comparison of summer and winter inorganic carbon, oxygen and nutrient concentrations in Antarctic sea ice brine, **Marine Chemistry**, 51 (2), 81-91

- Gleitz M., Grossmann S., Scharek R., Smetacek V. (1996) Ecology of diatom and bacterial assemblages in water associated with melting summer sea ice in the Weddell Sea, Antarctica, **Antarctic Science**, 8 (2), 135-146

- Gleitz M., Bartsch A., Dieckmann G.S., Eicken H. (1998) Composition and succession of sea ice diatom assemblages in the Eastern and Southern Weddell Sea, Antarctica, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 107-120

- Gloersen P., Mernicky A. (1998) Oscillatory behavior in Antarctic sea ice concentrations, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 74, American Geophysical Union, 161-171

- Glud R.N., Rysgaard S., Kühl M. (2002) A laboratory study on O_2 dynamics and photosynthesis in ice algal communities: quantification by microsensors, O_2 exchange rates, ^{14}C incubation and a PAM fluorometer, **Aquatic Microbial Ecology**, 27, 301-311

- Goharshadi E.K., Nazari F. (2001) Computation of internal pressure of liquids using a statistical mechanical equation of state, **Fluid Phase Equilibria**, 187/188, 425-431

- Golden K.M., Ackley S.F., Lytle V.I. (1998) The percolation phase transition in sea ice, **Science**, 282, 2238-2241

- Goosse H., Deleersnijder E., Fichefet T., England M.H. (1999) Sensitivity of a global coupled ocean-sea ice model to the parameterization of vertical mixing, **Journal of Geophysical Research**, 104 (C6), 13681-13695

- Gordon L.I., Jones L.B. (1973) The effect of temperature on carbon dioxide partial pressures in seawater, **Marine Chemistry**, 1, 317-322

- Goring D. (2003) Tides in the Ross Sea, **Water and Atmosphere**, 11(3), 26-27

- Gosselin M., Legendre L., Therriault J.-C., Demers S. (1990) Light and nutrient limitation of sea-ice microalgae (Hudson Bay, Canadian Arctic), **Journal of Phycology**, 26, 220-232

- Goyet C., Poisson A. (1989) New determination of carbonic acid dissociation constants in sea water as a function of temperature and salinity, **Deep-Sea Research**, 36 (11), 1635-1654

- Gow A.J., Ackley S.F., Weeks W.F., Govoni J.W. (1982) Physical and structural characteristics of Antarctic sea ice, **Annals of Glaciology**, 3, 113-117

- Gow A.J., Ackley S.F., Buck K.R., Golden K.M. (1987) Physical and structural characteristics of Weddell Sea pack ice, **CRREL Report**, 87-14, 80 pages

- Gow A.J., Ackley S.F., Govoni J.W., Weeks W.F. (1998) Physical and structural properties of land-fast sea ice in McMurdo sound, Antarctica, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 74, American Geophysical Union, 355-374

- Granberg H.B. (1998) Snow cover on sea ice, In Leppäranta M. (editor), **Physics of ice-covered seas - lecture notes from a summer school in Savonlinna, Finland 6-17 June 1994, vol. 2**, Helsinki University, Printing House, Helsinki, 605-649

- Grossmann S., Dieckmann G.S. (1994) Bacterial standing stock, activity, and carbon production during formation and growth of sea ice in the Weddell Sea, Antarctica, **Applied and Environmental Microbiology**, 60 (8), 2746-2753

- Grossmann S., Lochte K., Scharek R. (1996) Algal and bacterial processes in platelet ice during late austral summer, **Polar Biology**, 16, 623-633

- Günther S., Dieckmann G.S. (1999) Seasonal development of algal biomass in snow-covered fast ice and the underlying platelet layer in the Weddell Sea, Antarctica, **Antarctic Science**, 11 (3), 305-315

- Haas C. (1998) Evaluation of ship-based electromagnetic-inductive thickness measurements of summer sea-ice in the Bellingshausen and Amundsen Seas, Antarctica, **Cold Regions Science and Technology**, 27, 1-16

- Haas C., Thomas D.N., Bareiss J. (2001) Surface properties and processes of perennial Antarctic sea ice in summer, **Journal of Glaciology**, 47 (159), 613-625

- Hanna E. (2001) Anomalous peak in Antarctic sea-ice area, winter 1998, coincident with ENSO, **Geophysical Research Letters**, 28 (8), 1595-1598

- Harned H.S., Davis R. (1943) The ionisation of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°, **Journal of the American Chemical Society**, 65, 2030-2037

- Harrison J.D., Tiller W.A. (1963a) Controlled freezing of water, In Kingery W.D. (editors), **Ice and Snow ; properties, processes and applications : proceedings of a conference held at the Massachusetts Institute of Technology, February 12-16**, Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 215-225

- Harrisson J.D., Tiller W.A. (1963b) Ice interface morphology and texture developed during freezing, **Journal of Applied Physics**, 34 (11), 3349-3355

- He S., Morse J.W. (1993) The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO_4 solutions from 0 to 90°C, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 57, 3533-3554

- Hildebrand J.H. (1936) **Solubility of non-electrolytes - 2nd edition**, American Chemical Society Monograph Series, n°17, Reinhold publishing corporation, New York, USA, 203 pages

- Hobbs P.V. (1974) **Ice physics**, Clarendon Press, Oxford University Press, Ely house, London, Great Britain, 837 pages

- Hoppema M., Fahrbach E., Schröder M., Wisotzki A., de Baar H.J.W. (1995) Winter-summer differences of carbon dioxide and oxygen in the Weddell Sea surface layer, **Marine Chemistry**, 51, 177-192

- Hoppema M., Fahrbach E., Stoll M.H.C., de Baar H.J.W. (1998) Increase of carbon dioxide in the bottom water of the Weddell Sea, Antarctica, **Marine chemistry**, 59, 201-210

- Hoppema M., Stoll M.H.C., de Baar H.J.W. (2000) CO_2 in the Weddell Gyre and Antarctic circumpolar current: austral autumn and early winter, **Marine Chemistry**, 72, 203-220

- Horner R., Ackley S.F., Dieckmann G.S., Gulliksen B., Hoshiai T., Legendre L., Melnikov I.A., Reeburgh W.S., Spindler M., Sullivan C.W. (1992) Ecology of sea ice biota. 1. Habitat, terminology, and methodology, **Polar Biology**, 12, 417-427

- Huber, Krause (2003) **Instruction Manual : Microx TX3 fibre-optic oxygen meter**, PreSens. Precision Sensing GmbH, www.presens.de, 99 pages.

- Huston A.L., Krieger-Brockett B.B., Deming J.W. (2000) Remarkably low temperature optima for extracellular enzyme activity from Arctic bacteria and sea ice, **Environmental Microbiology**, 2 (4), 383-388

- Hughes M.J., Cowell M.R., Craddock P.T. (1976) Atomic absorption techniques in archaeology, **Archaeometry**, 18 (1), 19-37

- Jacobs S.S., Comiso J.C. (1989) Sea ice and oceanic processes on the Ross Sea continental shelf, **Journal of Geophysical Research**, 94 (C12), 18195-18211

- Jacobs S.S., Giulivi C.F. (1998) Interannual ocean and sea ice variability in the Ross Sea, In Jacobs S.S., Weiss R.F (editors), **Ocean, ice and atmosphere : interactions at the Antarctic continental margin**, Antarctic Research Series, vol. 75, American Geophysical Union, 135-150

- Jacobs S.S., Giulivi C.F., Mele P.A. (2002) Freshening of the Ross Sea during the late 20th century, **Science**, 297, 386-389

- Janssens L. (1996) **Les propriétés des glaces basales révélatrices des interactions calotte glaciaire - substratum au Groenland**, Thèse non publiée, 169 pages

- Jeffries M.O., Weeks W.F. (1992) Structural characteristics and development of sea ice in the western Ross Sea, **Antarctic Science**, 5 (1), 63-75

- Jeffries M.O., Weeks W.F., Shaw R., Morris K. (1993) Structural characteristics of congelation and platelet ice and their role in the development of Antarctic land-fast sea ice, **Journal of Glaciology**, 39 (132), 223-238

- Jeffries M.O., Shaw R.A., Morris K., Veazey A.L., Krouse H.R. (1994) Crystal structure, stable isotopes ($\delta^{18}O$), and development of sea ice in the Ross, Amundsen, and Bellingshausen seas, Antarctica, **Journal of Geophysical Research**, 99 (C1), 985-995

- Jeffries M.O., Adolphs U. (1997) Early winter ice and snow thickness distribution, ice structure and development of the western Ross Sea pack ice between the ice edge and the Ross Ice Shelf, **Antarctic Science**, 9 (2), 188-200

- Jeffries M.O., Worby A.P., Morris K., Weeks W.F. (1997) Seasonal variations in the properties and structural composition of sea ice and snow cover in the Bellingshausen and Amundsen Seas, Antarctica, **Journal of Glaciology**, 43 (143), 138-151

- Jeffries M.O., Morris K., Maksym T., Kozlenko N., Tin T. (2001) Autumn sea ice thickness, ridging and heat flux variability in and adjacent to Terra Nova Bay, Ross Sea, Antarctica, **Journal of Geophysical Research**, 106 (C3), 4437-4448

- Junge K., Eicken H., Deming J.W. (2004) Bacterial activity at -2 to -20°C in Arctic wintertime sea ice, **Applied and Environmental Microbiology**, 70 (1), 550-557

- Kanwisher J. (1963) On the exchange of gases between the atmosphere and the sea, **Deep-Sea Research**, 10, 195-207

- Keeling C.D., Rakestraw N.W., Waterman L.S. (1965) Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean 1. Measurements of the distribution, **Journal of Geophysical Research**, 70 (24), 6087-6097

- Kelley J.J. (1987) Carbon dioxide in the Arctic environment, **Journal of Earth Sciences (Nagoya University)**, 35 (2), 341-354

- Kerr R.A. (2000) Globe's "missing warming" found in the ocean, **Science**, 287, 2126-2127

- Keys H.J.R., Jacobs S.S., Barnett D. (1990) The calving and drift of iceberg B-9 in the Ross Sea, Antarctica, **Antarctic Science**, 2 (3), 243-257

- Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J. (2002) Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO_2 + H_2O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 10 Mpa, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 41 (17), 4393-4398

- Killawee J.A., Fairchild I.J., Tison J.-L., Janssens L., Lorrain R. (1998) Segregation of solutes and gases in experimental freezing of dilute solutions: Implications for natural glacial systems, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 62 (23/24), 3637-3655

- Kimura N. (2004) Sea ice motion in response to surface wind and ocean current in the Southern Ocean, **Journal of the Meteorological Society of Japan**, 82 (4), 1223-1231

- Kingery W.D., Goodnow W.H. (1963) Brine migration in salt ice, In Kingery W.D. (editors), **Ice and Snow ; properties, processes and applications : proceedings of a conference held at the Massachusetts Institute of Technology, February 12-16**, Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 237-247

- Kirst G.O., Wiencke C. (1995) Ecophysiology of polar algae, **Journal of Phycology**, 31, 181-199

- Kottmeier S.T., Mc Grath Grossi S., Sullivan C.W. (1987) Sea ice microbial communities. VIII. Bacterial production in annual sea ice of McMurdo Sound, Antarctica, **Marine Ecology Progress Series**, 35, 175-186

- Kottmeirer S.T., Sullivan C.W. (1990) Bacterial biomass and production in pack ice of Antarctic marginal ice edge zones, **Deep-Sea Research**, 37 (8), 1311-1330

- Krembs C., Mock T., Gradinger R. (2001) A mesocosm study of physical-biological interactions in artificial sea-ice: effect of brine channel surface evolution and brine movement on algal biomass, **Polar Biology**, 24, 356-364

- Krembs C., Eicken H., Junge K., Deming J.W. (2002a) High concentrations of exopolymeric substances in Arctic winter sea ice: implications for the polar ocean carbon cycle and cryoprotection of diatoms, **Deep-Sea Research I**, 49, 2163-2181

- Krembs C., Tuschling K., Juterzenka K.V. (2002b) The topography of the ice-water interface - its influence on the colonization of sea ice by algae, **Polar Biology**, 25 (2), 106-117

- Lake R.A., Lewis E.L. (1970) Salt rejection by sea ice during growth, **Journal of Geophysical Research**, 75 (3), 583-597

- Lalli C.M., Parsons T.R. (1997) **Biological oceanography : an introduction (second edition)**, The Open University set book, Butterwirth-Heinemann Publications, Elsevier Science, 314 pages

- Lange M.A., Ackley S.F., Wadhams P., Dieckmann G.S., Eicken H. (1989) Development of sea ice in the Weddell Sea, **Annals of Glaciology**, 12, 92-96

- Lange M.A., Eicken H. (1991) Textural characteristics of sea ice and the major mechanisms of ice growth in the Weddell Sea, **Annals of Glaciology**, 15, 210-215

- Lebel B. (1978) **Porosité et teneur en gaz de la glace polaire récente ; applications à l'étude des carottes prélevées en profondeur**, Thèse de troisième cycle, Publication n°255 du Laboratoire de Glaciologie du Centre National de la Recherche Scientifique, 80 pages

- Lee K., Millero F.J. (1995) Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater, **Deep-Sea Research I**, 42 (11/12), 2035-2061

- Lee K., Millero F.J., Campbell D.M. (1996) The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater, **Marine Chemistry**, 55, 233-245

- Lee K., Millero F.J., Byrne R.H., Feely R.A., Wanninkhof R. (2000) The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater, **Geophysical Research Letters**, 27 (2), 229-232

- Lee P.A., de Mora S.J., Gosselin M., Levasseur M., Bouillon R.-C., Nozais C., Michel C. (2001) Particulate dimethylsulfide in arctic sea-ice algal communities: the cryoprotectant hypothesis revisited, **Journal of Phycology**, 37, 488-499

- Legendre L., Ackley S.F., Dieckmann G.S., Gulliksen B., Horner R., Hoshiai T., Melnikov I.A., Reeburgh W.S., Spindler M., Sullivan C.W. (1992) Ecology of sea ice biota. 2. Global significance, **Polar Biology**, 12, 429-444

- Leventer A. (1998) The fate of Antarctic "sea ice diatoms" and their use as paleoenvironmental indicators, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 121-137

- Levitus S., Antonov J.I., Boyer T.P., Stephens C. (2000) Warming of the world ocean, **Science**, 287, 2225-2229

- Lewis E.L., Perkin R.G. (1985) The winter oceanography of McMurdo Sound, Antarctica, In Jacobs S. (editor), **Oceanology of the Antarctic Continental Shelf**, Antarctic Research Series, vol. 43, American Geophysical Union, 145-165

- Li Y.-H., Takahashi T., Broecker W.S. (1969) Degree of saturation of $CaCO_3$ in the oceans, **Journal of Geophysical Research**, 74 (23), 5507-5525

- Li Y-H., Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 88, 703-714

- Li J.D., Topphoff M., Fischer K., Gmehling J. (2001) Prediction of gas solubilities in aqueous electrolyte systems using the predictive Soave-Redlich-Kwong model, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 40 (16), 3703-3710

- Lizotte M.P. (2003) The microbiology of sea ice, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 184-210

- Lizotte M.P., Sullivan C.W. (1991) Rates of photoadaptation in sea ice diatoms from McMurdo Sound, Antarctica, **Journal of Phycology**, 27, 367-373

- Lizotte M.P., Sullivan C.W. (1992) Biochemical composition and photosynthate distribution in sea ice microalgae of McMurdo Sound, Antarctica: evidence for nutrient stress during the spring bloom, **Antarctic Science**, 4 (1), 23-30

- Lizotte M.P., Robinson D.H., Sullivan C.W. (1998) Algal pigment signatures in Antarctic sea ice, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 93-105

- Long F.A., McDevit W.F. (1952) Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions, **Chemical Reviews**, 51, 119-169

- Longinelli A., Colombo T., Giovanelli G., Lenaz R., Ori C., Selmo E. (2001) Atmospheric CO_2 concentrations and $\delta^{13}C$ measurements along a hemispheric course (1998/99, Italy to Antarctica), **Earth and Planetary Science Letters**, 191, 167-172

- Lorrain R., Sleewaegen S., Fitszimons S., Stievenard M. (2002) Ice formation in an Antarctic glacier-dammed lake and implications for glacier-lake interactions, **Arctic, Antarctic and Alpine Research**, 34 (2), 150-158

- Louanchi F., Hoppema M. (2000) Interannual variations of the Antarctic Ocean CO_2 uptake from 1986 to 1994, **Marine Chemistry**, 72, 103-114

- MacAyeal D.R. (1984) Numerical simulations of the Ross Sea tides, **Journal of Geophysical Research**, 89 (C1), 607-615

- Malin G., Kirst G.O. (1997) Algal production of dimethyl sulfide and its atmospheric role, **Journal of Phycology**, 33, 889-896

- Marion G.M. (2001) Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 65 (12), 1883-1896

- Markham A.E., Kobe K.A. (1941) The solubility of gases in liquids, **Chemical Reviews**, 28, 519-588

- Martin S. (1979) A field study of brine drainage and oil entrainment in first-year sea ice, **Journal of Glaciology**, 22 (88), 473-502

- Martin S., Kauffman P. (1981) A field and laboratory study of wave damping by grease ice, **Journal of Glaciology**, 27 (96), 283-313

- Martinerie P., Lipenkov V.Y., Raynaud D., Chapellaz J., Barkov N.I., Lorius C. (1994) Air content paleo-record in the Vostok ice core (Antarctica) : a mixed record of climatic and glaciological parameters, **Journal of Geophysical Research**, 99, 10565-10576

- Matsuo S., Miyake Y. (1966) Gas composition in ice samples from Antarctica, **Journal of Geophysical Research**, 71 (22), 5235-5241

- McGrath Grossi S., Sullivan C.W. (1985) Sea ice microbial communities. V. The vertical zonation of diatoms in an Antarctic fast ice community, **Journal of Phycology**, 21, 401-409

- McGuinness M.J., Trödahl H.J., Collins K., Haskell T.G. (1998) Non-linear thermal transport and brine convection in first-year sea ice, **Annals of Glaciology**, 27, 471-476

- McLellan H.J. (1968) **Elements of physical oceanography, 2d edition**, Pergamon press Inc., GB, 151 pages

- McMinn A., Ashworth C. (1998) The use of oxygen microelectrodes to determine the net production by an Antarctic sea ice algal community, **Antarctic Science**, 10 (1), 39-44

- McMinn A., Ashworth C., Ryan K.G. (2000) In situ net primary productivity of an Antarctic fast ice bottom algal community, **Aquatic Microbial Ecology**, 21, 177-185

- Medjani K. (1996) Numerical simulation of the formation of brine pockets during the freezing of the NaCl-H_2O compound from above, **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 23 (7), 917-928

- Meehl G.A., Washington W.M., Collins W.D., Arblaster J.M., Hu A., Buja L.E., Strand W.G., Teng H. (2005) How much global warming and sea level rise ?, **Science**, 307, 1769-1772

- Meese D.A. (1989) The chemical and structural properties of sea ice in the southern Beaufort Sea, **CRREL research report**, 89-25, 144 pages

- Mehrbach C., Culberson C.H., Hawley J.E., Pytkowicz R.M. (1973) Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, **Limnology and Oceanography**, 18 (6), 897-907

- Metzl N., Tilbrook B., Poisson A. (1999) The annual fCO_2 cycle and the air-sea CO_2 flux in the sub-Antarctic Ocean, **Tellus**, 51 B, 849-861

- Millero F.J. (1981) The ionization of acids in estuarine water, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 45, 2085-2089

- Millero F.J. (1995) Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 59 (4), 661-677

- Miyake Y., Matsuo S. (1963) A role of sea ice and sea water in the Antarctic on the carbon dioxide cycle in the atmosphere, **Papers in Meteorology and Geophysics**, 14 (2), 120-125

- Mock T., Dieckmann G.S., Haas C., Krell A., Tison J.-L., Belem A.L., Papadimitriou S., Thomas D.N. (2002) Micro-optodes in sea ice : a new approach to investigate oxygen dynamics during sea ice formation, **Aquatic Microbial Ecology**, 29, 297-306

- Mucci A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure, **American Journal of Science**, 283, 780-799

- Mulloney B.M., Selverston A.I. (1974) disponible sur http://www.gsu.edu/~biocdd/Solutions2000.htm

- Murray C.N., Riley J.P. (1971) The solubility of gases in distilled water and sea water - IV. CO_2, **Deep-Sea Research**, 18, 533-541

- Nakawo M., Sinha N.K. (1981) Growth rate and salinity profile of first-year sea ice in the high arctic, **Journal of Glaciology**, 27 (96), 315-330

- Nedwell D.B. (1999) Effect on low temperature on microbial growth: lowered affinity for substrates limits growth at low temperature, **FEMS Microbiology Ecology**, 30, 101-111

- Nichols D., Bowman J., Sanderson K., Mancuso Nichols C., Lewis T., McMeekin T., Nichols P.D. (1999) Developments with Antarctic microorganims: culture collections, bioactivity screening, taxonomy, PUFA production and cold-adapted enzymes, **Current Opinion in Biotechnology**, 10, 240-246

- Niedrauer T.M., Martin S. (1979) An experimental study of brine drainage and convection in young sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 84 (C3), 1176-1186

- Nye J.F. (1989) The geometry of water veins and nodes in polycrystalline ice, **Journal of Glaciology**, 35 (119), 17-22

- Ophardt C.E. (2003) Temperature and pressure effects on solubility, In "Virtual chembook", http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/174 temppres.html, 4 pages

- Padman L., Fricker H.E., Coleman R., Howard S., Erofeeva L. (2002) A new tide model for the Antarctic ice shelves and seas, **Annals of Glaciology**, 34, 247-254

- Padman L., Erofeeva S., Joughin I. (2003) Tides of the Ross Sea and Ross Ice Shelf cavity, **Antarctic Science**, 15(1), 31-40

- Palmisano A.C., Sullivan C.W. (1985) Pathways of photosynthetic carbon assimilation in sea-ice microalgae from McMurdo Sound, Antarctica, **Limnology and Oceanography**, 30 (3), 674-678

- Palmisano A.C., Garrison D.L. (1993) Microorganisms in Antarctic sea ice, **Antarctic Microbiology**, Wiley-Liss, Inc., 167-218

- Papadimitriou S., Kennedy H., Kattner G., Dieckmann G.S., Thomas D.N. (2003) Experimental evidence for carbonate precipitation and CO_2 degassing during sea ice formation, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 68 (8), 1749-1761

- Parish T.R., Bromwich D.H. (1987) The surface windfield over Antarctic ice sheets, **Nature**, 328, 51-54

- Perovich D.K., Gow A.J. (1996) A quantitative description of sea ice inclusions, **Journal of Geophysical Research**, 101 (C8), 18327-18343

- Pinet P.R. (2000) **Invitation to Oceanography (2d ed.)**, Jones and Bartlett Publishers Inc., Sudbury, Massachusetts, 555 pages

- Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° to 60°C and 0,0 to 1,0 atm CO_2, **American Journal of Science**, 278, 179-216

- Plummer L.N., Busenberg E. (1982) The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 46, 1011-1040

- Prézelin B.B., Moline M.A., Matlick H.A. (1998) ICECOLORS'93: spectral UV radiation effects on Antarctic frazil ice algae, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 45-83

- Prieto F.J.M., Millero F.J. (2002) The values of $pK_1 + pK_2$ for the dissociation of carbonic acid in seawater, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 66 (14), 2529-2540

- Priscu J.C., Sullivan C.W. (1998) Nitrogen metabolism in Antarctic fast-ice microalgal assemblages, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 147-160

- Rand J., Mellor M. (1985) Ice-coring augers for shallow depth sampling, **CRREL Report**, 85-21, 22 pages

- Raven J.A. (1991) Plant responses to high O_2 concentrations: relevance to previous high O_2 episodes, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 97, 19-38

- Raynaud D., Lebel B. (1979) Total gas content and surface elevation of polar ice sheets, **Nature**, 281 (5729), 289-291

- Raynaud D., Delmas R., Ascencio J.M., Legrand M. (1982) Gas extraction from polar ice cores: a critical issue for studying the evolution of atmospheric CO_2 and ice-sheet surface elevation, **Annals of Glaciology**, 3, 265-268

- Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of sea water, In Hill M.N. (editor), **The sea, vol. 2.**, Interscience publishers, John Wiley and sons, NY, London, 26-79

- Reeburgh W.S., Springer-Young M. (1983) New measurements of sulfate and chlorinity in natural sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 88 (C5), 2959-2966

- Restek (1998) **Chromatography Products (International Version)**, Restek International, catalogue, 624 pages

- Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E. (2000) Solubility of gases in liquids. 22. High-precision determination of Henry's law constants of oxygen in liquid water from T=274 K to T=328 K, **Journal of Chemical Thermodynamics**, 32, 1145-1156

- Riaux-Gobin C., Tréguer P., Poulin M., Vétion G. (2000) Nutrients, algal biomass and communities in land-fast ice and seawater of Adelie Land (Antarctica), **Antarctic Science**, 12 (2), 160-171

- Richardson C., Keller E.E. (1966) The brine content of sea ice measured with a nuclear magnetic resonance spectrometer, **Journal of glaciology**, 6 (43), 89-100

- Riley J.P., Skirrow G. (editors) (1975) **Chemical oceanography, 2nd edition**, 2 volumes, Academic Press, London, New York, San Francisco, 605 et 647 pages

- Rivkin R.B., Putt M., Alexander S.P., Meritt D., Gaudet L. (1989) Biomass and production in polar planktonic and sea ice microbial communities: a comparative study, **Marine Biology**, 101, 273-283

- Rivkin R.B., Anderson M.R., Lajzerowicz C. (1996) Microbial processes in cold oceans. I. Relationship between temperature and bacterial growth rate, **Aquatic Microbial Ecology**, 10, 243-254

- Rivkina E.M., Friedmann E.I., McKay C.P., Gilichinsky D.A. (2000) Metabolic activity of permafrost bacteria below the freezing point, **Applied and Environmental Microbiology**, 66 (8), 3230-3233

- Rosier P. (2003) **Le moulage**, Editions Larousse-Bordas, Impression Dessain et Tolra, France, 158 pages

- Roy R.N., Roy L.N., Vogel K.M., Porter-Moore C., Pearson T., Good C.E., Millero F.J., Campbell D.M. (1993) The dissociation constants of carbonic acid in sea water at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C, **Marine Chemistry**, 44, 249-267

- Roy R.N., Roy L.N., Vogel K.M., Porter-Moore C., Pearson T., Good C.E., Millero F.J., Campbell D.M. (1996) Erratum : The dissociation constants of carbonic acid in sea water at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C, **Marine chemistry**, 52, 183

- Rowe C., Water on the web : Chemistry of oxygen solubility http://wow.nrri.umn.edu/wow/teacher/oxygen/teaching.html, 4 pages

- Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.-H., Kozyr A., Ono T., Rios A.F. (2004) The oceanic sink for anthropogenic CO_2, **Science**, 305, 367-371

- Saha M.N., Srivastava B.N. (1931) **A text book of heat**, Indian Press LTD, Allahabad, p. 193

- Schnack-Schiel S.B. (2003) The macrobiology of sea ice, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 211-239

- Schnack-Schiel S.B., Thomas D.N., Dahms H.-U., Haas C., Mizdalski E. (1998) Copepods in Antarctic sea ice, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 173-182

- Schumann R., Schiewer U., Karsten U., Rieling T. (2003) Viability of bacteria from different aquatic habitats. II. Cellular fluorescent markers for membrane integrity and metabolic activity, **Aquatic Microbial Ecology**, 32, 137-150

- Semiletov I., Makshtas A., Akasofu S.-I. (2004) Atmospheric CO_2 balance: the role of Arctic sea ice, **Geophysical Research Letters**, 31, L05121, 4 pages

- Shen H.T., Ackermann N.L. (1990) Wave-induced sediment enrichment in coastal ice covers, In Ackley S.F., Weeks W.F. (editors), Sea ice properties and processes, proceedings of the W.F. Weeks Sea ice symposium, **CRREL Monograph**, 90-1, American Society for testing and materials, 100-102

- Sherwood J.E., Stagnitti F., Kokkinn M.J., Williams W.D. (1991) Dissolved oxygen concentrations in hypersaline waters, **Limnology and Oceanography**, 36 (2), 235-250

- Shpigun D.A., Zolotov Y.A. (1988) **Ion chromatography in water analysis**, Ellis Hornwood Limited Publishers, England, 188 pages

- Skirrow G. (1975) The dissolved gases - Carbon Dioxide, In Riley J.P., Skirrow G. (editors), **Chemical oceanography, 2nd edition**, volume 2, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1-192

- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. (1997) **Chimie analytique (7e édition américaine)**, De Boeck université (traduction De Boeck et Larcier), Paris, Bruxelles, 660-724

- Sleewaegen S. (2005) **Les interactions entre glaciers et lacs dans les Dry Valleys, Antarctique - Approche par l'analyse multiparamétrique de la composition de la glace**, thèse de doctorat non publiée, 228 pages

- Smith D.S., Muench R.D., Pease C.H. (1990) Polynyas and leads: an overview of physical processes and environment, **Journal of Geophysical Research**, 95 (C6), 9461-9479

- Smith I.J., Langhorne P.J., Haskell T.G., Trödahl H.J., Frew R., Vennell M.R. (2001) Platelet ice and the land-fast sea ice in McMurdo Sound, Antarctica, **Annals of Glaciology**, 33, 21-27

- Soohoo J.B., Kiefer D.A. (1982) Vertical distribution of phaeopigments - I. A simple grazing and photooxidative scheme for small particles, **Deep-Sea Research**, 29 (12A), 1539-1551

- Sørensen H., Pedersen K.S., Christensen P.L. (2002) Modelling of gas solubility in brine, **Organic Geochemistry**, 33 (6), 635-642

- Souchez R., Tison J.-L., Jouzel J. (1988) Deuterium concentration and growth rate of Antarctic first-year sea ice, **Geophysical Research Letters**, 15 (12), 1385-1388

- Souchez R.A., Lorrain R.D. (1991) **Ice composition and glacier dynamics**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Springer Series in Physical Environment 8, 207 pages

- Souchez R., Lemmens M., Tison J.-L., Lorrain R., Janssens L. (1993) Reconstruction of basal boundary conditions at the Greenland Ice Sheet margin from gas composition in the ice, **Earth and Planetary Science Letters**, 118, 327-333

- Sowers T., Brook E., Etheridge D., Blunier T., Fuchs A., Leuenberger M., Chappellaz J., Barnola J.-M., Wahlen M., Deck B., Weyhenmeyer C. (1997) An interlaboratory comparison of techniques for extracting and analyzing trapped gases in ice cores, **Journal of Geophysical Research**, 102 (C12), 26527-26538

- Spiegel M.S. (1977) **Théorie et applications de la statistique**, Série Schaum, McGraw-Hill Inc., 358 pages

- Stauffer B., Neftel A., Oeschger H., Schwander J. (1985) CO_2 concentration in air extracted from Greenland ice samples, In Langway C.C., Oeschger H., Dansgaard W. (editors), **Greenland ice core : geophysics, geochemistry, and the environment**, American Geophysical Union, Washington DC, Geophysical Monograph 33, p. 85-89

- Stewart F.J., Fritsen C.H. (2004) Bacteria-algae relationships in Antarctic sea ice, **Antarctic Science**, 16 (2), 143-156

- Stumm W., Morgan J.J. (1996) **Aquatic chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters - 3d edition**, Environmental Science and technology, A Wiley-Interscience publication, John Wiley and sons, inc., New York, Chichester, Bristane, Toronto, Singapore, 1022 pages

- Sturm M., Morris K., Massom R. (1998) The winter snow cover of the west Antarctic pack ice: its spatial and temporal variability, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice: physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol.74, American Geophysical Union, 1-18

- Sturman A.P., Anderson M.R. (1986) On the sea-ice regime of the Ross Sea, Antarctica, **Journal of Glaciology**, 32 (110), 54-59

- Sullivan C.W., Palmisano A.C. (1984) Sea ice microbial communities: distribution, abundance, and diversity of ice bacteria in McMurdo Sound, Antarctica, in 1980, **Applied and Environmental Microbiology**, 47 (4), 788-795

- Sweeney C., Hansell D.A., Carlson C.A., Codispoti L.A., Gordon L.I., Marra J., Millero F.J., Smith W.O., Takahashi T. (2000a) Biogeochemical regimes, net community production and carbon export in the Ross sea, Antarctica, **Deep-Sea Research II**, 47, 3369-3394

- Sweeney C., Smith W.O., Hales B., Bidigare R.R., Carlson C.A., Codispoti L.A., Gordon L.I., Hansell D.A., Millero F.J., Park M.-O., Takahashi T. (2000b) Nutrient and carbon removal ratios and fluxes in the Ross Sea, Antarctica, **Deep-Sea Research II**, 47, 3395-3421

- Takahashi T., Feely R.A., Weiss R.F., Wanninkhof R.H., Chipman D.W., Sutherland S.C., Takahashi T.T. (1997) Global air-sea flux of CO_2: An estimate based on measurements of air-sea pCO2 difference, **Proceedings of the National Academy of Science USA**, 94, 8292-8299

- Takahashi T., Sutherland S.C., Sweeney C., Poisson A., Metzl N., Tilbrook B., Bates N., Wanninkhof R., Feely R.A., Sabine C., Olafsson J., Nojiri Y. (2002) Global sea-air CO_2 flux based on climatological surface ocean pCO_2, and seasonal biological and temperature effects, **Deep-Sea Research II**, 49, 1601-1622

- Terwilliger J.P., Dizio S.F. (1970) Salt rejection phenomena in the freezing of saline solutions, **Chemical Engineering Science**, 25, 1331-1349

- The Learning Centre (2004) Properties of solutions : factors affecting solubility, http://tutor2.oit.unc.edu/Campus/LC/LCenter.nsf/0/9f6ecf025f1555c48525659400530869?OpenDocument, 2 pages

- The Open University course team (1997) **Seawater : its composition, properties and behaviour (2d edition)**, Butterworth-Heinemann, The Open University, Singapore, 168 pages

- Thomas D.N., Lara R.J., Haas C., Schnack-Schiel S.B., Dieckmann G.S., Kattner G., Nöthig E.-M., Mizdalski E. (1998) Biological soup within decaying summer in sea ice in the Amundsen Sea, Antarctica, In Lizotte M.P., Arrigo K.R. (editors), **Antarctic sea ice : biological processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 73, American Geophysical Union, 161-171

- Thomas D.N., Wilkinson J. (2001) **Final Report : Interice 3, European ARCTELAB, Hamburgische Schiffbau- und VersuchAnstalt GmbH (HSVA), Hamburg Large Scale Facility**, 18 pages

- Thomas D.N., Dieckmann G.S. (2002a) Biogeochemistry of Antarctic sea ice, **Oceanography and Marine Biology: an Annual Review**, 40, 143-169

- Thomas D.N., Dieckman G.S. (2002b) Antarctic sea ice - a habitat for extremophiles, **Science**, 295 (5555), 641-644

- Thomas D.N., Papadimitriou S. (2003) Biogeochemistry of sea ice, In Thomas D.N., Dieckmann G.S. (editors), **Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology**, Blackwell publishing, Blackwell Science Ltd, 267-302

- Thomas D.N., Mock T. (2005) Life in frozen veins - Coping with the cold, **The Biochemist** - February 2005, 12-16

- Tin T., Jeffries M.O., Lensu M., Tuhkuri J. (2003) Estimating the thickness of ridged sea ice from ship observations in the Ross Sea, **Antarctic Science**, 15(1), 47-54

- Tin T., Timmermann R., Jeffries M.O. (2004) A field and numerical study of the evolution of sea-ice thickness in the Ross Sea, Antarctica, 1998-99, **Journal of Glaciology**, 50 (170), 436-446

- Tison J.-L. (2002) **Ice-ocean interactions in Antarctica : the marine ice perspective**, Thèse d'agrégation de l'enseignement supérieur non publiée, 253 pages

- Tison J.-L., Ronveaux D., Lorrain R.D. (1993) Low salinity frazil ice generation at the base of a small Antarctic ice shelf, **Antarctic Science**, 5 (3), 309-322

- Tison J.-L., Lorrain R.D., Bouzette A., Dini M., Bondesan A., Stiévenard M. (1998) Linking landfast sea ice variability to marine ice accretion at Hells Gate Ice Shelf, Antarctica, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 74, American Geophysical Union, 375-407

- Tison J.-L., Khazendar A., Roulin E. (2001) A two-phase approach to the simulation of the combined isotope/salinity signal of marine ice, **Journal of Geophysical Research**, 106 (12), 31387-31401

- Tison J.-L., Verbeke V. (2001) Chlorinity/salinity patterns in experimental granular sea ice, **Annals of Glaciology**, 33, 13-20

- Tison J.-L., Haas C., Gowing M.M., Sleewaegen S., Bernard A. (2002) Tank study of physico-chemical controls on gas content and composition during growth of young sea ice, **Journal of Glaciology**, 48 (161), 177-191

- Tison J.-L., Lancelot C., Chou L., Lannuzel D., de Jong J., Schoemann V., Becquevort S., Trevena A., Verbeke V., Lorrain R., Delille B. (2004) Biogéochimie de la glace de mer dans la perspective des changements climatiques, **ARC Rapport annuel 2002-2003**, 59 pages

- Tison J.-L., Lancelot C., Chou L., Lannuzel D., de Jong J., Schoemann V., Becquevort S., Trevena A., Verbeke V., Lorrain R., Delille B. (2005) Biogéochimie de la glace de mer dans la perspective des changements climatiques, **ARC Rapport annuel 2003-2004**, 71 pages

- Toolan T. (2001) Coulometric carbon-based respiration rates and estimates of bacterioplankton growth efficiencies in Massachusetts Bay, **Limnology and Oceanography**, 46 (6), 1298-1308

- Trevena A.J., Jones G.B., Wright S.W., van den Enden R.L. (2003) Profiles of dimethylsulphoniopropionate (DMSP), algal pigments, nutrients, and salinity in the fast ice of Prydz Bay, Antarctica, **Journal of Geophysical Research**, 108 (C5) 3145, 14-1 - 14-11

- Trödahl H.J., Buckley R.G. (1990) Enhanced Ultra Violet transmission of Antarctic sea ice during the austral spring, **Geophysical Research Letters**, 17 (12), 2177-2179

- Trödahl H.J., McGuinness M.J., Langhorne P.J., Collins K., Pantoja A.E., Smith I.J., Haskell T.G. (2000) Heat transport in McMurdo Sound first-year fast ice, **Journal of Geophysical Research**, 105 (C5), 11347-11358

- Tschumi J., Stauffer B. (2000) Reconstructing the past atmospheric CO_2 concentration based on ice-core analyses: open questions due to in situ production of CO_2 in the ice, **Journal of Glaciology**, 46 (152), 45-53

- Tsurikov V.L. (1979) The formation and composition of the gas content of sea ice, **Journal of Glaciology**, 22 (86), 67-81

- Tucker W.B., Gow A.J., Richter J.A. (1984) On small-scale horizontal variations of salinity in first-year sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 89 (C4), 6505-6514

- Turekian K.K. (1968) **Oceans**, McAlester A.L. (editor), Foundation of Earth Science Series, 120 pages

- Unesco (1981) The practical salinity scale 1978 and the international equation of state of seawater 1980, **Unesco technical papers in marine science**, 36, 25 pages

- Unesco (1983) Carbon dioxide sub-group of the joint panel on oceanographic tables and standards, **Unesco technical papers in marine science**, 42, 30 pages

- Unesco (1987) Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. Report by the carbon dioxide sub-panel of the JSPOTS, **Unesco technical papers in marine science**, 51, 55 pages

- Unstersteiner N. (1968) Natural desalination and equilibrium salinity profile of perennial sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 73 (4), 1251-1257

- Vairavamurthy A., Andreae M.O., Iverson R.L. (1985) Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by Hymenomonas carterae in relation to sulphur source and salinity variations, **Limnology and Oceanography**, 30 (1), 59-70

- Verbeke V. (1999) **Etude de la distribution 3-D des inclusions salines dans les glaces de mer à texture granulaire**, Mémoire non publié, 75 pages

- Verbeke V., Tison J.-L., Trödahl H.J., Haskell T.G. (2002) Banding in McMurdo fast ice, In International Association of Hydraulic Engineering and Research (editor), **Ice in the Environment: Proceedings of the 16th IAHR International Symposium on Ice. Dunedin, New Zealand, 2nd-6th December 2002**, 158-167

- Wakatsuchi M., Ono N. (1983) Measurements of salinity and volume of brine excluded from growing sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 88 (C5), 2943-2951

- Wakatsuchi M., Saito T. (1985) On brine drainage channels of young sea ice, **Annals of Glaciology**, 6, 200-202

- Wakatsuchi M., Kawamura T. (1987) Formation processes of brine drainage channels in sea ice, **Journal of Geophysical Research**, 92 (C7), 7195-7197

- Wanninkhof R., Lewis E., Feely R.A., Millero F.J. (1999) The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water pCO_2 from alkalinity and total inorganic carbon, **Marine Chemistry**, 65, 291-301

- Weeks W.F. (1998) Growth conditions and the structure and properties of sea ice, In Leppäranta M. (editor), **Physics of ice-covered seas - lecture notes from a summer school in Savonlinna, Finland 6-17 June 1994, vol. 1**, Helsinki, 25-104

- Weeks W.F., Ackley S.F. (1982) The growth, structure, and properties of sea ice, **CRREL Monograph**, 82-1, 117 pages

- Weeks W.F., Ackley S.F. (1986) The growth, structure, and properties of sea ice, In Untersteiner N. (editor), **The geophysics of Sea Ice**, NATO ASI Series, Series B: physics vol. 146, Plenum Press, New York, 9-164

- Weeks W.F., Ackley S.F., Govoni J. (1989) Sea ice ridging in the Ross Sea, Antarctica, as compared with sites in the Arctic, **Journal of Geophysical Research**, 94 (C4), 4984-4988

- Weiss R.F. (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, **Deep Sea Research**, 17, 721-735

- Weiss R.F. (1974) Carbon dioxide in water and sea water : the solubility of a non-ideal gas, **Marine Chemistry**, 2, 203-215

- Weiss R.F., Jahnke R.A., Keeling C.D. (1982) Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO_2 in seawater, **Nature**, 300, 511-513

- Weissenberger J., Grossmann S. (1998) Experimental formation of sea ice: importance of water circulation and wave action for incorporation of phytoplankton and bacteria, **Polar Biology**, 20, 178-188

- Wettlaufer J.S. (1998) Introduction to crystallization phenomena in natural and artificial sea ice, In Leppäranta M. (editor), **Physics of ice-covered seas - lecture notes from a summer school in Savonlinna, Finland 6-17 June 1994, vol. 1**, Helsinki, 105-194

- Wettlaufer J.S., Grae Worster M., Huppert H.E. (1997a) The phase evolution of young sea ice, **Geophysical Research Letters**, 24 (10), 1251-1254

- Wettlaufer J.S., Grae Worster M., Huppert H.E. (1997b) Natural convection during solidification of an alloy from above with application to the evolution of sea ice, **Journal of Fluid Mechanics**, 344, 291-316

- Williams R.T., Robinson E.S. (1980) The ocean tide in the Southern Ross Sea, **Journal of Geophysical Research**, 85 (C11), 6689-6696

- WMO (World Meteorological Organisation) (1970) **WMO sea-ice nomenclature**, WMO/OMM/BMO, 259.TP.145, Genève.

- Wolfe G.V., Steinke M. (1996) Grazing-activated production of dimethyl sulfide (DMS) by two clones of Emiliania huxleyi, **Limnology and Oceanography**, 41 (6), 1151-1160

- Wood P.C., Ayres P.A. (1977) **Artificial sea water for shellfish tanks**, Laboratory Leaflet, n°39, Ministry of Agriculture Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research, Lowestoft, 12 pages

- Worby A.P. (1999) **Observing Antarctic sea ice: a practical guide for conducting sea ice observations from vessels operating in the Antarctic pack ice**, CD-Rom, Antarctic Sea ice Processes and Climate (ASPeCt) et Australian Antarctic Division, Hobart, Australia.

- Worby A.P., Massom R.A., Allison I., Lytle V.I., Heil P. (1998) East Antarctic sea ice: a review of its structure, properties and drift, In Jeffries M.O. (editor), **Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability**, Antarctic Research Series, vol. 74, American Geophysical Union, 41-67

- Young C.L., Battino R., Clever H.L. (1979) The solubility of gases in liquids, In Clever H.L. (editor), **Solubility data series : volume 1 : Helium and Neon gas solubilities**, IUPAC, Pergamon Press, xv-xii

- Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.A., Jansen H. (1999) On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in sea water, **Marine Chemistry**, 65, 135-153

- Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. (2001) **CO_2 in seawater : equilibrium, kinetics, isotopes**, Halpern D. (editor), Elsevier Oceanography Series, 65, Elsevier Science B.V., Pays-Bas, 346 pages

- Zwally H.J., Comiso J.C., Parkinson C.L., Cavalieri D.J., Gloersen P. (2002) Variability in Antarctic sea ice 1979-1998, **Journal of Geophysical Research**, 107 (C5), 9-1 - 9-21