

**THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

**ES SCIENCES PHYSIQUES**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE  
PARIS 6**

**par**

**Chantal ANDRIE**

**POUR OBTENIR**

**LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

**UTILISATION DES TRACEURS HELIUM-3  
ET TRITIUM EN OCEANOGRAPHIE**

**Soutenu le 29 octobre 1987, devant le jury composé de :**

<b>MM.</b>	<b>A.</b>	<b>MOREL</b>	<b>Président</b>
	<b>W.</b>	<b>ROETHER</b>	
	<b>A.</b>	<b>SALIOT</b>	
<b>Mme</b>	<b>L.</b>	<b>MERLIVAT</b>	<b>Examineurs</b>
<b>MM.</b>	<b>J.F.</b>	<b>MINSTER</b>	
	<b>J.</b>	<b>MERLE</b>	

**THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

**ES SCIENCES PHYSIQUES**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE  
PARIS 6**

par

**Chantal ANDRIE**

**POUR OBTENIR**

**LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES**

**UTILISATION DES TRACEURS HELIUM-3  
ET TRITIUM EN OCEANOGRAPHIE**

Soutenu le 29 octobre 1987, devant le jury composé de :

<b>MM.</b>	<b>A.</b>	<b>MOREL</b>	<b>Président</b>
	<b>W.</b>	<b>ROETHER</b>	
	<b>A.</b>	<b>SALLOT</b>	
<b>Mme</b>	<b>L.</b>	<b>MERLIVAT</b>	<b>Examineurs</b>
<b>MM.</b>	<b>J.F.</b>	<b>MINSTER</b>	
	<b>J.</b>	<b>MERLE</b>	



## REMERCIEMENTS

*Je suis très reconnaissante à Messieurs VOITURIEZ et OUDOT de m'avoir permis d'entreprendre cette étude au sein de l'Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM).*

*Ce travail a été effectué au Département de Physico-Chimie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Je remercie Messieurs RIGNY et LEROUX de m'y avoir accueillie.*

*Madame MERLIVAT a dirigé mes travaux au Laboratoire de Géochimie Isotopique et m'a proposé le sujet de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée, ses nombreux et dynamiques encouragements et son soutien attentif.*

*Messieurs les Professeurs MOREL, ROETHER et SALIOT ainsi que Messieurs MINSTER et MERLE ont accepté de faire partie du Jury. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.*

*Je remercie Messieurs JOUZEL et MEMERY pour leurs précieux conseils, Monsieur DIMON qui m'a initiée aux techniques de la spectrométrie de masse et Monsieur JEAN-BAPTISTE pour sa disponibilité, ses critiques et son aide efficaces.*

*J'exprime toute ma sympathie à l'équipe du Laboratoire de Géochimie Isotopique pour le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail et je tiens à remercier plus particulièrement Mesdames LELU et MONDET et Messieurs CHIRON et EON sans qui ce travail n'aurait pu être réalisé.*

*Merci enfin à Laurence pour le bouclage.*



## AVANT-PROPOS

Ce travail est la synthèse de différentes approches relatives à l'utilisation des traceurs tritium et hélium-3 en Mer Rouge, en Mer Méditerranée Occidentale et en Atlantique Nord-Est. Chacune de ces études est traitée séparément, pour certaines sous forme de publications. Le propos de ce travail n'est pas l'interprétation simultanée de données de  $\text{CO}_2$ , de tritium et d'hélium. Il nous a cependant paru important de rappeler dans la première partie le contexte général du problème du  $\text{CO}_2$  dans lequel les traceurs jouent un rôle majeur. Le détail de la procédure analytique est rapporté dans la deuxième partie. Nous avons inclus en annexes d'autres publications relatives aux traceurs hélium et tritium et à l'étude des distributions des pressions partielles de gaz carbonique dans l'air et dans l'eau de surface pendant les campagnes FOCAL en Atlantique Equatorial.

## PLAN GENERAL

**PREMIERE PARTIE** : Introduction. Le problème du  $\text{CO}_2$  et les traceurs

**DEUXIEME PARTIE** : Méthodes expérimentales

**TROISIEME PARTIE** : Contribution des traceurs tritium, hélium-3, deutérium et oxygène-18 à l'étude de la circulation de la Mer Rouge

**QUATRIEME PARTIE** : Tritium en Méditerranée Occidentale pendant la campagne Phycemed 1981

**CINQUIEME PARTIE** : Tritium et hélium-3 en Atlantique Nord-Est pendant la campagne Topogulf 1983

**Annexe 1** : Autres publications relatives aux traceurs hélium et tritium

**Annexe 2** : Publications relatives aux distributions des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  en Atlantique équatorial



**PREMIERE**

**PARTIE**

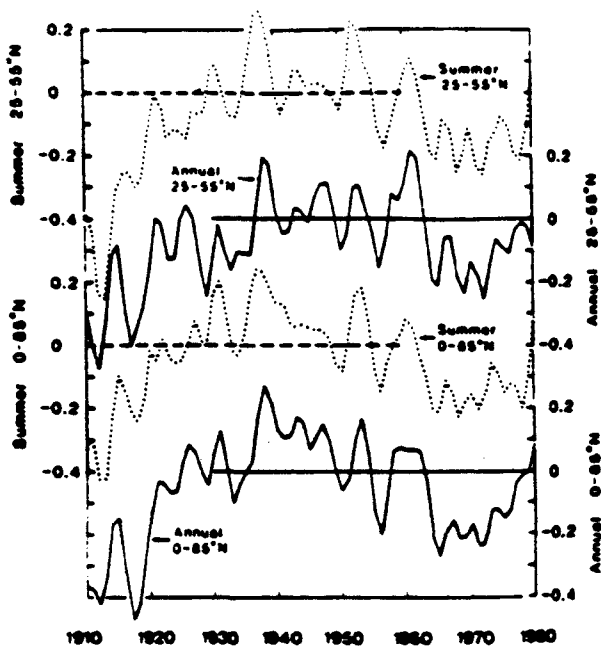




INTRODUCTION  
LE PROBLEME DU CO<sub>2</sub> ET LES TRACEURS

	Page
<b>1. Le problème climatique lié à l'accroissement de l'émission du gaz carbonique anthropogène</b>	11
1.1. L'effet thermique associé à l'accroissement de la teneur en CO <sub>2</sub> atmosphérique	11
1.2. Inventaire des différents réservoirs de carbone de la planète. Echanges entre les réservoirs	13
1.3. Rôle de l'océan dans la régulation du CO <sub>2</sub> atmosphérique :	16
1.3.1. effet tampon de l'océan	16
1.3.2. rôle de la biosphère marine	16
1.3.3. rôle de la circulation océanique	17
<b>2. Les échanges de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer</b>	19
2.1. Détermination des flux de CO <sub>2</sub>	19
2.2. Le coefficient de transfert	21
2.3. La différence $\Delta PCO_2$ des pressions partielles entre l'océan ( $PCO_2$ ) et l'atmosphère ( $pCO_2$ )	23
2.4. Le rôle de l'océan dans la variabilité interannuelle de la teneur atmosphérique en CO <sub>2</sub>	23
<b>3. Les traceurs transitoires</b>	27
3.1. Leur rôle	27
3.2. Les traceurs dans le problème du CO <sub>2</sub>	29
3.3. Le tritium	33
3.4. L'hélium-3	39
3.5. Le couple hélium-3 / tritium	41
<b>Références</b>	43
<b>Légendes des figures</b>	49

a)



b)

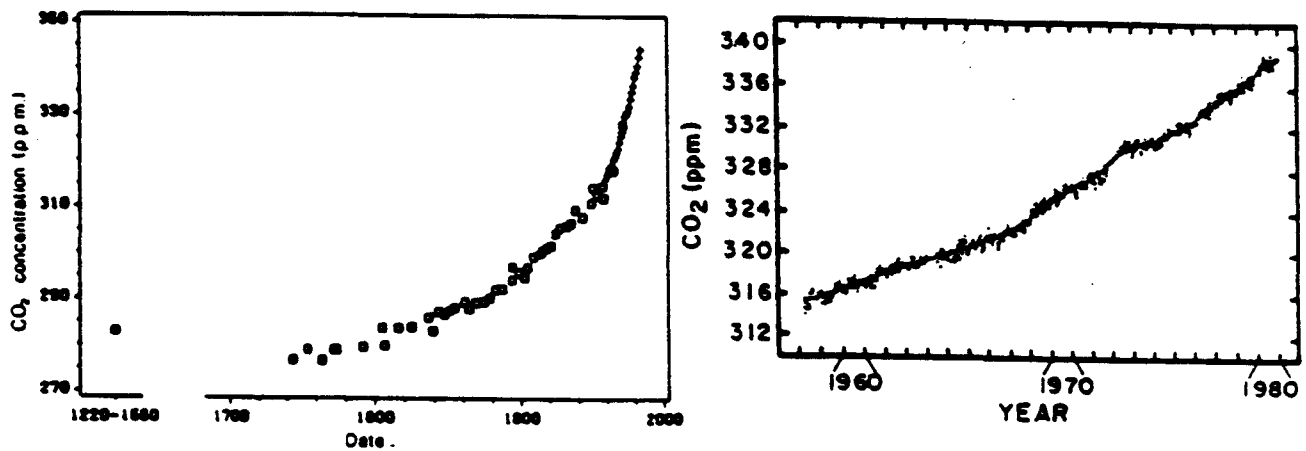


Figure 1 : a) variations de la température de l'air dans l'hémisphère Nord entre 1910 et 1980 (d'après WIGLEY and JONES, 1981)

b) variations de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> entre 1740 et 1980 (d'après FRIEDLI et al, 1986) ; le détail des enregistrements de Mauna Loa entre 1958 et 1980 est indiqué (après soustraction de la composante saisonnière)

## 1. LE PROBLEME CLIMATIQUE LIE A L'ACCROISSEMENT DE L'EMISSION DU GAZ CARBONIQUE ANTHROPOGENE :

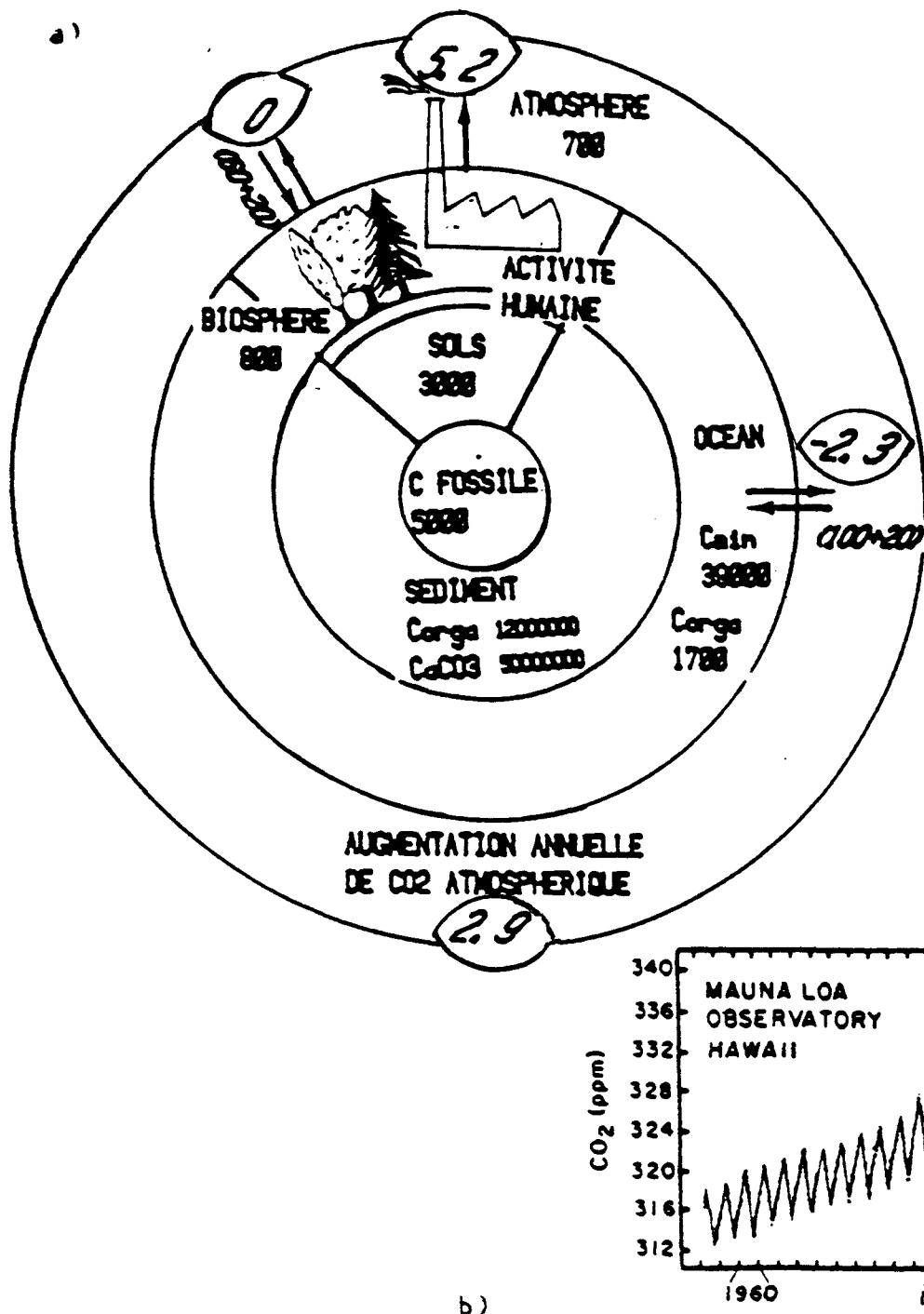
### 1.1. L'effet thermique associé à l'accroissement de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique :

Le gaz carbonique atmosphérique, de par sa faculté d'absorber les rayonnements infrarouges, agit comme une serre sur la planète. Plus la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> augmente, plus la fraction de l'énergie rayonnée par la terre restituée sous forme de chaleur dans la basse atmosphère est grande.

Différentes simulations utilisant des modèles de circulation atmosphérique permettent de calculer qu'un doublement de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> (prévisible dans moins de 50 ans si tous les rejets industriels restaient dans l'atmosphère) serait responsable d'une élévation de la température moyenne à la surface de la terre de 3.5 à 4.2°C, amplifiée d'au-moins un facteur 2 aux pôles (SCHLESINGER and MITCHELL, 1987). Une telle élévation de température représente un changement climatique considérable à l'échelle de la planète.

La Figure 1a indique les enregistrements de température entre 1910 et 1980. Il apparaît que de 1940 à 1970 la température a baissé de 0.5°C en moyenne alors que le taux d'accroissement annuel des émissions de CO<sub>2</sub> associées à la combustion de fuel, charbon ou gaz était maximal (4.6 %/an d'après ROTTY, 1983) (Figure 1b). Le réchauffement attendu par l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique n'a donc pas encore eu d'effets visibles à cause de la variabilité naturelle du climat ; dans les enregistrements de température atmosphérique le signal lié à l'accroissement du CO<sub>2</sub> est peu différent du bruit lié à cette variabilité naturelle (BROECKER, 1975). Par ailleurs, l'océan est responsable d'un délai de réponse (5 à 20 ans) vis à vis des émissions de CO<sub>2</sub> anthropogène lié à son inertie thermique et à l'effet des mouvements des masses d'eau.

On conçoit donc la complexité du problème actuel : pouvoir dire le plus rapidement possible si l'éventualité d'un véritable scénario catastrophe de l'évolution du climat associée à l'activité humaine est réaliste. Et, dans



**Figure 2 :** a) stocks des différents réservoirs de carbone de la planète (d'après GAMMON et al, 1986) :

- les chiffres droits sont relatifs aux teneurs exprimées en gigatonnes de carbone ( $10^{15}$  g de C),
- les chiffres en italiques entre parenthèses sont relatifs aux flux d'échange de CO<sub>2</sub> entre réservoirs (invasion ou évation) exprimés en GtC / an,
- les chiffres de grande taille en italiques sont les bilans moyens annuels des flux entre réservoirs (GtC/an)

b) enregistrements de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> à Mauna-Loa (Hawai)

l'affirmative, comment l'éviter ?

Schématiquement, deux types d'études sont menées pour essayer de prédire l'évolution du climat futur :

- une approche climatologique globale (HANSEN et al, 1981 ; GILLILAND and SCHNEIDER, 1984 ; WATTS, 1985 ; GENTHON et al, 1987...) dans laquelle l'évolution au cours du temps de plusieurs paramètres est utilisée dans la reconstitution du climat passé : la température, la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique (mesurées dans les carottes de glace), la constante solaire, la couverture des glaces, le taux de formation des eaux profondes, la teneur atmosphérique en particules volcaniques...). Une meilleure compréhension de l'évolution du climat passé pourra permettre de mieux prédire le climat futur en fonction de l'évolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique par exemple.
- des études plus spécifiques relatives aux processus susceptibles d'être impliqués dans la régulation du CO<sub>2</sub> atmosphérique : rôles de la biosphère et de l'océan par exemple. Cette approche concerne des échelles de temps allant de la saison à la dizaine d'années.

### 1.2. Inventaire des différents réservoirs de carbone de la planète. Echanges entre les réservoirs :

La Figure 2a (d'après une compilation de données reportées par GAMMON et al, 1986) indique, très schématiquement, les stocks de carbone des différents réservoirs impliqués dans le cycle du carbone : l'atmosphère, la biosphère et le sol, les rejets anthropogènes, l'océan et le sédiment ainsi que les flux de gaz carbonique échangés entre les réservoirs. Compte tenu du stock considérable de carbone contenu dans l'océan, c'est ce réservoir qui est le plus impliqué dans le rôle de "pompe" vis à vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Le stock de calcaire (CaCO<sub>3</sub>) dans le sédiment marin est énorme mais n'intervient dans le cycle du carbone qu'à l'échelle de dizaines de milliers d'années. On note que, si les flux entrants ou sortants entre la biosphère et l'atmosphère et entre l'océan et l'atmosphère sont élevés (de l'ordre de la centaine de gigatonnes de carbone par an ; 1 GtC = 10<sup>15</sup>g de carbone), les bilans globaux sont relativement faibles et donc difficilement évaluables. Ces données ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. L'effet saisonnier considérable de la biosphère est nettement mis en évidence sur les enregistrements des teneurs atmosphériques de Mauna-Loa (Figure 2b). A l'échelle globale il semblerait que la biosphère soit plutôt une

Figure 3 : Evolution des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'air et dans l'eau de mer de surface dans la Mer des Sargasses entre 1958 et 1981 (d'après TAKAHASHI, 1985).

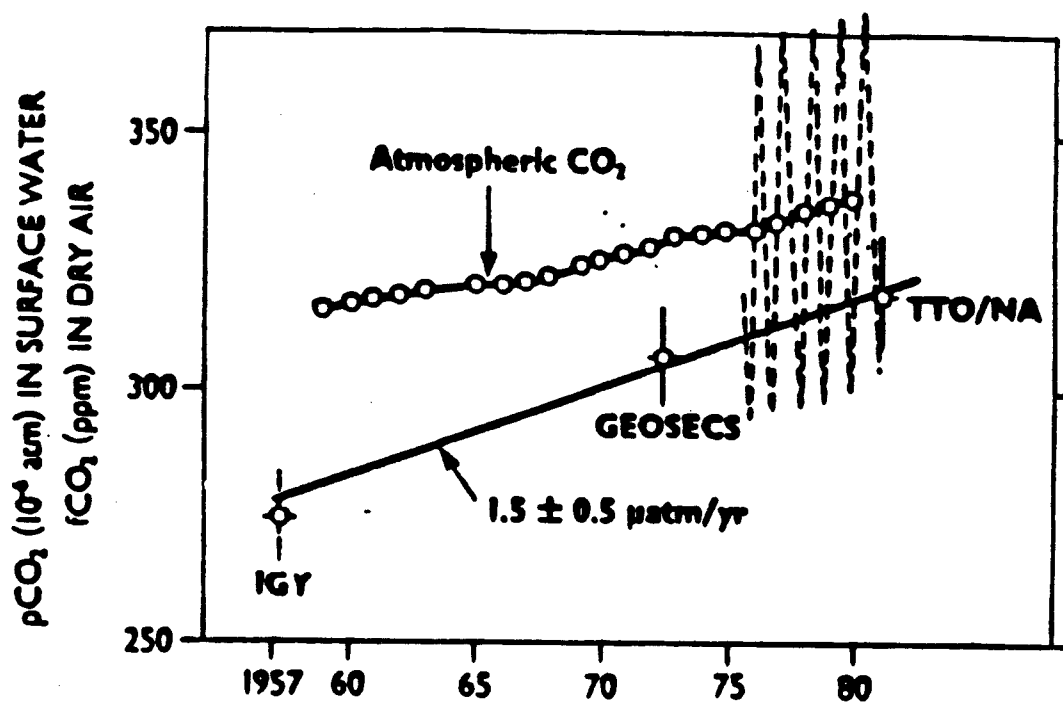
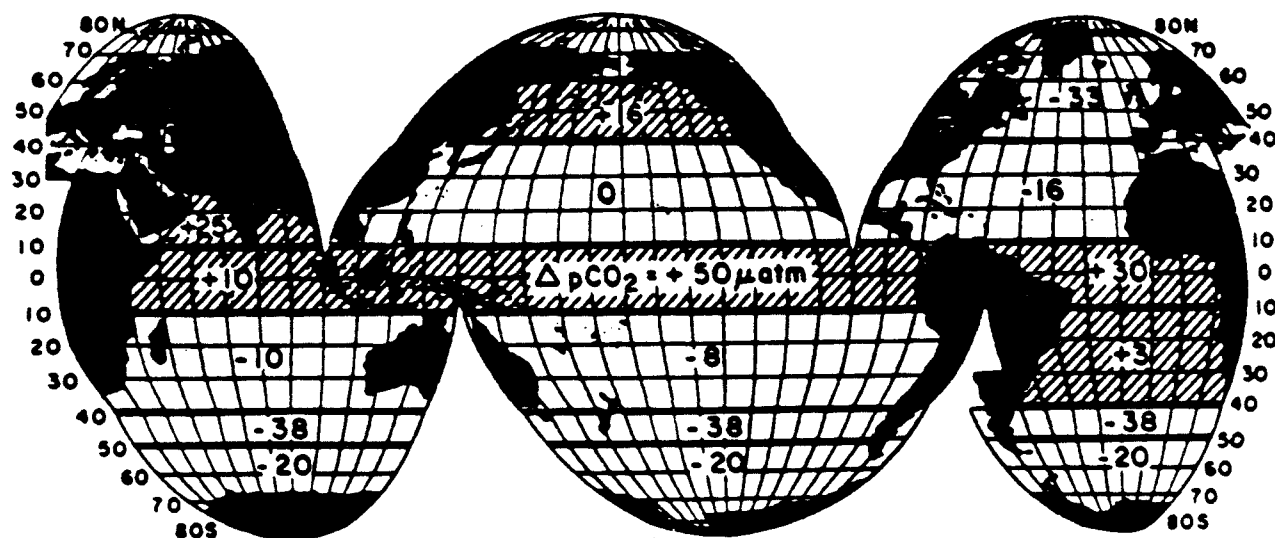


Figure 4 : Carte des différences de pressions partielles entre l'océan et l'atmosphère (d'après BROECKER et al, 1986) ( $\Delta p\text{CO}_2$  est exprimé en  $\mu\text{atm}$ )



légère source qu'un puits de  $\text{CO}_2$  pour l'atmosphère. SIEGENTHALER (1983) indique que la source biosphérique ne peut excéder 10 % de l'émission liée à l'utilisation des combustibles fossiles. ELLIOTT et al (1985) estiment entre -0.2 et +0.7 Gt/an la source biosphérique nette.

Considérant les estimations des rejets anthropogéniques (5.2 GtC/an ; ROTTY, 1983) liés à l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel...) et la production des ciments, dans un réservoir atmosphérique de 700 GtC, on évalue que (en supposant que le  $\text{CO}_2$  anthropogène reste dans l'atmosphère), l'augmentation de la teneur de  $\text{CO}_2$  associée est d'environ 0.75 %/an. Par ailleurs, les mesures de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère telles que celles enregistrées à Hawaï (Mauna-Loa) ont montré un accroissement de 0.41 %/an (BACASTOW and KEELING, 1981) depuis 1958 (315 ppm) à nos jours (344 ppm) (Figure 3b). Ceci signifie qu'environ la moitié de l'apport de  $\text{CO}_2$  anthropogène dans l'atmosphère (45 %) n'y reste pas. Les deux réservoirs susceptibles d'avoir absorbé cette fraction des rejets de l'activité humaine sont l'océan et la biosphère terrestre. Les proportions des quantités de  $\text{CO}_2$  absorbées par l'un ou l'autre de ces deux réservoirs sont encore difficiles à quantifier précisément.

Le rôle de l'océan est cependant incontestable : la Figure 3 (d'après TAKAHASHI, 1985) indique nettement l'évolution de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer de surface en réponse à l'accroissement de la teneur en  $\text{CO}_2$  atmosphérique entre 1958 et 1982 pour une région particulière de l'océan Atlantique (mer des Sargasses).

Considérant les cartes des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'océan (Figure 4, d'après BROECKER et al, 1986a) et les évaluations du coefficient de transfert les plus récentes (SMETHIE et al, 1985 ; ANDRIE et al, 1986), l'hypothèse de l'absorption d'environ 50 % du  $\text{CO}_2$  anthropogène par l'océan semble tout à fait réaliste, le flux global absorbé par l'océan étant évalué à environ 2 Gt de carbone par an. Différents modèles océaniques donnent des évaluations du même ordre de grandeur : d'après la compilation de SUNDQUIST (1985) des résultats des différents modèles existants, 32% à 47% du  $\text{CO}_2$  sont absorbés par l'océan. Mais aucune évaluation précise ne peut être avancée pour le moment. L'hypothèse la plus faible (32% absorbés par l'océan) suggère que la seule prise en compte de l'océan est insuffisante (problème du "missing sink") ou bien que le rôle de l'océan est sous-évalué dans certaines modélisations (SIEGENTHALER, 1983, MEMERY and MERLIVAT, 1985). Il paraît donc fondamental de mieux comprendre ce rôle ainsi que celui de la biosphère



continentale dans la régulation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique pour prévoir quelle sera la répercussion de la contamination de l'atmosphère par l'activité industrielle sur le climat futur.

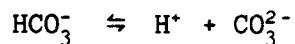
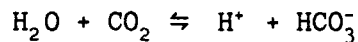
### 1.3. Rôle de l'océan dans la régulation du $\text{CO}_2$ atmosphérique

Les mécanismes pour lesquels l'océan agit en tant que régulateur de la teneur en  $\text{CO}_2$  atmosphérique sont de trois types :

- l'effet chimique lié à la présence des carbonates dans l'eau de mer,
- l'activité biologique des organismes marins,
- les processus de mélanges océaniques.

#### 1.3.1. effet tampon de l'océan :

Plus de 90 % du carbone océanique est inorganique : moins de 1 % sous forme de  $\text{CO}_2$ , 94 % sous forme d'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et 5 % sous forme d'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . La concentration moyenne des eaux océaniques de surface en carbone total  $\Sigma\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) est d'environ 2 mmole/ kg. Les concentrations des trois espèces sont liées par les réactions réversibles suivantes :



Cette chimie des carbonates est responsable de l'effet tampon de l'océan que l'on caractérise par le facteur de Revelle  $R = \frac{\Delta\text{PCO}_2}{\text{PCO}_2} / \frac{\Delta\Sigma\text{CO}_2}{\Sigma\text{CO}_2}$ .

$R$  est compris entre 8 (pour les eaux chaudes des zones tempérées) et 14 (pour les eaux froides antarctiques) (BROECKER and PENG, 1982). Une augmentation de 10 % de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer conduit donc à une augmentation de 0.7 % à 1.2 % seulement de la concentration en carbone minéral total  $\Sigma\text{CO}_2$ . La réserve de l'océan en ions carbonate et bicarbonate est donc fondamentale dans le rôle régulateur de l'océan à l'apport de  $\text{CO}_2$  anthropogène.

#### 1.3.2. rôle de la biosphère marine :

On attribue aux particules d'origine biogénique de grande taille une part essentielle dans le flux total de carbone transporté depuis la surface jusqu'à l'océan

profond. Ce flux associé aux résidus organiques est plusieurs fois supérieur au flux de  $\text{CO}_2$  échangé entre l'atmosphère et l'océan. Il n'a pas cependant de rôle fondamental dans la régulation du  $\text{CO}_2$  anthropogène car il est limité par les concentrations en sels nutritifs dans la zone euphotique. La "pompe" biologique ne peut donc répondre à des perturbations à court terme de la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. Seules des modifications à plus long terme de la composition chimique des débris organiques, de la teneur océanique en éléments nutritifs ou de la vitesse de recyclage du phosphore et de l'azote dans le sédiment superficiel peuvent entraîner des perturbations de la capacité de l'océan à absorber le  $\text{CO}_2$  atmosphérique via des processus biologiques (PENG and BROECKER, 1985). Le rôle de la biosphère marine est donc généralement ignoré dans les modèles à courte échelle de temps. Il constitue cependant un axe de recherche essentiel généralement associé à des études de l'évolution temporelle des teneurs océaniques en  $\Sigma\text{CO}_2$ , oxygène, nitrates et phosphates.

### 1.3.3. rôle de la circulation océanique :

Le rôle de l'océan dans la régulation de l'excès de  $\text{CO}_2$  anthropogène dans l'atmosphère intervient au niveau de différentes échelles de temps (Table 1 ; d'après BROECKER et al, 1980a). Il est évident que dans le problème de l'évolution du climat dans les 50 à 100 années à venir, la ventilation de l'océan profond ou la dissolution de la calcite n'ont pas lieu d'être prises en compte. Cependant il est significatif d'évoquer l'influence de la formation des eaux océaniques profondes dans les changements climatiques passés.

La stabilité du climat actuel est due au rôle de l'océan : le transport atmosphérique de vapeur d'eau depuis l'océan Atlantique jusqu'à l'océan Pacifique est associé à un flux d'eaux profondes salées entre les deux océans (BROECKER, 1975, 1987) . Cet équilibre peut être déstabilisé par une perturbation de la ventilation de l'océan profond et peut produire des effets climatiques importants : une diminution des flux d'eaux plongeantes en Atlantique Nord induit un réchauffement des eaux de surface et un accroissement de la teneur en  $\text{CO}_2$ , celui-ci pouvant accentuer le réchauffement et l'abaissement de la ventilation (effet de rétro-action positif).

Pour les plus courtes échelles de temps (10 à 100 ans) , la Table 1 indique que ce sont les processus de ventilation de la couche mélangée et des eaux thermoclinales

**Table 1** : Différentes constantes de temps des différents processus impliqués dans l'absorption du CO<sub>2</sub> par l'océan (d'après BROECKER et al, 1980)

PROCESSUS	CONSTANTE DE TEMPS
temps de l'équilibrage du CO <sub>2</sub> océanique avec l'atmosphère	~ 1 an
constante exponentielle de la croissance de l'émission du CO <sub>2</sub> anthropogène atmosphérique	20-30 ans
- temps de ventilation de la thermocline	3-30 ans
- temps de formation des eaux profondes	
temps de ventilation des eaux intermédiaires	10-100 ans
temps de ventilation des eaux profondes	100-1000 ans
temps de dissolution complète de la calcite contenue dans les sédiments	1000-10000 ans

ainsi que ceux entraînant la plongée des eaux dans les hautes latitudes qui interviennent dans le rôle régulateur de l'océan vis à vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique en excès.

L'importance de ce dernier mécanisme est bien mise en évidence dans l'étude de SIEGENTHALER (1983) . On qualifie du terme de "puits manquant" ("missing sink") l'écart généralement observé entre la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique restant dans l'atmosphère ("airborne fraction") calculée en simulant le rôle régulateur de l'océan via des modèles océaniques et celle réellement observée par les enregistrements de Mauna Loa. La prise en compte, dans les modèles de régulation du CO<sub>2</sub> atmosphérique par l'océan, des zones océaniques où les eaux sont susceptibles de rapidement plonger vers l'océan profond réduit considérablement (d'environ 10 %) le "missing sink" observé utilisant des modèles océaniques unidimensionnels.

\* \* \*

Les travaux présentés dans ce mémoire abordent deux aspects différents du problème de l'évaluation du rôle de l'océan dans la régulation du CO<sub>2</sub> atmosphérique :

- le premier concerne l'étude et la quantification des flux d'échange de CO<sub>2</sub> à l'interface atmosphère-océan.
- le second est relatif à l'étude de la circulation océanique, tant au plan des mélanges de la couche de surface qu'au plan de la ventilation de l'océan profond. L'outil que nous avons utilisé est le couple de traceurs tritium et hélium-3.

Nous abordons dans les deux paragraphes qui suivent les contextes généraux de ces deux différentes approches.

## 2. LES ECHANGES DE CO<sub>2</sub> A L'INTERFACE AIR-MER

### 2.1. Détermination des flux de CO<sub>2</sub> :

La méthode directe permettant d'accéder aux flux est basée sur l'expression :

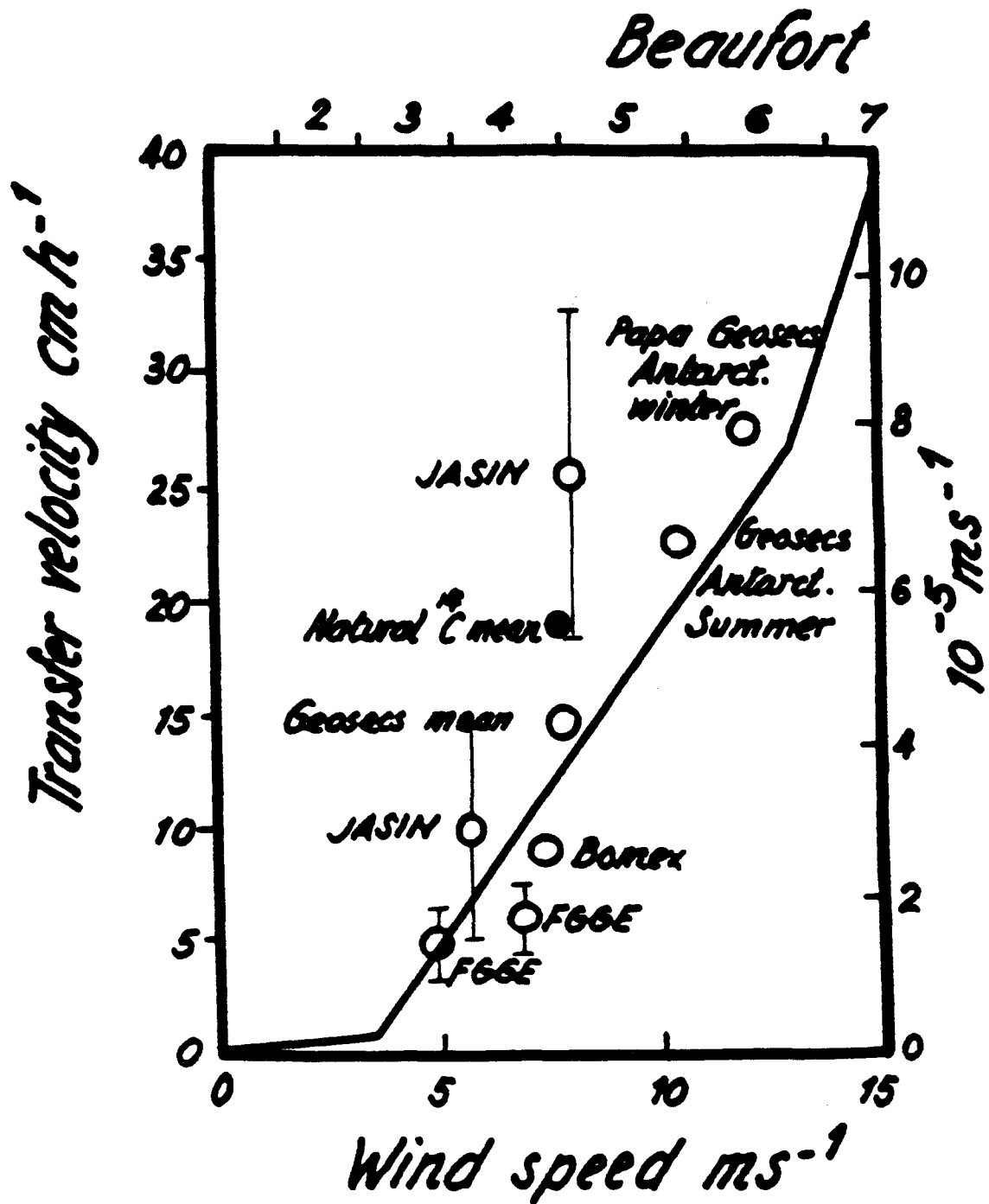


Figure 5 : Relations de dépendance du coefficient de transfert avec la vitesse du vent (comparaison avec des données mesurées in situ à partir du radon-222 ou du carbone-14) (d'après ANDRIE et al, 1986)

$$\Phi = K \cdot \alpha \cdot ( P_{CO_2} - p_{CO_2} )$$

où K est le coefficient de transfert du CO<sub>2</sub> à l'interface,

P CO<sub>2</sub> est la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans les eaux de surface ,

pCO<sub>2</sub> est la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère,

α est la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer.

La solubilité α est bien déterminée (WEISS, 1974) et est une fonction décroissante de la température.

On évalue à environ 2 GtC /an le flux de CO<sub>2</sub> absorbé par l'océan (Figure 2). Au plan global, il est important de noter que le flux moyen annuel résulte de flux entrants ou sortants, ponctuels dans le temps ou l'espace, atteignant parfois 100 Gt C /an . On conçoit donc que la variabilité saisonnière et interannuelle des échanges océan-atmosphère, même à une échelle locale, ait une importance dans les bilans globaux de flux de CO<sub>2</sub>. Nous discutons ci-dessous le rôle de chacun des termes K et ΔPCO<sub>2</sub> dans cette variabilité.

## 2.2. Le coefficient de transfert :

Le coefficient de transfert (ou vitesse de transfert) est le paramètre qui quantifie la résistance de l'interface à l'invasion ou à l'évasion d'un gaz dans l'océan. Il dépend de la nature du gaz (par sa diffusivité moléculaire), de la température (par la viscosité de l'eau) et de la vitesse du vent.

Parmi les différentes techniques utilisées pour évaluer le coefficient de transfert, deux sont retenues par LISS and MERLIVAT (1986) pour établir la dépendance de K avec la vitesse du vent. La Figure 5 (voir Annexe 1 - ANDRIE et al, 1986 - pour plus de détails) reporte les 3 relations de dépendance établies à partir des résultats des mesures de SF<sub>6</sub> obtenus en lac (WANNINKHOF et al ; 1985) pour les régimes de vents modérés et ceux obtenus en soufflerie (BROECKER and SIEMS ; 1984) pour les régimes de vents qui font intervenir les vagues déferlantes ( V > 13 m/s). Chacune des relations linéaires (1), (2) et (3) correspondent , pour un nombre de Schmidt égal à 600, aux équations suivantes :

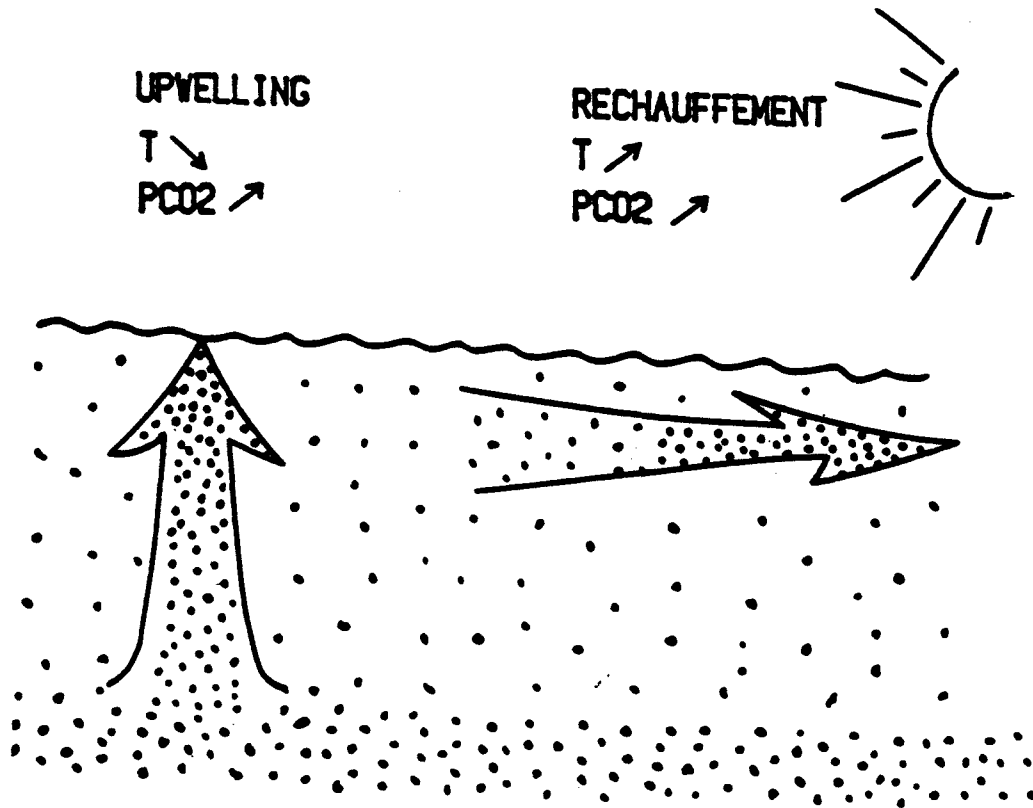
$$(1) K = 0.17.V \text{ pour } 0 < V < 3.6 \text{ m/s}$$

$$(2) K = 2.85.V - 9.65 \text{ pour } 3.6 < V < 13 \text{ m/s}$$

$$(3) K = 5.9.V - 49.3 \text{ pour } V > 13 \text{ m/s}$$

La comparaison du coefficient de transfert établi par cette relation avec ceux, quoique dispersés, mesurés *in situ* à partir du Radon-222 ou du carbone-14 est encourageante (Figure 5).

Notre étude a mis en évidence que l'écart entre les



**Figure 6 :** Mécanismes responsables de l'accroissement de  $\text{PCO}_2$  à la surface de l'océan

flux calculés lors de T.T.O. (SMETHIE et al, 1985) et ceux calculés lors de FOCAL à la même époque est principalement dû à la différence dans les coefficients de transfert utilisés.

A l'échelle globale de l'océan mondial, il apparaît important de faire intervenir la dépendance du coefficient de transfert avec le vent pour évaluer les flux d'échange de  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et l'océan. MONFRAY (1987) démontre en effet qu'environ 25 % du flux d'échange résulte de la prise en compte de la variabilité saisonnière du coefficient de transfert. C'est dans cet esprit que les approches récentes utilisant les données de vents à partir des satellites sont abordées (MINSTER et al, 1987 ; ETCHETO and MERLIVAT, 1987).

### 2.3. La différence $\Delta\text{PCO}_2$ des pressions partielles entre l'océan ( $\text{PCO}_2$ ) et l'atmosphère ( $\text{pCO}_2$ ) :

La variabilité de  $\Delta\text{PCO}_2$  est essentiellement liée à celle de  $\text{PCO}_2$  dans l'eau ; comparativement à celles de l'eau de mer de surface, les variations de  $\text{pCO}_2$  dans l'air sont en effet tout à fait négligeables. Un accroissement de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau,  $\text{PCO}_2$ , est gouvernée par deux mécanismes antagonistes responsables d'un même effet (Figure 6) :

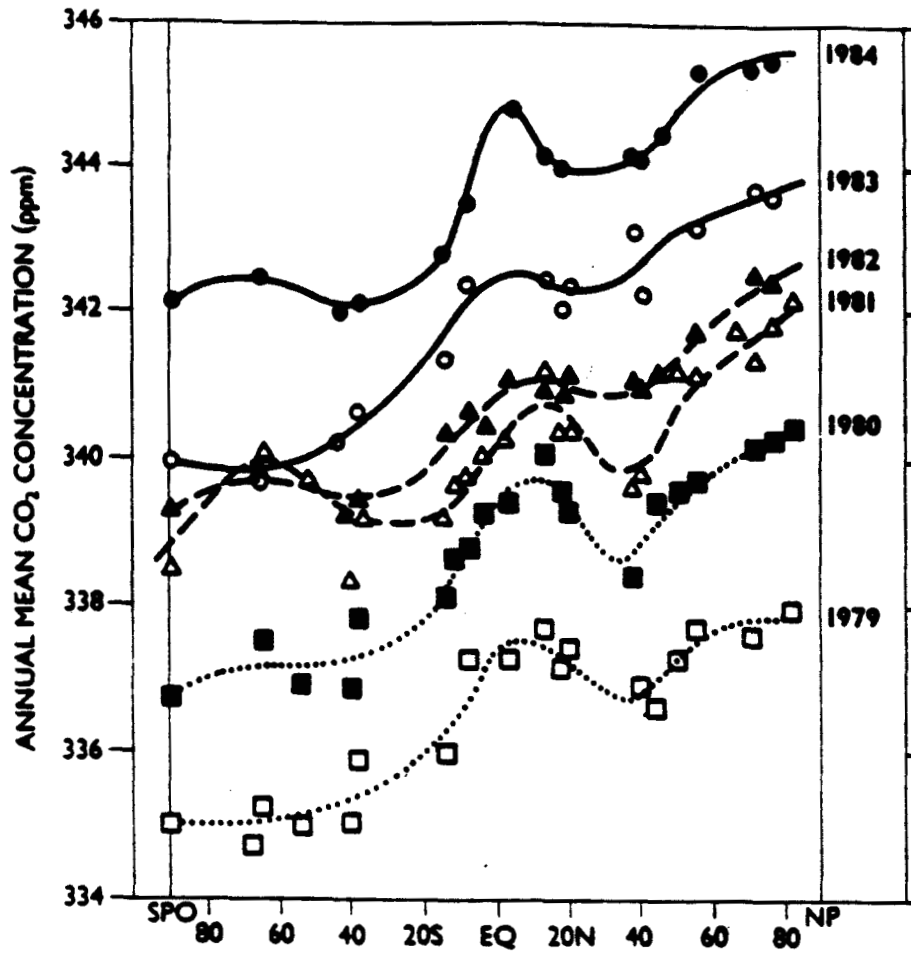
- les upwellings, processus de remontée d'eaux de subsurface froides dans les eaux équatoriales, entraînent vers la surface des eaux enrichies en  $\text{CO}_2$  (car non affectées par la photosynthèse),
- lors de leur transport par les courants, certaines masses d'eau de surface sont réchauffées : la diminution de la solubilité liée à cette élévation de température augmente  $\text{PCO}_2$  (loi de Henry).

De par la compétition de ces 2 types de mécanismes, il est difficile de déterminer l'origine d'une forte  $\text{PCO}_2$ . Par contre, la cause de sous-saturations en  $\text{CO}_2$  de certaines eaux de surface est généralement associée à un refroidissement de la température des eaux.

La Figure 4 est le bilan géographique de la distribution des différences de pressions partielles entre l'océan et l'atmosphère, d'après une compilation des résultats publiés les plus récents (BROECKER et al, 1986a).

### 2.4. Le rôle de l'océan dans la variabilité interannuelle de la teneur atmosphérique en $\text{CO}_2$ :





**Figure 7** : Variations spatio-temporelles de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique (d'après FEELY et al, 1987)

La Figure 7 (d'après FEELY et al, 1987) indique les distributions latitudinales des teneurs en CO<sub>2</sub> atmosphérique en différentes stations de l'océan Pacifique. On note la tendance générale de la distribution : plus fortes teneurs dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud liées à l'activité industrielle ; sortant de cette tendance, existence d'un maximum centré autour de l'équateur, attribué à l'upwelling équatorial. On attribue l'atténuation du signal équatorial dans les années 1982-83 à l'important phénomène climatique de type ENSO (El-Nino/Southern Oscillation). BACASTOW (1976) a la premier émis l'hypothèse d'interconnexions océan-atmosphère corrélées aux variations de l'Index de la Southern Oscillation (SOI). Le SOI mesure la différence de pression barométrique entre Darwin (Australie) et l'île de Pâques. Il constitue un indice climatique performant : un faible SOI correspond à une diminution de la circulation atmosphérique (vents alizés affaiblis) et est associé dans l'océan équatorial à une diminution des upwellings, un accroissement des contre-courants équatoriaux et une élévation de la température des eaux de surface.

KOMHYR et al (1985) décrivent que les "el-nino" de 1972 et 1982 observés dans l'océan Pacifique, ont été associés, dans une première étape, à une nette diminution de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique puis, 6 mois plus tard, à un fort accroissement (le taux de croissance pouvant atteindre 4 à 5 ppm/ an). Les causes des relations atmosphère-océan dans ces anomalies ne sont pas claires : une raison possible à la diminution de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique, au début de l'évènement ENSO, peut être la diminution de l'upwelling équatorial et l'affaiblissement du coefficient d'échange dû à la diminution de l'intensité des vents. Cependant, le réchauffement des eaux accompagnant les "el-nino" est, à l'inverse, responsable d'un accroissement de la pression partielle en CO<sub>2</sub> océanique et donc d'une augmentation du flux sortant de l'océan. Ces deux effets opposés, induits par deux mécanismes distincts (augmentation de la température de surface et diminution de l'upwelling), sont provoqués par une cause unique (la diminution du SOI).

Des observations relatives aux pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans les eaux de surface du Pacifique équatorial, couvrant la période de l'ENSO de 1982-83, sont reportées par FEELY et al (1987) à l'Est du bassin (150-160 °W) et par FUSHIMI (1987) à l'Ouest (137 °E). L'accroissement de PCO<sub>2</sub> en Janvier 1983 atteint 40 µatm à 137 °E alors que l'océan

est faiblement sous-saturé en  $\text{CO}_2$  à  $150^\circ\text{W}$  en Avril 1983. Dans le premier cas la sursaturation de l'océan est associée à un fort upwelling et au transport d'eaux chaudes en surface alors qu'à l'Est le faible  $\text{PCO}_2$  est lié à un net affaiblissement de l'upwelling. Cette importante variabilité temporelle et spatiale est essentiellement liée aux délais de la réponse de la circulation océanique à l'anomalie climatique de 1982-83. A une échelle géographique globale, il est donc difficile d'établir une corrélation directe entre les pressions partielles dans l'océan et dans l'atmosphère.

Cette difficulté est renforcée par le fait que la biosphère joue un rôle non négligeable dans les variations interannuelles des teneurs en  $\text{CO}_2$  atmosphériques. FEELY et al (1987) indiquent que pendant l'anomalie climatique de 1982-83 la productivité primaire de la végétation terrestre a diminué, associée à un accroissement de la sécheresse. La biosphère est donc également un facteur qui intervient dans la diminution de la teneur atmosphérique en  $\text{CO}_2$  en 1983.

Nous avons participé aux campagnes FOCAL qui ont assuré une couverture saisonnière de l'Atlantique tropical entre  $5^\circ\text{S}$  et  $5^\circ\text{N}$  entre 1982 et 1984. Les résultats relatifs aux pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'air et dans les eaux de surface sont inclus dans ce travail (ANDRIE et al, 1986). Ils ont permis de quantifier le flux moyen annuel de  $\text{CO}_2$  sortant de l'océan Atlantique équatorial à environ  $1 \text{ mmol/m}^2/\text{j}$  soit  $0.05 \text{ GtC /an}$ . L'écart avec les estimations plus élevées de SMETHIE et al (1985) de  $0.15 \text{ GtC /an}$  pour la bande  $10^\circ\text{S}-10^\circ\text{N}$  est sans doute lié aux points suivants :

- les radiales prises en compte dans les deux études ne sont pas situées au mêmes longitudes ( $30^\circ\text{W}$  et  $0^\circ\text{W}$  pour SMETHIE et al, 1985 ;  $35^\circ\text{W}$ ,  $22^\circ\text{W}$  et  $4^\circ\text{W}$  pour ANDRIE et al, 1986) ; or la forte assymétrie Ouest-Est observée lors des campagnes FOCAL suggère l'importance d'une couverture longitudinale serrée pour quantifier les flux de toute la bande équatoriale.

- nos résultats intègrent la campagne FOCAL 6 qui apparait comme anormale et pour laquelle le flux sortant de l'océan est plus faible que celui des situations "normales".

- enfin, SMETHIE et al utilisent un coefficient de transfert instantané, mesuré à partir du radon-222, qui surestime dans certains cas de plus de 60 % les valeurs des flux calculés à partir de la relation de LISS and MERLIVAT (1986).

Cependant, notre étude ne remet pas en cause l'importance relative de la zone équatoriale dans l'étude globale du rôle de l'océan vis à vis de l'accroissement du  $\text{CO}_2$

anthropogène dans l'atmosphère.

Une situation anormale est observée au début de l'année 1984 où des fortes pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'océan et dans l'atmosphère sont corrélées à la présence d'alizés faibles, d'un upwelling inexistant et de températures de surface et subsurface élevées. Dans cette situation c'est donc le réchauffement des eaux qui semble être le principal mécanisme de la supersaturation de l'océan en  $\text{CO}_2$ . Alors que l'on peut affirmer que cette situation océanographique est due à un évènement climatique anormal, sans doute prolongement de l'el-nino observé dans le Pacifique en 1982-83, on ne peut malheureusement pas tirer de conclusions sur les causes exactes de la relation entre la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans les eaux de surface et le contenu atmosphérique en  $\text{CO}_2$ .

Seule une généralisation de ce type d'acquisition de données simultanées de  $\text{PCO}_2$  dans l'océan et dans l'air dans les principales zones sources et puits de l'océan pourront permettre de mieux appréhender l'influence des variations saisonnières et interannuelles des flux sur l'évolution de la teneur en  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

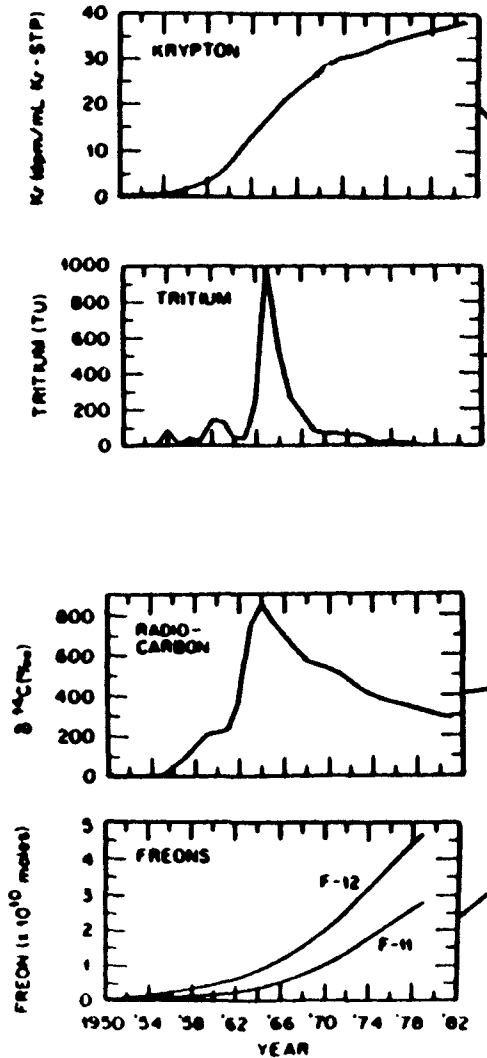
### 3. LES TRACEURS TRANSITOIRES :

#### 3.1. Leur rôle :

Les traceurs transitoires ont, comme leur nom l'indique, été injectés de façon ponctuelle ou non constante dans le temps, dans des zones océaniques connues. Certains sont radioactifs d'origine naturelle ou thermonucléaire (tritium, carbone-14, krypton-85, argon-39...). D'autres sont stables, d'origine océanique (hélium-3) ou anthropogénique (fréons).

Ils constituent un ensemble de flotteurs passifs, associés aux mouvements des masses d'eau, qui tracent les courants océaniques sur des grandes échelles de temps. Ils permettent ainsi une autre approche de la dynamique de l'océan : la courantométrie eulérienne (profileurs de courants) ne donne que des résultats en valeur relative car

**Figure 8 : Caractéristiques de différents traceurs utilisés en océanographie**



TRACEUR	PERIODE RADIOACTIVE (ans)	ORIGINE	Utilisation dans l'océan
$^{222}\text{Rn}$	0.01	océan ( $^{226}\text{Ra}$ )	échanges à l'interface air-mer
$^{85}\text{Kr}$	10.7	réacteurs nucléaires bombes	ventilation de la thermocline
$^3\text{H}$	12.4	bombes rayons cosmiques	ventilation de la thermocline
$^{39}\text{Ar}$	270	rayons cosmiques	ventilation de l'océan profond
$^{14}\text{C}_{\text{naturel}}$	5730	rayons cosmiques	ventilation de l'océan profond
$^{14}\text{C}_{\text{bombes}}$	5730	bombes	ventilation de la thermocline
fréons	-	rejets anthropogéniques	ventilation de la thermocline
$^3\text{He}$	-	-hydrothermalisme -tritiumgénique	-circulation profonde -ventilation de la thermocline

elle nécessite un niveau de référence à vitesse nulle choisi de façon relativement arbitraire ; la courantométrie lagrangienne (bouées dérivantes) suit les mouvements turbulents et les tourbillons à méso-échelle ; les courants géostrophiques calculés à partir de la température et de la salinité ne distinguent pas la composante tourbillonnaire de la composante moyenne du courant.

En outre, ils représentent une opportunité unique pour observer l'évolution du signal du CO<sub>2</sub> anthropogène. Ils correspondent parfaitement aux échelles de temps des mélanges dans l'océan et fournissent une calibration indispensable des modèles de circulation susceptibles de prévoir la capacité de l'océan à absorber une partie du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

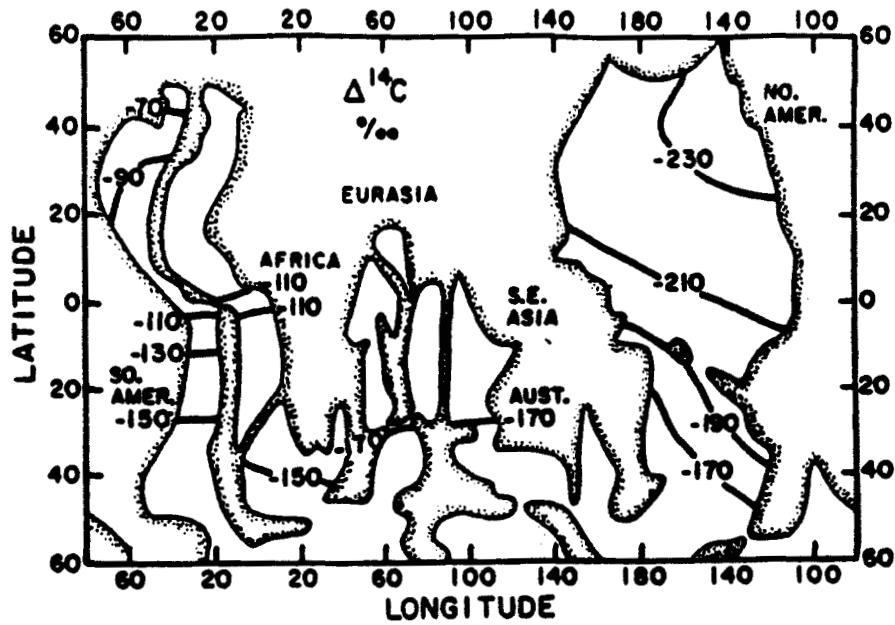
### 3.2. Les traceurs dans le problème du CO<sub>2</sub> :

Nous avons entrevu dans le paragraphe 1 à quels niveaux se situent nos lacunes pour pouvoir quantifier la part du CO<sub>2</sub> anthropogène susceptible d'être absorbée par l'océan :

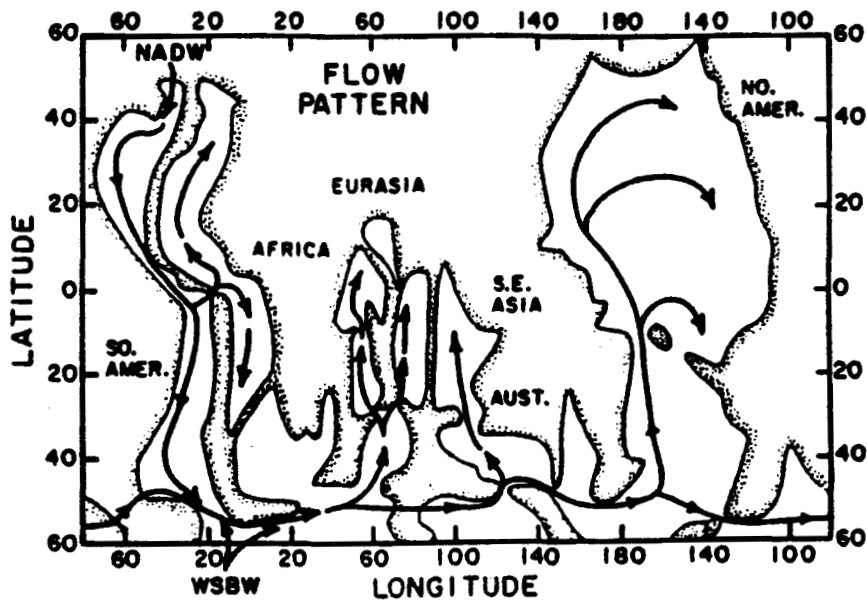
- le signal anthropogénique est très faible par rapport au réservoir océanique,
- le rôle de la biosphère terrestre est très difficile à quantifier,
- les processus affectant la distribution du CO<sub>2</sub> dans l'océan sont complexes : ils ne se limitent pas à la ventilation de la couche mélangée mais également à celle de la thermocline et de l'océan profond. A cet égard, les traceurs transitoires sont des outils performants.

La Figure 8 rassemble les principales caractéristiques des traceurs les plus importants et leur lien avec les processus intervenant dans le cycle du CO<sub>2</sub>. De par la différence de leurs temps d'équilibrage entre l'atmosphère et l'océan (et donc de la forme de leurs fonctions d'entrée) et de leurs périodes radioactives, les traceurs apportent des informations différentes les uns par rapport aux autres dans l'étude de la circulation océanique. Seules des études multitraceurs peuvent permettre de calibrer de façon précise les modèles de circulation en multipliant les contraintes apportées par les distributions des traceurs dans l'océan (PENG and BROECKER, 1985).

Parmi ces traceurs, le krypton-85 et le carbone-14 semblent plus particulièrement appropriés au problème du CO<sub>2</sub>



a)



b)

**Figure 9** : a) Distribution des teneurs en carbone-14 naturel à 4000 m de profondeur  
 b) Schéma de la circulation profonde des océans (d'après BROECKER and PENG, 1982)

car, outre leur intérêt au niveau de la circulation océanique, leurs temps d'équilibrage de leurs concentrations entre l'atmosphère et l'océan (1 mois pour  $^{85}\text{Kr}$ , plus de 10 ans pour  $^{14}\text{C}$ ) encadrent celui du  $\text{CO}_2$  ( $\sim 1$  an). Le krypton n'est soumis qu'à une résistance liée au seul coefficient de transfert à l'interface alors que le  $\text{CO}_2$  est affecté par la chimie des carbonates. A l'opposé, l'équilibrage atmosphérique du  $^{14}\text{CO}_2$  est gouverné par le gradient du rapport  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  entre l'atmosphère et l'océan. La réalisation de l'équilibre isotopique en  $^{14}\text{CO}_2$  est environ 10 fois plus lente que celle de l'équilibre chimique de  $\text{CO}_2$  (BROECKER et al, 1980b).

On note que les fonctions d'entrée des fréons sont très proches de celle de  $^{85}\text{Kr}$  (Figure 8). Caractérisés par un faible temps d'équilibrage entre l'atmosphère et l'océan ( $\sim 1$  mois) ils sont les meilleurs candidats, associés au  $^{14}\text{C}$ , pour encadrer le temps d'équilibrage du  $\text{CO}_2$  atmosphérique avec l'océan ( $\sim 1$  an). A la différence du  $^{85}\text{Kr}$  pour lequel les faibles teneurs océaniques imposent de lourds moyens logistiques lors du prélèvement (200 litres d'eau sont nécessaires), les fréons sont relativement faciles à analyser, à bord, par chromatographie, à partir de petites quantités d'eau ( $\sim 100$  ml).

En ce qui concerne la ventilation des eaux profondes l'argon-39 semble être spécialement adéquat : l'équilibre de sa concentration atmosphérique dans l'océan est rapidement réalisé et sa période de 270 ans est particulièrement adaptée à l'étude des temps de résidence des eaux profondes (entre 100 et 1000 ans). Cependant, à cause de sa faible concentration dans l'eau de mer, les techniques analytiques permettant de le mesurer imposent des prélèvements d'une tonne d'eau et les données actuelles sont donc peu nombreuses. SCHILTZER et al (1985) obtiennent à partir des teneurs en  $^{39}\text{Ar}$  et en  $^{14}\text{C}$  d'échantillons collectés en Atlantique Nord des temps de transit des eaux profondes entre leur zone de formation et l'équateur d'environ 150 ans.

Le carbone-14 océanique a deux composantes : le  $^{14}\text{C}$  naturel (ou pré-bombes), originaire des rayons cosmiques, et le  $^{14}\text{C}$  des bombes (analogue au tritium). La part de chacune de ces composantes est déterminée à partir des distributions de tritium (voir la notion de profondeur de pénétration au § 3.3). De par sa longue période radioactive (5400 ans), le carbone naturel est impliqué dans les processus océaniques à grande constante de temps tels la circulation des eaux profondes. La Figure 9 a donné les distributions de  $\Delta^{14}\text{C}$  des eaux à 4000 m de profondeur. La décroissance régulière des



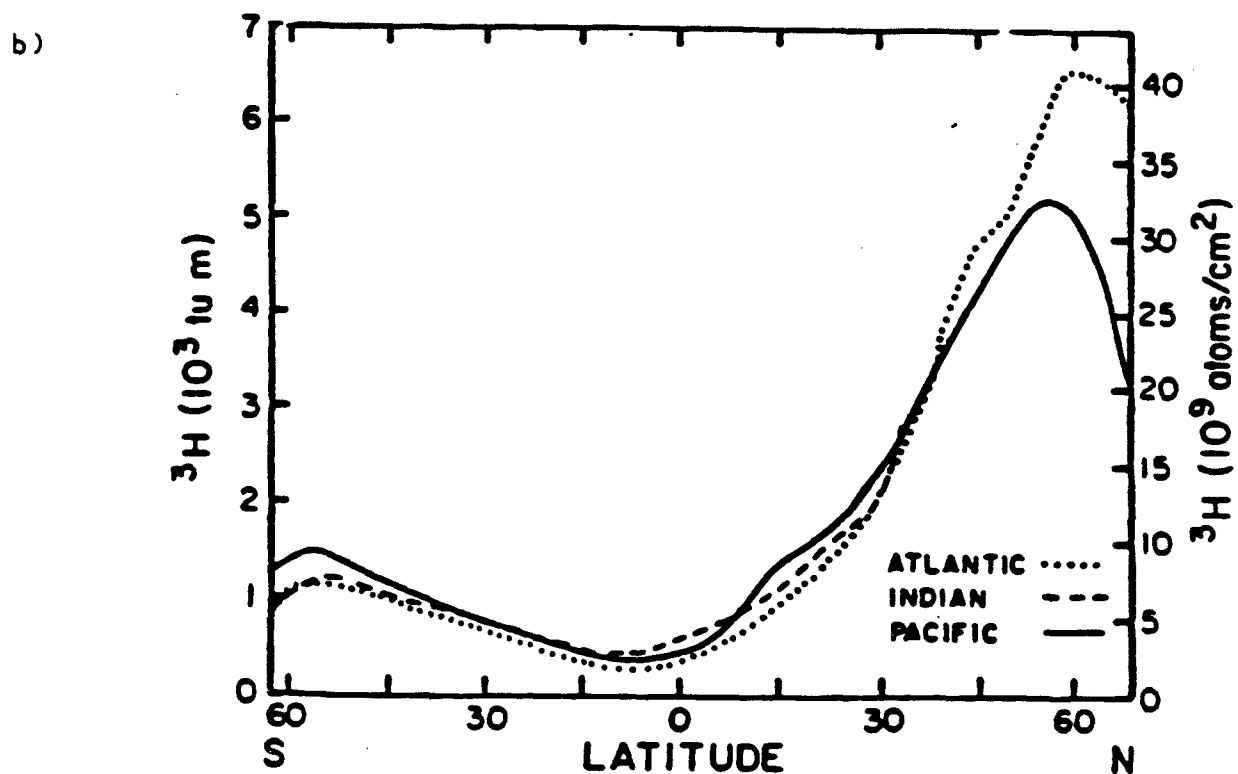
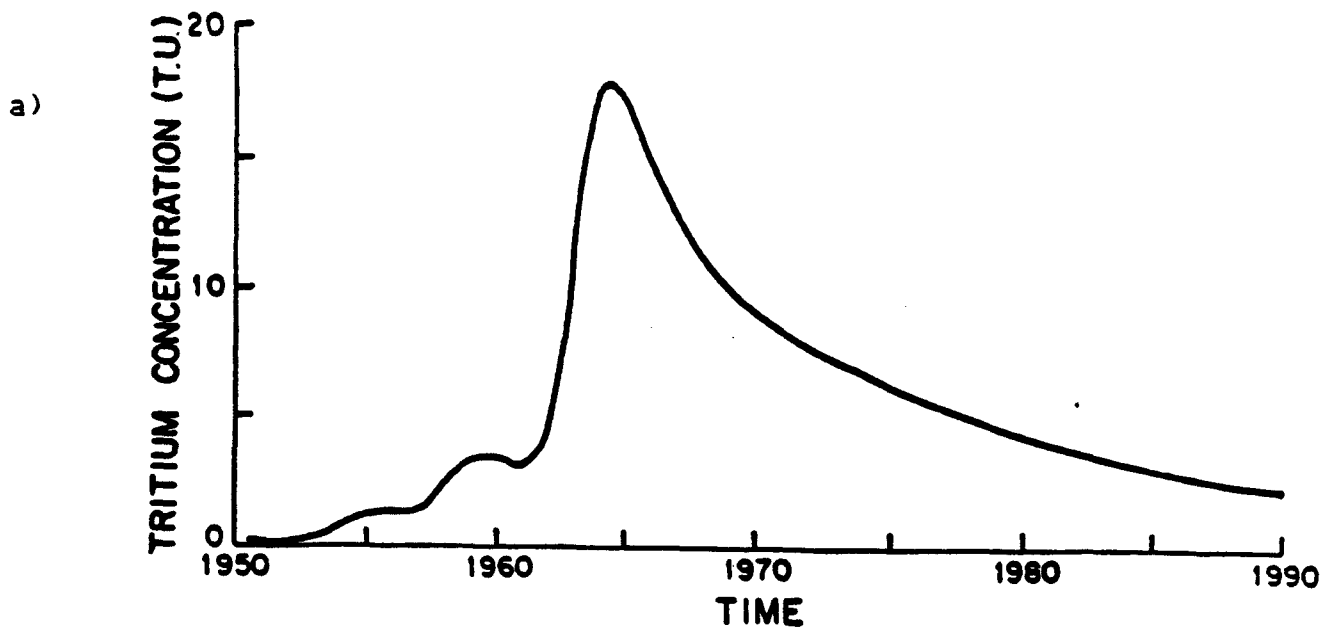


Figure 10 : a) Fonction d'entrée du tritium en Atlantique Nord (d'après DREISIGACKER and ROETHER, 1978)

b) Variation géographique de la fonction d'entrée du tritium (d'après WEISS and ROETHER, 1980)

valeurs de  $\Delta^{14}\text{C}$  depuis l'Atlantique Nord jusqu'au Pacifique Nord est exactement l'image du vieillissement des eaux lors de leur cheminement suivant le schéma de la Figure 9 b. Ainsi a pu être évalué à environ 1000 ans le temps de résidence des eaux profondes, à l'échelle de l'océan mondial (BROECKER and PENG, 1982). La composante "bombe" du  $^{14}\text{C}$  a une histoire océanique très proche de celle du tritium. Elle est utilisée dans l'étude de la circulation générale et de l'évaluation du coefficient de transfert du  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer (BROECKER et al, 1985).

Nous décrivons ci-dessous plus en détail l'intérêt des traceurs tritium et hélium-3. Des informations précises relatives aux unités, ordres de grandeur de leurs concentrations sont données dans la deuxième partie de ce travail.

### 3.3. Le tritium :

Le tritium est un traceur de choix pour l'étude de la circulation car, sous forme de molécules HTO, il est rapidement transféré depuis l'atmosphère dans l'océan. C'est le seul traceur, parmi ceux décrits dans la Figure 8, qui voit son équilibre entre l'atmosphère et l'océan totalement réalisé pendant les périodes de durée limitée (quelques jours à quelques semaines) où les eaux froides des gyres subtropicaux entrent en contact avec l'atmosphère pour ensuite plonger à l'intérieur de la thermocline. C'est dans ces régions océaniques qu'une grande part du  $\text{CO}_2$  anthropogène se trouve absorbée par l'océan.

Le taux de production du tritium dans l'atmosphère par les rayons cosmiques est de  $0.25 \text{ atomes/cm}^2/\text{s}$  (CRAIG and LAL, 1961). Mais les teneurs en tritium naturel ainsi formé sont insignifiantes comparées au considérable apport atmosphérique qui est intervenu pendant les décennies 1950-1960 avant la fin des essais nucléaires atmosphériques en 1963. Les explosions ayant eu lieu dans l'hémisphère Nord, l'injection de tritium associée s'est limitée à cette partie du globe comme l'indique l'assymétrie Nord-Sud de la fonction d'entrée du tritium à la surface de l'océan (Figure 10b). En effet, les molécules HTO injectées dans la stratosphère ont été rapidement transférées dans la troposphère (en moins d'un an), puis dans l'océan suivant deux processus : les précipitations et l'échange moléculaire de vapeur d'eau. C'est à partir d'un modèle de transfert et de données de concentrations de tritium dans les pluies que

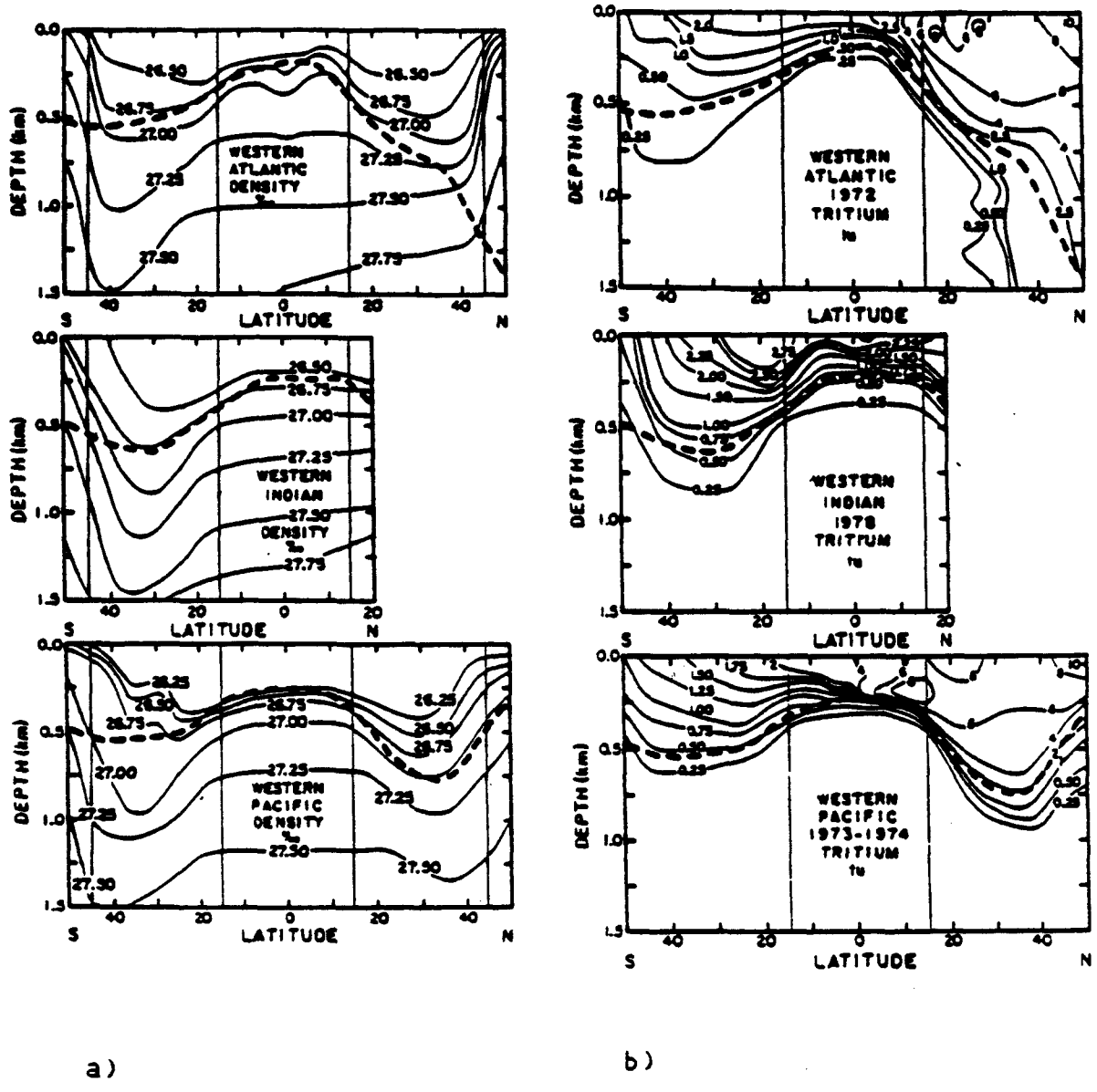


Figure 11 : Sections comparées des distributions de la densité potentielle (a) et des teneurs en tritium (b) lors de GEOSECS (d'après BROECKER and PENG, 1982)

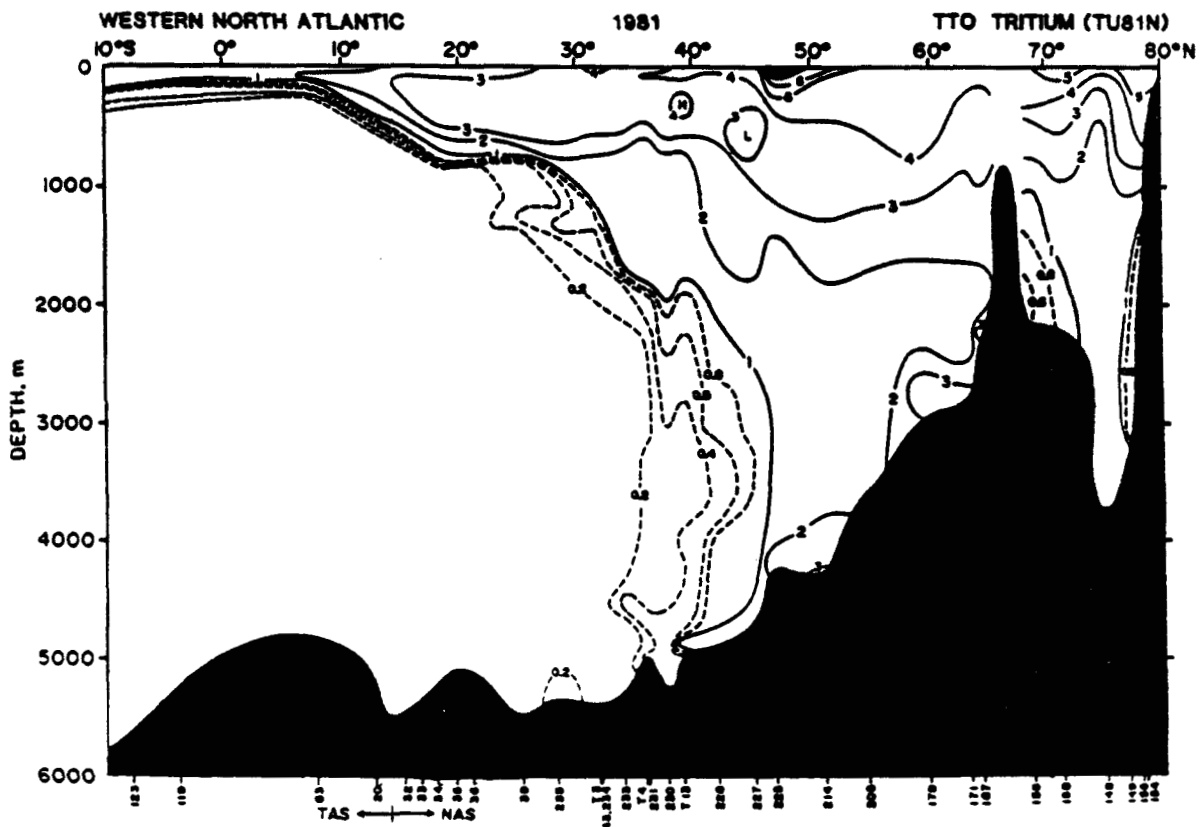
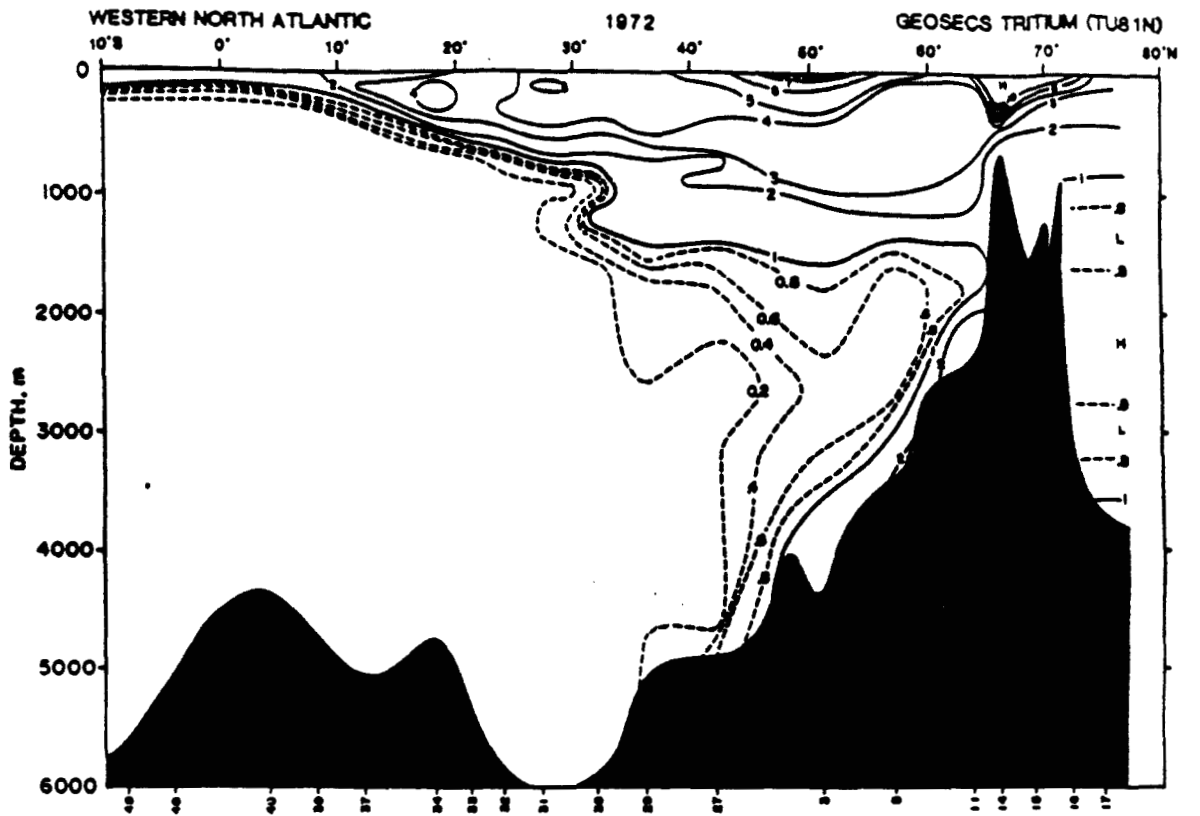


Figure 12 : Distributions en tritium lors de GEOSECS et de TTO (d'après OSTLUND, 1987)

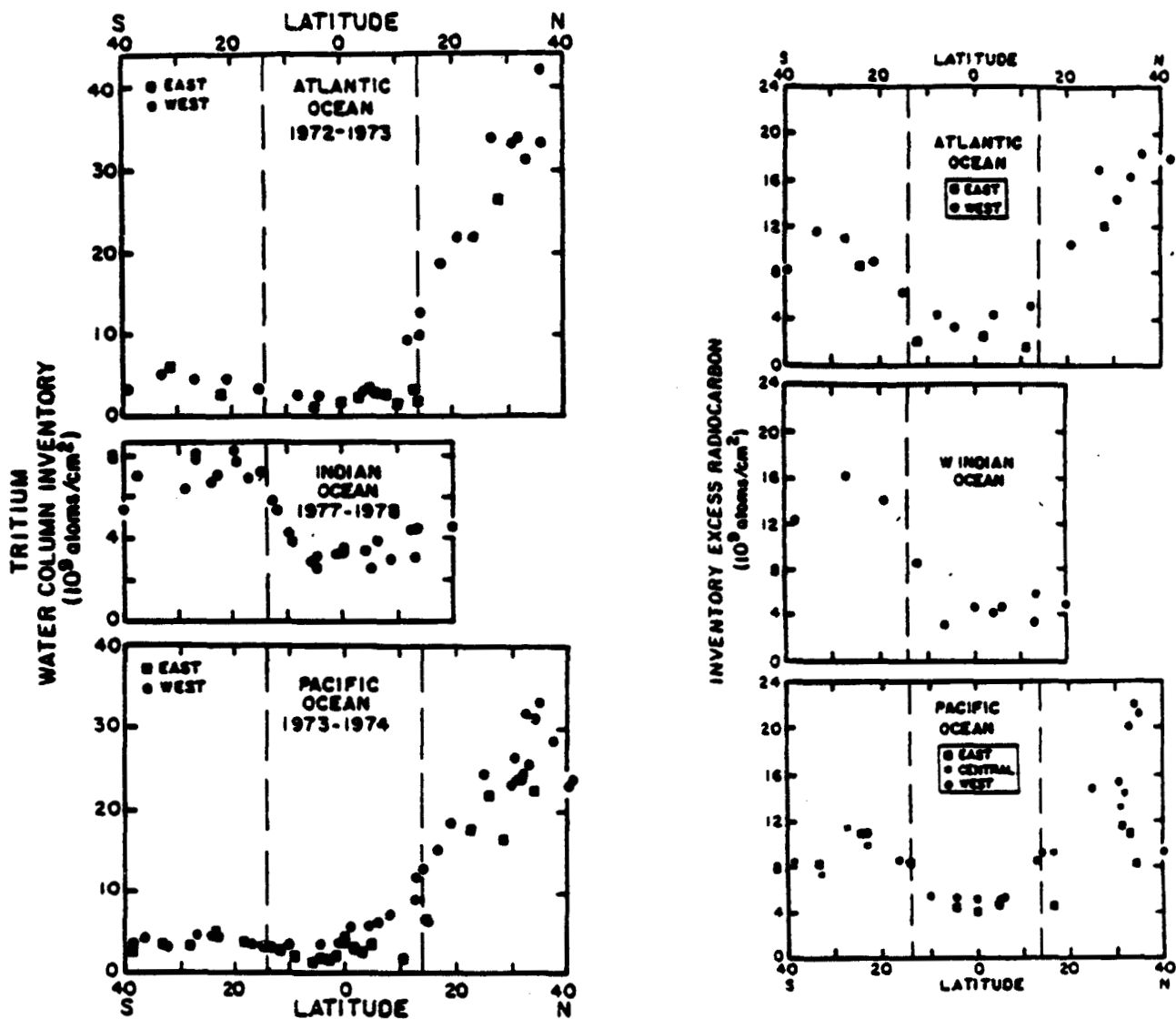


Figure 13 : Inventaires comparés sur toute la colonne d'eau du tritium (a) et du carbone-14 (b) (d'après BROECKER and PENG, 1982)

**Table 2 : Profondeurs moyennes de pénétration du tritium lors de GEOSECS pour les océans Atlantique et Pacifique (d'après BROECKER et al, 1980)**

	Atlantique (m)	Pacifique (m)
Antarctique (>45°S)	270	475
Sud-tempéré (45°S-15°S)	340	340
Equatorial (15°S-15°N)	220	225
Nord-tempéré (15°N-45°N)	700	490
Atlantique Nord (>45°N)	1060	-
Pacifique Nord (>45°N)	-	310

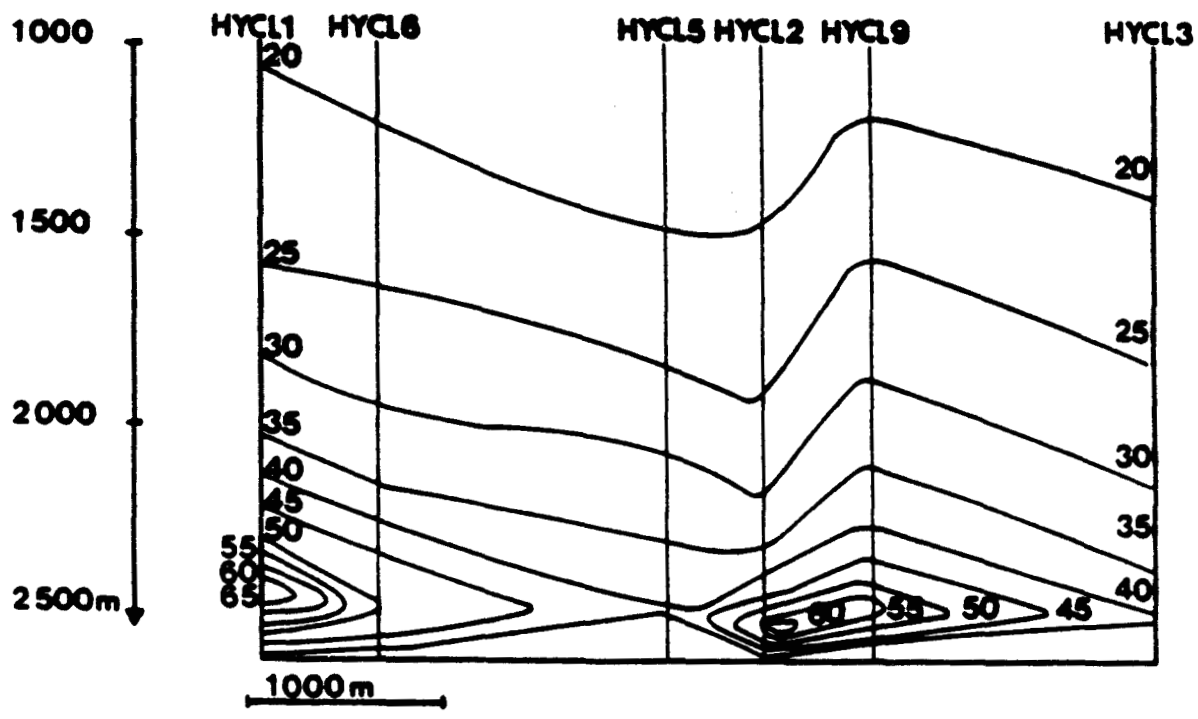


Figure 14 : Panaches hydrothermaux observés à 21°N dans le Pacifique Est (d'après MERLIVAT et DIMON, 1982)

DREISIGACKER and ROETHER (1978) ont reconstitué la fonction d'entrée du tritium (Figure 10a). Les variations latitudinales de cette fonction sont documentées dans WEISS et al (1979) à partir d'une calibration sur des données de teneurs de surface. BROECKER et al (1986b) et récemment KOSTER et al (1987) posent le problème de la validité de cette fonction d'entrée. Il apparaît nécessaire d'affiner son évaluation, tant temporelle que géographique, via des modèles couplés de circulation atmosphérique et océanique.

La Figure 11 indique les distributions de la densité potentielle  $\sigma_\theta$  des océans Atlantique, Pacifique et Indien Ouest et les distributions associées en tritium. Alors que la profondeur des niveaux isopycnaux est relativement symétrique de part et d'autre de l'équateur, on observe que les lignes d'iso-concentrations de tritium sont quasi-verticales en Atlantique Nord. De même, la Figure 12 est une remarquable illustration du rôle de colorant que joue le tritium dans le marquage des eaux océaniques : il permet de suivre le mécanisme de formation des eaux profondes aux latitudes supérieures à 60°N en Atlantique entre GEOSECS (1972) et TTO (1981).

La Figure 13 compare les distributions latitudinales des inventaires de tritium et de  $^{14}\text{C}$  des bombes intégrés sur toute la colonne d'eau tels qu'ils ont été évalués lors de GEOSECS. Elles sont tout à fait analogues en ce qui concerne les latitudes Nord et la zone équatoriale. La différence observée dans l'hémisphère Sud n'est que le résultat de l'assymétrie Nord-Sud de la fonction d'entrée du tritium. On conçoit donc l'intérêt de la notion de "profondeur de pénétration moyenne" obtenue en divisant l'inventaire d'un traceur intégré sur toute la colonne d'eau par sa teneur en surface dans la zone considérée. Physiquement, elle correspond à la profondeur d'une distribution en palier ayant la teneur de surface du profil considéré et le même contenu intégré (MUNNICH and ROETHER, 1967). La Table 2 indique pour les principales zones océaniques les valeurs moyennes de cette profondeur de pénétration. Cette notion de profondeur de pénétration est directement applicable au problème du  $\text{CO}_2$ .

Les 3°, 4° et 5° chapitres de ce travail concernent, en partie, l'exploitation de données tritium.

#### 3.4. L'hélium-3 :



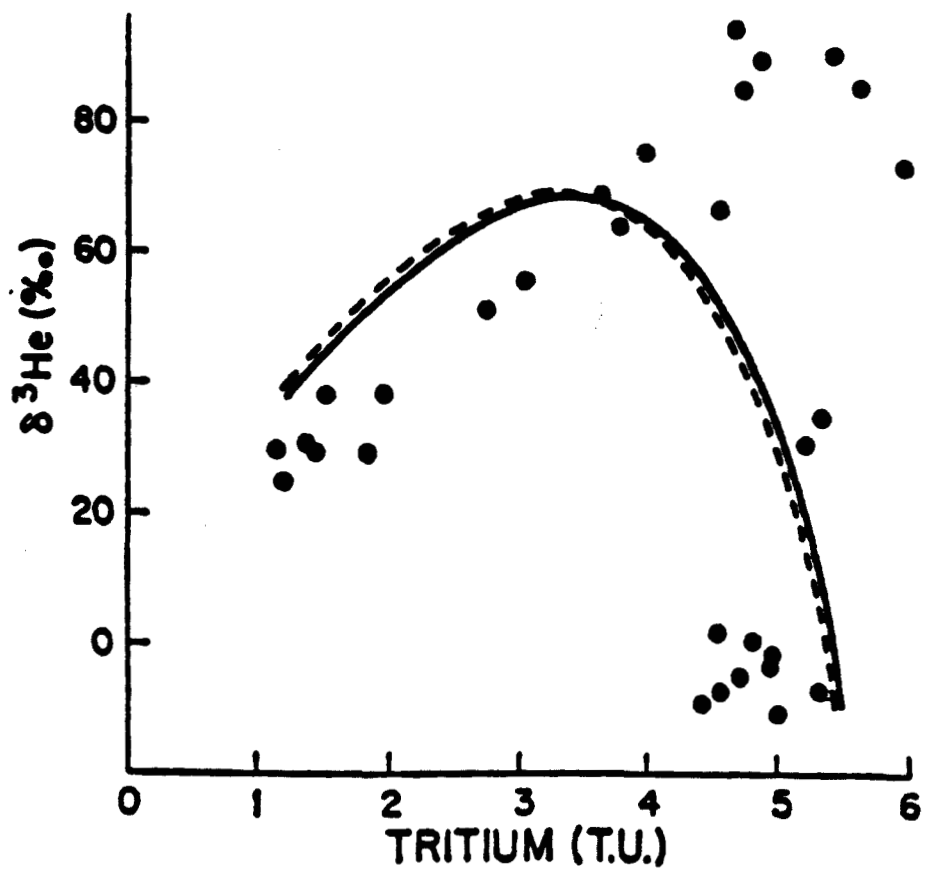
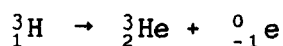


Figure 15 : Ecart observé entre les résultats d'un modèle de transport vertical et les données de tritium et d'hélium-3 en Mer des Sargasses (d'après Jenkins, 1980)

CLARKE et al (1969) ont mis en évidence l'existence d'hélium-3 primordial provenant du manteau terrestre et marquant les eaux profondes de certaines zones océaniques hydrothermales. L'hélium-3 est donc un traceur des panaches hydrothermaux ainsi que des eaux environnantes. A titre d'exemple nous reportons (Figure 14) des tracés d'anomalies observées au niveau de la dorsale du Pacifique Est (d'après MERLIVAT et DIMON, 1982). Nous exploitons dans ce travail (3<sup>e</sup> partie) les distributions d'hélium-3 hydrothermal en Mer Rouge pour étudier la circulation profonde du bassin.

L'hélium-3 océanique a une deuxième composante. Il est généré par la décroissance radioactive du tritium suivant la réaction :



Cette composante "tritiumgénique" intervient dans toutes les zones de l'océan où la pénétration du tritium des bombes est effective. En première approximation, on peut considérer que seules les eaux profondes peuvent être affectées par un signal hydrothermal et que les eaux thermoclinales et la couche mélangée ne contiennent que de l'hélium-3 tritiumgénique. Nous exploitons dans ce travail les données d'hélium-3 relatives à l'Atlantique Nord-Est (5<sup>e</sup> partie). Elles constituent un outil parfaitement approprié à l'étude de la ventilation des eaux de surface et, associées aux données de tritium, elles permettent d'accéder aux temps de transit et de ventilation des eaux thermoclinales.

### 3.5. Le couple hélium-3 / tritium :

A la différence de tous les autres traceurs (excepté le radon-222), l'hélium-3 est généré à l'intérieur de l'océan et s'échappe vers l'atmosphère à l'approche de l'interface mer-air. Associé au tritium, il apporte donc une contrainte importante dans les modèles de circulation.

Les premiers travaux relatifs au couple tritium/hélium-3 (JENKINS and CLARKE, 1976) mettent l'accent sur son intérêt, quoique limité par les problèmes liés aux mélanges des eaux, dans la possibilité qu'il apporte d'accéder aux "âges" des masses d'eau. En effet, considérant à un instant donné les concentrations de tritium et d'hélium-3 tritiumgénique d'une parcelle d'eau, on peut évaluer le temps  $\tau$  qui s'est écoulé depuis le moment où la parcelle a quitté la surface. Le couple tritium/hélium

constitue donc une horloge. A partir des relations (1) et (2) exprimant les concentrations en tritium et en hélium-3 à l'instant  $\tau$  on déduit l'"âge" tritium-hélium  $\tau$  :

$$(1) \text{}^3\text{H} = \text{}^3\text{H}_0 \cdot e^{-\lambda\tau}$$

$$(2) \text{}^3\text{He} = \text{}^3\text{H}_0 \cdot (1 - e^{-\lambda\tau})$$

$$\tau = \lambda^{-1} \cdot \text{Log} \left( 1 + \frac{\text{}^3\text{He}}{\text{}^3\text{H}} \right)$$

Cette approche est intéressante car elle n'est pas fonction de la teneur en tritium initiale  $\text{}^3\text{H}_0$ .

Elle permet de sensiblement abaisser la limite de détection de l'âge d'une masse d'eau telle que l'on peut la calculer en considérant la seule évolution du contenu en tritium. Un "âge"  $\tau$  de deux mois est facilement accessible par la méthode tritium-hélium alors qu'il conduit à une décroissance inférieure à 1 % de la teneur en tritium initiale de l'échantillon, difficilement détectable par les méthodes les plus précises (la limite de détection actuelle de notre méthode est de 0.1 TU ; voir 2° partie).

Les résultats d'hélium-3 et de tritium obtenus pour les eaux profondes de la zone Medoc du Golfe du Lion pendant les campagnes Phycemed permettent d'évaluer un "âge"  $\tau$  de 12 ans . Ce résultat est tout à fait en accord avec celui obtenu en ne considérant que les données tritium et un modèle vertical d'advection-diffusion qui évalue à 11 ans le temps de renouvellement des eaux profondes (voir 4° partie).

Par contre, notre étude relative à la campagne TOPOGULF (5° partie), après celle de JENKINS (1980), met l'accent sur la non-validité de l'"âge" tritium-hélium pour des valeurs supérieures à une dizaine d'années à cause de la non-linéarité de la réponse de  $\tau$  aux mélanges des masses d'eau.

Le couple tritium-hélium est néanmoins un des outils les plus puissants dans l'étude de la circulation océanique. En Mer des Sargasses, JENKINS (1980) a montré que l'étude des seules données de tritium ne permettait pas de distinguer, à travers l'utilisation de modèles de transport, un mode de transport océanique latéral d'un mode vertical . En revanche, une étude simultanée des distributions de tritium et d'hélium lui a permis d'éliminer l'hypothèse d'un transport purement vertical (Figure 16). Dans la 5° partie de ce travail nous utilisons l'ensemble des données relatives à l'hélium et au tritium de la campagne TOPOGULF pour accéder, à l'aide d'un modèle de mélange, à différents temps de transit ou de ventilation des eaux thermoclineales.

## REFERENCES

ANDRIE C., OUDOT C., GENTHON C. and MERLIVAT L., CO<sub>2</sub> fluxes in the tropical Atlantic during FOCAL cruises, *Journal of Geophysical Research*, 91, C10, 11741-11755, 1986.

BACASTOW R.B., Modulation of atmospheric carbon dioxide by the Southern Oscillation, *Nature*, 261, 116-118, 1976.

BACASTOW R. and KEELING C.D., Atmospheric carbon dioxide concentration and the observed airborne fraction, *in: Carbon Cycle Modeling*, B. BOLIN ed., J. Wiley, New-York, pp. 103-112, 1981.

BROECKER H.C. and SIEMS W., The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg, *in: Gas transfer at water surfaces*, W. BRUTSAERT and G.H. JIRKA eds, D. Reidel, Dordrecht, Holland, pp. 229-236, 1984.

BROECKER W.S., Climatic change : are we on the brink of a pronounced global warming ? , *Science*, 189, 460-463, 1975.

BROECKER W.S., Unpleasant surprises in the greenhouse ? , *Nature*, 328, 123-126, 1987.

BROECKER W.S., PENG T.-H. and ENGH R., Modeling the carbon system, *in: Radiocarbon*, 22, N°3, 565-598, 1980a.

BROECKER W.S., PENG T.-H. and TAKAHASHI T., A strategy for the use of bomb-produced radiocarbon as a tracer for the transport of fossil fuel CO<sub>2</sub> into the deep-sea source regions, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 463-468, 1980b.

BROECKER W.S. and PENG T.-H., *Tracers in the sea*, Eldigio Press, Palisades, New-York, 690p., 1982.

BROECKER W.S., PENG T.-H., OSTLUND G. and STUIVER M., The distribution of bomb radiocarbon in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 90, C4, 6953-6970, 1985.

BROECKER W.S., LEDWELL J.R., TAKAHASHI T., WEISS R., MERLIVAT L., MEMERY L., PENG T.-H., JAHNE B. and MUNNICH

K.O., Isotopic versus micrometeorologic ocean CO<sub>2</sub> fluxes : a serious conflict, *Journal of Geophysical Research*, 91, C9, 10517-10528, 1986a.

BROECKER W.S., PENG T.-H. and OSTLUND G., The distribution of bomb tritium in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 91, C12, 14331-14344, 1986b.

CLARKE W.B., BEG M.A. and CRAIG H., Excess <sup>3</sup>He in the sea : evidence for terrestrial primordial helium, *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 213-220, 1969.

CRAIG H. and LAL D., The production rate of natural tritium, *Tellus*, 13, 85-105, 1961.

DREISIGACKER E. and ROETHER W., Tritium and <sup>90</sup>Sr in north atlantic surface water, *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 301-312, 1978.

ELLIOTT W.P., MACHTA L. and KEELING C.D., An estimate of the biotic contribution to the atmospheric CO<sub>2</sub> increase based on direct measurements at Mauna Loa Observatory, *Journal of Geophysical Research*, 90, D2, 3741-3746, 1985.

ETCHETO J. and MERLIVAT L., Satellite determination of the flux of carbon dioxide transferred between ocean and atmosphere, Communication à la XIX<sup>e</sup> Assemblée de l'International Union of Geodesy and Geophysics, Vancouver, Canada, 9-22 Août 1987.

FEELY R.A., GAMMON R.H., TAFT B.A, PULLEN P.E., WATERMAN L.S., CONWAY T.J., GENDRON J.F. and KEELING C.D., Distribution of chemical tracers in the eastern equatorial pacific during and after the el Nino-Southern Oscillation event, *Journal of Geophysical Research*, 92, C6, 6545-6558, 1987.

FRIEDLI H., LOTSCHER H., OESCHGER H., SIEGENTHEALER U. and STAUFFER B., Ice core record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries, *Nature*, 324, 237-238, 1986.

FUSHIMI K., Variation of carbon dioxide partial pressure in the western north pacific surface water during the 1982/83 el-Nino event, *Tellus*, 39B, 214-227, 1987.

GAMMON R.H., BREWER P., Mc CARTHY J., MERLIVAT L., REVELLE R. and WONG C.-S., Global ocean carbon research program, Meeting Report of the 7<sup>th</sup> session of the Committee on Climatic Changes and the Ocean, Paris, 14-21 Janvier 1986.

GENTHON C., BARNOLA J.M., RAYNAUD D., LORIUS C., JOUZEL J., BARKOV N.I., KOROTKEVITCH Y.S. and KOTLYAKOV V.M., Vostok ice core : climatic response to CO<sub>2</sub> and orbital forcing changes over the last climatic cycle, *Nature*, 329, 414-418, 1987.

GILLILAND R.L. and SCHNEIDER S.H., Volcanic CO<sub>2</sub> and solar forcing of northern and southern hemisphere surface air temperatures, *Nature*, 310, 38-41, 1984.

HANSEN J., JOHNSON D., LACIS A., LEBEDEFF S., LEE P., RIND D. and RUSSELL G., Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide, *Science*, 213, 4511, 957-966, 1981.

JENKINS W.J., Tritium and <sup>3</sup>He in the Sargasso Sea, *Journal of Marine Research*, 38, N°3, 533-569, 1980.

JENKINS W.J. and CLARKE W.B., The distribution of <sup>3</sup>He in the western Atlantic ocean, *Deep-Sea Research*, 23, 481-494, 1976.

KOMHYR W.D., GAMMON R.H., HARRIS T.B., WATERMAN L.S., CONWAY T.J., TAYLOR W.R. and THONING K.W., Global atmospheric CO<sub>2</sub> distribution and variations from 1968-1982 NOAA/GMCC CO<sub>2</sub> flask sample data, *Journal of Geophysical Research*, 90, D3, 5567-5596, 1985.

KOSTER R., BROECKER W.S., JOUZEL J., SUOZZO B., RUSSELL G., RIND D. and WHITE J.W.C., The global geochemistry of bomb produced tritium ; general circulation model compared to the real world, soumis à *Journal of Atmospheric Science*, 1987.

LISS P.S. and MERLIVAT L., Air-sea gas exchange rates : introduction and synthesis, in : *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, P.BUAT-MENARD ed., NATO ASI Series Vol. 185, 113-128, 1986.

MEMERY L. and MERLIVAT L., Influence of gas transfer on the CO<sub>2</sub> uptake by the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 90, C4, 7361-7366, 1985.

MERLIVAT L. and DIMON B., L'hydrothermalisme sous-marin, *Echos du C.E.A.*, N° spécial Science et Recherche, 73-75, 1982.

MINSTER J.F., THOMAS F. and MERLIVAT L., Geographical and seasonal variations of the ocean-atmosphere gas transfer coefficient : an evaluation from climatological data, in :

*Discussion Meeting Report of Tracers in the ocean, The Royal Society, London, 21-22 May 1987.*

MONFRAY P., Echanges océan/atmosphère du gaz carbonique : variabilité avec l'état de la mer, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Picardie, 258 p., 1987.

MUNNICH K.O. and ROETHER W., Transfer of bomb  $^{14}\text{C}$  and tritium from the atmosphere to the ocean. Internal mixing of the ocean on the basis of tritium and  $^{14}\text{C}$  profiles, in : *Radioactive dating and methods of low-level counting*, pp. 93-104, I.A.E.A., Vienna, 1967.

OSTLUND H.G. and GRALL C., North and tropical atlantic tritium and radiocarbon, *Tritium Laboratory Data Report N°16*, 277 p., University of Miami, 1987.

PENG T.-H. and BROECKER W.S., The utility of multiple tracer distributions in calibrating models for uptake of anthropogenic  $\text{CO}_2$  by the ocean thermocline, *Journal of Geophysical Research*, 90, C4, 7023-7035, 1985.

ROTTY R.M., Distribution of and changes in industrial carbon dioxide production, *Journal of Geophysical Research*, 88, C2, 1301-1308, 1983.

SCHILTZER R., ROETHER W., WEIDMANN U., KALT P. and LOOSLI H.H., A meridional  $^{14}\text{C}$  and  $^{39}\text{Ar}$  section in northeast atlantic deep water, *Journal of Geophysical Research*, 90, C4, 6945-6952, 1985.

SCHLESINGER M.E. and MITCHELL J.F.B., Climate model simulations of the equilibrium climatic response to increased carbon dioxide, *Reviews of Geophysics*, 25, 4, 760-798, 1987.

SIEGENTHALER U., Uptake of excess  $\text{CO}_2$  by an outcrop-diffusion model of the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 88, C6, 3599-3608, 1983.

SMETHIE W.M., TAKAHASHI T., CHIPMAN D.W. and LEDWELL J.R., Gas exchange and  $\text{CO}_2$  flux in the tropical atlantic ocean determined from  $^{222}\text{Rn}$  and  $\text{P CO}_2$  measurements, *Journal of Geophysical Research*, 90, C4, 7005-7022, 1985.

SUNDQUIST E.T., Geological perspectives on carbon dioxide and the carbon cycle, in : *The carbon cycle and atmospheric  $\text{CO}_2$  : natural variations archean to present*, E.T. SUNDQUIST and W.S. BROECKER eds, pp. 5-59, A.G.U., Washington, 1985.

TAKAHASHI T., Geographical and time variability of partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the Atlantic ocean, in : *Carbon dioxide information center Communications*, pp.4-5, Spring 1985.

WANNINKHOF R., LEDWELL J.R. and BROECKER W.S., Gas exchange-windspeed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake, *Science*, 227, 1224-1226, 1985.

WATTS R.G., Global climate variation due to fluctuations in the rate of deep water formation, *Journal of Geophysical Research*, 90, D5, 8067-8070, 1985.

WEISS R.F., Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas, *Marine Chemistry*, 2, 203-215, 1974.

WEISS W. and ROETHER W., The rates of tritium input to the world oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 435-446, 1980.

WEISS W., ROETHER W. and DREISIGACKER E., Tritium in the north atlantic ocean : inventory, input and transfer into deep water, in : *Behaviour of tritium in the environment*, pp. 315-336, I.A.E.A., Vienna, 1979.

WIGLEY T.M. L. and JONES P.D., Detecting CO<sub>2</sub>- induced climatic change, *Nature*, 292, 205-208, 1981.





### LEGENDES DES FIGURES

**Figure 1** : a) variations de la température de l'air dans l'hémisphère Nord entre 1910 et 1980 (d'après WIGLEY and JONES, 1981)

b) variations de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> entre 1740 et 1980 (d'après FRIEDLI et al, 1986) ; le détail des enregistrements de Mauna Loa entre 1958 et 1980 est indiqué (après soustraction de la composante saisonnière)

**Figure 2** : a) stocks des différents réservoirs de carbone de la planète (d'après GAMMON et al, 1986) :

- les chiffres droits sont relatifs aux teneurs exprimées en gigatonnes de carbone (10<sup>15</sup> g de C),
- les chiffres en italiques entre parenthèses sont relatifs aux flux d'échange de CO<sub>2</sub> entre réservoirs (invasion ou évation) exprimés en GtC / an,
- les chiffres de grande taille en italiques sont les bilans moyens annuels des flux entre réservoirs (GtC/an)

b) enregistrements de la teneur atmosphérique en CO<sub>2</sub> à Mauna-Loa (Hawaï)

**Figure 3** : Evolution des pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans l'air et dans l'eau de mer de surface dans la Mer des Sargasses entre 1958 et 1981 (d'après TAKAHASHI, 1985).

**Figure 4** : Carte des différences de pressions partielles entre l'océan et l'atmosphère (d'après BROECKER et al, 1986) ( $\Delta$ PCO<sub>2</sub> est exprimé en  $\mu$ atm)

**Figure 5** : Relations de dépendance du coefficient de transfert avec la vitesse du vent (comparaison avec des données mesurées in situ à partir du radon-222 ou du carbone-14) (d'après ANDRIE et al, 1986)

**Figure 6** : Mécanismes responsables de l'accroissement de PCO<sub>2</sub> à la surface de l'océan

**Figure 7** : Variations spatio-temporelles de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique (d'après FEELY et al, 1987)

**Figure 8** : Caractéristiques de différents traceurs utilisés en océanographie

**Figure 9** : a) Distribution des teneurs en carbone-14 naturel à 4000 m de profondeur



b) Schéma de la circulation profonde des océans  
(d'après BROECKER and PENG, 1982)

**Figure 10** : a) Fonction d'entrée du tritium en Atlantique Nord (d'après DREISIGACKER and ROETHER, 1978)  
b) Variation géographique de la fonction d'entrée du tritium (d'après WEISS and ROETHER, 1980)

**Figure 11** : Sections comparées des distributions de la densité potentielle (a) et des teneurs en tritium (b) lors de GEOSECS (d'après BROECKER and PENG, 1982)

**Figure 12** : Distributions en tritium lors de GEOSECS et de TTO (d'après OSTLUND and GRALL, 1987)

**Figure 13** : Inventaires comparés sur toute la colonne d'eau du tritium (a) et du carbone-14 (b) (d'après BROECKER and PENG, 1982)

**Figure 14** : Panaches hydrothermaux observés à 21°N dans le Pacifique Est (d'après MERLIVAT et DIMON, 1982)

**Figure 15** : Ecart observé entre les résultats d'un modèle de transport vertical et les données de tritium et d'hélium-3 en Mer des Sargasses (d'après Jenkins, 1980)



**DEUXIEME**

**PARTIE**



METHODES EXPERIMENTALES

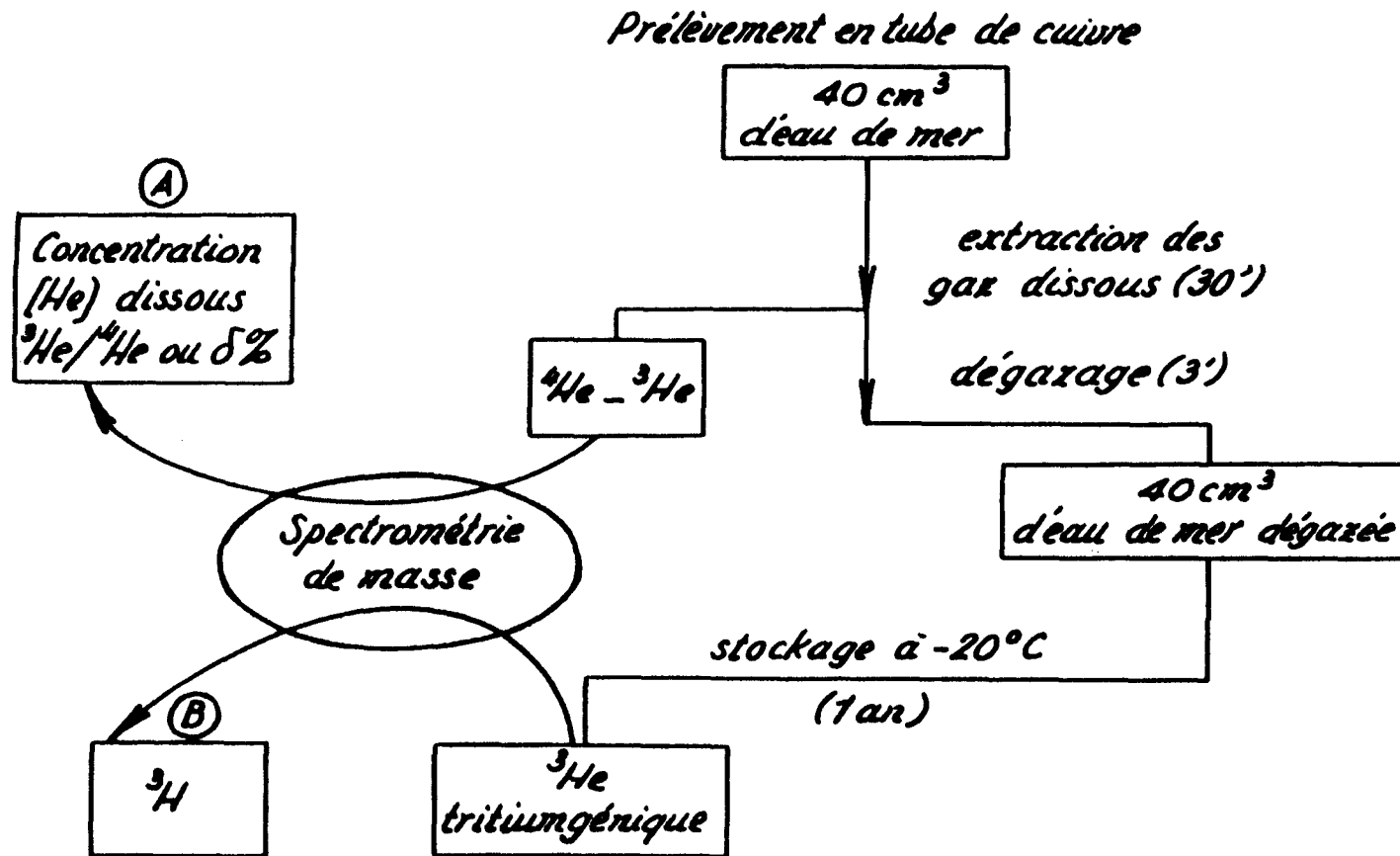
	Page
<b>1. Principe de la méthode et ordres de grandeur</b>	59
1.1. Description d'ensemble	59
1.2. Ordres de grandeur	59
<b>2. Méthode d'extraction des gaz dissous</b>	63
2.1. Technique de prélèvement	65
2.2. Technique d'extraction et de dégazage	65
2.2.1. ligne d'extraction et protocole analytique	65
2.2.2. rendement d'extraction	66
<b>3. Analyse par spectrométrie de masse</b>	69
3.1. Ligne d'introduction	69
3.1.1. description d'ensemble	69
3.1.2. calibration des échantillons	69
3.2. Le spectromètre de masse	71
3.2.1. description d'ensemble	71
3.2.2. description de la source d'ions	73
3.2.3. le collecteur-4	73
3.2.4. le collecteur-3	75
3.2.5. étude de la linéarité de réponse	79
3.2.6. acquisition des données	83
<b>4. Utilisation de la méthode à la mesure de l'hélium</b>	83
4.1. Reproductibilité des analyses de standards	83
4.2. Reproductibilité des analyses d'échantillons	83
<b>5. Utilisation de la méthode à la mesure du tritium</b>	87
5.1. Principe de la méthode	87
5.2. Etude de l'hélium de pollution	89
5.2.1. étude de la contamination par diffusion à-travers le verre du ballon de stockage	91
5.2.2. taux de fuite du spectromètre	93
5.2.3. contribution de la ligne d'introduction	93
5.2.4. contribution de la phase de dégazage et du stockage	93
5.2.5. influence de l'isotopie de la pollution sur le calcul de l'hélium-3 tritiumgénique	95





5.3. Contamination par le tritium	97
5.3.1. causes	97
5.3.2. précautions à prendre	98
5.4. Calcul d'erreur	98
5.5. Limite de détection	101
5.6. Reproductibilité de la méthode	101
6. Perspectives	101
Références	105
Légendes des Figures	109

Figure 1 : Principe de la méthode.



## 1. PRINCIPE DE LA METHODE ET ORDRES DE GRANDEUR :

### 1.1.: DESCRIPTION D'ENSEMBLE :

L'hélium dissous dans l'eau de mer et le tritium (sous forme de molécules d'eau HTO) sont analysés suivant le principe de la Figure 1 à partir d'environ  $40 \text{ cm}^3$  d'eau. La méthode consiste, dans une première étape, à extraire les gaz dissous dont l'hélium, analysé par la suite par spectrométrie de masse. L'eau de mer est totalement dégazée et stockée pendant une durée suffisante (au-moins 6 mois) pour que soit générée par décroissance radioactive du tritium une quantité d'hélium-3 supérieure à la limite de détection de la méthode de mesure. La deuxième étape consiste à analyser l'hélium-3 "tritiumgénique" par spectrométrie de masse, sa détermination permettant d'accéder à la concentration initiale en tritium de l'eau échantillonnée.

Cette méthode est largement inspirée de celle mise au point par CLARKE et al (1976) puis par JENKINS (1981). La synthèse de notre protocole expérimental et des performances obtenues est reportée dans JEAN-BAPTISTE et al (1987).

WEISS (1981) décrit l'intérêt de cette méthode (dite " $^3\text{He}$  regrow technique") comparativement à la méthode classique de comptage  $\beta$ . Outre son plus souple protocole analytique elle peut permettre d'envisager des mesures à des niveaux inférieurs à 1 mTU (en utilisant 4 litres d'eau, cf. JENKINS et al, 1983) alors que par comptage la limite de détection ne peut être abaissée en-deçà de 0.1 TU.

### 1.2.: ORDRES DE GRANDEUR :

#### 1.2.1. Hélium :

L'analyse des concentrations d'hélium total est calibrée par rapport à des aliquotes d'air atmosphérique de concentration  $5.24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ NTP} / \text{cm}^3 \text{ d'air sec}$ . Le rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de l'air atmosphérique a pour valeur  $R_A = 1.384 \cdot 10^{-6}$ .

Nous utilisons dans ce travail la relation de dépendance de la solubilité de l'hélium dans l'eau avec la température et la salinité obtenue à-partir des données de

WEISS (1971). Celles reportées par BENSON and KRAUSE (1976) sont sensiblement plus élevées ( $\approx 1\%$  à  $20^\circ\text{C}$ ) mais concernent moins de points expérimentaux. Nous avons donc choisi de nous référer à WEISS (1971) comme l'ont fait JENKINS (1987) ou FUCHS (1987) en considérant que les calculs des concentrations théoriques de l'hélium contenu dans les échantillons doivent être pris en compte avec une incertitude relative d'environ  $1\%$ . Nous reportons ci-dessous les solubilités respectives de l'hélium dans l'eau de salinité  $0\%$  et  $35\%$  et de température  $0^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$ .

température		$0^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$
concentration en He ( $\text{cm}^3\text{NTP/g}$ )	salinité $0\%$	$4.904 \cdot 10^{-8}$	$4.477 \cdot 10^{-8}$
	salinité $35\%$	$3.968 \cdot 10^{-8}$	$3.729 \cdot 10^{-8}$

TOP et al (1987) rapportent récemment des valeurs de solubilité légèrement différentes ( $\sim + 0.8\%$  à  $20^\circ\text{C}$ ), très proches de celles de BENSON and KRAUSE (1976).

Pour des échantillons de  $40 \text{ cm}^3$  d'eau de mer les standards utilisés sont obtenus à partir de 4 volumes aliquotes de  $0.085 \text{ cm}^3$  d'air et correspondent, approximativement, à la quantité d'hélium dissous contenu dans  $40 \text{ cm}^3$  d'eau de mer, soit environ :

$1.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-4 et  
 $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3.

Le rapport isotopique de l'hélium dissous dans les échantillons marins s'exprime par l'écart au rapport isotopique de l'air atmosphérique en  $\delta\%$  :

$$\delta\% = \left( \frac{({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{ech}}}{({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{atm}}} - 1 \right) \times 100$$

En solution, il existe un fractionnement isotopique en faveur de l'hélium-4 (WEISS, 1970) qui peut-être écrit par la relation de FUCHS et al (1987) (d'après BENSON and KRAUSE, 1980) :

$$\delta\%({}^3\text{He})_{\text{sol}} = -1.804 + 8.5 \cdot 10^{-3}T + 2.10^{-6} \cdot T^2 - 8.10^{-4} \cdot S$$

Une eau de mer normale à  $20^\circ\text{C}$  a donc théoriquement un  $\delta^3\text{He} = -1.66\%$  soit un rapport isotopique  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = R = 1.361 \cdot 10^{-6}$ .

En fait, on observe en général pour les eaux océaniques de surface, un excès d'hélium-3 par rapport à la valeur théorique de l'équilibre de solubilité. Nous reportons un  $\delta\%$

moyen de -1.3% pour les eaux de surface d'Atlantique Nord-Est (ANDRIE et al, 1987) comparable à celui observé par FUCHS et al (1987). Ces derniers attribuent l'excès observé à l'érosion saisonnière de la thermocline, entraînant vers la couche mélangée de surface des eaux thermoclineales enrichies en hélium-3. Cet excès est significatif car il doit être considéré par rapport à l'équilibre de solubilité dynamique de -1.8 %. Le fractionnement en faveur de l'hélium-4 est en effet accentué par l'injection de bulles d'air à l'interface océan-atmosphère responsable d'une sursaturation en hélium (MERLIVAT and MEMERY, 1983). La table ci-dessous résume les écarts observés entre les  $\delta^3\text{He}$  correspondant aux valeurs théoriques et celles observées dans les eaux de surface.

équilibre dynamique (injection de bulles)	équilibre statique (solubilité théorique)	valeurs observées
-1.8 %	-1.6 %	-1.3 %

Pour les eaux thermoclineales ou profondes il faut distinguer les apports hydrothermaux de ceux purement tritiumgéniques. Nous reportons ci-après des valeurs typiquement rencontrées :

type d'échantillon	$\delta^3\text{He}$ %
eaux de surface	-1 % à -1.8 %
eaux thermoclineales en Atlantique Nord ( $^3\text{He}$ tritiumgénique)	< 12 %
eaux profondes de Mer Rouge	30 % à 50 %
échantillons hydrothermaux	730 %

### 1.2.2. Tritium :

Les molécules d'eau tritiée se désintègrent suivant la relation :  $T = T_0 e^{-\lambda t}$  où

T = concentration en tritium à un instant t (en TU)

$T_0$  = concentration en tritium initiale (en TU)

$\lambda$  = constante de désintégration radioactive du tritium

( $\lambda = 0.05576 \text{ an}^{-1}$ )

$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 12.431 \text{ ans}$  (UNTERWEGER et al, 1980 ; TAYLOR and ROETHER, 1982)



L'unité tritium (notée TU) représente un atome de tritium  $^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes d'hydrogène  $^1\text{H}$ . Les correspondances entre diverses unités sont les suivantes :

- 1 TU  $\equiv$   $6.686 \cdot 10^7$  atomes de tritium / kg d'eau
- 1 TU  $\equiv$   $1.110 \cdot 10^{-16}$  moles HTO / kg
- 1 TU  $\equiv$  3.193 pCi / kg
- 1 TU  $\equiv$  0.11815 Bq / kg

La production d'hélium-3 tritiumgénique ( $^3\text{He}_{\text{tri}}$  en  $\text{cm}^3$  NTP) par un volume  $V$  (en  $\text{cm}^3$ ) d'eau tritiée de teneur initiale en tritium  $T_0$  (en TU) pendant un temps  $t$  (en années) s'écrit :

$$^3\text{He}_{\text{tri}} = \frac{2 T_0}{18} \cdot 10^{-18} \cdot 22400 \cdot V \cdot T_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

$$^3\text{He}_{\text{tri}} = 2.489 \cdot 10^{-15} \cdot V \cdot T_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

avec  $\lambda = 0.055764 \text{ an}^{-1}$ .

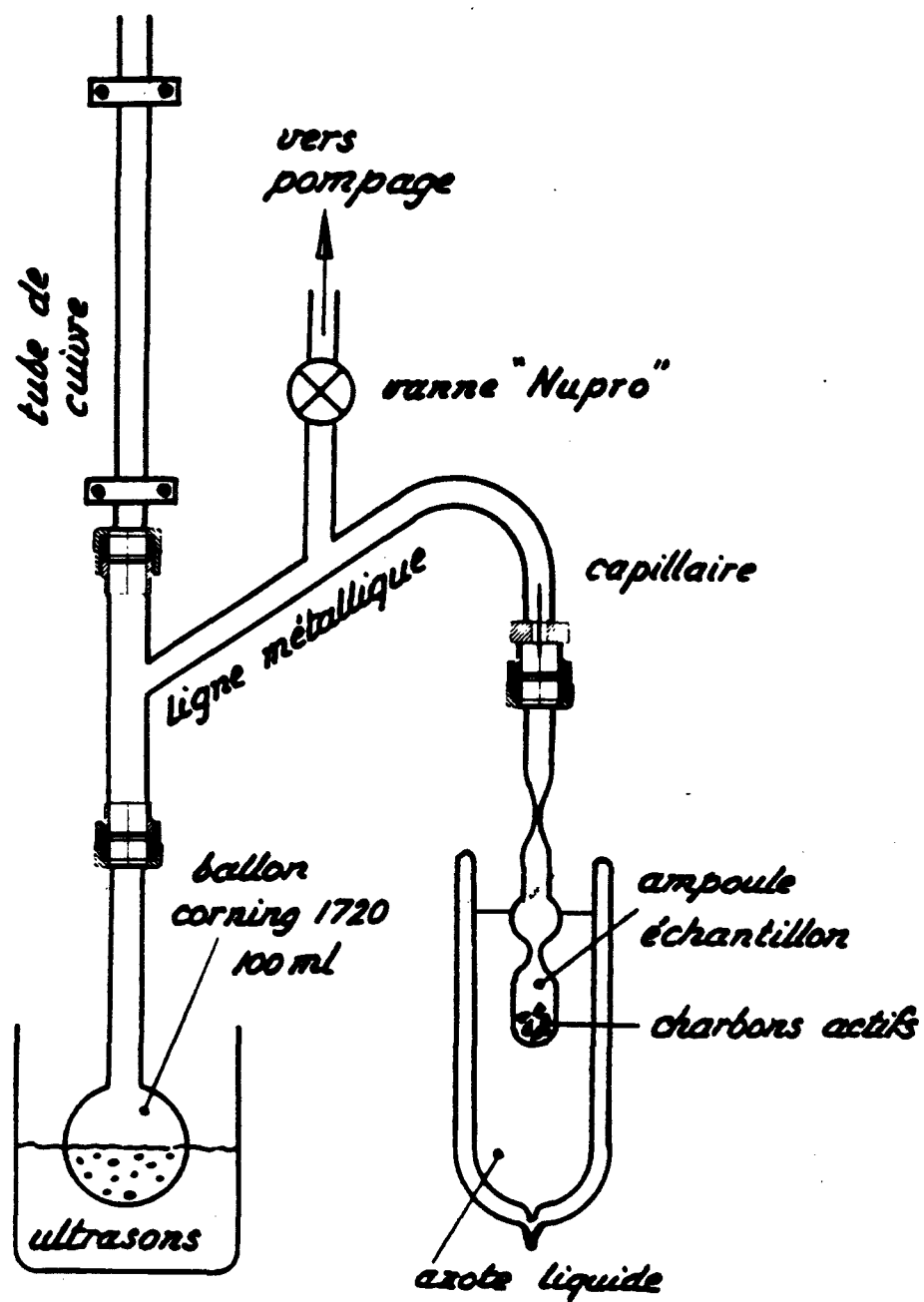
A titre d'exemple, 40 g d'eau de mer de concentration 1 TU stockée pendant 6 mois génère  $2.74 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3 tritiumgénique soit environ 1000 fois moins que la quantité d'hélium-3 dissous dans l'eau de mer avant dégazage. Nous entrevoyons ici la difficulté majeure de la méthode de mesure de l'hélium par spectrométrie de masse quand elle est appliquée aux échantillons tritium.

Nous reportons ci-dessous les teneurs moyennes typiques d'eaux océaniques telles que celles étudiées dans ce travail :

type d'échantillon	teneurs en tritium
Mer Rouge	1 à 3 TU
Méditerranée	
surface	5 à 8 TU
fond	1.2 à 2.5 TU
Atlantique Nord	
surface	4 à 6 TU
800 < z < 1500m	1 à 2 TU

## 2. METHODE D'EXTRACTION DES GAZ DISSOUS





**Figure 2** : Ligne d'extraction des gaz dissous à partir d'échantillons d'eau de mer (tubes de cuivre).

## 2.1. TECHNIQUE DE PRELEVEMENT :

Les échantillons sont prélevés à partir de bouteilles d'hydrologie classiques (Niskin ou GO Flow) suivant le principe de la méthode décrite par WEISS (1969).

Le tube échantillon consiste en un tube de cuivre (qualité frigorifique, glacé intérieur, déshydraté), de 1 m de long et 0.7 cm de diamètre intérieur. Le tube est solidaire d'un support en aluminium de même que deux pinces (de frigoriste, Imperial-Eastman type 105 FF), placées aux deux extrémités du tube. L'eau est transférée à partir de la bouteille, par gravité, après avoir balayé le volume du tube et des tuyaux (tygon) de raccordement. Le prélèvement doit être réalisé dès la remontée des bouteilles, avant tout autre prélèvement, pour limiter le dégazage. La pince supérieure est alors fermée jusqu'au contact métal-métal des mâchoires, le tube est retourné et frappé pour chasser les bulles d'air résiduelles puis la seconde pince est fermée. Le tube est séché et chaque extrémité est vidée de l'eau de mer résiduelle, puis remplie d'eau douce (afin de limiter la corrosion et la diffusion). Environ 40 cm<sup>3</sup> d'eau de mer sont ainsi échantillonnés de façon étanche.

Ce type de matériel s'avère être le système le plus efficace contre une éventuelle contamination vis-à-vis de l'hélium. Des tests d'étanchéité réalisés sur les pinces au spectromètre de masse ont conduit à des résultats aussi bons que ceux obtenus pour les meilleures vannes métalliques à soufflet soit un taux de fuite inférieur à  $5.10^{-9}$  atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

Nous indiquerons plus loin les diverses précautions prises au-niveau d'une éventuelle contamination par le tritium. Pour l'hélium, les prélèvements doivent être réalisés à l'extérieur, dans une zone bien aérée et exempte de toute contamination par de l'hélium provenant d'autres manipulations effectuées à bord. Lors du prélèvement 5 à 10 % de l'hélium total provient de microbulles d'air ; un enrichissement de la teneur de l'atmosphère environnante par de l'hélium-4 (l'hélium -sous forme d'hélium 4 pur- est un gaz vecteur fréquemment utilisé en chromatographie) peut donc, si l'on n'y prend garde, totalement altérer les mesures (LUPTON, 1976).

## 2.2. TECHNIQUE D'EXTRACTION ET DE DEGAZAGE :

### 2.2.1. Ligne d'extraction et protocole analytique :

Le schéma de la ligne d'extraction est donné sur la Figure 2. Le tube échantillon est relié par des raccords CAJON à la ligne, entièrement métallique, permettant d'obtenir une pression inférieure à  $2.10^{-5}$  torr (pompe à diffusion d'huile). Une ampoule de verre de forme étudiée, contenant 0.6 g de charbon végétal actif, et un ballon de 100 ml en verre "supremax" d'aluminosilicate (CORNING 1720) sont également placés sur la ligne par l'intermédiaire de raccords CAJON. L'ensemble est pompé et étuvé pendant 12 h à  $150^{\circ}\text{C}$  jusqu'à atteindre une pression au-moins égale à  $2.10^{-5}$  torr.

La ligne est alors isolée du groupe de pompage et l'eau de mer est introduite dans le ballon de 100 ml en réouvrant la partie du tube écrasée par la pince inférieure : l'écoulement ainsi réalisé doit être lent de façon à ne pas noyer la ligne et l'équilibrage du système dure ainsi pendant 15 minutes. Un vase Dewar d'azote liquide est alors placé sous l'ampoule et un bain à ultrasons sous le ballon.

L'ensemble des gaz dissous dans l'eau de mer échantillonnée sont transférés dans l'ampoule, la majeure partie des gaz s'adsorbant sur les charbons à  $77^{\circ}\text{K}$ . L'hélium, qui n'est pratiquement pas piégé sur les charbons actifs, est transféré dans l'ampoule par le flux de vapeur d'eau qui s'établit entre l'échantillon d'eau du ballon vers l'ampoule où la vapeur d'eau se congèle. Ce système fonctionne à la manière d'une pompe à diffusion. La présence d'un capillaire à l'entrée de l'ampoule empêche toute rétrodiffusion de l'hélium. Cette phase d'extraction proprement dite est réalisée pendant 15 minutes. L'ampoule est alors scellée au chalumeau et la ligne est réouverte sur le groupe de pompage.

L'eau contenue dans le ballon subit alors un dégazage final sous ultrasons pendant quelques minutes. Le ballon est à son tour scellé au chalumeau. Il est ensuite stocké pendant au-moins un an dans un congélateur ( $-20^{\circ}\text{C}$ ).

L'ensemble du système d'extraction comprend 6 lignes de ce type. En routine sont réalisées 6 extractions-dégazages par jour permettant d'obtenir 6 échantillons hélium (ampoules, analysables tout de suite après l'extraction) et 6 échantillons tritium (ballons, analysés au-moins un an après).

#### 2.2.2. Rendement d'extraction :

Le taux de récupération de l'hélium a été évalué à partir de l'hélium résiduel dans l'échantillon d'eau avant le dégazage final. Il est supérieur à 99.5 % et tout à fait comparable à ceux reportés par JENKINS (1981) et FUCHS (1984).

Nous reportons ci-dessous les quantités d'hélium (en nombre de coups lus sur l'échelle de comptage du collecteur-4) analysées pour l'ampoule échantillon après l'extraction de  $\approx$  40 g d'eau après 15 minutes d'équilibrage et 15 minutes d'extraction sous ultrasons avec point froid (1) et pour l'hélium résiduel contenu dans le ballon scellé immédiatement après l'extraction (2), ainsi que le taux d'extraction qui en résulte.

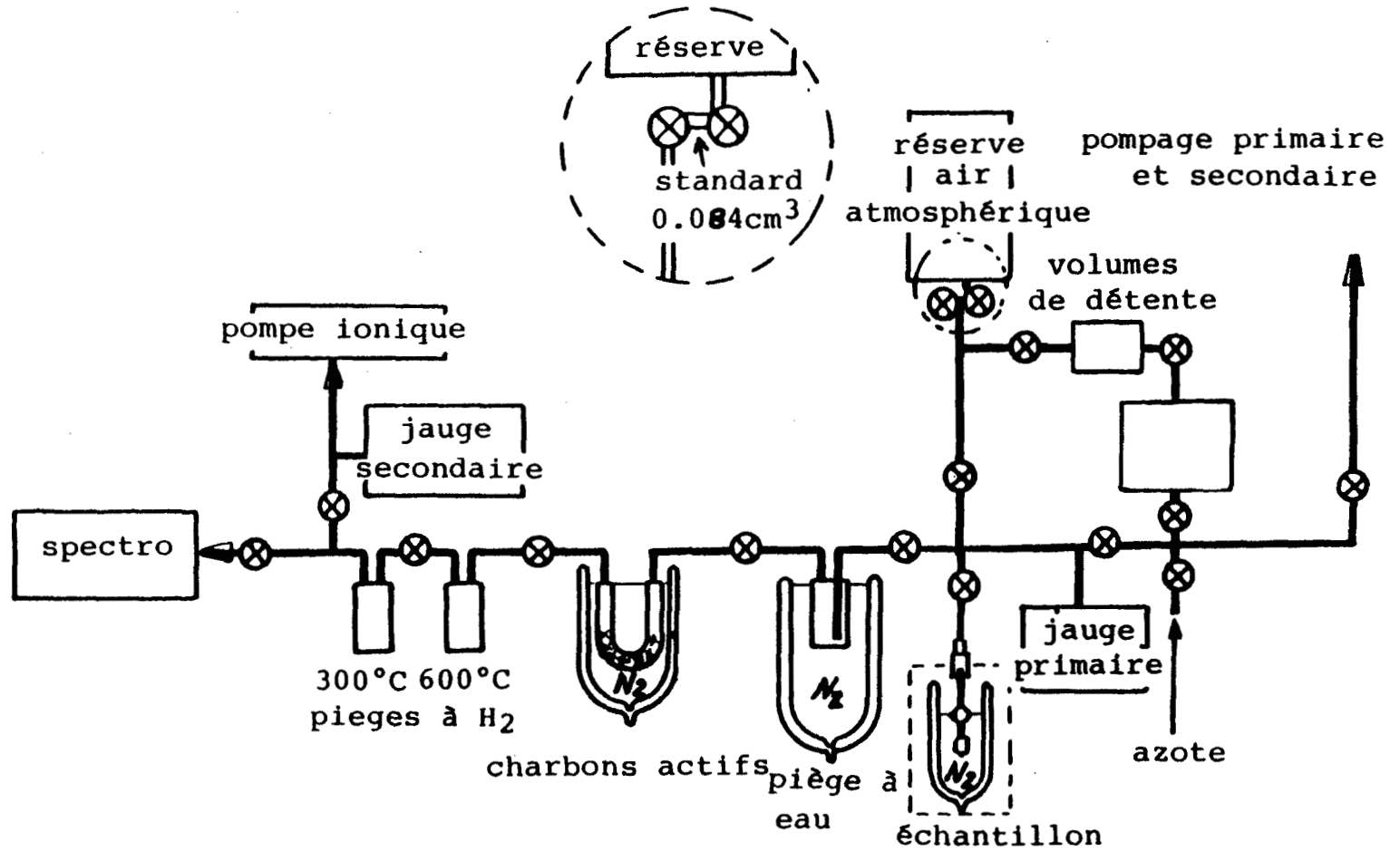
hélium ampoule (1)	résidu ballon (2)	taux d'extraction
1155014	4598	99.6 %
1156068	3628	99.7 %
1141697	6826	99.4 %
1133020	4384	99.6 %
1391000	6988	99.5 %

Le taux d'efficacité moyen de  $99.55 \% \pm 0.1 \%$  est vraisemblablement sous-évalué par le fait que nous ne tenons pas compte dans le calcul de la part de pollution dans la quantité mesurée d'hélium résiduel.

Par ailleurs, il correspond à une limite inférieure, les mesures ayant été réalisées sur des échantillons d'eau douce (eau du lac de Lozère à Orsay) et ne prenant donc pas en compte l'accroissement de l'efficacité de l'extraction observée en présence de sel (cas des échantillons marins).

Nous avons pu vérifier la validité de cette évaluation en considérant les quantités résiduelles d'hélium mesurées après environ un an de stockage dans les ballons tritium : l'ensemble de nos échantillons tritium conduit à un rendement d'extraction de  $99.6 \% \pm 0.8\%$ , tout à fait comparable à la détermination ci-dessus.

Figure 3 : Ligne d'introduction du spectromètre de masse.



### 3. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE :

#### 3.1. LA LIGNE D'INTRODUCTION :

##### 3.1.1. Description d'ensemble :

La Figure 3 décrit la ligne de préparation et d'introduction des échantillons (ampoules ou ballons). Après la mise en place de l'échantillon sur la ligne, celle-ci est pompée jusqu'à une pression résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  torr. La ligne est alors isolée des groupes de pompage (pompe ionique et pompe à diffusion) et l'extrémité supérieure de l'échantillon est cassée. Les gaz sont transférés sur un piège à vapeur d'eau (à 77°K dans l'azote liquide) pendant 1 minute puis sur un piège à charbons actifs à 77°K pendant 5 minutes. Lors de cette phase la quasi-totalité des gaz sont adsorbés sur les charbons. Ainsi, parmi les gaz dissous dans l'échantillon d'eau de mer initial, seuls sont admis dans le spectromètre l'hélium et une fraction du néon.

##### 3.1.2. : Calibration des échantillons :

Les quantités d'hélium-3 et d'hélium-4 des échantillons sont déterminées par comparaison avec des standards atmosphériques de rapport isotopique connu ( $R_A = 1.384 \cdot 10^{-6}$ ). Le volume de l'aliquote d'air est tel que la quantité d'hélium contenue dans les standards soit directement comparable à celle des échantillons (environ  $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ NTP}$  d'hélium-4 dans 40  $\text{cm}^3$  d'eau de mer).

Le volume de l'aliquote est construit à partir de deux vannes métalliques Nupro accolées. Il a été mesuré à la jauge de Mc LEOD et est égal à 0.08573  $\text{cm}^3$  à 0.7% près. Son remplissage est assuré à partir d'une bouteille en acier inoxydable de 5320  $\text{cm}^3$  elle-même contenant de l'air atmosphérique prélevé dans des conditions de température, pression et humidité connues. Le volume réel  $v$  d'hélium correspondant à une aliquote est évalué par la relation

$$v = 5.24 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{p-ax}{T} \right) \cdot \left( \frac{273}{760} \right) \quad (2)$$

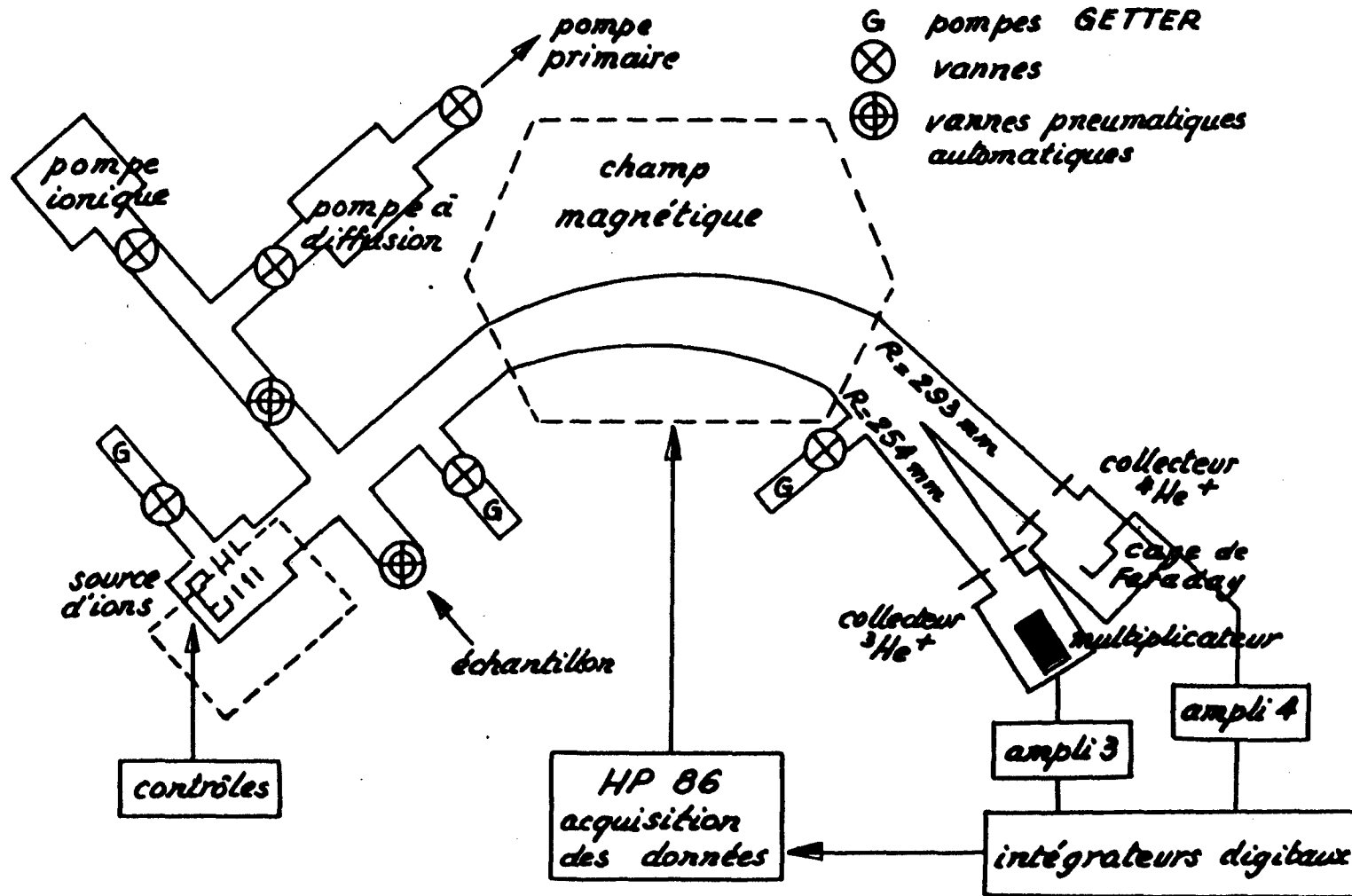
avec  $v$  = volume d'hélium-4 en  $\text{cm}^3 \text{ NTP}$  (dénommé une dose)

$T$  = température en °K lors du prélèvement

$p$  = pression atmosphérique en mm Hg

$x$  = pression de vapeur d'eau à la température  $T$  (en mm Hg)

Figure 4 : Schéma d'ensemble du spectromètre de masse.



a = taux d'humidité de l'air lors du prélèvement.

Pour les échantillons d'hélium les standards utilisés sont de 4 doses (c'est à dire 4 volumes aliquotes) afin d'obtenir des quantités d'hélium comparables à celles contenues dans les échantillons marins et de s'affranchir de corrections liées à la non-linéarité de la réponse du spectromètre (cf. §.3.2.5.). Pour le tritium les standards utilisés sont constitués par des volumes correspondant à une dose.

Les soutirages successifs des doses à partir de la réserve d'air atmosphérique entraînent une légère modification de la quantité d'hélium contenue dans la dose au fur et à mesure de la fabrication des standards. Au bout de i soutirages la quantité réelle d'une dose est donnée par :

$$v_i = v_1 \cdot \left( \frac{C}{C + c} \right)^{i-1}$$

où  $v_i$  = volume de la  $i^{\text{ème}}$  dose

$v_1$  = volume d'hélium contenu dans la première dose, donné par la relation (2),

$C$  = volume du réservoir d'air atmosphérique = 5320 cm<sup>3</sup>,

$c$  = volume de l'aliquote d'air = 0.085 cm<sup>3</sup>

On obtient :  $v_i = v_1 \cdot (0.999984)^{i-1}$

soit une erreur relative sur la quantité d'hélium de la  $i^{\text{ème}}$  dose par rapport à la première dose :

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{v_1 - v_i}{v_i} = 1 - (0.999984)^{i-1}$$

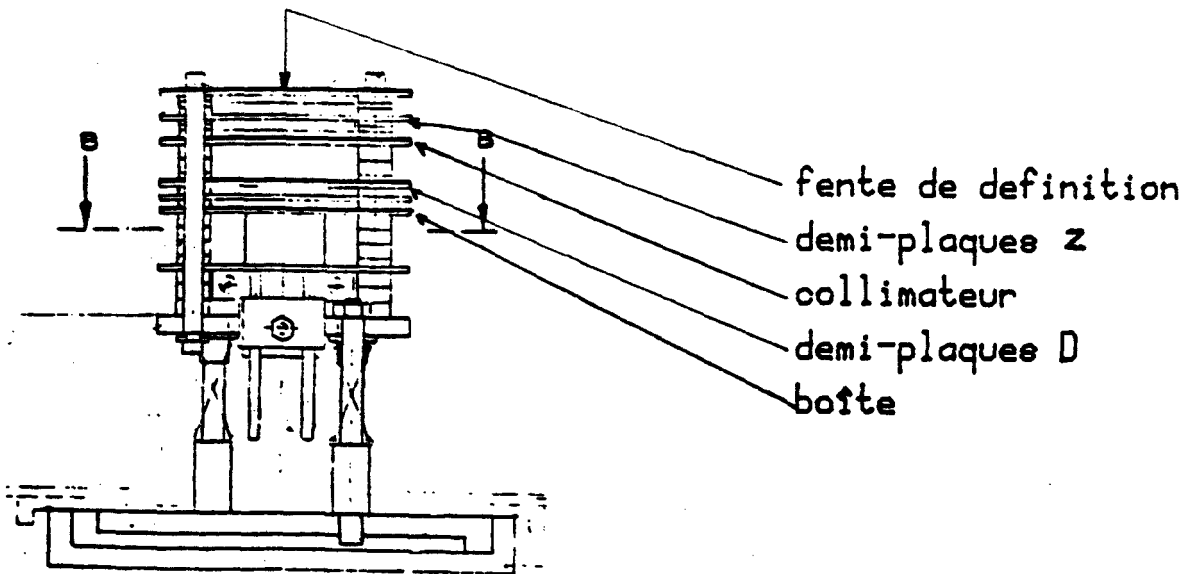
On calcule que les écarts sont de 0.16 % après un soutirage de 100 doses et de 1.6 % après un soutirage de 1000 doses. Dans la pratique, ce dernier résultat correspond à environ 2 mois d'analyses d'échantillons hélium, à raison de 6 échantillons et 6 standards 4 doses par jour.

### 3.2. LE SPECTROMETRE DE MASSE :

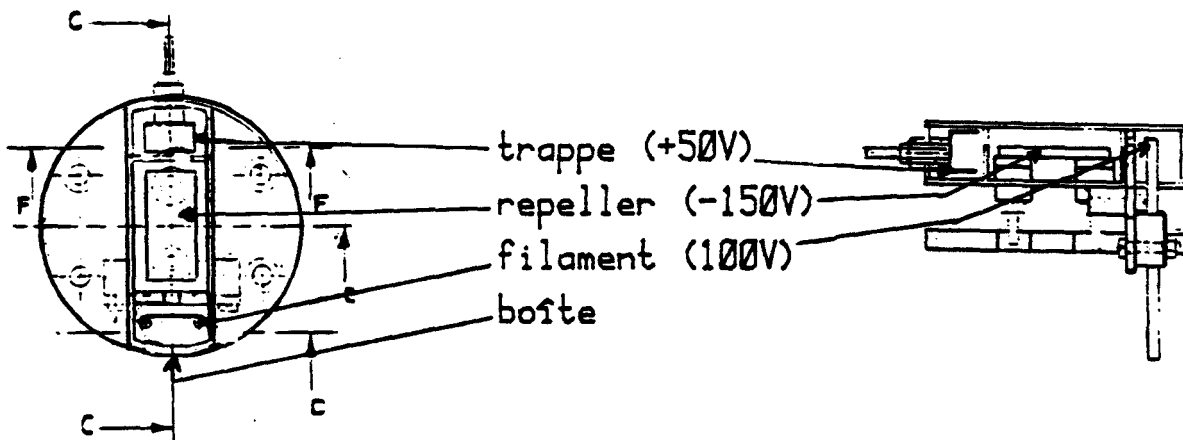
#### 3.2.1. Description d'ensemble :

Le schéma du spectromètre est donné sur la Figure 4. L'appareil utilisé est un prototype VG 3000 à secteur magnétique (90°) et double collection conçu pour la mesure simultanée des isotopes de l'hélium, hélium-4 et hélium-3. Le spectromètre est muni d'une source à haute sensibilité (type NIER) et fonctionne en mode statique. Le groupe de pompage





a) Schéma d'ensemble



SECTION B-B.

SECTION C-C.

b) Schéma de la boîte (les d. d. p. indiquées sont relatives au potentiel de la boîte (+3000V))

Figure 5 : Schéma de la source du spectromètre (d'après la documentation fournie par VG Micromass LTD, Winsford, U.K.)

est constitué par une pompe à diffusion d'huile et une pompe ionique et permet d'atteindre une pression limite voisine de  $10^{-10}$  torr. En mode statique trois pompes GETTER maintiennent une basse pression en adsorbant la quasi-totalité des gaz actifs résiduels et des hydrocarbures.

### 3.2.2. Description de la source d'ions :

Le schéma de la source est reporté sur la Figure 5. Elle comprend une boîte dans laquelle les ions sont formés par bombardement électronique et un empilement de plaques et demi-plaques. La tension appliquée à la boîte ( $\sim 3000$  V) définit l'énergie des ions à leur entrée dans le tube du spectromètre. Le faisceau d'électrons est émis par un filament de tungstène et dirigé vers une trappe : le courant d'émission du filament ( $\sim 6$  mA) est régulé par l'intermédiaire du courant trappe ( $\sim 1$  mA). Les électrons sont accélérés par une tension filament-boîte d'environ 90-100 V (énergie d'ionisation) et collimatés par un champ magnétique. A l'intérieur de la boîte un repousseur permet d'optimiser l'intensité et la focalisation du courant ionique obtenu. Les ions émis passent au-travers de plusieurs plaques permettant d'ajuster la focalisation. Tous les réglages de la source sont vérifiés avant chaque série d'analyses, le matin.

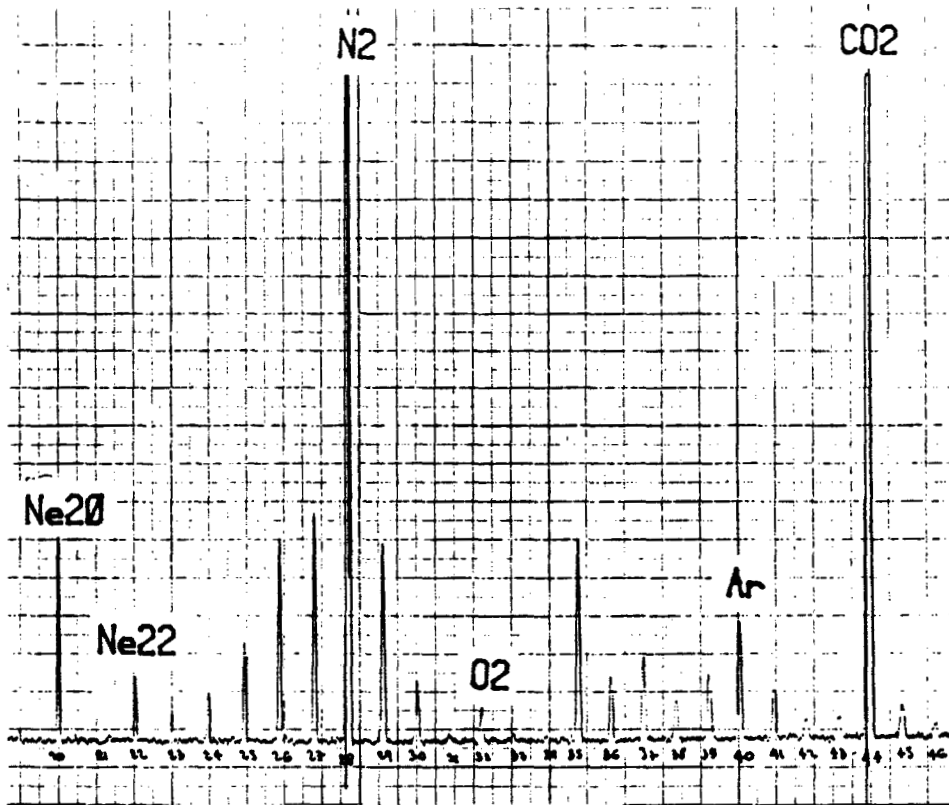
### 3.2.3. Le collecteur-4 :

#### a) description :

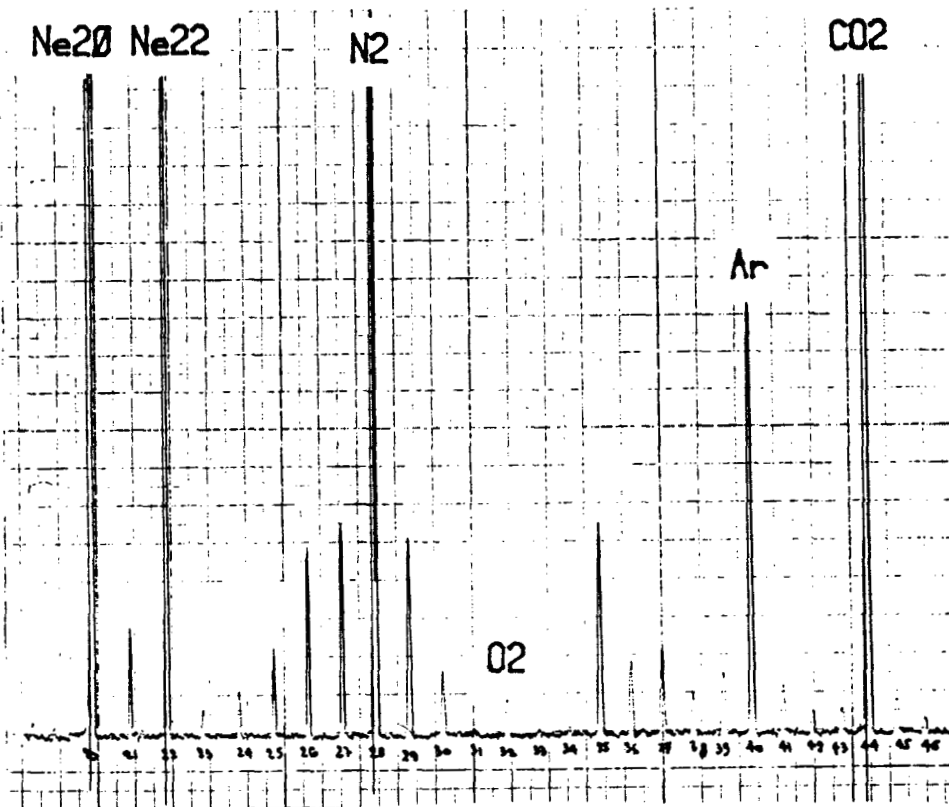
Le courant ionique d'ions  $^4\text{He}^+$ , typiquement  $10^9$  ions/s pour  $40$  cm<sup>3</sup> d'eau, est recueilli dans une cage de Faraday. Il est amplifié par un convertisseur tension-fréquence puis délivré sur un intégrateur digital (le temps d'intégration utilisé est de 5 secondes). Le signal final obtenu est proportionnel au nombre d'ions  $^4\text{He}^+$  introduits dans le spectromètre.

#### b) ions détectables :

Le signal obtenu sur le collecteur-4 permet d'analyser les ions de masses comprises entre 3 et 50 en utilisant un balayage automatique du champ magnétique de l'aimant-tube. La Figure 6 indique deux exemples d'analyses obtenues respectivement pour une aliquote d'air ( $\sim 0.085$  cm<sup>3</sup> NTP) après passage sur la ligne d'introduction (Figure 6a) et pour les résidus du spectromètre celui-ci étant isolé du groupe de pompage (Figure 6b). Dans les deux cas apparaissent des pics correspondant aux ions  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  et  $\text{Ne}^+$  représentant les résidus (incomplètement pompés ou provenant du dégazage



a)



b)

**Figure 6** : Analyses des résidus du spectromètre :  
 a) spectromètre vide, isolé du groupe de pompage  
 b) spectromètre + une aliquote

des parois du spectromètre lorsque celui-ci est isolé du groupe de pompage ). Les différences observées entre les Figures 6a et 6b se situent principalement au-niveau du néon , non totalement piégé lors de la préparation de l'échantillon atmosphérique sur la ligne d'introduction.

### 3.2.4. Le collecteur-3 :

#### a) le multiplicateur d'électrons : (Figure 7)

Le multiplicateur JONHSTON MM1 utilisé est constitué de 20 dynodes cuivre-béryllium productrices d'électrons secondaires quand elles sont soumises à un impact d'ions (Figure 7a). Les électrons générés à la surface de la première dynode sont accélérés par la tension inter-dynodes appliquée (  $\sim 3000/20$  Volts) et la multiplication en chaîne des électrons est ainsi établie. Les impulsions obtenues sur l'anode (Figure 7b) sont de l'ordre de  $10^6$  fois plus nombreuses que les impulsions incidentes arrivant sur la première dynode. Le gain obtenu est fonction de la tension totale appliquée suivant la courbe de la Figure 8. Les impulsions de sortie sont intégrées en courant via un amplificateur basse fréquence. Le signal final (comme le signal  $^4\text{He}^+$  ) est délivré par un intégrateur digital et est proportionnel au nombre d'ions  $^3\text{He}^+$  introduits dans le spectromètre (temps d'intégration de 5 secondes).

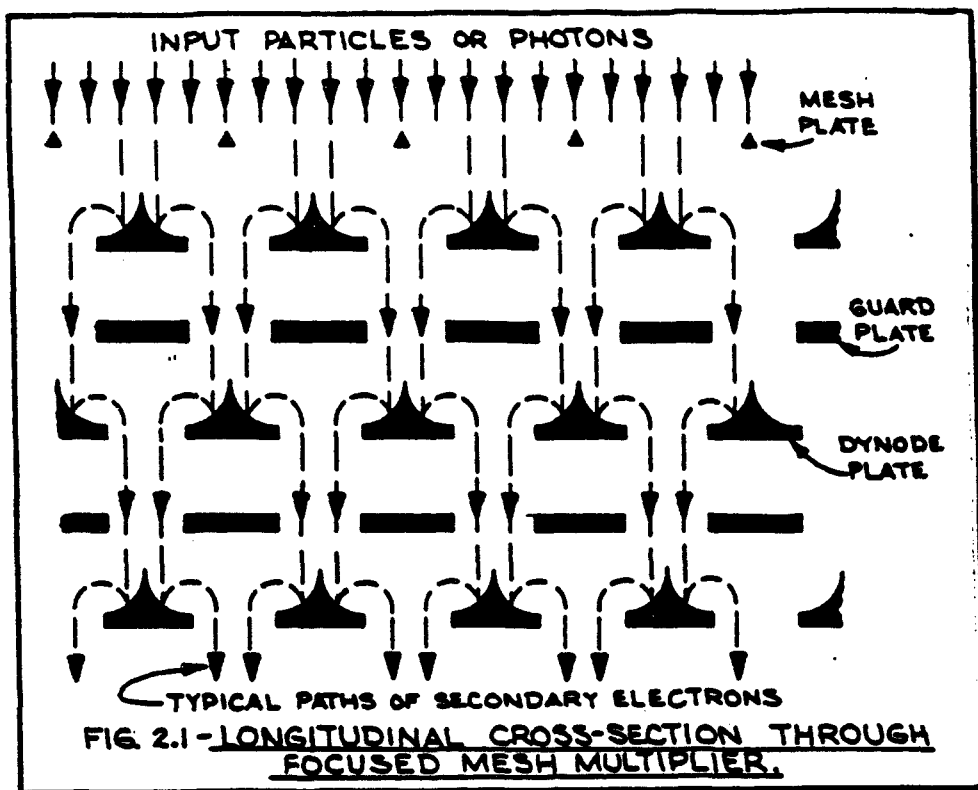
Le défaut majeur de ce système réside dans sa fragilité extrême. Les couches Be-Cu ont un très mauvais comportement vis à vis d'une mise à l'air, même sec ; la seule mise en place du multiplicateur, avec le plus de précautions possibles (entrée d'azote dans le spectromètre...), voit le gain fourni par le constructeur diminuer ; par ailleurs, les précautions habituelles prises lors de l'utilisation de systèmes multiplicateurs d'électrons doivent être respectées pour limiter le vieillissement au-cours du temps d'utilisation (le signal de sortie doit être inférieur à  $1 \mu\text{A}$ ).

Toutes les analyses relatives aux données exploitées dans ce travail ont été réalisées avec ce type de multiplicateur.

Des essais sont en cours avec un autre type de multiplicateur ( ETP-AEM 1000) et en mode de comptage impulsif via un discriminateur. Ce système permet de diminuer sensiblement le bruit de fond.

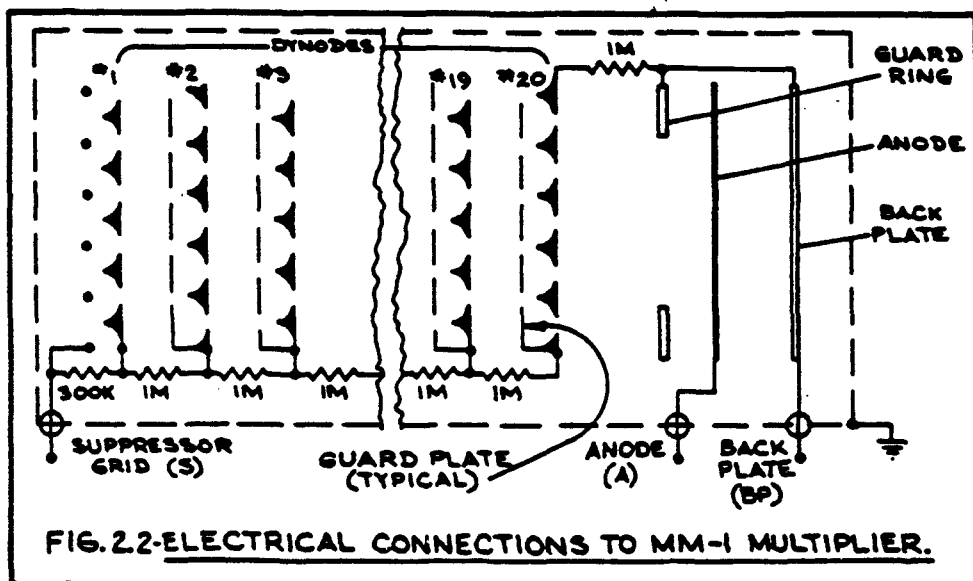
#### b) séparation des pics $\text{HD}^+$ et $^3\text{He}^+$ :

Trois ions de masses voisines sont collectés au-

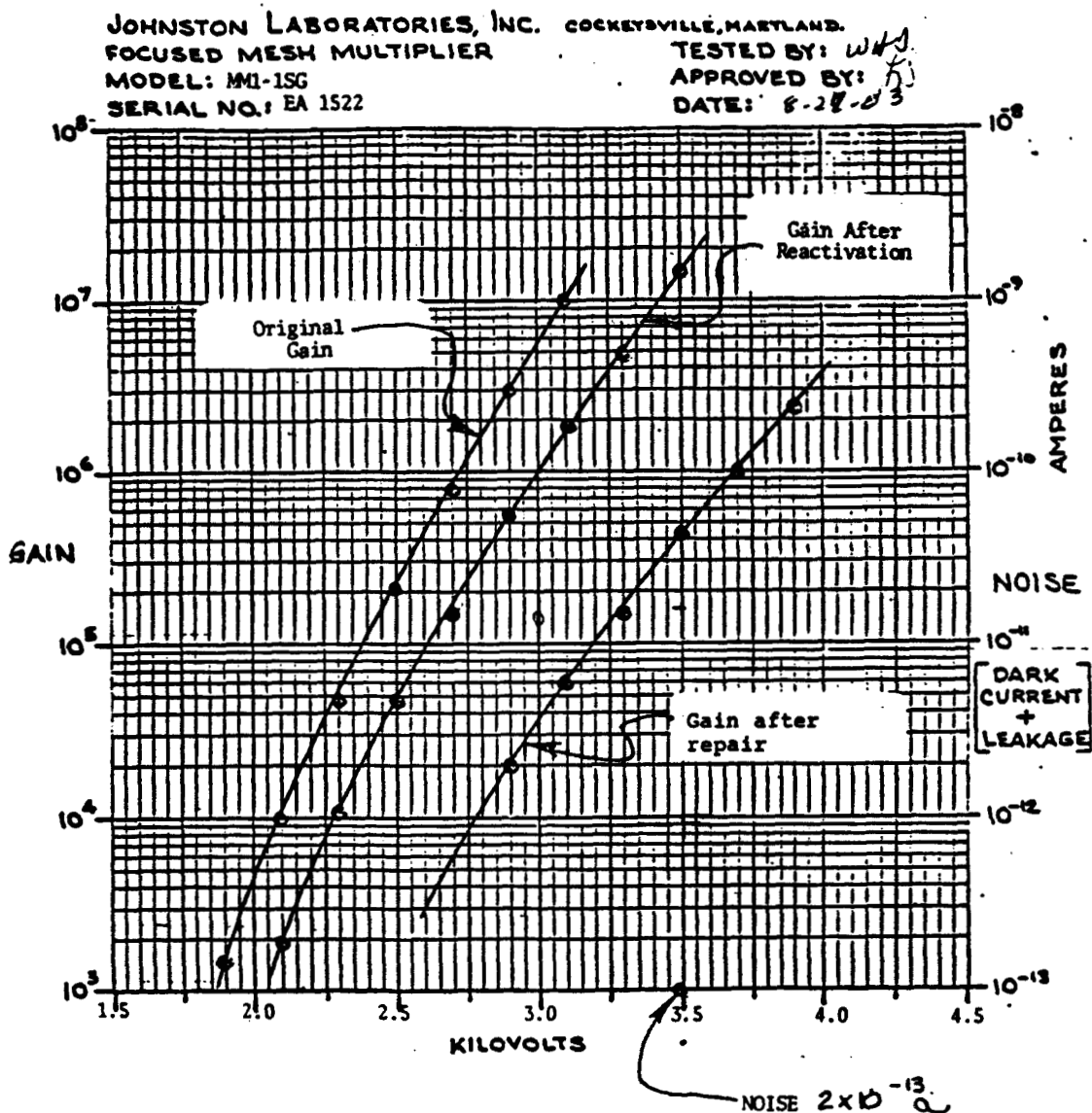


a) schéma de principe

Figure 7 : Multiplicateur d'électrons Johnston MM1 (documentation fournie par JONHSTON Laboratories, Cockeysville, U.S.A.) :



b) schéma d'ensemble



GAIN AS A FUNCTION OF OPERATING VOLTAGE  
 FOR 600 EV INPUT ELECTRONS

**Figure 8** : Courbe de gain du multiplicateur en fonction de la tension d'utilisation (documentation fournie par JOHNSTON Laboratories, Cockeysville, U.S.A.).

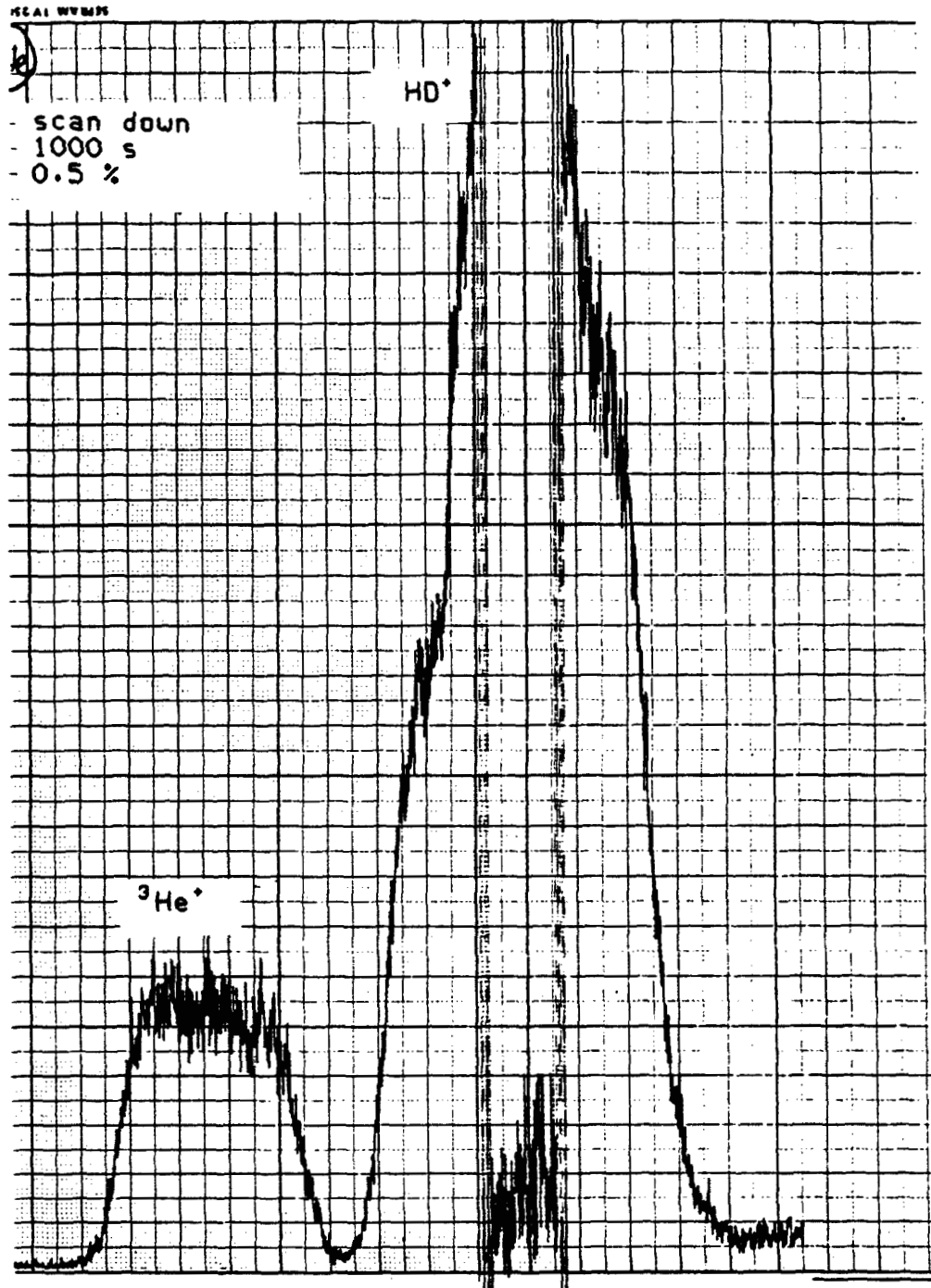


Figure 9 : Séparation HD<sup>+</sup> / <sup>3</sup>He<sup>+</sup> au-niveau du collecteur-3.

niveau du multiplicateur :

ions	masse
$^3\text{H}^+$	3.02391
$\text{HD}^+$	3.0219
$^3\text{He}^+$	3.0160

L'ion  $^{12}\text{C}^{4+}$  peut être également détecté mais il n'interfère pas directement avec les 3 précédents ; il faut cependant veiller à ce que les comptages sur la ligne de base ne soient pas réalisés à proximité du pic  $^{12}\text{C}^{4+}$ .

La Figure 9 montre la séparation entre le pic  $^3\text{He}^+$  et le pic  $\text{HD}^+$ . Le rapport  $\text{HD}^+ / ^3\text{He}^+$  est voisin de 5 et difficilement améliorable. Il peut être supérieur à 35 lors de la remise en route du spectromètre. Nous concevons donc la nécessité d'une bonne séparation des pics. Celle-ci est obtenue par un pouvoir séparateur adéquate (625) et une fente réglable.

### 3.2.5. Etude de la linéarité de réponse du spectromètre :

Nous reportons sur la Figure 10 deux exemples de courbes de sensibilité de la source, pour l'hélium-4, c'est à dire l'étude de la variation du signal  $^4\text{He}$  obtenu sur le collecteur ( $\text{P}^4\text{He}$ ) en fonction du volume de gaz introduit (en nombre de doses  $N$  ou en volume d'hélium-4  $V^4\text{He}$ ).

Le premier cas est relatif à des échantillons de volume compris entre 0 et 16 doses (Figure 10a). Il apparaît que la courbe de réponse  $\text{P}^4\text{He} = f(N)$  n'est pas linéaire ; elle est correctement ajustée par la fonction puissance  $\text{P}^4\text{He} = 1.539 \cdot 10^{-3} \cdot N^{1.121}$

avec  $N$  en nombre de doses et  $\text{P}^4\text{He}$  en nombre de coups. Dans la pratique, nos résultats relatifs aux quantités d'hélium sont calculés par interpolation linéaire entre 0 et 4 doses suivant la relation

$$\text{P}^4\text{He} = 3.597 \cdot 10^{-3} \cdot N.$$

Dans le cas d'un écart de 20 % entre les signaux  $^4\text{He}$  obtenus pour un standard 4 doses et pour un échantillon (20% est la limite supérieure des écarts rencontrés), la prise en compte de la non-linéarité ramène cet écart à une valeur d'environ 23 %. Nous considérons donc que l'effet de non-linéarité de la réponse de la source est de l'ordre de 3 % sur les quantités totales d'hélium dissous dans 40 g d'eau de mer.

Les quantités d'hélium échantillonnées dans les tubes de cuivre ne peuvent représenter exactement celles de l'eau de mer *in situ* : lors de la remontée des bouteilles de



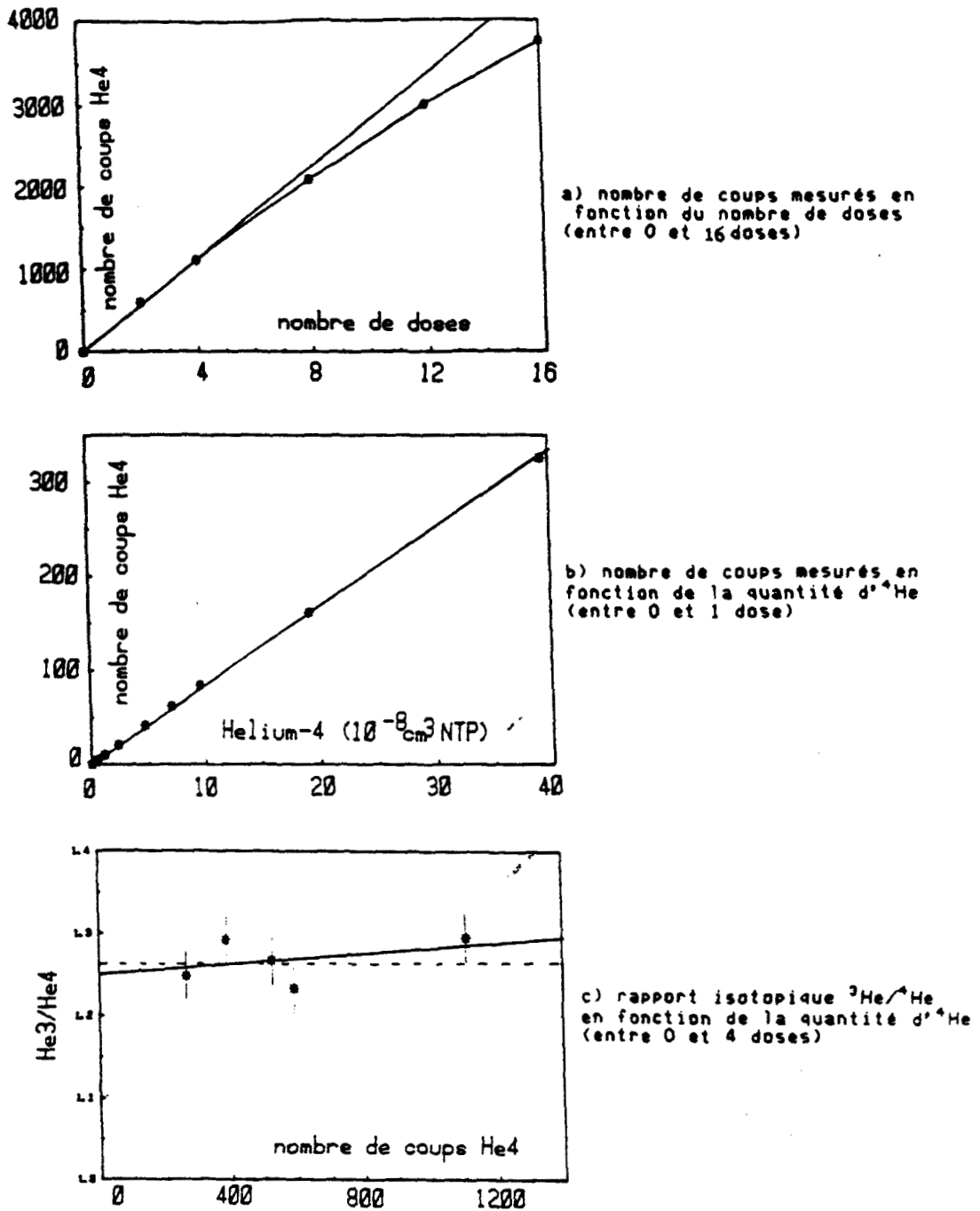


Figure 10 : Etude de la linéarité de réponse de la source

prélèvement, le réchauffement est responsable d'un dégazage de l'eau ; d'autre part, nous avons déjà mentionné l'influence des microbulles d'air emprisonnées dans le tube de cuivre lors de l'échantillonnage. Compte-tenu de ces influences, responsables sans doute pour plus de 3% de variabilité sur les quantités d'hélium total prélevées, nous n'interprétons jamais de façon quantitative les résultats relatifs aux excès par rapport à la solubilité et nous ne jugeons donc pas nécessaire de corriger ces données de l'effet de non-linéarité de la réponse de la source.

Pour les petits échantillons (tritium), la courbe de la Figure 10b indique une réponse quasi-linéaire de la source pour des quantités d'hélium inférieures à 1 dose ( $3.955 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{NTP } ^4\text{He}$  ou  $5.395 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3 \text{NTP } ^3\text{He}$ ). Les petits échantillons sont réalisés à partir d'une ou plusieurs doses et de détentes successives dans un volume de  $18.8 \text{cm}^3$  ( $\pm 0.2 \text{cm}^3$ ) situé sur la ligne d'introduction. Compte-tenu du coefficient de régression obtenu ( $r^2=1$ ) sur l'ajustement de la courbe de réponse entre 0 et 1 dose (Figure 10b) il ne nous a pas paru indispensable d'utiliser des standards de volume inférieur à 1 dose pour calibrer les échantillons tritium.

Nos observations sont en accord avec celles de CLARKE et al (1976) qui rapportent que, pour des échantillons contenant moins de  $7 \cdot 10^{12}$  atomes d'hélium-4 (soit  $2.6 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{NTP } ^4\text{He}$ ), la réponse de la source est linéaire et indépendante de la composition du gaz introduit, notamment au-niveau de la quantité de néon de l'échantillon. Nous avons donc abandonné les essais préliminaires d'un piège cryogénique à  $10^\circ\text{K}$  (reportés dans ANDRIE, 1984), mis en oeuvre dans le but d'adsorber la totalité du néon sur la ligne d'introduction (LOTT and JENKINS, 1984). Il s'avère en effet que l'utilisation de standards 1 dose pour le tritium et 4 doses pour l'hélium donne satisfaction compte-tenu des autres causes d'erreur.

L'effet de la non-linéarité de réponse de la source a été étudié au-niveau du rapport isotopique. La courbe de la Figure 10c indique les variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en fonction du nombre de coups mesurés (entre 0 et 4 doses). La relation obtenue s'écrit  $R = 1.246 + (3.7 \cdot 10^{-5} \cdot N)$ . La moyenne et l'écart-type calculés sur ces 5 déterminations sont  $1.267 \pm 0.024$  (droite en pointillés sur la Figure 10c), l'erreur statistique sur chacune des mesures étant de l'ordre de 0.025. Il ne paraît donc pas justifié de corriger les rapports isotopiques mesurés d'un effet de non linéarité de la source non évident compte-tenu de l'incertitude des mesures.

ECHANTILLON	DELTA BRUT	AVEC INTERPOL. sigma	AVEC [3/4]Moy. reproductib.
SRCB/205M	6.36 %	6.36 %	5.95 %
.....	.....	.28 %	.41 %
SRCB/245M	11.54 %	11.62 %	11.11 %
.....	.....	.30 %	.43 %
SRCB/67M	1.82 %	1.81 %	1.32 %
.....	.....	.29 %	.39 %
SRCB/86M	2.50 %	2.24 %	2.02 %
.....	.....	.29 %	.39 %
SRCB/350M	8.69 %	8.72 %	8.61 %
.....	.....	.32 %	.42 %
SRCB/15M	.37 %	.05 %	.26 %
.....	.....	.26 %	.39 %
SRCB/29M	.44 %	.26 %	.77 %
.....	.....	.33 %	.39 %
ETR2/200M	7.06 %	7.39 %	7.74 %
.....	.....	.30 %	.41 %
ETR2/1200M	4.44 %	4.29 %	4.62 %
.....	.....	.31 %	.40 %

ECHANTILLON	HELIUM4	HELIUM3	EXCES/SOL	He3TRITIUM
SRCB/205M	4.687E-008 +/- .1%	6.879E-014 +/- .9%	26.66%	5.254E-015 +/- 12.1%
SRCB/245M	4.483E-008 +/- .1%	6.904E-014 +/- 1.0%	21.11%	8.267E-015 +/- 8.2%
SRCB/67M	4.544E-008 +/- .1%	6.415E-014 +/- 1.1%	23.14%	2.233E-015 +/- 30.3%
SRCB/86M	4.327E-008 +/- .1%	6.105E-014 +/- 1.2%	16.52%	2.374E-015 +/- 29.7%
SRCB/350M	4.718E-008 +/- .1%	7.078E-014 +/- 1.2%	27.43%	6.808E-015 +/- 12.7%
SRCB/15M	4.171E-008 +/- .1%	5.759E-014 +/- .9%	13.97%	1.058E-015 +/- 33.1%
SRCB/29M	4.219E-008 +/- .1%	5.837E-014 +/- 1.4%	14.86%	1.162E-015 +/- 48.2%
ETR2/200M	4.303E-008 +/- .1%	6.377E-014 +/- 1.1%	15.72%	5.423E-015 +/- 12.5%
ETR2/1200M	4.408E-008 +/- .1%	6.245E-014 +/- 1.2%	18.55%	5.648E-015 +/- 20.9%

HELIUM  
le 20/11/1985

Figure 11 : Exemples de tableaux de résultats obtenus :

- pour une journée d'analyses d'échantillons hélium
- pour une journée d'analyses d'échantillons tritium

ECHANTILLON	CONC. TRITIUM	PREC. STAT.	REPRODUC.	POLL ccHe3
BLANC 1	.10 ( .09 )	+/- .04	+/- .01	8.32E-016
.....	.17 ( .16 )	.....	+/- 8.0 )	.....
BLANC LIGNE	.20 ( .19 )	+/- .18	+/- .01	8.46E-016
.....	.22 ( .20 )	.....	+/- 5.4 )	.....
BLANC LIGNE	.14 ( .13 )	+/- .15	+/- .01	6.91E-016
.....	.32 ( .30 )	.....	+/- 11.0 )	.....
BLANC LIGNE	-.13 ( -.12 )	+/- -.15	+/- .00	5.42E-016
.....	.18 ( .18 )	.....	+/- 7.2 )	.....
BLANC LIGNE	-.18 ( -.19 )	+/- -.17	+/- .00	8.35E-016
.....	.26 ( .26 )	.....	+/- 8.9 )	.....
BLANC LIGNE	-.10 ( -.10 )	+/- -.12	+/- .00	5.58E-016
.....	.13 ( .13 )	.....	+/- 6.5 )	.....
BLANC SPECT	.14 ( .14 )	+/- .12	+/- .01	-.28E-016
.....	.25 ( .25 )	.....	+/- 8.5 )	.....
BLANC SPECT	-.06 ( -.06 )	+/- -.08	+/- .00	1.78E-017
.....	.02 ( .02 )	.....	+/- 1.4 )	.....
EAU MORTE B	1.36 ( 1.47 )	+/- .19	+/- .08	1.95E-015
.....	1.67 ( 1.80 )	.....	+/- 6.5 )	.....

LA PRECISION SUR LE VOLUME DU STANDARD EST 1.72 %  
 LA REPRODUCTIBILITE DU PIC He-3 STANDARD EST 4.36 %  
 LA PRECISION STATISTIQUE DU PIC He-3 STANDARD EST 1.00 %  
 LA REPRODUCTIBILITE DU PIC He-4 STANDARD EST 1.26 %  
 LA PRECISION STATISTIQUE DU PIC He-4 STANDARD EST .07 %

TRITIUM  
le 02/07/1985

### 3.2.6. Acquisition des données :

Le spectromètre est piloté par un micro-ordinateur HEWLETT-PACKARD HP86 réalisant automatiquement l'ouverture et la fermeture des vannes pneumatiques du spectromètre, le centrage et le comptage simultané des pics  $^3\text{He}^+$  et  $^4\text{He}^+$  ainsi que leur ligne de base, le traitement statistique et les calculs finaux. Chaque analyse consiste en une série de 50 comptages de 5 secondes sur les pics suivie de 20 intégrations de 5 secondes sur les "zéros" (ligne de base). Pour le tritium, compte-tenu des très faibles quantités d'hélium analysées (jusqu'à 1000 fois plus faibles que pour l'hélium dissous dans 40 g d'eau), des séries de 300 intégrations sur les pics suivies de 50 intégrations sur les zéros sont réalisées. Les résultats sont calculés par le micro-ordinateur en tenant compte des erreurs statistiques sur chacune des séries de comptage des pics et de la reproductibilité des standards sur une journée. Nous reportons sur la Figure 11 des exemples de résultats obtenus à-partir d'échantillons hélium ou tritium.

## 4. UTILISATION DE LA METHODE A LA MESURE DE L'HELIUM :

### 4.1. REPRODUCTIBILITE DES ANALYSES DE STANDARDS :

La Figure 12 montre un exemple d'enchaînement des rapports isotopiques obtenus pour différents standards sur l'ensemble d'une journée. En routine, l'erreur statistique sur la mesure de l'isotopie est d'environ  $\pm 0.15 \%$ , en valeur absolue, pour 50 comptages. La précision des mesures, évaluée à partir de l'écart-type de la distribution du rapport isotopique des standards sur une journée est de  $\pm 0.20 \%$ . Au-niveau de la mesure de la quantité d'hélium total, pour les standards, la précision statistique est de  $0.1 \%$  alors que la reproductibilité sur les standards d'une journée est d'environ  $0.3 \%$ .

### 4.2. REPRODUCTIBILITE DES ANALYSES D'ECHANTILLONS :

Plusieurs tests de reproductibilité sur la mesure des quantités d'hélium et du rapport isotopique d'échantil-

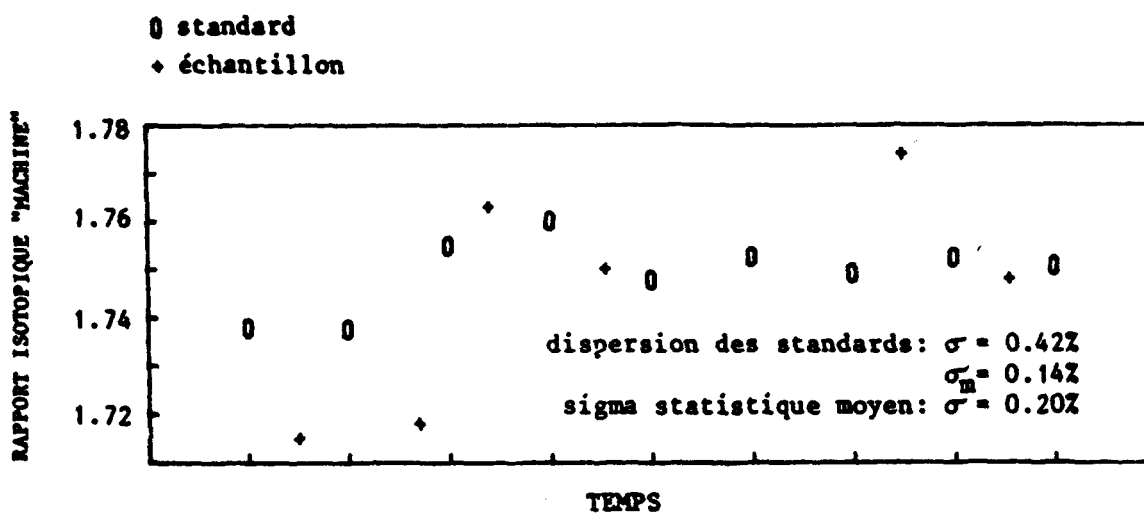


Figure 12 : Exemple d'enchaînement des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenus pour les standards 4 doses d'une journée.

lons prélevés sur la même eau de mer ont été réalisés. Nous reportons dans la Table 1 les résultats obtenus à partir d'une part de 13 échantillons d'une eau de surface (Table 1a) et d'autre part de 9 échantillons d'eau de fond (Table 1b). Les rapports isotopiques sont reportés sous forme de  $\delta^3\text{He}\%$  ; les quantités d'hélium analysées sont reportées sous forme des excès en hélium-4 par rapport à la solubilité théorique (WEISS, 1971). Pour la première série d'échantillons, le résultat obtenu est tout à fait satisfaisant au niveau du  $\delta^3\text{He}\%$  égal à  $-1.41\% \pm 0.4\%$ . Cette valeur correspond à celle reportée par FUCHS et al (1987) pour des eaux de surface, avec un léger excès d'hélium-3 par-rapport au  $\delta\%$  de l'équilibre de solubilité ( $-1.66\%$ ). La reproductibilité sur le  $\delta^3\text{He}$  ( $\pm 0.4\%$ ) est deux fois plus grande que la reproductibilité obtenue à partir de standards : ceci est dû aux erreurs introduites par l'échantillonnage et l'extraction. La valeur moyenne et la dispersion des excès d'hélium-4 observés ( $12.7\% \pm 5\%$ ) reflètent également ces erreurs. Nous devons considérer la reproductibilité de  $\pm 0.4\%$  sur les  $\delta^3\text{He}$  comme une limite supérieure étant donné la méthode utilisée pour préparer cette série d'échantillons : les extractions ont été faites à partir d'environ 40 g d'eau pesés dans un ballon puis congelés ; placés sur la ligne d'extraction, les ballons ont alors été pompés puis décongelés ; la faible reproductibilité de cette méthode est visualisée par l'importante dispersion des excès d'hélium mesurés.

Pour la deuxième série d'analyses, les échantillons ont été préparés dans des tubes de cuivre à partir d'une réserve d'eau de 50 litres. Les résultats sont excellents au niveau de la reproductibilité des quantités d'hélium-4 extraites ( $10\% \pm 0.75\%$ ). L'écart-type sur les distributions des  $\delta^3\text{He}\%$  de  $0.7\%$  est nettement moins satisfaisant que pour la première série. Il est vraisemblablement dû au fait que l'eau utilisée, bien que prélevée sous pression atmosphérique, n'ait pas été suffisamment équilibrée avec l'air sus-jacent comme l'indique la valeur moyenne des  $\delta^3\text{He}$  mesurés de  $5.26\%$  (à comparer au  $-1.66\%$  de l'équilibre de solubilité).

Nous résumons ci-dessous les performances de la méthode en ce qui concerne la mesure du  $\delta\%$  :

REPRODUCTIBILITE	erreur statistique (50 comptages)	reproductibilité des standards	reproductibilité des échantillons
$\delta^3\text{He}\%$	$\pm 0.15\%$	$\pm 0.20\%$	$\pm 0.40\%$

et la mesure des excès d'hélium par rapport à la solubilité théorique :

**TABLE 1 : a) test de reproductibilité sur une eau de surface**

$\delta^3\text{He}$ %	excès par rapport à la solubilité théor.
-1.34	5.43
-0.82	21.31
-2.18	11.33
-1.12	17.08
-1.58	11.16
-1.21	21.9
-1.18	9.49
-2.02	11.09
-1.47	12.51
-0.98	11.04
-1.74	3.45
-1.61	15.7
-1.08	14.3

$\delta^3\text{He}$  moyen = -1.41 %  $\pm$  0.40 %

excès moyen = 12.75 %  $\pm$  5%

**b) test de reproductibilité sur une eau de fond**

$\delta^3\text{He}$ %	excès par rapport a la solubilité théor.
5.22	10.39
4.18	8.30
6.51	9.89
5.17	10.69
5.53	9.13
4.74	10.67
4.57	10.37
6.34	9.98
5.09	10.40

$\delta^3\text{He}$  = 5.25 %  $\pm$  0.7 %

excès moyen = 10 %  $\pm$  0.75 %

REPRODUCTIBILITE	erreur statistique	reproductibilité standards	reproductibilité échantillons
quantité ( $^4\text{He}$ )	$\pm 0.10 \%$	$\pm 0.30 \%$	$\pm 1.0 \%$

## 5. UTILISATION DE LA METHODE A LA MESURE DU TRITIUM :

### 5.1 PRINCIPE DE LA METHODE :

La méthode, relativement facile à mettre en oeuvre pour les mesures de l'hélium océanique, est beaucoup plus délicate pour la mesure du tritium.

Pendant le stockage de l'eau de mer dégazée, le tritium se désintègre en donnant un atome d'hélium-3 suivant la réaction



La relation (1) donnée au §. 1.2.2. relie le volume d'hélium-3 tritiumgénique  ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$  généré pendant le stockage d'un volume  $V$  d'eau à la concentration initiale en tritium  $T_0$  de cette eau et au temps de stockage  $t$ . La mesure par spectrométrie de masse de ce volume  ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$  permet donc d'accéder à la teneur initiale en tritium de l'échantillon :

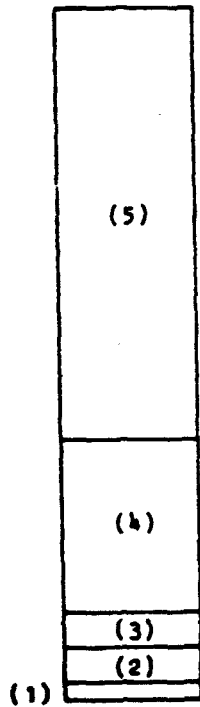
$$T_0 = \frac{{}^3\text{He}_{\text{tri}}}{2.489 \cdot 10^{-15} \cdot V \cdot (1 - e^{-\lambda t})} \quad (3)$$

En fait, dans le calcul de la teneur réelle en tritium de l'échantillon à la date du prélèvement, nous devons introduire différents facteurs de correction pour prendre en compte :

- le fractionnement isotopique intervenant lors du dégazage, évaluable par la perte en eau pendant l'opération, et conduisant à un enrichissement  $\text{HTO}/\text{H}_2\text{O}$ ,
- l'influence de la salinité sur la conversion masse-volume de l'échantillon,
- le temps écoulé entre la date du dégazage et la date du prélèvement.

La formule de détermination de la teneur en tritium





Composition du blanc Ra.  $^4\text{He}$  (unité : ccNTP d'hélium-3)

(1) blanc du spectro seul =  $1.5 \cdot 10^{-16}$

(2) contribution de la ligne d'introduction =  $3 \cdot 10^{-16}$

(3) contribution de la ligne de dégazage =  $3 \cdot 10^{-16}$

(4) résidu de dégazage (à  $t=0$ ) =  $1.5 \cdot 10^{-15}$

(5) résidu de dégazage (après stockage) =  $6 \cdot 10^{-15}$

Figure 13 : Différentes contributions à la pollution des échantillons tritium.

de l'échantillon à la date du prélèvement devient :

$$T = \frac{{}^3\text{He}_{\text{tri}}}{2.489 \cdot 10^{-15}} \cdot \frac{e^{-\lambda t_1}}{(1 - e^{-\lambda t_2})} \cdot \frac{1}{M(1-S)} \cdot \left(1 - 0.1 \cdot \frac{\Delta M}{M}\right) \quad (4)$$

avec :

${}^3\text{He}_{\text{tri}}$  = quantité d'hélium-3 tritiumgénique mesurée (en  $\text{cm}^3\text{NTP}$ )

$\lambda$  = constante radioactive du tritium =  $0.055764 \text{ an}^{-1}$

$t_1$  = intervalle entre les dates de dégazage et d'extraction (en année)

$t_2$  = durée du stockage (en année)

$M$  = masse de l'échantillon d'eau après dégazage (en g)

$\Delta M$  = masse d'eau perdue pendant le dégazage (en g)

Le terme correctif  $\left(1 - 0.1 \cdot \frac{\Delta M}{M}\right)$  est déterminé à partir de la valeur du coefficient de fractionnement  $\alpha = 1.15$  reporté par CLARKE et al (1976).

Une des difficultés de la technique réside dans le fait que les opérations de dégazage et d'analyse spectrométrique elle-même ne se font pas dans un milieu totalement exempt d'hélium et que les matériaux utilisés ne sont pas absolument étanches à l'hélium : la contamination résiduelle, malgré de rigoureuses précautions, atteint quelques  $10^{-15} \text{ cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3 soit, dans certains cas, autant ou plus que la teneur en  ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$  que l'on doit mesurer.

La teneur en  ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$  réelle est calculée connaissant la quantité exacte d'hélium-3 de pollution : celle-ci est déterminée à partir de la teneur en hélium-4 mesurée et du rapport isotopique atmosphérique :

$$\begin{aligned} {}^3\text{He}_{\text{tri}} &= {}^3\text{He}_{\text{total}} - {}^3\text{He}_{\text{pollution}} \\ {}^3\text{He}_{\text{tri}} &= {}^3\text{He}_{\text{total}} - \left({}^4\text{He}_{\text{pollution}} \cdot 1.384 \cdot 10^{-6}\right) \\ &\text{(voir discussion au § 5.2.5)} \end{aligned}$$

## 5.2. ETUDE DE L'HELIUM DE POLLUTION :

La Figure 13 indique la composition du "blanc" de la méthode résultant du résidu de dégazage, de la pollution liée à la ligne d'extraction, de la pollution liée à la ligne d'introduction et du blanc du spectromètre lui-même. A ces différentes causes de contamination s'ajoute la diffusion de l'hélium à-travers le ballon, considérablement réduite par le choix du verre utilisé.

FRANCIS J. NORTON

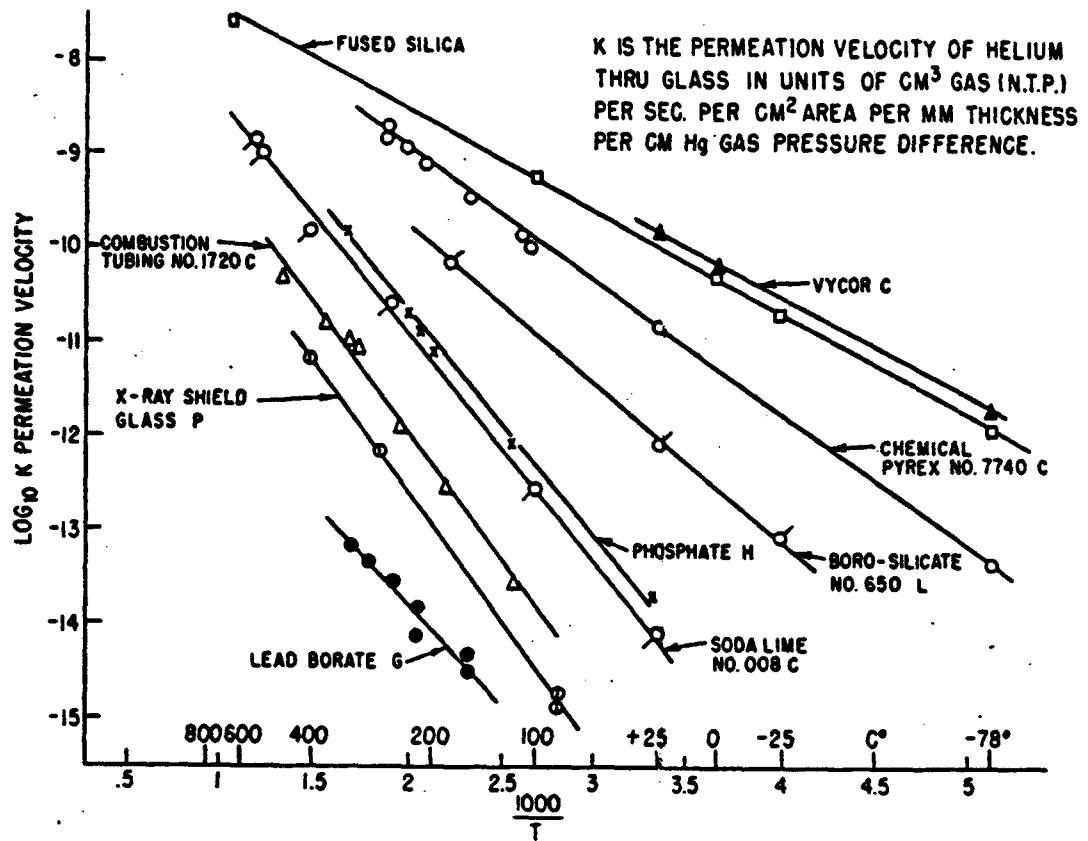


FIG. 3. Helium permeation rate through various glasses as function of temperature.

Figure 14 : Courbes de variation de la perméation de l'hélium pour différents verres en fonction de la température (d'après NORTON, 1957).

### 5.2.1. Etude de la contamination par diffusion à-travers le verre du ballon de stockage :

#### 5.2.1.1. Choix du verre utilisé dans la fabrication des ampoules et des ballons :

Pour un type de verre considéré, la quantité d'hélium diffusant à-travers le verre s'exprime par la relation (ALTEMOSE, 1961) :

$$q \text{ (en cm}^3\text{NTP)} = K \cdot \frac{\Delta p}{d} \cdot S \cdot t \quad (5) \text{ avec}$$

$K$  = taux de perméation du verre (en  $\text{cm}^3\text{NTP}\cdot\text{mm}/\text{cm Hg}/\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\Delta p$  = différence de pression entre les parois interne et externe du verre ( en cm Hg)

$d$  = épaisseur de la paroi de verre (en mm)

$S$  = surface de la paroi de verre ( en  $\text{cm}^2$ )

$t$  = temps de stockage (en secondes)

Le taux de perméation  $K$  s'exprime par  $K = s \cdot D$ , avec

$s$  = solubilité de l'hélium dans le verre (en  $\text{cm}^3\text{NTP}/\text{cm}^3/\text{atm}$ )

$D$  = coefficient de diffusion de l'hélium dans le verre (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ )

La Figure 14 (d'après NORTON, 1957), donne les taux de perméation de différents types de verre dont le pyrex et le verre "supremax" CORNING 1720 de composition (62%  $\text{SiO}_2$ , 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) (d'après NORTON, 1953).

Il apparait que pour un temps de stockage donné, à température ambiante, l'utilisation du verre Corning 1720 permet d'abaisser d'un facteur  $5 \cdot 10^4$  la quantité d'hélium diffusant dans le verre. Le stockage à  $-20^\circ\text{C}$  permet d'abaisser d'un facteur 36 supplémentaire cette contamination.

Dans la pratique nous utilisons donc des ballons en verre Corning 1720 et les échantillons sont conservés au congélateur à  $-20^\circ\text{C}$  pour limiter la contamination par l'hélium atmosphérique.

#### 5.2.1.2. Expériences de diffusion de l'hélium dans du verre Corning 1720 :

Des expériences de diffusion effectuées à partir de ballons vides scellés et recuits à différentes températures ont permis d'évaluer les coefficients de perméation de l'hélium à-travers le verre Corning 1720. Nous reportons ci-dessous les résultats de ces différents tests :

N°	température (°C)	durée (heures)	quantité <sup>4</sup> He (cm <sup>3</sup> NTP)
1	617	17	1.03.10 <sup>-7</sup>
2	617	49	1.02.10 <sup>-7</sup>
3	440	8	6.40.10 <sup>-8</sup>
4	330	31	5.39.10 <sup>-8</sup>

Les deux premières expériences permettent le calcul de la solubilité de l'hélium dans le verre les dimensions des ballons étant 6 cm de diamètre et 1.6 mm d'épaisseur soit un volume de verre de 18 cm<sup>3</sup> environ :

$$s = 1.15.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{NTP } ^4\text{He} / \text{ cm}^3 \text{ de verre}$$

Le taux de perméation K de l'hélium à-travers le verre est fonction de la température suivant la loi d'Arrhénius suivante :

$$K = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{NORTON, 1953}) \text{ avec}$$

K en cm<sup>3</sup>NTP.mm/cm<sup>2</sup>/cm Hg/s

A, constante, en cm<sup>3</sup>NTP.mm/cm<sup>2</sup>/cm Hg/s

Q = énergie d'activation du verre (en cal)

R = constante des gaz parfaits ~ 2 cal/°K

T = température absolue de l'expérience (en °K)

A partir de la relation (5) et de la quantité q d'hélium mesurée pour chacune des expériences, nous avons déterminé les taux de perméation de l'hélium dans le verre Corning 1720 puis les constantes A et Q. Dans les calculs, nous avons considéré :

$$\Delta p = 4.10^{-4} \text{ cm Hg}$$

$$d = 1.6 \text{ mm}$$

$$S = 110 \text{ cm}^2 \text{ (diamètre} = 6 \text{ cm)}$$

$$\text{soit un terme } \frac{\Delta p}{d} \cdot S \cdot 3600 \text{ égal à } 100$$

La relation donnant le taux de perméation de l'hélium dans le verre Corning 1720 en fonction de la température s'écrit donc :

$$K = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} = 1.365.10^{-6} \cdot e^{-\frac{13722}{2.T}}$$

soit, à -20°C :

$$K_{-20c} = 2.28.10^{-18} \text{ cm}^3 \text{NTP.mm} / \text{ cm}^2 / \text{ cm Hg/s}$$

On peut alors calculer la quantité d'hélium susceptible de diffuser à-travers le verre, les ballons étant

stockés pendant un an à  $-20^{\circ}\text{C}$ , en utilisant la relation (5)

$q = 2.10^{-12} \text{cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-4 pendant un an  
soit  $2.7.10^{-18} \text{cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3

Cette contribution s'avère donc être totalement négligeable dans l'inventaire des diverses pollutions de la Figure 13. On peut noter que des analyses d'hélium résiduel dans différents ballons stockés pendant des durées différentes ont conduit à des résultats tout à fait en accord avec ces conclusions.

N.B. : Le rapport isotopique moyen de l'hélium diffusant dans le ballon pendant le stockage correspond à un  $\delta^3\text{He}$  de  $-11\%$ .

#### 5.2.2. Taux de fuite du spectromètre :

La Figure 15 indique l'évolution de la quantité d'hélium contenue dans le spectromètre lorsqu'il est isolé, vide, du groupe de pompage. La première partie de la courbe obtenue correspond au dégazage du spectromètre, la deuxième partie constituant réellement le taux de fuite.

On évalue ainsi la contribution du "blanc" de spectromètre à la pollution totale de l'échantillon (pour un temps d'analyse de 26 minutes) égale à  $1.5.10^{-16} \text{cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3.

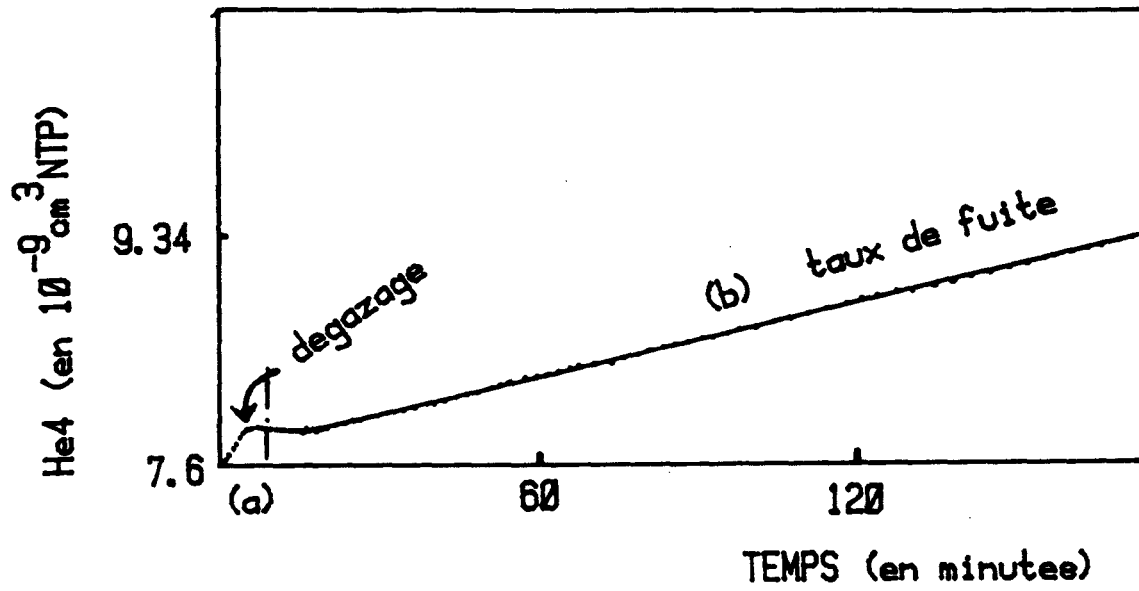
#### 5.2.3. Contribution de la ligne d'introduction :

Environ 300 mesures de "blancs" de ligne ont été réalisées, correspondant à l'isolation de la ligne du groupe de pompage, pendant 6 minutes, durée de la préparation des échantillons.

La moyenne obtenue pour l'ensemble des blancs est de  $3.10^{-16} \text{cm}^3\text{NTP}$  d'hélium-3 avec un  $\delta^3\text{He}_{\text{moyen}} \sim -11.5\%$ . Compte-tenu de notre limite de détection nous devons considérer cette dernière valeur comme étant entachée d'une importante incertitude absolue.

#### 5.2.4. Contribution liée à la phase de dégazage et au stockage :

##### 5.2.4.1. Influence de la soudure :



**Figure 15** : Evolution de la quantité d'hélium-4 mesurée dans le spectromètre de masse en fonction du temps (taux de fuite du spectromètre).

Une dizaine de tests ont été réalisés, directement sur la ligne d'introduction du spectromètre, afin de déterminer la quantité et l'isotopie de l'hélium relargué lors d'une soudure. Les valeurs d'hélium-3 et -4 mesurées sont du même ordre de grandeur que celles du blanc de ligne et nous considérons donc que l'effet de la soudure est négligeable.

#### 5.2.4.2. Contribution de la ligne de dégazage :

Des séries de "blancs" de ballons sans eau pompés dans les mêmes conditions que celles d'un dégazage d'échantillon d'eau de mer, ont été faites et ont conduit à une contamination de l'ordre de  $3.10^{-16} \text{cm}^3 \text{NTP}$  d'hélium-3.

#### 5.2.4.3. Résidus de dégazage :

Ils ont été évalués soit directement après dégazage, soit après stockage pour tenir compte de la cinétique du dégazage de l'hélium résiduel dans la glace. Les moyennes obtenues sont respectivement de  $1.5.10^{-15}$  et  $6.10^{-15} \text{cm}^3 \text{NTP}$  d'hélium-3. Ils constituent la contribution la plus importante à la pollution totale dans les échantillons.

#### 5.2.5. Influence de l'isotopie de la pollution sur le calcul de l'hélium-3 tritiumgénique :

La détermination de l'hélium-3 tritiumgénique est faite en retranchant à la quantité d'hélium-3 totale mesurée la quantité d'hélium-3 de pollution :

$${}^3\text{He}_{\text{tri}} = {}^3\text{He}_{\text{total}} - {}^3\text{He}_{\text{poll}}$$

Toutes nos analyses ont été faites en considérant une origine atmosphérique pour l'hélium-3 de pollution soit :

$${}^3\text{He}_{\text{tri}} = {}^3\text{He}_{\text{total}} - {}^4\text{He}_{\text{poll}} \cdot R_A$$

$$\text{avec } R_A = 1.384.10^{-6}$$

Nous calculons ci-après la contribution d'un écart  $\delta$  à l'isotopie de l'atmosphère sur nos résultats finaux relatifs au tritium.

Soit  $T_{\text{mes}}$  la teneur en tritium telle que nous la mesurons et  $T_{\text{corr}}$  la teneur obtenue en prenant en compte l'écart à l'isotopie atmosphérique  $\delta^3\text{He}\%$ .

$${}^3\text{He}_{\text{tri}} = A \cdot T \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

avec  $A = 2.489.10^{-15}$ .  $V \sim 1.10^{-13}$  pour 40 g d'eau



Table 2 : Différentes teneurs d'échantillons d'eau ou de vapeur d'eau congelée analysés comme tests de la contamination en tritium par les montres ou par l'atmosphère :

échantillon	tritium(TU)
eau du robinet(SACLAY)	57 +/- 13
congélateur1 (SACLAY)	5070 +/- 543
congélateur2 (SACLAY)	7420 +/- 773
congélateur (IGNY)	373 +/- 49
réfrigérateur (ORSAY) (+ montre luminescente)	6800 +/- 678
congélateur (ORSAY)	439 +/- 56
eau du robinet (IGNY)	68 +/- 11
congélateur (PARIS) Institut Océanographique	32 +/- 8
bout de tube (FOCAL)	185 +/- 28
bout de tube (PHYCEMED)	147 +/- 34

$$\text{He}_{\text{total}} \approx A \cdot T_{\text{mes}} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + {}^4\text{He} \cdot R_A$$

$$\text{He}_{\text{total}} \approx A \cdot T_{\text{corr}} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + {}^4\text{He} \cdot R_A \cdot \left(1 + \frac{\delta^3\text{He}}{100}\right)$$

d'où :

$$T_{\text{corr}} = T_{\text{mes}} - \frac{R_A \cdot {}^4\text{He} \cdot \frac{\delta}{100}}{A \cdot (1 - e^{-\lambda t})}$$

A titre d'exemple numérique, considérant une pollution moyenne à la date des analyses Phycemed et Mérout d'environ  $1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{NTP}$  d'hélium-4 on calcule, pour un  $\delta^3\text{He}_{\text{poll}}$  égal à -10 % une contribution de l'ordre de -0.25 TU les échantillons étant stockés un an.

Nous n'avons pas tenu compte de cette correction dans nos résultats finaux considérant l'importante dispersion de l'isotopie de l'hélium de pollution et du fait que nous n'avons pas encore acquis de résultats d'intercalibration avec les laboratoires de JENKINS ou de ROETHER ; seuls ces derniers permettront d'évaluer une éventuelle contamination par le tritium atmosphérique sur le C.E.N. Saclay.

### 5.3. CONTAMINATION PAR LE TRITIUM :

#### 5.3.1. Causes :

Deux causes essentielles de contamination peuvent intervenir de façon drastique lors du prélèvement ou de la préparation des échantillons : l'échange de vapeur d'eau tritiée avec l'eau de l'échantillon (WEISS et al, 1976) et l'apport de tritium émis par les montres luminescentes (SCHELL, 1971). Ce dernier est certainement la cause de la contamination d'une série d'échantillons de bas-niveau (FOCAL). Nous reportons dans la Table 2 différentes teneurs en tritium mesurées à titre de tests (réalisés par comptage, à la Faculté d'ORSAY).

L'influence des montres est bien mise en évidence ainsi que celle de l'atmosphère tritiée de Saclay (visible au-niveau de la teneur de la glace des congélateurs ainsi qu'au niveau de la teneur de l'eau douce des bouts de tubes de cuivre entreposés à Saclay).

Afin de minimiser les risques de contamination au laboratoire sur le C.E.N. nous réalisons depuis Janvier 1985 toutes les manipulations de préparation et de stockage des tubes de cuivre, d'extraction et de dégazage des

échantillons en-dehors du C.E.N., à Paris (Institut Océanographique) où la teneur en tritium de l'atmosphère est faible.

### 5.3.2. Précautions à prendre :

#### a) avant le prélèvement :

Les tubes sont découpés dans une atmosphère non contaminée. Dans le cas d'échantillons prélevés en cannettes ou en flacons, ceux-ci sont préalablement étuvés à 300°C sous vide pendant 16 h puis remplis d'argon et bouchés.

#### b) lors de l'analyse :

- L'ensemble de la verrerie (ballons et ampoules) est étuvé à 300°C sous vide pendant 16 h puis rempli d'argon avant d'être utilisé.
- La mise en place des échantillons sur la ligne d'extraction est faite après avoir réalisé une entrée d'azote sur l'ensemble de la ligne.
- Un étuvage à 160°C de l'ensemble de la ligne est réalisé avant les extractions.
- Lors de l'analyse par spectrométrie de masse, une entrée d'azote est réalisée avant chaque mise en place d'échantillon.

### 5.4. CALCUL D'ERREUR :

La relation (3) au §.5.1. peut s'écrire :

$$T = \frac{\left( B_3 - \left( B_4 \cdot \frac{D_3}{D_4} \right) \right) \cdot A}{D_3} \quad \text{où :}$$

$B_3$  = pic  $^3\text{He}_{\text{total}}$  mesuré pour un échantillon tritium

$B_4$  = pic  $^4\text{He}$  mesuré pour un échantillon tritium

$D_3$  = pic  $^3\text{He}$  pour une dose

$D_4$  = pic  $^4\text{He}$  pour une dose

$$A = \frac{5.678 \cdot 10^{-13}}{2.5 \cdot 10^{-15} \cdot V \cdot (1 - e^{-\lambda t})}$$

Considérant que les erreurs sur  $V$ ,  $t$ ,  $B_4$  et  $D_4$  sont négligeables par rapport aux erreurs sur  $B_3$  et  $D_3$  on calcule la précision sur la mesure du tritium par la relation :

$$\sigma_T^2 = \left( \frac{A}{D_3} \right)^2 \cdot \left( \sigma_{B_3}^2 + \sigma_{D_3}^2 \cdot \frac{B_3^2}{D_3^2} \right)$$

Soient  $P_3 = \frac{\sigma_{B_3}}{B_3}$  et  $E_3 = \frac{\sigma_{D_3}}{D_3}$  les précisions respectives sur les pics hélium-3 d'un échantillon tritium et d'un standard une dose. On obtient :

$$\frac{\sigma_T^2}{T^2} = \frac{(P_3^2 \cdot B_3^2 + E_3^2 \cdot B_3^2)}{\left( B_3 - \left( B_4 \cdot \frac{D_3}{D_4} \right) \right)^2}$$

$$\text{d'où } \frac{\sigma_T}{T} = \frac{B_3}{\left( B_3 - \left( B_4 \cdot \frac{D_3}{D_4} \right) \right)} \cdot \sqrt{P_3^2 + E_3^2} \quad (6)$$

Pour des échantillons de 1 TU stockés pendant un an les valeurs numériques moyennes des différentes erreurs à l'époque des analyses reportées dans ce travail sont :

$$B_3 = 8.10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ NTP } {}^3\text{He} \text{ avec } P_3 \sim 20 \%$$

$$B_4 = 2.2.10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ NTP } {}^4\text{He}$$

$$D_3 = 6.07.10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ NTP } {}^3\text{He} \text{ avec } E_3 = 2.4 \%$$

$$D_4 = 4.45.10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ NTP } {}^4\text{He}$$

On obtient :  $\frac{\sigma_T}{T} \sim 30 \%$  soit  $\sigma_T \sim \pm 0.3 \text{ TU}$  pour 1 TU.

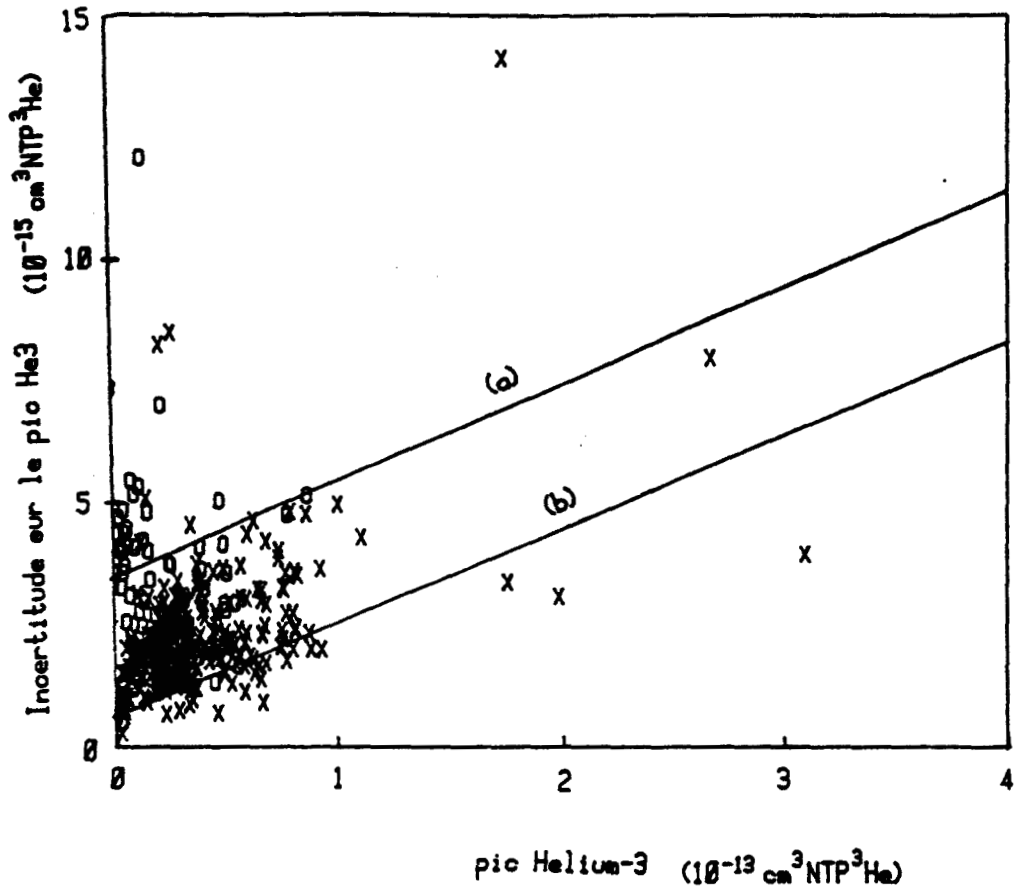
La formule (6) ci-dessus peut également s'écrire :

$$\frac{\sigma_T}{T} = \left( 1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{poll}}}{{}^3\text{He}_{\text{tri}}} \right) \cdot \frac{\text{bruit}}{\text{signal}}$$

Il est nettement mis en évidence ici que les deux facteurs les plus influant sur la précision sont :

- le rapport signal/bruit, directement lié aux performances du multiplicateur d'électrons.

- le rapport  ${}^3\text{He}_{\text{poll}} / {}^3\text{He}_{\text{tri}}$ , directement lié à l'efficacité du dégazage et la qualité des blancs de ligne.



limite de detection ( $\text{cm}^3 \text{NTP}^3 \text{He}$ )  
 (a)  $3.75 \cdot 10^{-15}$   
 (b)  $7.5 \cdot 10^{-16}$

**Figure 16** : Incertitude absolue sur la mesure des pics hélium-3 en fonction de la quantité hélium-3 mesurée :  
 a) 300 comptages du pic + 50 comptages des zéros  
 b) 10 séries de 12 comptages sur le pic alternées avec 10 séries de 10 comptages sur les zéros.

### 5.5. LIMITE DE DETECTION :

La Figure 16 reporte les écarts-types statistiques des mesures d'hélium-3 réalisées pour 310 échantillons à basse teneur (essentiellement des "blancs"). On observe deux groupes distincts correspondant, d'une part aux mesures réalisées à partir de 300 comptages sur les pics hélium-3 et -4 et 50 comptages sur les zéros, d'autre part celles obtenues par 10 séries des 12 comptages sur les pics alternées avec 10 séries de 10 comptages sur les zéros. On détermine pour chacun des deux groupes la limite de détection de la méthode que nous définissons comme la valeur de l'erreur statistique sur la mesure du pic hélium-3 (zéros déduits) quand celui-ci tend vers zéro. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous ainsi que leur équivalent en TU (pour 40 g d'eau stockés un an).

	limite de détection	équivalent en TU (40 g, 1 an)
octobre 1984	$3.7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ NTP } ^3\text{He}$	0.5
juin 1985	$7.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ NTP } ^3\text{He}$	0.15

### 5.6. REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE :

La Table 3 reporte les données relatives aux teneurs de tritium de 4 échantillons de la même eau de surface (Table 3a) d'une part, et de 6 échantillons de la même eau de fond (Table 3b) d'autre part ayant été stockés environ un an après dégazage. Il apparaît que la reproductibilité dans les deux cas est proche de  $\pm 0.2$  TU, voisine du  $\sigma$  statistique évalué à partir de la dispersion des 300 comptages et tout à fait comparable à la limite de détection évaluée au § 5.5.

La Table 3c donne les quantités d'hélium-3 mesurées ainsi que leur  $\sigma$  statistique ou leur incertitude absolue calculée à partir de la dispersion des standards de la journée et leur équivalent tritium (pour 40 g d'eau stockés un an). L'écart-type ( $\pm 0.14$  TU) sur la valeur moyenne de ces 7 mesures ( $- 0.004$  TU) est tout à fait comparable à la limite de détection calculée précédemment.

### 6. PERSPECTIVES :

**Table 3 : Tests de reproductibilité sur les mesures tritium****Table 3a : Echantillons d'eau de surface Méditerranée :**  
( analysés le 27/6/1985)

$^3\text{He}_{\text{poll}}$ ( $\text{cm}^3\text{NTP}$ )	tritium (en TU)	date du dégazage
$7.5 \cdot 10^{-16}$	4.85	7/8/84
$9 \cdot 10^{-15}$	5.02	7/8/84
$5.6 \cdot 10^{-15}$	5.11	10/8/84
$6.97 \cdot 10^{-16}$	5.04	14/11/84

teneur moyenne	5.00 TU
reproductibilité	$\pm 0.1$ TU

**Table 3b : Echantillons d'eau de fond de Méditerranée :**

$^3\text{He}_{\text{poll}}$	tritium (en TU)	$\sigma_{\text{stat}}$	$\sigma_{\text{reprod.}}$	date du dégazage
$1.51 \cdot 10^{-15}$	2.04	0.24	0.14	1/8/84
$7.3 \cdot 10^{-16}$	2.32	0.33	0.18	2/8/84
$7.17 \cdot 10^{-15}$	1.74	0.22	0.01	2/8/84
$1.95 \cdot 10^{-15}$	1.92	0.19	0.08	2/8/84
$6.64 \cdot 10^{-15}$	2.20	0.33	0.01	18/4/84
$9.1 \cdot 10^{-15}$	1.79	0.23	0.18	1/8/84

teneur moyenne	2.00 TU
reproductibilité	$\pm 0.20$

**Table 3c : Teneurs en tritium fictives calculées à partir des quantités d'hélium-3 de différents blancs (pour 40 g d'eau stockés pendant un an)**

$^3\text{He}_{\text{poll}}$ ( $\text{cm}^3\text{NTP}$ )	teneur en tritium	$\sigma_{\text{stat}}$	$\sigma_{\text{repro.}}$
$8.32 \cdot 10^{-16}$	0.10	0.04	0.01
$8.46 \cdot 10^{-16}$	0.20	0.18	0.01
$6.91 \cdot 10^{-16}$	0.14	0.15	0.01
$5.42 \cdot 10^{-16}$	-0.13	-0.15	0.00
$8.35 \cdot 10^{-16}$	-0.18	-0.17	0.00
$5.58 \cdot 10^{-16}$	-0.10	-0.12	0.00
$1.78 \cdot 10^{-17}$	-0.06	-0.08	0.00

teneur fictive moyenne	-0.004 TU
reproductib.	$\pm 0.14$ TU

L'évolution de la limite de détection entre 1984 et 1985 est encourageante : la seule modification du mode de comptage au-niveau du collecteur 3 a en effet fait gagner un facteur 4 sur la limite de détection à attendre de notre système. La limite de détection a été également améliorée en remplaçant le système de mesure du courant en sortie du multiplicateur par un système de comptage des impulsions délivrées à l'anode du multiplicateur. D'autre part, nous avons entrepris des essais avec un autre type de multiplicateur (ETP - AEM 1000) dont le bruit de fond s'avère être 5 fois moins important que celui du multiplicateur Jonhston MM1 : cependant, nous n'avons pas obtenu toute satisfaction à cause du taux d'efficacité insuffisant de ce système. D'autres progrès sont à attendre liés au choix d'un autre type de détecteur à faible bruit de fond ( galettes de microcanaux par exemple).

Nous rappelons ici que, en plus du rapport signal/-bruit, deux facteurs influent directement sur la limite de détection :

- la quantité d'eau dégazée,
- la durée du stockage de l'échantillon.

On conçoit que l'on ne peut accroître exagérément la durée du stockage, un délai de plus d'un an entre prélèvement et analyse semblant être prohibé .

Nous prévoyons par contre un système de dégazage embarquable à bord des navires océanographiques qui permettra de préconditionner à bord des échantillons d'environ 500 ml d'eau de mer dans des ballons scellés. Un facteur 10 sur la limite de détection peut donc être relativement facilement obtenu.





REFERENCES :

ALTEMOSE V.O., Helium diffusion through glass, *Journal of Applied Physics*, 32, N°7, 1309-1316, 1961.

ANDRIE C., Utilisation des traceurs hélium-3 et tritium dans l'étude des échanges à travers la thermocline en Atlantique équatorial, *Mémoire de stage ORSTOM*, 23 p, 1984.

ANDRIE C., JEAN-BAPTISTE P. and MERLIVAT L., Tritium and helium-3 in the northeastern atlantic ocean during the 1983 Topogulf cruise, soumis à *Journal of Geophysical Research*, 1987.

BENSON B.B. and D. KRAUSE Jr, Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases, *Journal of Chemical Physics*, 64, N°2, 689-709, 1976.

BENSON B.B. and D. KRAUSE Jr, Isotopic fractionation of helium during solution : a probe for the liquid state, *Journal of Solution Chemistry*, 9, 12, 895-909, 1980.

CLARKE W.B., W.J. JENKINS and Z. TOP, Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ , *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 515-522, 1976.

FUCHS G., Untersuchungen und entwicklungsarbeiten an einem massenspektrometrischen  $^3\text{He}$  helium-Meß system, *Diplomarbeit*, Institut für Umweltp Physik der Universität Heidelberg, R.D.A, 68 p., 1984.

FUCHS G., Ventilation of the warmwater sphere of the North-east Atlantic derived by the  $^3\text{He}$  helium-and-tritium distributions, *Inaugural Dissertation zur erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamt fakultät (Heidelberg)*, 322 p., 1987.

FUCHS G., ROETHER W. and SCHLOSSER P., Excess  $^3\text{He}$  in the ocean surface layer, *Journal of Geophysical Research*, 92, C6, 6559-6568, 1987.

JEAN-BAPTISTE P., C. ANDRIE et M.LELU, Mesure du couple tritium-hélium océanique par spectrométrie de masse, à pa-

raître dans les *Proceedings of the International Symposium on Radioactivity and Oceanography, Radionuclides : a tool for oceanography*, Cherbourg, France, 1-5 Juin 1987.

JENKINS W.J., Mass spectrometric measurement of tritium and  $^3\text{He}$ , in *Proc. Consult. Group Meeting on low level tritium measurement*, I.A.E.A., Vienna, 179-189, 1981.

JENKINS W.J.,  $^3\text{H}$  and  $^3\text{He}$  in the beta-triangle : observations of gyre ventilation and oxygen utilization rates, *Journal of Physical Oceanography*, 17, 6, 1987.

JENKINS W.J., D.E. LOTT, M.W. PRATT and R.D. BOUDREAU, Anthropogenic tritium in South Atlantic bottom water, *Nature*, 305, 45-46, 1983.

LOTT D.E., W.J. JENKINS, An automated cryogenic charcoal trap system for helium isotope mass spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.*, 55, 12, 1982-1988, 1984.

LUPTON J.E., The  $^3\text{He}$  distribution in deep water over the Mid-Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 32, 371-374, 1976.

MERLIVAT L. and L. MEMERY, Gas exchange across an air-water interface : experimental results and modelling of bubble contribution to transfer, *Journal of Geophysical Research*, 88, 707-724, 1983.

NORTON F.J., Helium diffusion through glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 36, 3, 90-96, 1953.

NORTON F.J., Permeation of gases through solids, *Journal of Applied Physics*, 28, 1, 34-39, 1957.

SCHELL W.R. and B.R. PAYNE, A possible contamination source in low level tritium laboratories, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 22, 653-656, 1971.

TAYLOR C.B. and W. ROETHER, A uniform scale for reporting low-level tritium measurements in water, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33, 377-382, 1982.

TOP Z., EISMONT W.C. and CLARKE W.B., Helium isotope effect and solubility of helium and neon in distilled water and seawater, *Deep-Sea Research*, 34, 7, 1139-1148, 1987.

UNTERWEGER M.P., B.M. COURSEY, F.J. SCHIMA and W.B. MANN,

Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 31, 611-614, 1980.

WEISS R.F., Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples, *Deep-Sea Research*, 15, 695-699, 1969.

WEISS R.F., Helium isotope effect in solution in water and seawater, *Science*, 168, 247-248, 1970.

WEISS R.F., Solubility of helium and neon in water and seawater, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16,2, 235-241, 1971.

WEISS W., A comparison between the  $\beta$ -counting and the  $^3\text{He}$  ingrow technique for low-level tritium work, in *Proc. Consult. Group Meeting on low level tritium measurement*, I.A.E.A., Vienna, 191-194, 1981.

WEISS W., W. ROETHER and G. BADER, Determination of blanks in low-level tritium measurement, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 217-225, 1976.



LEGENDES DES FIGURES

Figure 1 : Principe de la méthode.

Figure 2 : Ligne d'extraction des gaz dissous à partir d'échantillons d'eau de mer (tubes de cuivre).

Figure 3 : Ligne d'introduction du spectromètre de masse.

Figure 4 : Schéma d'ensemble du spectromètre de masse.

Figure 5 : Schéma de la source du spectromètre (d'après la documentation fournie par VG Micromass LTD, Winsford, U.K.)

Figure 6 : Analyses des résidus du spectromètre :  
a) spectromètre vide, isolé du groupe de pompage  
b) spectromètre + une aliquote

Figure 7 : Multiplicateur d'électrons Johnston MM1 (documentation fournie par JOHNSTON Laboratories, Cockeysville, U.S.A.) :

- a) schéma de principe
- b) schéma d'ensemble

Figure 8 : Courbe de gain du multiplicateur en fonction de la tension d'utilisation (documentation fournie par JOHNSTON Laboratories, Cockeysville, U.S.A.).

Figure 9 : Séparation  $HD^+$  /  $^3He^+$  au-niveau du collecteur-3.

Figure 10 : Etude de la linéarité de réponse de la source :  
a) Nombre de coups mesurés au-niveau du collecteur-4 en fonction du nombre de doses analysées (entre 0 et 16)  
b) Nombre de coups mesurés au-niveau du collecteur-4 en fonction de la quantité d'hélium introduite (entre 0 et une dose).



c) évolution du rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en fonction de la quantité de gaz analysée (entre 0 et 4 doses).

**Figure 11** : Exemples de tableaux de résultats obtenus :

- a) pour une journée d'analyses d'échantillons hélium
- b) pour une journée d'analyses d'échantillons tritium

**Figure 12** : Exemple d'enchaînement des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenus pour les standards 4 doses d'une journée.

**Figure 13** : Différentes contributions à la pollution des échantillons tritium.

**Figure 14** : Courbes de variation de la perméation de l'hélium pour différents verres en fonction de la température (d'après NORTON, 1969).

**Figure 15** : Evolution de la quantité d'hélium-4 mesurée dans le spectromètre de masse en fonction du temps (taux de fuite du spectromètre).

**Figure 16** : Incertitude absolue sur la mesure des pics hélium-3 en fonction de la quantité hélium-3 mesurée :

- a) 300 comptages du pic + 50 comptages des zéros
- b) 10 séries de 12 comptages sur le pic alternées avec 10 séries de 10 comptages sur les zéros.





**TROISIEME**

**PARTIE**



CONTRIBUTION DES DONNEES ISOTOPIQUES DE DEUTERIUM,  
OXYGENE-18, HELIUM-3 ET TRITIUM A L'ETUDE DE LA  
CIRCULATION DE LA MER ROUGE

	Page
1. Introduction	117
2. Hydrologie de la Mer Rouge	119
3. Campagne MEROU A : contexte général	123
4. Utilisation des données relatives aux isotopes stables deutérium et oxygène-18 à l'étude de la circulation de surface	128
5. L'hélium-3 : marqueur d'activité hydrothermale et traceur de la circulation profonde	131
5.1. l'hydrothermalisme en Mer Rouge	131
5.2. résultats et discussion :	135
5.2.1. observations générales	135
5.2.2. observation d'une source hydrothermale à 21°21'N (station 9)	137
5.2.3. hypothèses sur la circulation profonde	141
6. Analyse des données tritium	146
7. Conclusion	147
Références	151
Légendes des Figures	155

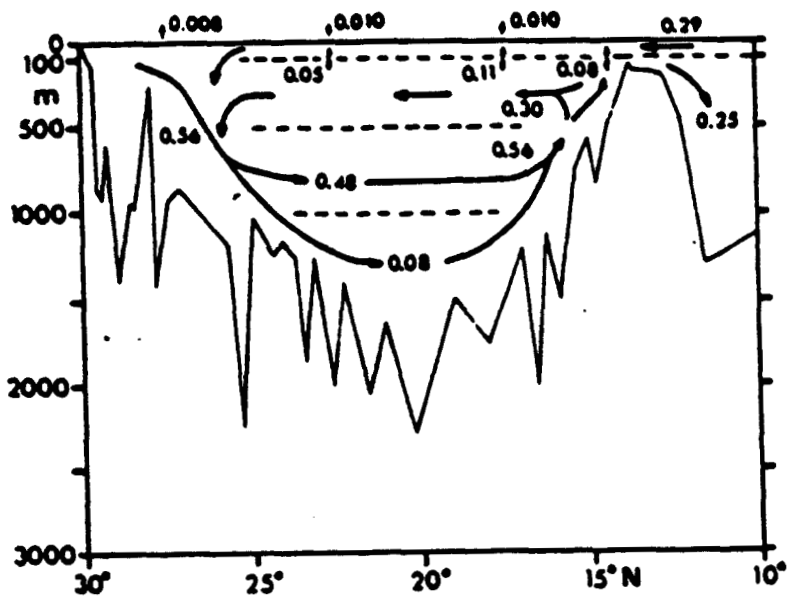


## 1. INTRODUCTION :

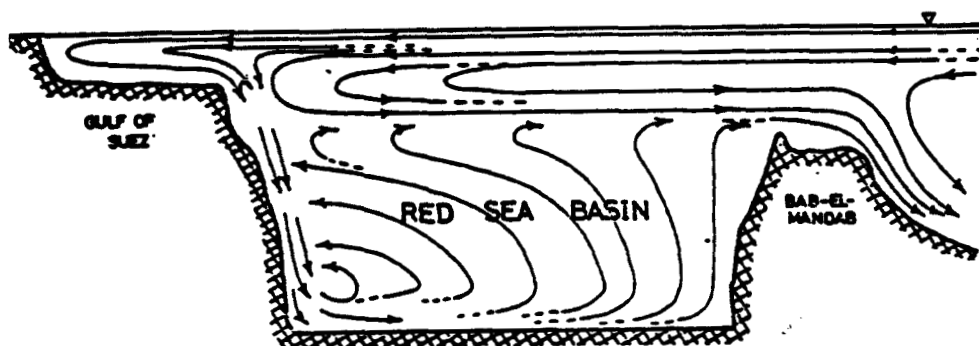
Les divers échantillons étudiés sont relatifs à la première campagne MEROU en Juin 1982. Ils ont été collectés dans le but d'apporter des informations complémentaires à celles déduites des mesures physiques ou chimiques au plan de l'étude de la circulation générale du bassin.

Depuis 1964, l'existence de saumures ("brines") observées au fond de certaines fosses de la Mer Rouge a été commentée. Il est maintenant admis que, en plus d'un enrichissement exceptionnel en sel, les saumures sont également le siège d'une activité hydrothermale. Les processus d'hydrothermalisme sont responsables de supersaturations en hélium-3 et ce traceur semble donc particulièrement bien adapté à l'étude de la circulation profonde de la Mer Rouge.

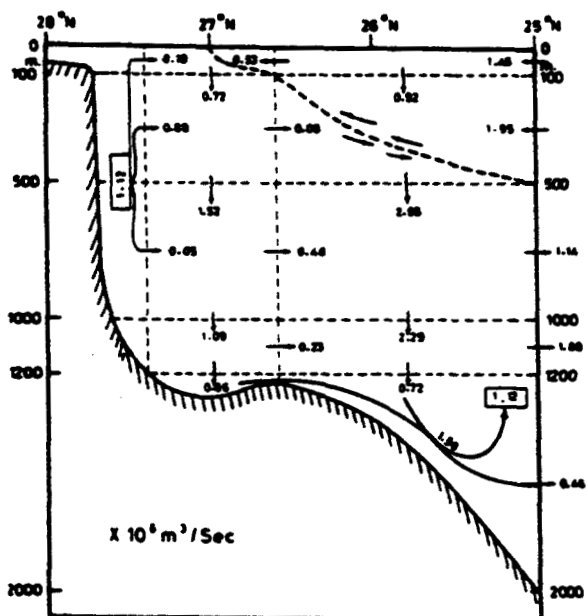
Avant d'entreprendre une étude détaillée des résultats obtenus nous décrivons ci-dessous les principales caractéristiques de la circulation de la Mer Rouge.



a) d'après GRASSHOFF (1969)



b) d'après MANINS (1973)



c) d'après MORCOS  
et SOLIMAN (1974)

Figure 1 : Schémas de circulation générale de la Mer Rouge.

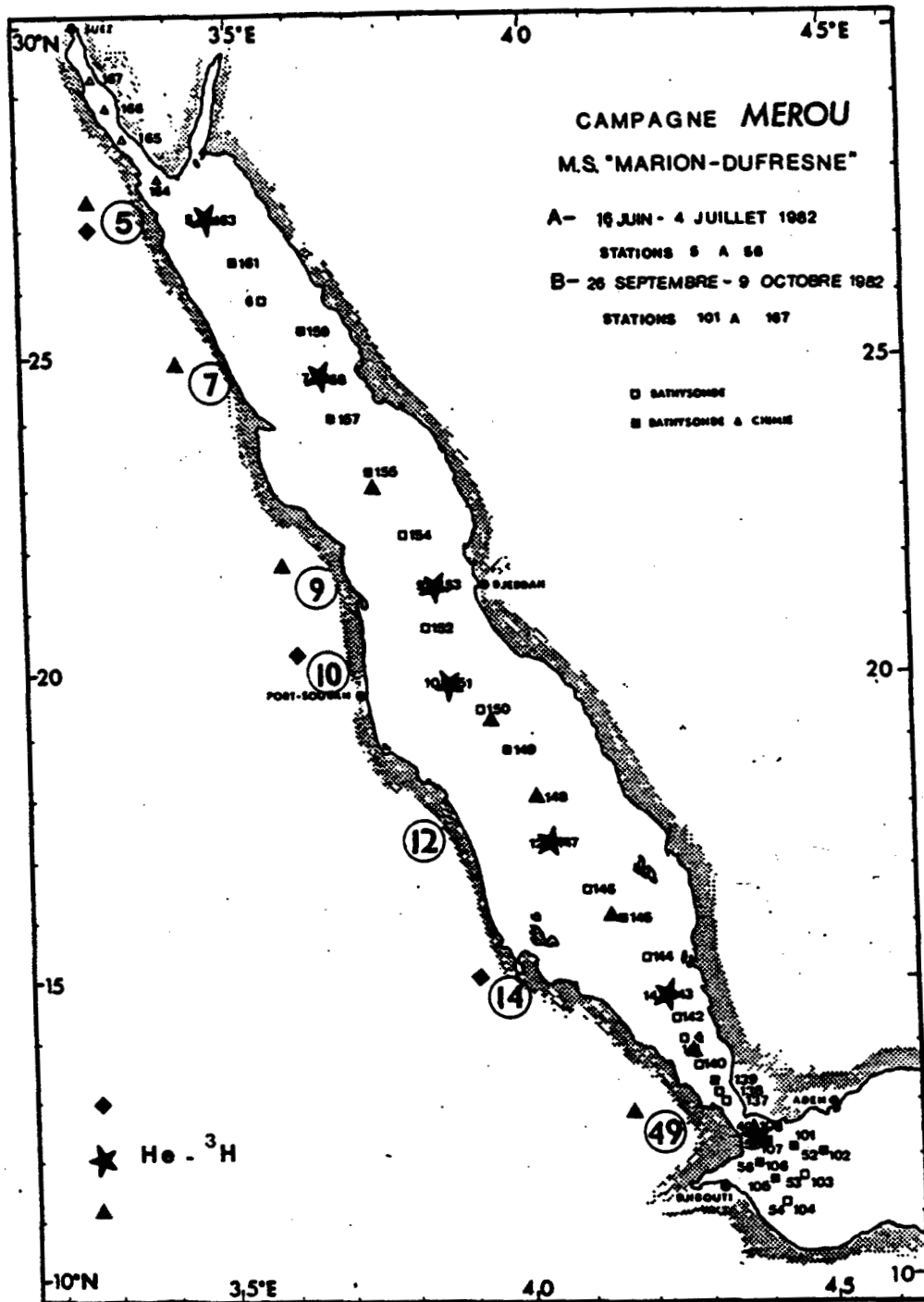
## 2. HYDROLOGIE DE LA MER ROUGE

La Mer Rouge constitue l'exemple type d'un bassin de concentration. Fermé au Nord (le canal de Suez a un effet totalement négligeable dans le bilan en eau), ce bassin communique au Sud avec l'Océan Indien par le détroit de Bab el Mandeb à environ 125 m de profondeur (NEUMANN and Mc GILL, 1962). Elle est située en zone aride, sans aucun apport fluvial, et l'évaporation y est largement supérieure aux précipitations (MORCOS, 1970). En été, les vents dominants sont de Nord/Nord-Ouest sur toute l'étendue de la Mer Rouge avec une vitesse moyenne mensuelle de l'ordre de 5 m/s (BEHAIRY et al, 1981). En hiver, dans la partie septentrionale du bassin (essentiellement dans le Golfe de Suez), d'importants processus de formation d'eaux denses interviennent sous l'action des vents de Nord-Ouest et du refroidissement climatique saisonnier (MAILLARD, 1974 ; MORCOS and SOLIMAN, 1974 ; WYRTKI, 1974).

La renverse des vents entre l'été et l'hiver (les vents sont de Sud/Sud-Est dans la partie méridionale du bassin en hiver) est responsable de la différence de circulation de surface entre ces deux saisons (PATZERT, 1974). Alors qu'en hiver le flux entrant en provenance de Bab el Mandeb est superficiel, en été, la structure des eaux est à trois couches, au-moins jusqu'à 17°N : le flux entrant est centré entre 70 et 100 m et est recouvert par une faible épaisseur (40 m environ) d'eaux de Mer Rouge sortantes (MORCOS, 1970).

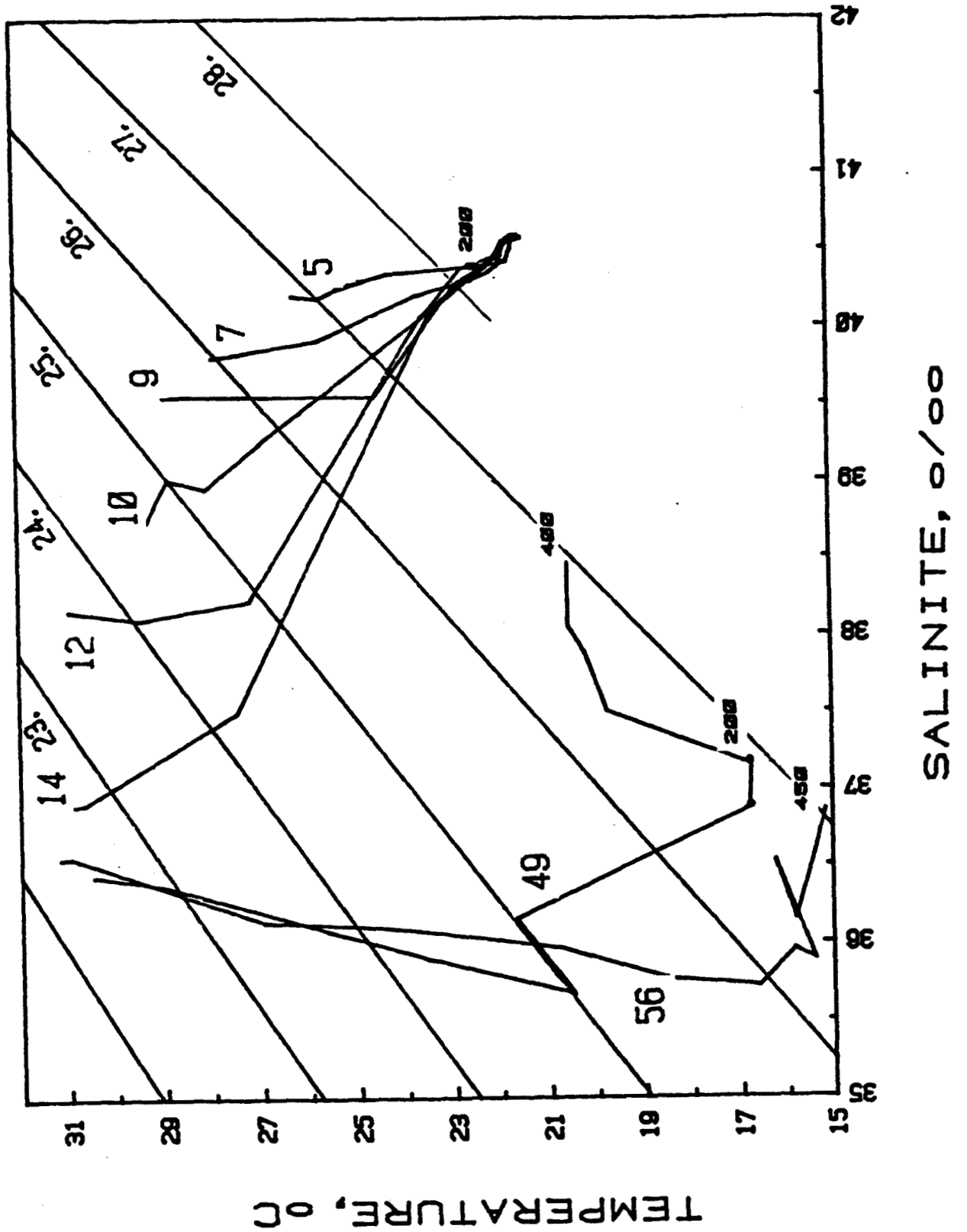
Les deux schémas de circulation générale proposés respectivement par GRASSHOFF (1969) et MANINS (1973) (Figure 1a et 1b) ne correspondent pas à des situations d'été mais sont des modèles globaux obtenus surtout à partir de données d'hiver. Les deux modèles font apparaître un flux superficiel vers le Nord et la plongée des eaux au Nord due à l'évaporation et au refroidissement. Par contre, on peut noter les importantes différences dans ces deux schémas de circulation et la relativement grande imprécision qui persiste sur la détermination de la circulation profonde et intermédiaire de la Mer Rouge. Pour compenser la plongée des eaux au Nord, un flux d'eau doit alimenter le bassin Nord en même temps que le flux de surface. Dans le premier cas (Figure 1a), ce flux d'eau est un flux intermédiaire prove-

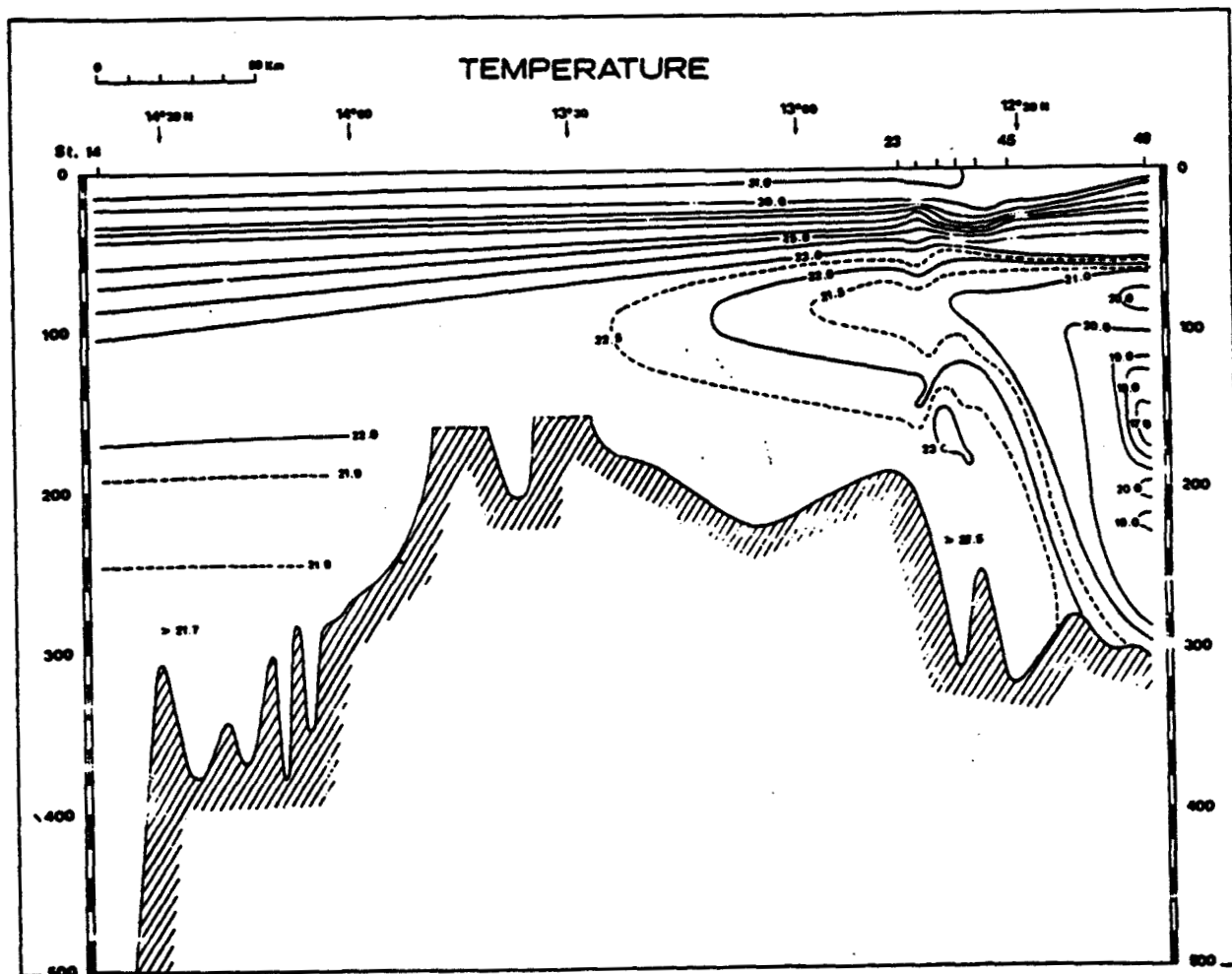




**Figure 2** : Position des stations échantillonnées pour l'hélium, le tritium, le deutérium et l'oxygène-18 lors de la mission MEROU A (les stations sont repérées par ★ ; les numéros des stations sont encadrés à gauche du bassin). Le symbole ◆ correspond aux stations GEOSECS de 1977 ; le symbole ▲ correspond aux stations MESEDA II de 1979.

Figure 3 : Diagrammes T-S des stations échantillonnées.





**Figure 4** : Distribution verticale de la température en Juin au Sud du bassin de la Mer Rouge et le long du seuil de Bab el Mandeb (d'après MAILLARD et SOLIMAN, 1985).

nant de la remontée des eaux profondes au Sud, jusqu'à environ 300 m. Dans le 2° cas (Figure 1b), il existe tout le long du cheminement des eaux profondes vers le Sud, des remontées d'eaux venant réalimenter le Nord du bassin. Pour des profondeurs inférieures à celle du seuil, le schéma de MANINS (1973) (Figure 1b) est très proche de celui proposé par PHILLIPS (1966) à partir d'une modélisation des courants de convection d'un bassin à seuil. La Figure 1c, d'après les calculs de vitesse de MORCOS et SOLIMAN (1974), explicite la circulation d'hiver au Nord de 25°N : en-dessous de 500 m, le flux dominant est dirigé vers le bas et vers le Sud ; il est en partie compensé par une remontée des eaux dans la partie centrale de la Mer Rouge. WYRTKI (1974) décrit un flux profond égal à 1/5 du flux de surface en hiver alors que les eaux profondes sont quasi-stagnantes en été.

### 3. CAMPAGNE MEROU A : CONTEXTE GENERAL

La Figure 2 indique les stations échantillonnées pour l'hélium, le tritium, le deutérium et l'oxygène-18 lors de la mission MEROU A du 16 Juin au 4 Juillet 1982, décrite dans BEAUVERGER et al (1984). Elles sont, pour certaines, les réoccupations des stations Geosecs (Décembre 1977). Nous ferons référence également aux résultats acquis lors de la campagne MESEDA II (Juin 1979) dont les stations sont figurées sur la carte.

La Figure 3 donne les diagrammes T-S des stations échantillonnées. Elle indique clairement l'évolution des caractéristiques des eaux de surface depuis le détroit de Bab el Mandeb jusqu'au Nord du bassin avec une nette augmentation de la salinité associée à un refroidissement. Pour la station 5, le profil T-S est très réduit ce qui démontre l'homogénéisation verticale et la plongée des eaux du Nord. Le diagramme de la station 49 indique bien la sortie de l'eau chaude salée provenant de la Mer Rouge. En-dessous de 200 m les caractéristiques hydrologiques des eaux sont très homogènes sur l'ensemble du bassin. Les diagrammes T-S concourent au même point (21,4°C en température potentielle et 40.6 ‰ en salinité). Il existe cependant un faible accroissement de la température de l'eau profonde du Nord au Sud résultant des échanges (convection ou diffusion) avec les eaux sus-jacentes pendant son transport vers le Sud-Est. On ne relève pas de variabilité saisonnière significative des

Z (m)	TEMP POT	S	[CH <sub>2</sub> ] mm <sup>3</sup> /cc ×10 <sup>5</sup>	δ <sup>3</sup> HE ‰	σ <sub>3</sub> <sup>3</sup> HE	δD ‰	δ <sup>18</sup> O ‰
0	20.10	40.200				12.1	2.00
10	23.00	40.170				11.0	1.00
25	25.90	40.243				11.0	1.00
50	24.29	40.330				12.5	2.00
100	22.50	40.303				12.1	1.00
200	21.01	40.407				12.0	1.00
250	21.70	40.425				11.0	1.00
200	21.71	40.420				12.1	2.00
300	21.02	40.405				12.5	2.30
470	21.50	40.545				11.0	1.00
500	21.57	40.500				12.5	1.75
002	21.55	40.570				11.1	1.00
002	21.50	40.571	3.07	25.1	1.1	10.0	1.00
005	21.40	40.572	3.01	14.5	1.1	11.7	1.00
000	21.42	40.573	3.05	14.0	1.0	12.1	1.00
1044	21.41	40.574	3.51	19.1	1.0	11.9	1.00
1009	21.41	40.579	4.00	14.9	1.7	12.5	1.00
1072	21.41	40.574	3.02	13.4	1.7	12.0	1.00

Station 5  
27.16N-34.31E

Z (m)	TEMP POT	S	[CH <sub>2</sub> ] mm <sup>3</sup> /cc ×10 <sup>5</sup>	δ <sup>3</sup> HE ‰	σ <sub>3</sub> <sup>3</sup> HE	δD ‰	δ <sup>18</sup> O ‰
015	21.54	40.570	3.50	30.5	0.0	12.2	2.00
012	21.59	40.570	3.40	20.1	0.5	11.4	1.00
1000	21.51	40.501	3.50	27.7	0.4	11.7	2.10
1000	21.50	40.507	3.55	30.0	1.7	11.2	1.00
1005	21.40	40.503	3.50	27.5	0.0	11.7	1.00
1005	21.40	40.500	3.45	20.4	0.5	12.5	1.75

Station 7  
24.42N-36.22E

Z (m)	TEMP POT	S	[CH <sub>2</sub> ] mm <sup>3</sup> /cc ×10 <sup>5</sup>	δ <sup>3</sup> HE ‰	σ <sub>3</sub> <sup>3</sup> HE	δD ‰	δ <sup>18</sup> O ‰
10	27.70	30.555	2.43	0.1	1.5	0.5	1.00
50	24.52	30.543	3.70	-1.5	1.1	10.7	1.50
200	21.01	40.405	4.50	13.1	1.4	11.1	1.00
030	21.50	40.505	4.13	37.0	1.4	11.0	2.00
000	21.54	40.505	4.03	33.7	2.0	11.2	1.00
1207	21.52	40.500	4.12	34.9	2.0	11.5	2.10
1530	21.50	40.504	4.15	33.7	1.0	11.0	1.00
1005	21.52	40.504	20.00	010.0	30.0	11.0	1.00
1050			2000.00	770.0	40.0	7.0	1.10

Station 9  
21.21N-38.05E

Z (m)	TEMP POT	S	[CH <sub>2</sub> ] mm <sup>3</sup> /cc ×10 <sup>5</sup>	δ <sup>3</sup> HE ‰	σ <sub>3</sub> <sup>3</sup> HE	δD ‰	δ <sup>18</sup> O ‰
50	20.03	30.200				10.0	1.75
100	23.40	40.050				11.4	1.00
200	21.00	40.440				11.3	2.00
250	21.00	40.400				12.7	2.00
332	21.70	40.540				11.3	2.00
710	21.50	40.505				12.1	2.20
040	21.55	40.500				12.0	2.30
1135	21.53	40.501	4.07	30.3	1.4	11.4	2.30
1270	21.52	40.505	4.40	34.0	1.1	12.1	1.75
1500	21.52	40.505				11.7	2.00
1020	21.52	40.507				12.3	2.00
1045	21.53	40.503	4.42	00.5	1.5	12.3	1.00
1054	21.53	40.505				12.2	1.00

Station 10  
19.55N-38.29E

Z (m)	TEMP POT	S	[HE] mm <sup>3</sup> /cc × 10 <sup>5</sup>	$\delta^3\text{He}$ ‰	$\sigma^3\text{He}$ ‰	$\delta\text{D}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
391	21.03	40.571				12.5	1.05
400	21.01	40.582				10.0	1.00
771	21.58	40.588	4.26	50.1	1.0		
805	21.57	40.584	4.14	40.2	1.0	10.0	1.00
870	21.57	40.570				11.0	1.00
1027	21.58	40.581	4.37	71.0	2.2	11.9	1.00
1040	21.58	40.580	4.31	52.0	2.0	11.0	1.05
1055	21.58	40.580	4.34	52.4	2.1	12.4	2.10

Station 12

17.18N-40.21E

Z (m)	TEMP POT	S	$\delta\text{D}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
10	31.35	36.005	11.0	1.00
50	27.40	37.509	5.5	1.00
100	23.31	40.000	11.0	1.75
200	21.03	40.470	10.0	1.05
320	21.00	40.555	12.0	1.00
417	21.00	40.550	12.3	1.00
513	21.05	40.570	11.3	1.00
600	21.04	40.505	12.5	2.05

Station 14

14.42N-42.10E

Z (m)	TEMP POT	S	[HE] mm <sup>3</sup> /cc × 10 <sup>5</sup>	$\delta^3\text{He}$ ‰	$\sigma^3\text{He}$ ‰	$\delta\text{D}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
100	21.00	36.100	3.43	10.0	0.7	3.0	0.00
200	16.75	37.147	2.01	10.0	0.0	0.1	0.00
250	16.75	37.400	3.40	13.4	0.6	5.1	0.05
270	20.20	37.005	3.44	14.4	0.7	7.4	1.10
290	20.55	36.055	3.40	14.7	0.7	6.3	0.00
300	20.55	36.400	3.47	15.1	0.4	7.0	1.30

Station 49

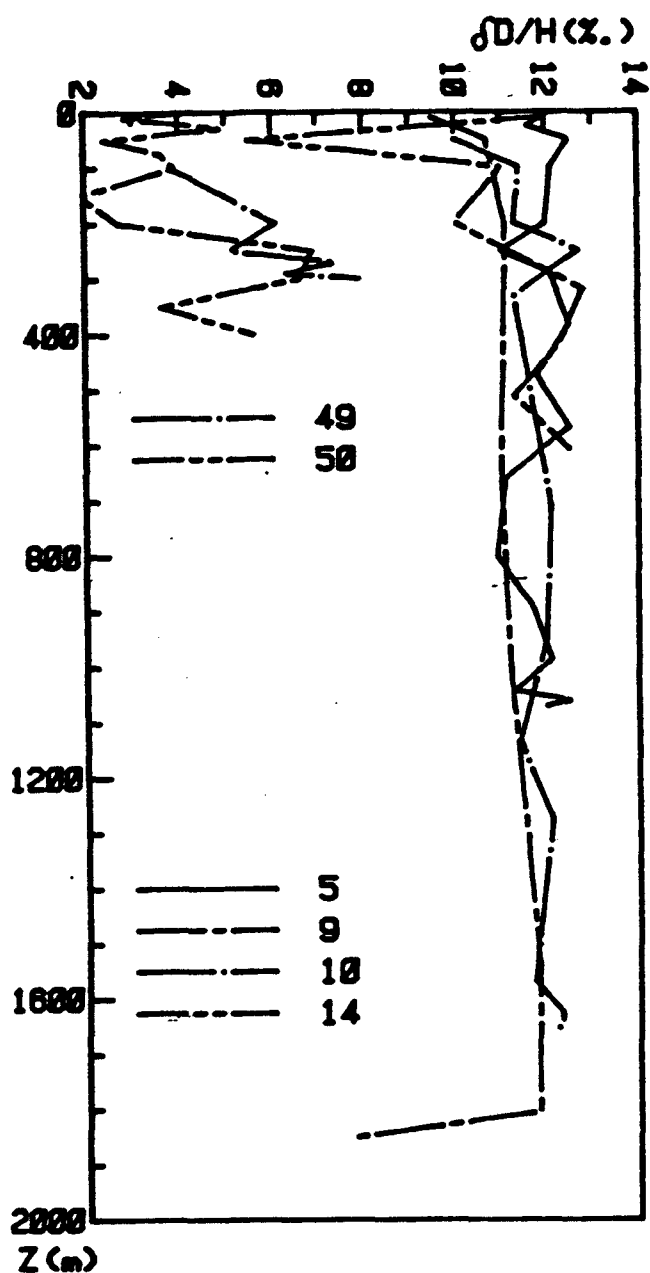
12.19N-43.46E

Z (m)	TEMP POT	S	$\delta\text{D}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
0	20.00	36.420	4.4	0.75
10	27.47	36.300	2.0	0.70
30	25.01	36.070	4.0	0.05
50	22.04	35.004	2.4	0.05
75	20.31	35.730	3.0	0.55
100	18.70	35.010	3.0	0.70
150	16.01	35.012	1.0	0.70
200	15.70	35.703	2.7	0.00
250	16.23	36.053	0.0	0.05
300	16.00	37.315	0.0	1.30
350	17.51	37.430	3.0	0.05
400	16.50	36.001	5.0	0.00

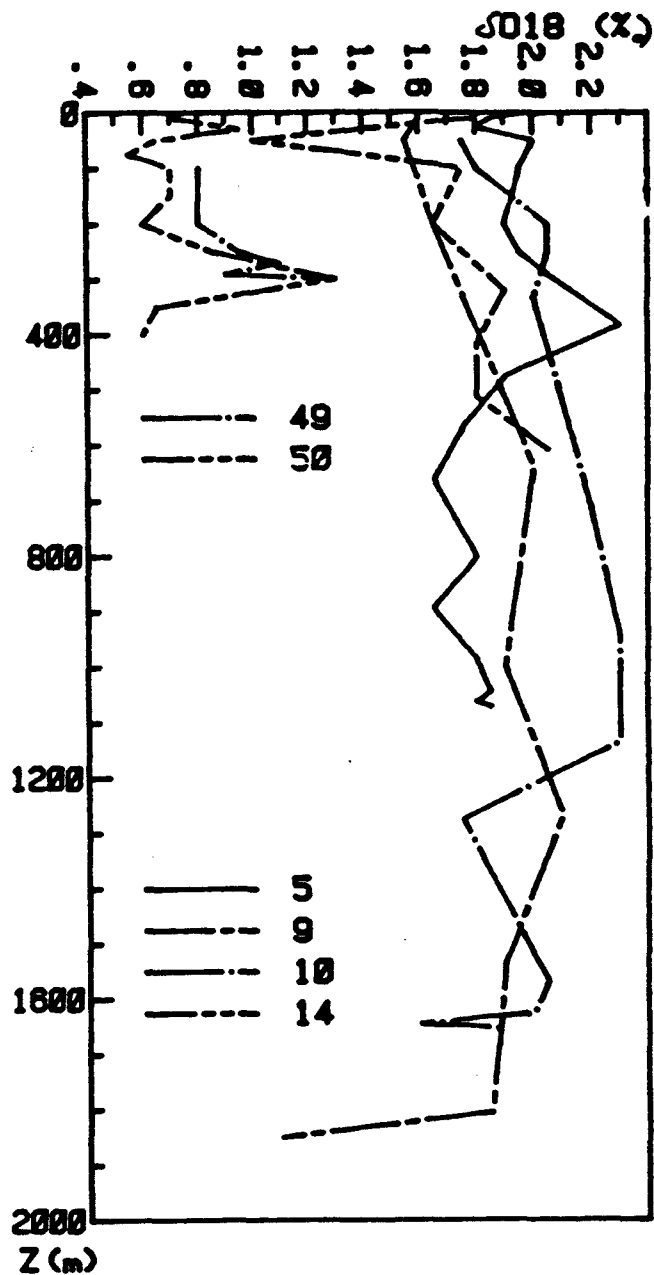
Station 50

12.10N-43.57E

**Table 1** : Données des concentrations d'hélium ([He] en mm<sup>3</sup>/cc d'eau × 10<sup>5</sup>), des excès d'hélium-3 (en  $\delta^3\text{He}$ ‰) et de leurs incertitudes absolues ( $\sigma$  ( $\delta^3\text{He}$ )), des concentrations en deutérium ( $\delta\text{D}$ ‰) et des concentrations en oxygène-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ‰) pour les stations 5, 7, 9, 10, 12, 14, 49 et 50. Sont également reportées les températures potentielles et les salinités associées. Les coordonnées de chacune des stations sont indiquées.

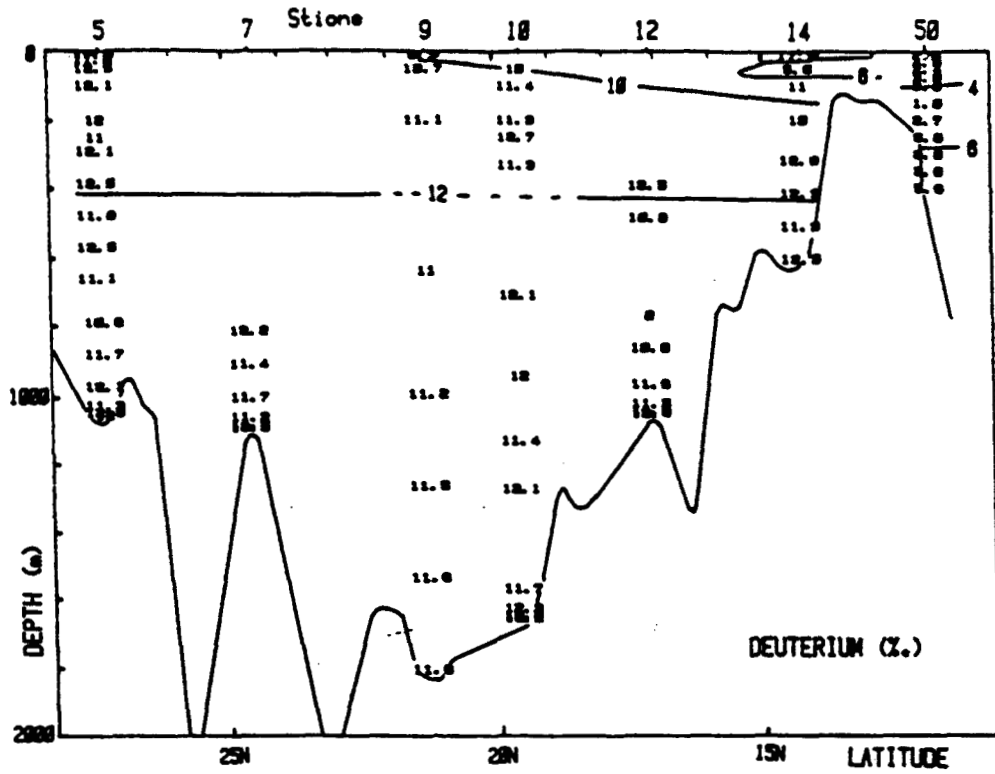


*PROFILS  
DEUTERIUM*



*PROFILS  
OXYGENE 18*

**Figure 5** : Profils des concentrations (exprimées en ‰) en deutérium et en oxygène-18 en fonction de la profondeur.





paramètres hydrologiques de l'eau de fond entre les deux campagnes de Juin et de Septembre.

Une étude détaillée de l'hydrologie de la campagne est faite dans MAILLARD et SOLIMAN (1985). Les profils thermiques réalisés dans la partie Sud du bassin et dans le détroit de Bab el Mandeb (Figure 4) indiquent que l'établissement de la structure d'été à trois couches débute lors de la campagne MEROU A avec l'existence d'une couche de surface entraînée vers le Sud-Est par les vents de la mousson d'été. Le courant entrant d'eaux de l'Océan Indien est centré vers 100 m. Il a été visualisé jusqu'à 18°N pendant la deuxième campagne de septembre. Les données d'hydrologie confirment la faiblesse de l'écoulement sur le fond du détroit déjà mentionnée par NEUMANN and Mc GILL (1962) et WYRTKI (1974) en situation d'été.

#### 4. UTILISATION DES DONNEES RELATIVES AUX ISOTOPES STABLES DEUTERIUM ET OXYGENE-18 A L'ETUDE DE LA CIRCULATION DE SURFACE

Les mesures de D et  $^{18}\text{O}$  ont été réalisées au laboratoire par spectrométrie de masse à partir d'échantillons d'eau de mer préalablement distillée. Les données sont reportées dans la Table 1. Les Figures 5 et 6 sont les représentations respectives des profils suivant la profondeur et des tracés des iso-concentrations en D et  $^{18}\text{O}$  sur l'ensemble du bassin. Les données sont exprimées en  $\delta\%$ /SMOW (Standard Mean Ocean Water) avec des incertitudes de l'ordre de  $\pm 0.5\%$  pour  $\delta\text{D}\%$  et  $\pm 0.1\%$  pour  $\delta^{18}\text{O}\%$ .

Les isotopes stables D et  $^{18}\text{O}$  sont spécialement appropriés à l'étude de la circulation superficielle de la Mer Rouge car leurs concentrations dans l'eau de mer réagissent très fortement au phénomène d'évaporation. Lors du passage à l'état gazeux, un important fractionnement isotopique intervient entre les molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  conduisant à un enrichissement en isotopes lourds de la phase liquide (MERLIVAT, 1978).

Nous observons une nette différence entre les teneurs de surface côté Océan Indien (4% pour D, 0.8% pour  $^{18}\text{O}$ ) et les teneurs mesurées en Mer Rouge (10 à 12% pour D, 1.6 à 2% pour  $^{18}\text{O}$ ) très fortement marquées par l'évaporation. En-dessous de 300 m il existe une remarquable homogénéité

des teneurs en D et  $^{18}\text{O}$  sur l'ensemble du bassin (12‰ pour D, 2‰ pour  $^{18}\text{O}$ ) corrélée à l'homogénéité en température et en sel des eaux profondes (Figure 3). Les faibles valeurs observées à 1850 m pour la station 9 doivent être considérées avec prudence car l'échantillon provient d'une saumure. L'avancée de l'eau de l'Océan Indien entre 50 et 100 m est bien visualisée par un minimum en deutérium et oxygène-18 (Figure 6 ; de la station 14 à la station 9). La sortie des eaux de la Mer Rouge est mise en évidence sur les profils des stations de l'Océan Indien (49 et 50) avec un maximum dans les teneurs D et  $^{18}\text{O}$  centré vers 250-300 m. Ces observations coïncident avec celles relatives au tracé des isothermes de la région Sud du bassin (Figure 4). Quoique mieux visualisées, elles corroborent également celles rapportées par CHUNG et al (1982) relatives aux concentrations en  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{210}\text{Po}$  sur l'ensemble du bassin. A la station 50, l'apport des eaux de la Mer Rouge est caractérisé par des teneurs en deutérium et en oxygène-18 plus proches de celles observées entre 100 et 200 m sur l'ensemble du bassin que des teneurs caractéristiques des eaux de fond : il semble donc que, pendant cette période estivale, le flux profond sortant de la Mer Rouge soit faible comme le suggèrent les données hydrologiques (MAILLARD et SOLIMAN, 1985).

L'information certainement la plus intéressante est apportée par l'utilisation des données D et  $^{18}\text{O}$  de la couche superficielle. Pour la station 14 on observe en effet (Figures 5 et 6) une structure en trois couches très nette pour les deux isotopes : en surface (pour des profondeurs inférieures à 50 m), les δ‰ élevés mettent en évidence une langue d'eau poussée par les vents et coulant vers le Sud au-dessus du noyau d'eau provenant de l'Océan Indien. Les fortes teneurs de surface sont directement liées à l'évaporation engendrée par les vents de Nord-Ouest soufflant sur tout le bassin et sont donc des marqueurs incontestables de la présence d'un flux sortant d'une langue d'eau de Mer Rouge en surface vers 15°N. Cette observation n'est pas corroborée par les données hydrologiques (Figure 4) pour lesquelles les gradients latitudinaux en surface et subsurface ne sont bien visualisés qu'au-niveau du détroit de Bab el Mandeb sans atteindre la station 14. Cependant, MAILLARD et SOLIMAN (1985) indiquent bien que la campagne MEROU A de Juin a été une période de transition entre les structures à 2 couches d'hiver et à 3 couches d'été, cette dernière étant parfaitement établie lors de MEROU B en Septembre.

Ce travail démontre donc bien que les isotopes stables D et  $^{18}\text{O}$  constituent pour la Mer Rouge des traceurs de circulation de surface nettement plus puissants que la tem-

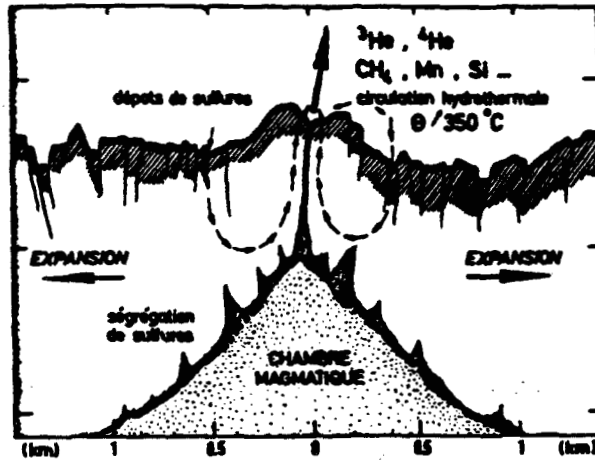


Figure 7a : Schéma de circulation des eaux hydrothermales à partir d'une source. (d'après MERLIVAT et DIMON, 1982).

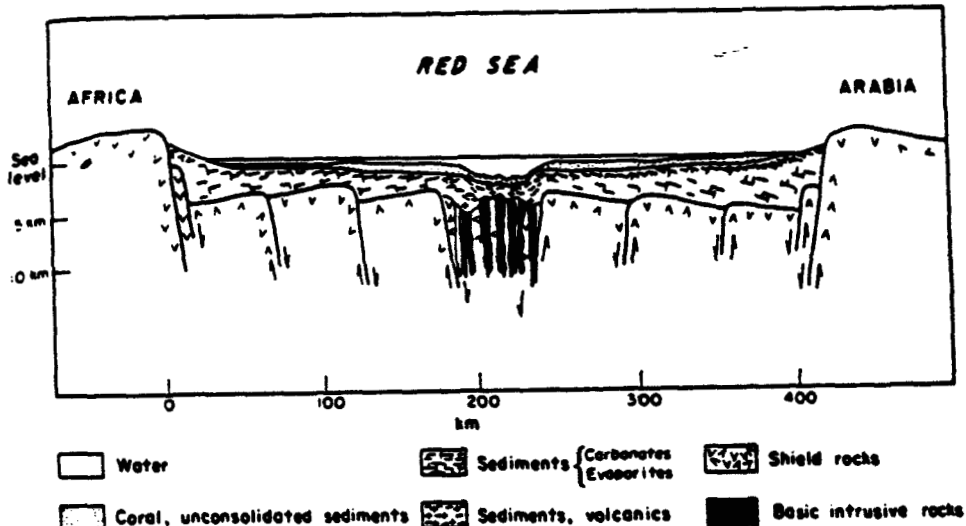


Fig. 2. Geologic cross-section of the Red Sea (schematic), modified from DRAKE and GARDNER (1964).

Figure 7b : Schéma simplifié de la structure géologique du fond de la Mer Rouge suivant une coupe transversale à l'axe du bassin. (d'après MILLER et al, 1966).

pérature ou la salinité.

## 5. L'HELIUM-3 : MARQUEUR D'ACTIVITE HYDROTHERMALE ET TRACEUR DE LA CIRCULATION PROFONDE

### 5.1. L'HYDROTHERMALISME EN MER ROUGE :

La Figure 7a illustre les connaissances que nous avons de l'hydrothermalisme tel qu'il a été observé dans des zones de mouvements tectoniques ( la dorsale Pacifique-Sud, par exemple, d'après MERLIVAT et DIMON, 1982). Ce processus est responsable de l'injection dans l'océan profond d'un flux d'hélium provenant du manteau terrestre et caractérisé par un rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $\approx 1.4 \cdot 10^{-5}$ ) environ 10 fois plus grand que le rapport isotopique de l'atmosphère  $R_A = 1.38 \cdot 10^{-6}$  (CLARKE et al, 1969 ; CRAIG et al, 1975 ; MERLIVAT et al, 1987). La structure géologique du bassin de la Mer Rouge est montrée schématiquement sur la Figure 7b (MILLER et al 1966). La vallée axiale est particulièrement bien développée dans la partie Sud où sont notées d'importantes anomalies magnétiques et est décrite comme un "rift" où interviennent des forces normales à l'axe du bassin. Elle doit donc être considérée comme le siège d'activités tectoniques et volcaniques telles que celle observée vers le Territoire des Afars en 1978 qui a provoqué des éruptions se répercutant jusqu'au Sud de la Mer Rouge (ALLARD et al, 1979).

La Figure 8 (d'après COCHRAN et al, 1986) décrit la vingtaine de fosses qui ont été répertoriées, généralement associées a des saumures (BACKER and SCHOELL, 1972). L'étude chimique et isotopique de l'eau des saumures montre que la source d'eau est de l'eau océanique de salinité normale qui circule vers le bas à-travers les évaporites puis horizontalement le long des fissures des basaltes axiaux pour atteindre les fosses et les remplir de saumures (BISHOFF, 1969). Dans les saumures, parmi les éléments (sels, métaux...) dont les concentrations sont en fort excès par rapport aux eaux sus-jacentes (MILLER et al, 1966 ; HUNT et al, 1967), seul l'hélium montre une origine autre que celle des évaporites et est un indicateur très sensible d'émanations hydrothermales provenant des basaltes (LUPTON et al, 1977). La tempé-

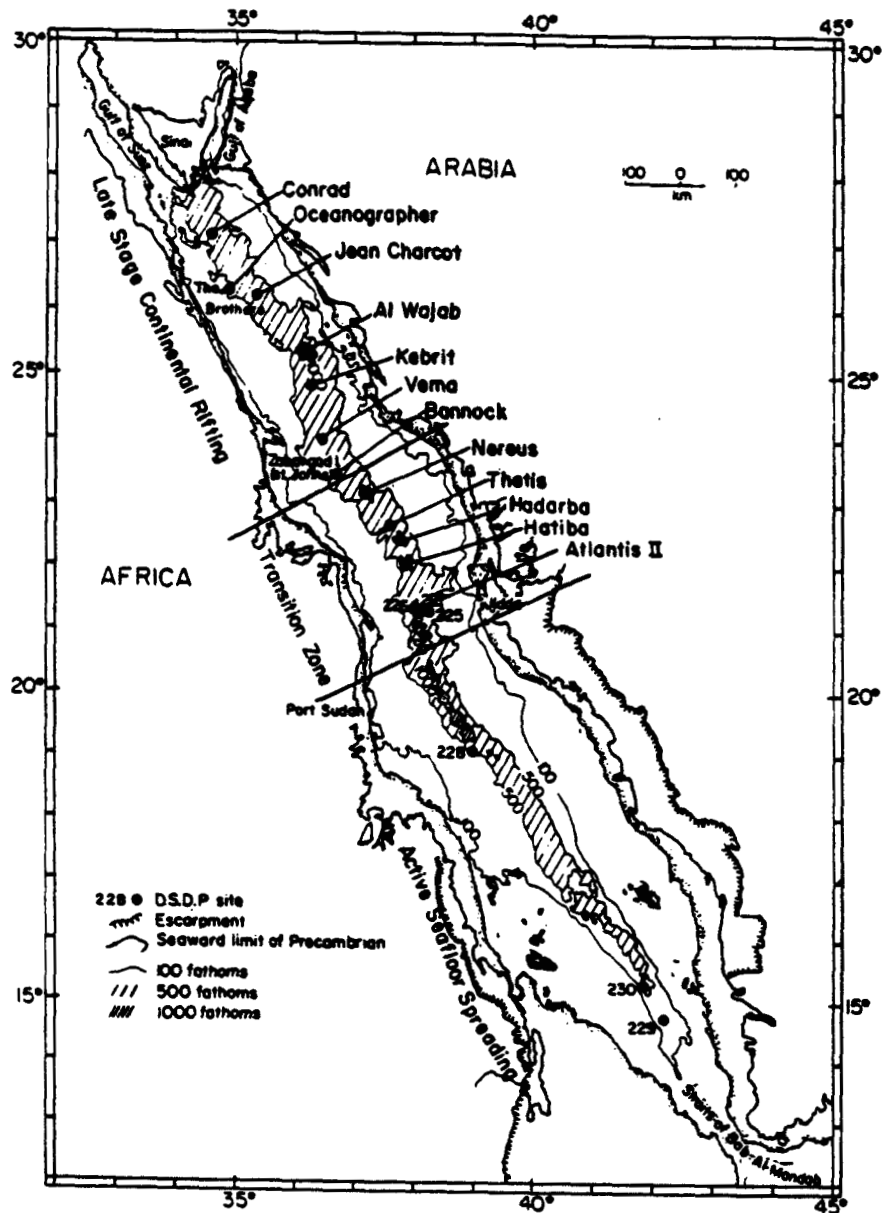
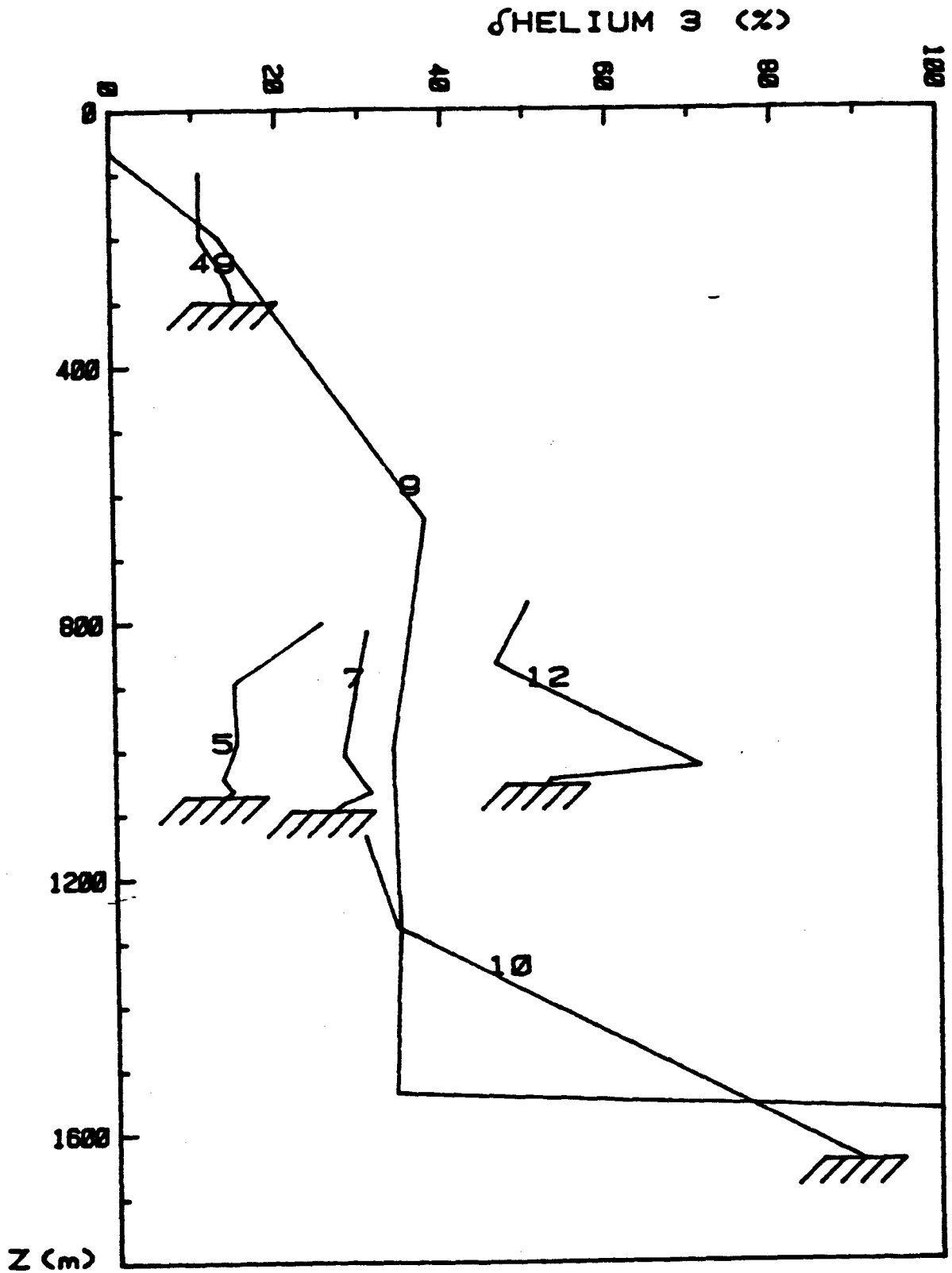


Fig. 1. Map of the Red Sea showing division into three sections representing different stages in the development of the margin. Location of "deeps" is also indicated.

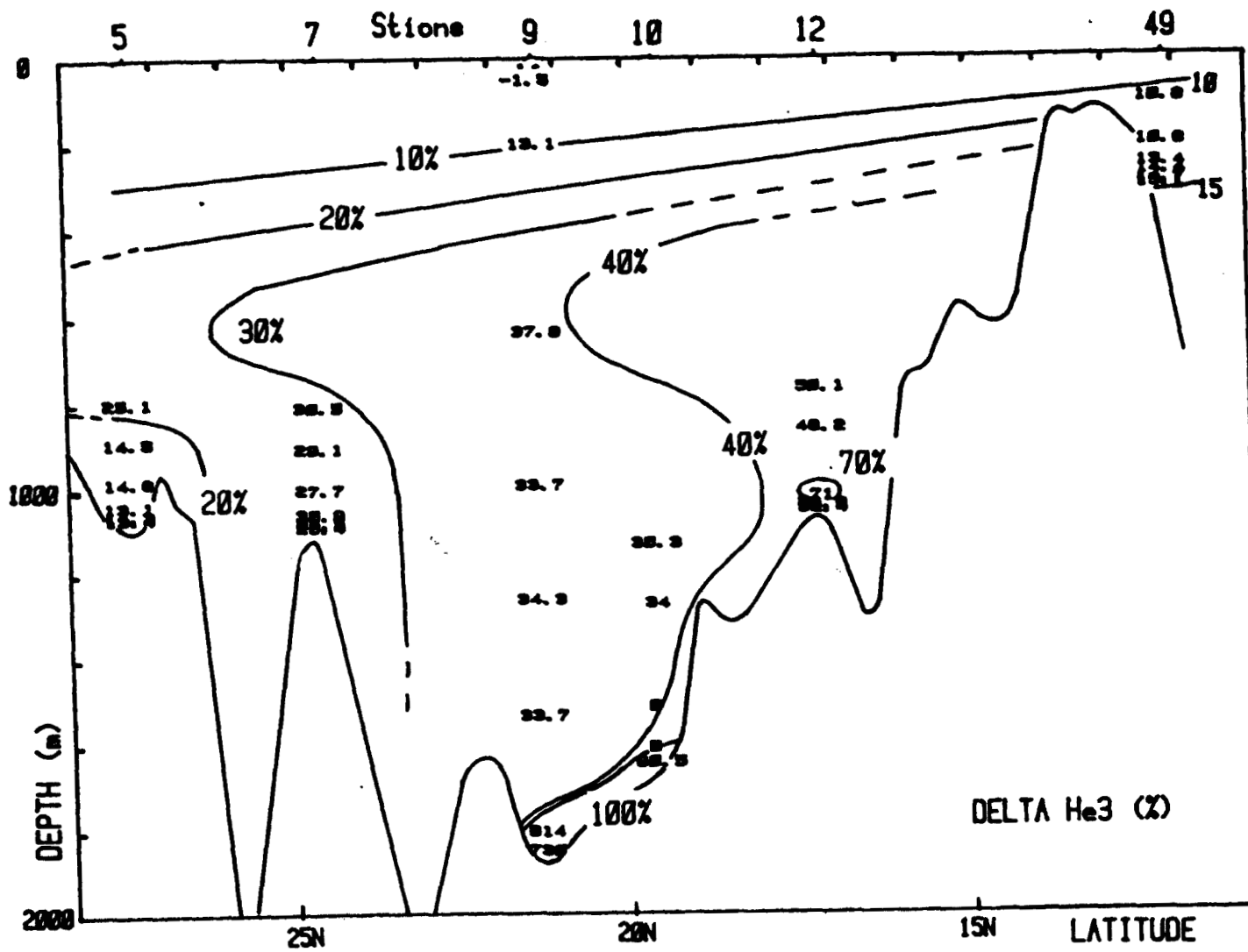
**Figure 8 :** Carte de la distribution des fosses de saumures en Mer Rouge (d'après COCHRAN et al., 1986)



### PROFILS HELIUM 3

Figure 9 : Profils des anomalies en hélium-3 (exprimées en  $\delta^3\text{He}$  %) en fonction de la profondeur pour les stations 5, 7, 9, 10, 12 et 49.

Figure 10 : Tracé des iso-anomalies en hélium-3 (10%, 20%, 30%, 40%, 70% et 100%). Toutes les données sont reportées individuellement.



rature est également un indicateur d'activité hydrothermale (CHARNOCK, 1964 ; SWALLOW and CREASE, 1965). Elle a permis d'identifier une zone active centrée autour de 21°N.

## 5.2. RESULTATS ET DISCUSSION :

### 5.2.1. Observations générales :

Les données concernant l'hélium ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) sont rapportées dans la Table 1, sur les profils de la Figure 9 et les tracés des iso-anomalies en hélium-3 sur la Figure 10. Compte-tenu du peu de données concernant les 800 premiers mètres du bassin, les tracés sont largement inspirés des données GEOSECS (GEOSECS Committee, 1987) et MESEDA II (KUNTZ, 1985). Nous n'en déduirons aucun résultat au plan de la circulation de surface. On peut toutefois noter qu'à 50 m de profondeur pour la station 9, l'anomalie en  $^3\text{He}$  proche de l'équilibre de solubilité ( $\delta^3\text{He} = -1.5 \%$ ) est parfaitement attendue.

Bien que peu nombreuses, les données apportent d'importantes informations au plan de la circulation profonde de la Mer Rouge (Figure 10) :

(a)- Nous avons mis en évidence une zone de très fort enrichissement en hélium, sur une épaisseur n'excédant pas 100 m, au-dessus du fond de la station 9 que nous discuterons ci-après.

(b)- On observe une remarquable homogénéité des teneurs en hélium-3 en-dessous de 500 m dans la région centrale (St. 7, 9 et 10) jusqu'à environ 100 m au-dessus du fond ( $30\% < \delta^3\text{He} < 35 \%$ ).

(c)- Les teneurs en hélium-3 sont moins élevées au Nord (St.5) que dans la zone centrale. Elles sont le résultat d'une part de l'absence d'activité hydrothermale et d'autre part de la plongée des eaux de surface pendant l'hiver, appauvrissant par mélange le contenu des eaux profondes. Les anomalies d'hélium-3 sont relativement faibles et homogènes sur les 200 premiers mètres au-dessus du fond ( $\delta^3\text{He} = 14.0\% \pm 0.6 \%$ ) pour rapidement augmenter à 800 m (25.1 %). Ce gradient correspond au courant de retour des eaux profondes riches de la zone centrale qui n'affecte pas les eaux s'écoulant vers le Sud du bassin situées entre 800 m de profondeur et le fond.



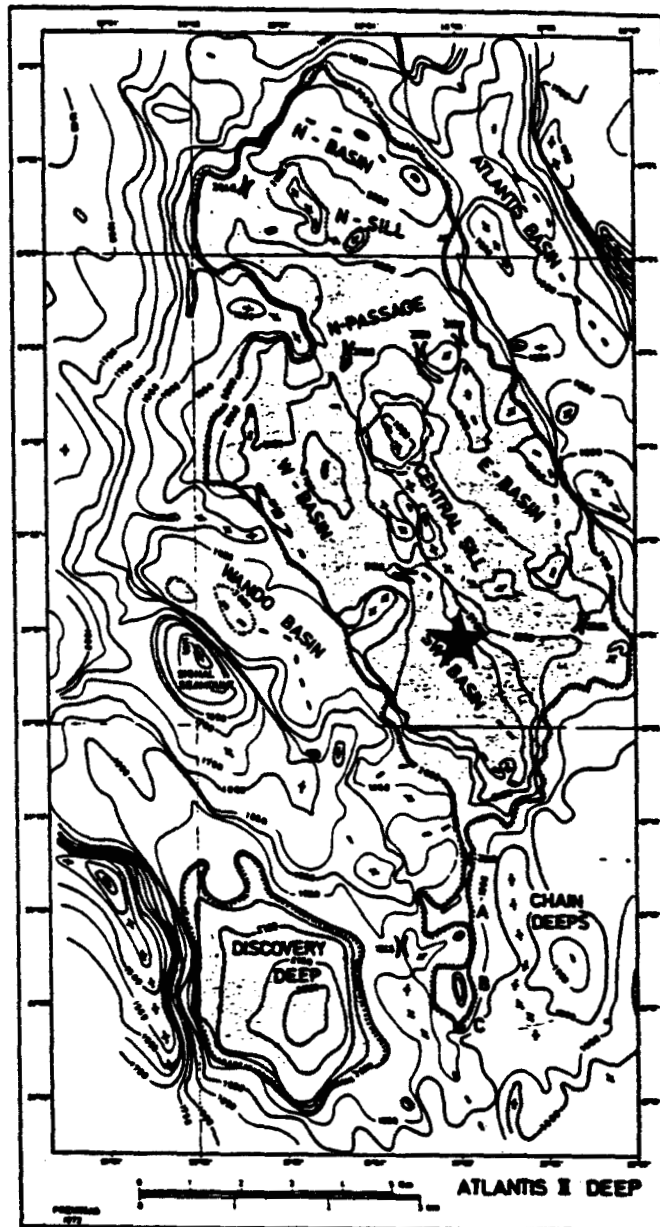


Fig. 3 Bathymetric chart of the Atlantis II Deep area, Red Sea. ELAC narrow beam echo sounder (30 kHz  $\pm$  1.4° beam width). Contours in metre, corrected after Matthews<sup>13</sup>. Decca hi-fix navigation. Track space 400 m, within the Atlantis II Deep and Chain Deeps 100 m. Dotted line uppermost echo reflector on top brine.

**Figure 11** : Carte bathymétrique de la fosse Atlantis II (d'après BACKER and SCHOELL, 1972).

(d)- On observe un enrichissement profond au Sud de la station 9 (près du fond à la station 10, depuis le fond jusqu'à 300 m au-dessus du fond à la station 12). Le tracé de l'iso- $\delta^3\text{He}$  40 ‰ est inspiré également des données des campagnes GEOSECS et MESEDA II qui, toutes deux, mettent en évidence un net enrichissement des eaux jusqu'à 500 m dans la partie méridionale du bassin.

(e)- Nous évaluons à 15 ‰ le  $\delta^3\text{He}$  des eaux s'écoulant dans l'Océan Indien depuis le seuil de Bab el Mandeb.

### 5.2.2. Observation d'une source hydrothermale à 21°21 N (station 9) :

La Figure 11 donne la carte bathymétrique de la fosse Atlantis II et la position exacte de la station 9 dans le bassin situé au Sud-Ouest de la zone. Cette fosse est reconnue comme étant la plus active au plan hydrothermal. Plusieurs études y ont été faites au plan des anomalies thermiques (HUNT et al, 1967 ; BACKER et SCHOELL, 1972 ; MONIN et al, 1981) comme au plan des anomalies en hélium-3 (LUPTON et al, 1977).

Ce site est reconnu en activité croissante avec une augmentation de la température à proximité du fond ( 56°C en 1966, 62°C en 1980, d'après les références ci-dessus). Les observations in situ rapportées par MONIN et al (1981) indiquent que la couche de transition entre les eaux chaudes de saumure dense et les eaux sus-jacentes à 22°C est très fine, d'une épaisseur d'environ 50 m.

Lors de l'échantillonnage le fond de la fosse a été sondé à 1900 m. Les deux bouteilles les plus profondes (à respectivement 8 m et 33 m du fond) sont remontées ouvertes sans doute à cause des effets thermiques et mécaniques associés à la saumure chaude et dense rencontrée. La 3<sup>e</sup> bouteille-1850 m (à 1842 m soit 58m au-dessus du fond ) est remontée très chaude et aucune mesure physique ou chimique n'a été tentée. Seul le prélèvement d'hélium a été fait à bord. Le prélèvement-1800 m (à 1792 m soit environ 100 m au-dessus du fond) a été fait dans une eau ayant retrouvé les caractéristiques hydrologiques des eaux de fond de la Mer Rouge (T = 21.52°C ; S = 40.58‰). Nous explicitons ci-dessous les résultats relatifs à ces deux échantillons, reportés dans la Table 1.

**TABLE 2** : Comparaison des données de concentrations en hélium-4 et des rapports isotopiques obtenus dans la fosse Atlantis II lors des missions CHAIN (1966) et MEROU (1982). La dernière colonne donne le rapport entre l'isotopie de l'échantillon et celle de l'atmosphère.

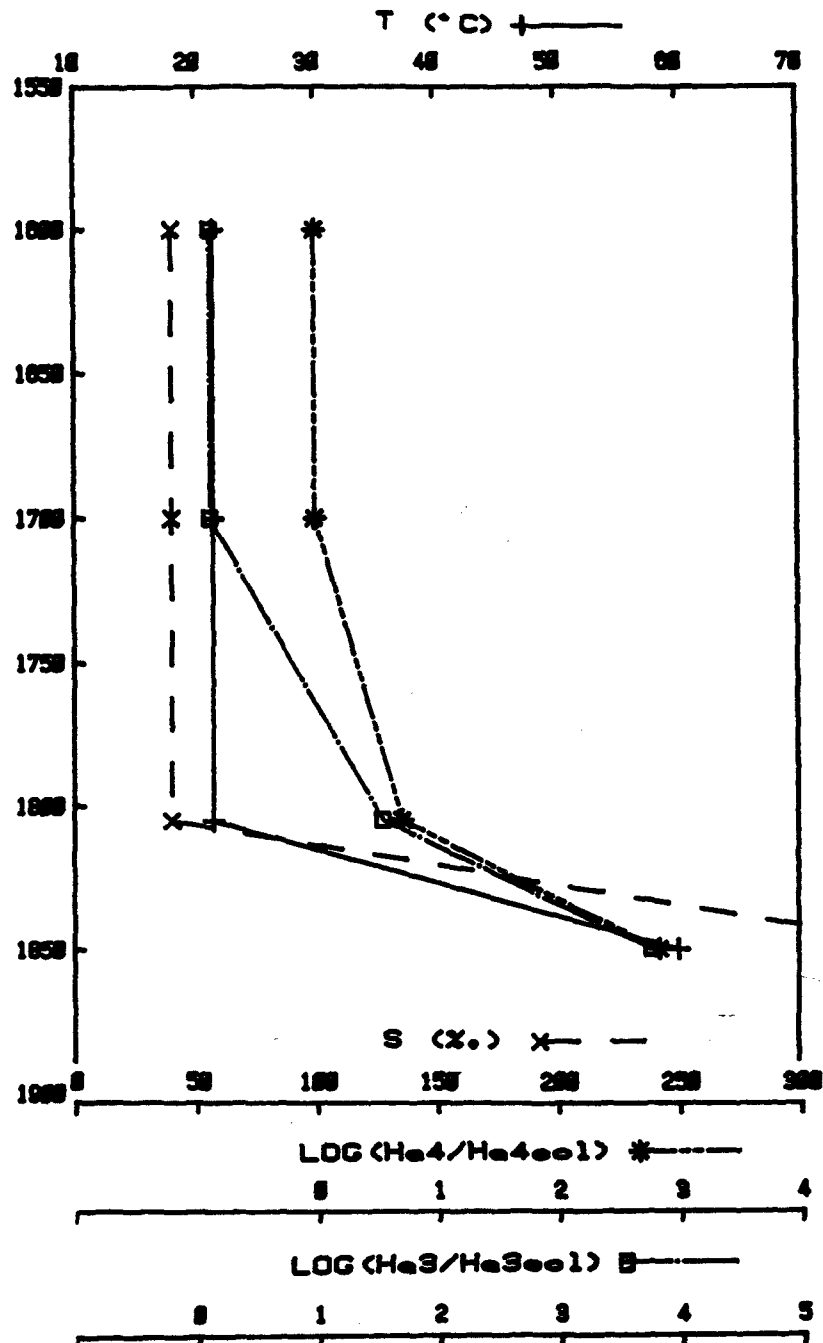
	concentration en hélium-4 ( $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> STP/g d'eau)	rapport isotopique <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He	$(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{ech}}$
			$(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{atm}}$
basaltes		$1.4 \cdot 10^{-5}$	10
eau de mer (28°C, 38‰)	0.038	$1.38 \cdot 10^{-6}$	1
CHAIN	14.0	$1.21 \cdot 10^{-5}$	8.77
MEROU-1850m	(27.0)	$1.2 \cdot 10^{-5}$	8.7
MEROU-1800m	0.2	$9.85 \cdot 10^{-6}$	7.14

Compte-tenu de la concentration énorme de l'échantillon-1850m plusieurs opérations de détente du gaz admis dans le spectromètre ont dues être réalisées. La concentration en hélium total trouvée égale à  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$  de saumure doit être considérée avec prudence car entachée d'une incertitude importante ( $\approx 50 \%$ ). De plus, l'effet de dopage et de mémoire du gaz hydrothermal sur le multiplicateur d'électrons a considérablement réduit la précision de la mesure du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  par spectrométrie de masse. Nous avons obtenu un rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  égal à  $(8.7 \pm 0.5)$  fois le rapport isotopique de l'atmosphère ( $R_A = 1.38 \cdot 10^{-6}$ ). Cette valeur est parfaitement en accord avec celles reportées par LUPTON et al (1977) pour des prélèvements hydrothermaux réalisés en 1966 au fond des fosses Atlantis II et Discovery.

Un tel rapport isotopique est compris entre celui observé au-niveau de la dorsale Pacifique Nord-Est ( $7.5 \pm 0.1$  d'après MERLIVAT et al, 1987) et le maximum de ceux relatifs aux basaltes de la dorsale Atlantique Nord de part et d'autre de l'Islande ( $16.1 \cdot R_A$ , d'après POREDA et al, 1986).

La table 2 regroupe les données de 1966 et les nôtres en y incluant les rapports isotopiques respectifs de l'atmosphère (peu différent de celui de l'eau de mer de surface) et des basaltes. Les concentrations en hélium exprimées dans la Table 1 en  $\text{cm}^3 \text{ NTP/g}$  de saumure sont recalculées en considérant une salinité de la saumure de l'ordre de 260 g/kg pour être plus directement comparables aux concentrations relatives aux eaux de surface.

Pour l'échantillon profond, la concentration est environ 700 fois plus élevée que celle de l'eau de mer de surface. 50 m plus haut, la concentration n'est plus que 5 fois plus forte que celle de l'eau sus-jacente à la saumure alors que l'anomalie du rapport isotopique  $3/4$  reste considérable. Sur la Figure 12, sont reportés les profils respectifs de température, salinité, concentration  $^3\text{He}$  et concentration  $^4\text{He}$  à proximité du fond en fonction de la profondeur; ils indiquent l'évolution des anomalies de la saumure fortement marquée par l'hydrothermalisme. La rapidité du retour aux valeurs ambiantes de température et salinité indiquent la finesse de la couche de transition entre saumure et eaux sus-jacentes. Ceci est lié à un flux d'eau hydrothermale sans doute relativement faible comparé au flux d'hélium : l'apport d'hélium-3 est énorme et capable de marquer tout le fond du bassin Sud par la présence d'une anomalie  $\delta^3\text{He}$  supérieure à 35 %.

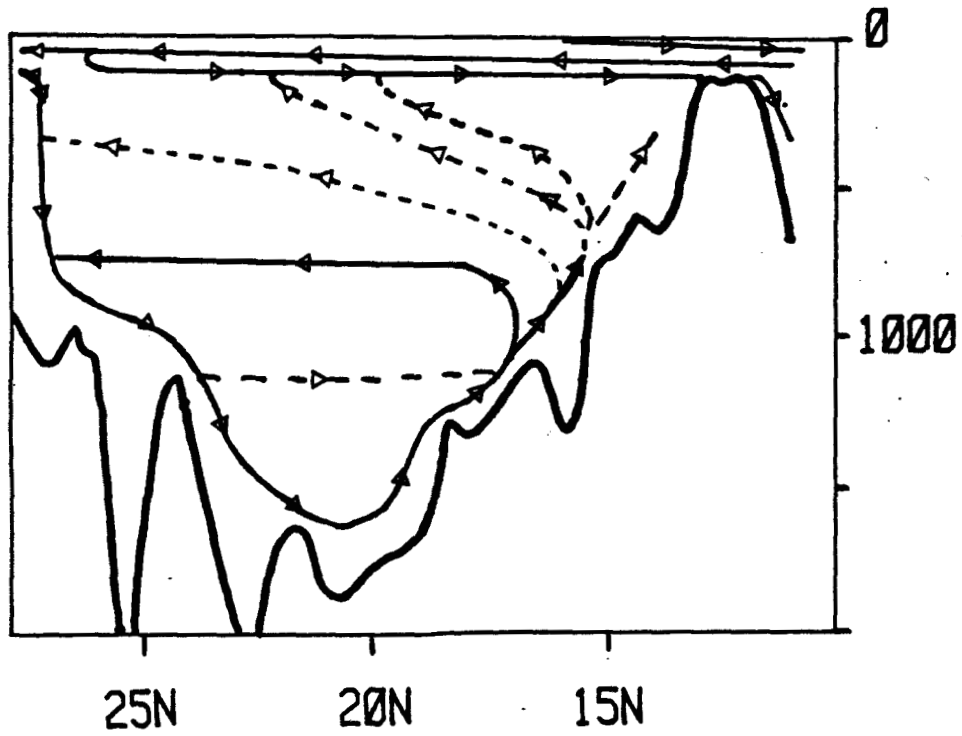


**Figure 12** : Profils de température, salinité, hélium-4 et hélium-3 en fonction de la profondeur entre 50 m et 200 m au-dessus du fond de la station 9. Les concentrations en hélium-3 et en hélium-4 sont exprimées (en échelle logarithmique) suivant leur rapport aux concentrations d'une eau à 20°C et 38‰ (caractéristiques moyennes de la Mer Rouge).

### 5.2.3. Hypothèses sur la circulation profonde :

La figure 10 indique de fortes anomalies au fond des stations 10 et 12. Quoique sans comparaison avec celles de la station 9 elles sont la marque d'un apport hydrothermal. Il est difficile d'affirmer que la station 9 est une source unique. Cependant il semble peu probable que la zone d'activité s'étende au-delà de la zone de transition située entre 20°N et 23°N (Figure 8). L'anomalie observée pour la station 12 ne peut donc être considérée comme provenant d'une source locale. Il est plus difficile d'être catégorique dans le cas de la station 10 car les ampoules contenant les gaz extraits des deux échantillons prélevés à 1610 m et 1670 m ont explosé juste avant l'analyse. Ce sont les deux seuls échantillons ainsi perdus et il semble donc peu probable que des fuites d'air pendant les extractions soient responsables de surpressions dans les ampoules. Des gaz explosifs hydrothermaux (méthane...) pourraient être à l'origine de ces incidents.

Nous proposons (Figure 13) un schéma de circulation nous semblant correspondre aux observations apportées par les données hélium-3 en considérant que seule la région comprise entre les stations 9 et 10 est source d'hélium-3. La circulation au-niveau du seuil de Bab el Mandeb est celle décrite par NEUMANN and Mc GILLS (1962) pour des situations d'été alors que la circulation superficielle tout le long du bassin est celle proposée par PHILLIPS (1966) ou MANINS (1973). La circulation profonde est induite du tracé des iso-concentrations  $\delta^3\text{He}$  de la Figure 10 et des observations générales énoncées au §1. Au Nord (station 5), la plongée des eaux est bien visualisée par les faibles valeurs de  $\delta^3\text{He}$  observées entre le fond et 800 m. L'homogénéité des eaux en-dessous de 600 m pour les stations 7, 9 et 10 ( $30\% < \delta^3\text{He} < 35\%$ ) indique que l'apport hydrothermal est essentiellement transmis par diffusion turbulente verticale (KUNTZ 1985). L'uniformité verticale des profils de concentrations d'hélium-3 en-dessous de 800m est associée à l'homogénéité en température et en salinité des eaux profondes et intermédiaires. Cependant on observe un extremum dans les valeurs de  $\delta^3\text{He}$  au-dessus de 800 m, marque du courant de retour des eaux enrichies en hélium-3 accumulées dans la partie méridionale du bassin au Nord du relief. Au total, le flux plongeant au Nord induit une remontée des eaux au Sud se divisant en un flux sortant le long du seuil et un flux intermédiaire s'écoulant vers le Nord, entre 600 et 800 m. Les eaux de fond à la sortie de Bab el Mandeb ( $\delta^3\text{He} = 15\%$  au



**Figure 13** : Représentation schématique de la circulation profonde en Mer Rouge telle que l'inspirent les observations relatives aux données d'hélium.

MEROU A St. 5	
Z (m)	TU
0	2.05
10	1.71
50	2.12
100	2.40
200	1.00
250	3.00
290	3.2
303	1.07
470	2.73
500	1.00
605	1.02
600	2.20
1044	3.12
1063	2.70

MEROU A St. 7	
Z (m)	TU
015	2.0
012	2.47
1000	1.07
1005	3.41
1005	2.20

MEROU A St. 9	
Z (m)	TU
10	2.14
50	2.3
200	2.33
030	1.02
000	1.30
1207	1.70
1530	1.70

MEROU A St. 10	
Z (m)	TU
50	2.47
100	2.32
200	2.05
250	2.07
710	1.77
040	2.02
1135	1.00
1270	1.40
1020	1.01
1045	1.70
1054	1.70

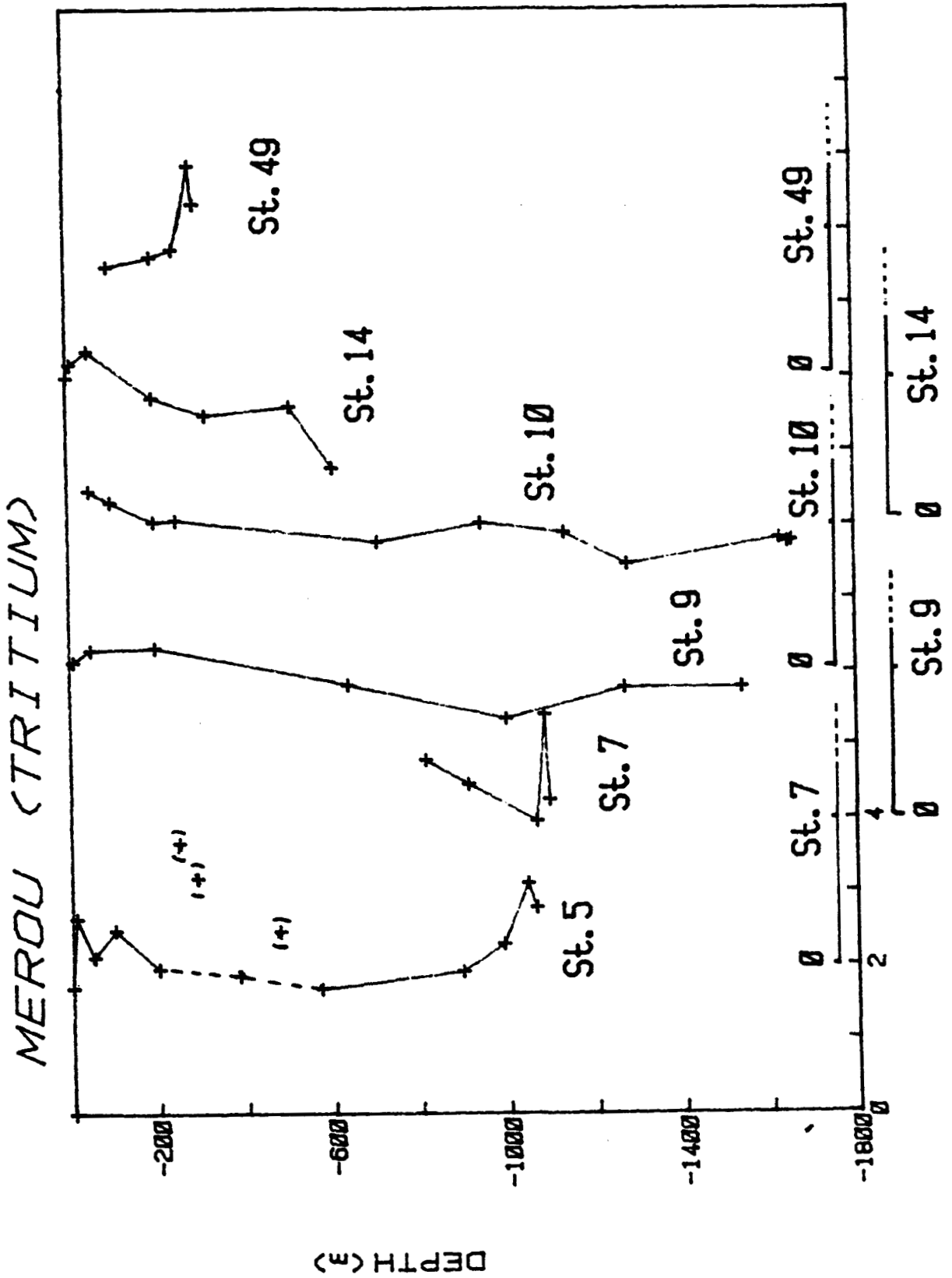
MEROU A St. 14	
Z (m)	TU
10	2.10
50	2.30
200	1.70
320	1.40
513	1.0
000	.77

MEROU A St. 49	
Z (m)	TU
100	1.51
200	1.04
250	1.74
270	2.10
290	2.03

**Table 3** : Données des concentrations en tritium (exprimées en TU, à la date du prélèvement) pour les stations 5, 7, 9, 10, 14 et 49.



Figure 14 : Profils des concentrations en tritium (exprimées en TU) en fonction de la profondeur pour les stations 5, 7, 9, 10, 14, et 49. Les profils sont décalés les uns des autres par un intervalle de 2 TU.





fond de la station 49) sont plus marquées par les eaux de subsurface coulant directement du Nord ( $\delta^3\text{He} \approx 15\%$  à 150-200 m) que par les eaux profondes de la partie méridionale du bassin nettement plus riches en hélium-3 ( $\delta^3\text{He} > 40\%$  à la station 12). Ceci semble donc confirmer que le flux profond sortant vers l'Océan Indien est faible pendant cette période estivale.

## 6. ANALYSE DES DONNEES TRITIUM :

Les données relatives au tritium sont reportées dans la Table 3 et sur les Figures 14 et 15. Nous avons accordé moins d'importance à leur exploitation qu'à celles des données hélium-3 pour plusieurs raisons :

\* la gamme de variation des teneurs observées en Mer Rouge est très faible (1 TU à 3 TU) et donc difficile à exploiter.

\* la précision des mesures est moins bonne ( $\pm 0.3$  à  $0.4$  TU) que celle des autres données relatives à la Méditerranée ou à l'Atlantique Nord ( $\pm 0.1$  à  $0.2$  TU). La raison essentielle à cet écart provient du calcul de l'hélium-3 tritiumgénique qui permet d'accéder à la teneur en tritium. Le calcul par la relation

$${}^3\text{He}_{\text{tri}} = {}^3\text{He}_{\text{tot}} - {}^3\text{He}_{\text{poll}} \text{ avec } {}^3\text{He}_{\text{poll}} = {}^4\text{He}_{\text{poll}} \times R_{\text{poll}}$$
 fait intervenir une correction de la pollution calculée en utilisant le rapport isotopique de l'atmosphère  $R_A$ . Dans le cas des échantillons MEROU la valeur à appliquer au rapport isotopique de la pollution est plus incertaine : elle résulte à la fois de l'hélium-3 atmosphérique introduit pendant le stockage ou l'analyse de l'échantillon et de l'hélium-3 résiduel non dégazé avant le stockage de l'eau de mer ; cette seconde composante est caractérisée par un rapport isotopique élevé car empreint d'hydrothermalisme ; les proportions relatives de chacun de ces deux termes sont impossibles à déterminer. Nous avons donc considéré que l'isotopie de la pollution est comprise entre celle de l'atmosphère ( $R_A = 1.38 \cdot 10^{-6}$ ) et le rapport isotopique moyen de l'eau échantillonnée ( $15\% < \delta^3\text{He} < 90\%$  soit  $1.59 \cdot 10^{-6} < R < 2.62 \cdot 10^{-6}$ ). Cette incertitude conduit à une précision globale sur les concentrations en tritium au-moins deux fois moins bonne que celle obtenue pour PHYCEMED ou TOPOGULF.

La Figure 15 représente les iso-concentrations en

tritium obtenues lors de MEROU A . Pour certaines zones peu échantillonnées le tracé est inspiré des distributions obtenues lors de GEOSECS et de MESEDA. Nous en retenons les observations suivantes :

(a)- En subsurface, au Nord, existe un maximum de tritium centré autour de 100 m et s'atténuant assez rapidement vers le Sud : il marque l'apport des eaux riches septentrionales s'écoulant directement en direction du Sud à une profondeur supérieure à celle du seuil de Bab el Mandeb.

(b)- Le minimum intermédiaire centré autour de 600 m dans la partie Nord du bassin est corrélé au maximum déjà observé au niveau des distributions d'hélium-3 (Figure 10) : il visualise le courant de retour des eaux profondes ayant vieilli tout le long de leur cheminement. Les eaux profondes sont plus riches que les eaux intermédiaires car elles sont jeunes et non marquées par le courant de retour.

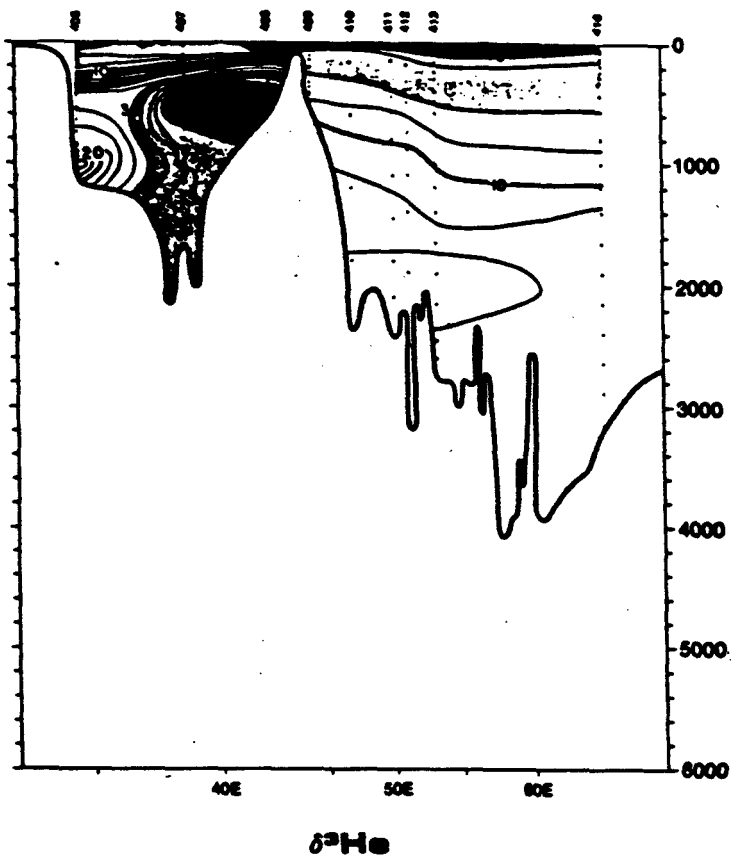
(c)- Il existe deux zones enrichies en tritium centrées autour de 1000 m de profondeur vers 18°N et 25°N dont l'interprétation est délicate. Elles pourraient être les résidus d'apports d'eaux riches (>2TU) lors de l'hiver précédent. Ce même type d'enrichissement, bien que non reporté sur les tracés, avait été observé lors de MESEDA (KUNTZ, 1985) dans la partie méridionale du bassin.

(d)- Le flux sortant (2 TU au fond de la station 49) est plus marqué par le flux d'eau sortante à la profondeur du seuil de Bab el Mandeb (2 TU à 200 m au Nord du seuil) que par les eaux profondes (0.8 TU au fond de la station 14). Ceci est en accord avec les données hélium-3 (Figure 10) et les hypothèses relatives à une faible circulation profonde lors de la campagne MEROU de juin 1982 (MAILLARD et SOLIMAN, 1985).

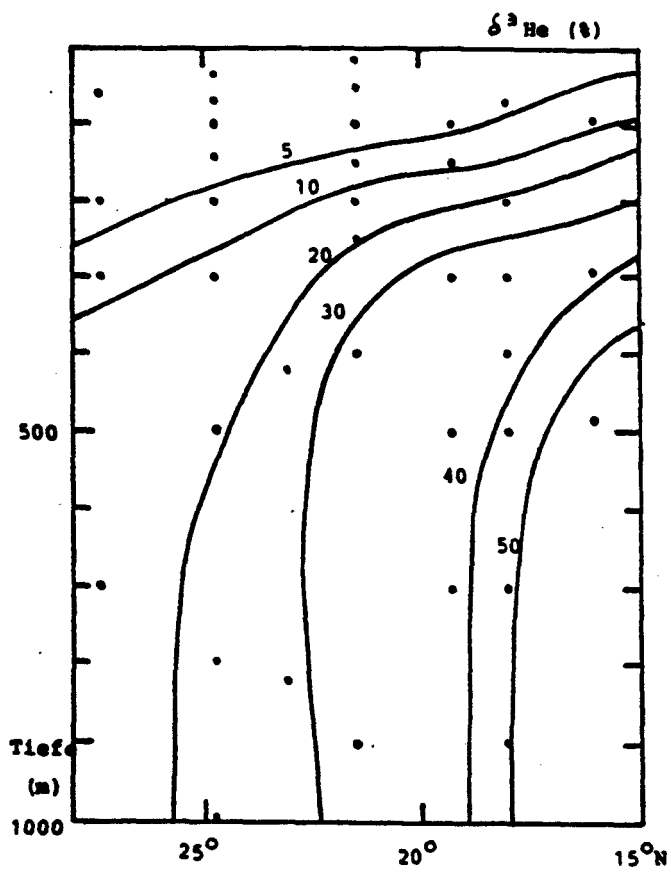
## 7. CONCLUSION :

L'ensemble des données relatives aux traceurs isotopiques dans MEROU nous a permis de proposer le schéma de circulation représenté Figure 13, caractéristique d'une situation d'été.

\* Nous avons pu visualiser, à l'aide des isotopes stables deutérium et oxygène-18, une structure à trois couches des



a) GEOSSECS (1977)



b) MESEDA II (1979)

**Figure 16** : Représentations des iso-concentrations en hélium correspondantes aux travaux antérieurs de GEOSSECS, 1987 (a) et de KUNTZ, 1985 (b).

eaux au-niveau du seuil de Bab el Mandeb , au-moins jusqu'à 15°N, qui n'a pu être observée à l'aide des seuls traceurs hydrologiques température et salinité. Les données d'hélium et de tritium indiquent que le flux sortant vers l'Océan Indien provient plus d'eaux de subsurface s'écoulant vers le Sud que d'eaux profondes upwellées dans la partie méridionale du bassin.

\* Au-niveau de la circulation profonde nous obtenons un tracé des iso-concentrations en hélium-3 assez différent de celui reporté par KUNTZ (1985) ou GEOSECS (1987) ( Figure 16 a et b). Deux différences essentielles concernent :

- . la localisation des sources qui incontestablement existent entre 19°N et 22°N (stations 10 et 9) alors qu'elles ne sont pas relevées lors de MESEDA ou GEOSECS ; les données de LUPTON et al (1977) font pourtant état d'une importante source en  $^3\text{He}$ , avec des caractéristiques très proches des nôtres, dans la fosse Atlantis II.

- . les tracés de KUNTZ (1985), obtenus soit directement par interpolation des données MESEDA soit par modélisation, sont très différents de celui proposé à-partir des données MEROU : ils ne visualisent pas du tout l'effet du courant de retour centré vers 600 m et responsable de la déformation des isolignes pour la couche intermédiaire. Le schéma de circulation de MANINS (1973) utilisé dans la modélisation de KUNTZ (1985) ne semble donc pas s'appliquer à la circulation d'été de la Mer Rouge. A noter que les données GEOSECS (1987) , quoique peu nombreuses font apparaître, comme les données MEROU , la déformation des iso-lignes correspondant au courant de retour (Figure 14b).



REFERENCES

ALLARD.P., H.TAZIEFF and D. DAJLEVIC, Observations of sea-floor spreading in Afar during the November 1978 fissure eruption, *Nature*, 279 (5708), 30-33, 1979.

BACKER H., M.SCHOELL, New deeps with brines and metalliferous sediments in the Red Sea, *Nature Physical Science*, 240, 153-158, 1972.

BEAUVERGER C., C. BRUNET et A. POISSON, *Les rapports des campagnes à la mer*, MD33/MEROU, N°82-04, T.A.A.F.(Ed.), Paris, pp.181, 1984.

BEHAIRY A.K.A., A.H. MESHAL and M.M. OSMAN, Evaporation from the central zone of the Red Sea, *Jed. Jour. Mar. Res.*, 1, 3-9, 1981.

BISCHOFF J.L., Red Sea geothermal brine deposits : their mineralogy, chemistry, and genesis, *In : Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. E.T. Degens and D.A. Ross (eds), Springer-Verlag, New-York Inc., 368-401, 1969.

CHUNG Y., R.C. FINKEL and K. KIM,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the Red Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, 58, 213-224, 1982.

CHARNOCK H., Anomalous bottom water in the Red Sea, *Nature*, 4945, 591, 1964.

CLARKE W.B., M.A. BEG and H. CRAIG, Excess  $^3\text{He}$  in the sea : evidence for terrestrial primordial helium, *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 213-220, 1969.

COCHRAN J.R., M.MARTINEZ, M.S. STECKLER and M.A. HOBART, Conrad Deep : a new northern Red Sea Deep. Origin and implications for continental rifting, *Earth and Planetary Science Letters*, 78, 18-32, 1986.

CRAIG H., W.B. CLARKE and M.A. BEG, Excess  $^3\text{He}$  in deep water on the east Pacific rise, *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 125-132, 1975.



GEOSECS Executive Committee, Geosecs Atlantic, Pacific and Indian Ocean Expeditions Volume 7, Shorebased data and graphics, pp.200, National Science Foundation, Washington D.C., 1987.

GRASSHOFF K., "Meteor" *Forschungsergebnisse*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Reihe A, N°6, pp.76, 1969.

HUNT J.M., E.E. HAYS, E.T. DEGENS and D.A. ROSS, Red Sea : detailed survey of hot-brines areas, *Science*, 156, 514-515, 1967.

KUNTZ R., Inaugural Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität, Bestimmung der Tiefenwasser-zirkulation des Roten Meeres anhand einer box model-lauswertung von tritium-,  $^3\text{He}$ - und salinitätsdaten, pp.87, Heidelberg, 1985.

LUPTON J.E., R.F. WEISS and H. CRAIG, Mantle helium in the Red Sea brines, *Nature*, 266, 244-246, 1977.

MAILLARD C., Formation d'eau profonde en Mer Rouge, In :Colloques internationaux du CNRS, N°215, *Processus de formation des eaux océaniques profondes*, Paris, 115-125, 1974.

MAILLARD C. and G.SOLIMAN , Mesures de physique effectuées en Mer Rouge à bord du "Marion Dufresne" en été 1982, *Les rapports des campagnes à la mer MD33/MEROU*, N°82-06, T.A.A.F. (ed), pp 173, Paris, 1985.

MANINS P.C., A filling box model of the deep circulation of the Red Sea. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> Liège Colloquium on the hydromechanics of the sea, 5-8 April 1973.

MERLIVAT L., Le deutérium et l'oxygène-18 dans l'eau naturelle. Un moyen d'étude de processus physiques. *Thèse d'Etat*, Université de Paris-Sud-Orsay, 1978.

MERLIVAT L. et B.DIMON , L'hydrothermalisme sous-marin, *Echos du C.E.A.*, N° spécial Science et Recherche, 73-75, 1982.

MERLIVAT L., F.PINEAU and M. JAVOY, Hydrothermal vents waters at 13°N on the East Pacific Rise : isotopic composition and gas concentration, *Earth and Planetary Science Letters*, 84, 100-108, 1987.

MILLER A.R., C.D. DENSMORE, E.T. DEGENS, J.C. HATHAWAY, F.T. MANHEIM, P.F. Mc FARLIN, R. POCKLINGTON and A. JOKELA, Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea, *Geochemica et cosmochimica Acta*, 30, 341-359, 1966.

MONIN A.S., E.A. PLAKHIN, A.M. PODRAZHANSKY, A.M. SAGALEVICH and O.G. SOROKHTIN, Visual observations of the Red Sea hot brines, *Nature*, 291, 222-225, 1981.

MORCOS S.A., Physical and chemical oceanography of the Red Sea, *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 8, 73-202, 1970.

MORCOS S.A. and G.F. SOLIMAN, Circulation and deep water formation in the northern Red Sea in winter, *In : Colloques internationaux du CNRS, N°215, "Processus de formation des eaux océaniques profondes"*, Paris, 107-113, 1974.

NEUMANN C. and D.A. Mc. GILL, Circulation of the Red Sea in early summer, *Deep-Sea Research*, 8, 223-235, 1962.

PATZERT W.C., Wind-induced reversal in Red sea circulation, *Deep-Sea Research*, 21, 109-121, 1974.

PHILLIPS O.M., On turbulent convection currents and the circulation of the Red Sea, *Deep-Sea Research*, 13, 1149-1160, 1966.

POREDA R., J-G.SCHILLING and H. CRAIG, Helium and hydrogen isotopes in ocean-ridge basalts north and south of Iceland, *Earth and Planetary Science Letters*, 78, 1-17, 1986.

SWALLOW J.C. and J. CREASE, Hot salty water at the bottom of the Red Sea, *Nature*, 4967, 165-166, 1965.

WYRTKI K., On the deep circulation of the Red Sea, *In : Colloques internationaux du CNRS, N°215, "Processus de formation des eaux océaniques profondes"*, 91-106, Paris, 1974.



LEGENDES DES FIGURES :

Figure 1 : Schémas de circulation générale de la Mer Rouge.

a) d'après GRASSHOFF (1969)

b) d'après MANINS (1973)

c) d'après MORCOS et SOLIMAN (1974)

Figure 2 : Position des stations échantillonnées pour l'hélium, le tritium, le deutérium et l'oxygène-18 lors de la mission MEROU A (les stations sont repérées par ; les numéros des stations sont encadrés à gauche du bassin). Le symbole correspond aux stations GEOSECS de 1977 ; le symbole correspond aux stations MESEDA II de 1979.

Figure 3 : Diagrammes T-S des stations échantillonnées.

Figure 4 : Distribution verticale de la température en Juin au Sud du bassin de la Mer Rouge et le long du seuil de Bab el Mandeb (d'après MAILLARD et SOLIMAN, 1985).

Figure 5 : Profils des concentrations (exprimées en ‰) en deutérium et en oxygène-18 en fonction de la profondeur.

Figure 6 : Tracés des iso-concentrations en deutérium (4%, 6%, 10% et 12%) et en oxygène-18 (1.2%, 1.6% et 2%). Les données sont toutes reportées individuellement.

Figure 7a : Schéma de circulation des eaux hydrothermales à-partir d'une source. (d'après MERLIVAT et DIMON, 1982).

Figure 7b : Schéma simplifié de la structure géologique du fond de la Mer Rouge suivant une coupe transversale à l'axe



du bassin. (d'après MILLER et al, 1966).

**Figure 8** : Carte de la distribution des fosses de saumures en Mer Rouge (d'après COCHRAN et al, 1986)

**Figure 9** : Profils des anomalies en hélium-3 (exprimées en  $\delta^3\text{He}$  ‰) en fonction de la profondeur pour les stations 5, 7, 9, 10, 12 et 49.

**Figure 10** : Tracé des iso-anomalies en hélium-3 (10%, 20%, 30%, 40%, 70% et 100%). Toutes les données sont reportées individuellement.

**Figure 11** : Carte bathymétrique de la fosse Atlantis II (d'après BACKER and SCHOELL, 1972).

**Figure 12** : Profils de température, salinité, hélium-4 et hélium-3 en fonction de la profondeur entre 50 m et 200 m au-dessus du fond de la station 9. Les concentrations en hélium-3 et en hélium-4 sont exprimées (en échelle logarithmique) suivant leur rapport aux concentrations d'une eau à 20°C et 38‰ (caractéristiques moyennes de la Mer Rouge).

**Figure 13** : Représentation schématique de la circulation profonde en Mer Rouge telle que l'inspirent les observations relatives aux données l'hélium.

**Figure 14** : Profils des concentrations en tritium (exprimées en TU) en fonction de la profondeur pour les stations 5, 7, 9, 10, 14, et 49. Les profils sont décalés les uns des autres par un intervalle de 2 TU.

**Figure 15** : Tracé des iso-concentrations en tritium (1.5 TU, 2 TU, 2.5 TU). Toutes les données sont reportées individuellement.

**Figure 16** : Représentations des iso-concentrations en hélium correspondantes aux travaux antérieurs de GEOSECS, 1987 (a) et de KUNTZ, 1985 (b).



**QUATRIEME**

**PARTIE**









TRITIUM IN THE WESTERN MEDITERRANEAN SEA

DURING 1981 PHYCEMED CRUISE

-+--+--+--+--+--

*Chantal ANDRIE and Liliane MERLIVAT*

Laboratoire de Géochimie Isotopique - LODYC (UA CNRS 1206)  
CEA/IRDI/DESICP - Département de Physico-chimie  
CEN SACLAY, 91191 GIF sur YVETTE CEDEX (FRANCE)

Accepted in Deep-Sea Research, July 1987



TRITIUM EN MER MEDITERRANEE OCCIDENTALEPENDANT PHYCEMED 1981RESUME

Ce travail porte sur une centaine de mesures relatives aux concentrations de tritium en Mer Méditerranée Occidentale en Avril 1981.

L'utilisation simultanée des données hydrologiques et de tritium ont permis de décrire la grande variabilité spatio-temporelle des processus de convection ayant lieu dans le bassin Nord (Golfe du Lion, Mer ligure). Dans l'hypothèse d'un modèle en boîte, le temps de renouvellement des eaux profondes du Golfe du Lion est évalué à  $11 \pm 2$  ans.

Un important phénomène local de "cascading" est mis en évidence au large de l'Ebre près de la côte espagnole.

Les données de tritium indiquent qu'il existe un mélange très actif dans la couche d'eau comprise entre 100 et 500 m dans la zone du canal de Sardaigne. Le maximum de tritium observé en subsurface suggère que l'influence du bassin Est ne se limite pas à l'Eau Intermediaire Levantine (LIW) mais également à une composante plus superficielle. Dans la couche d'eau comprise entre 500m et le fond un mélange actif intervient par l'intermédiaire de l'eau Tyrrhénéenne et d'un processus de "salt-fingering".

En faisant l'hypothèse d'un mélange à deux pôles, on détermine la teneur en tritium de l'eau profonde du chenal de Sardaigne égale à 1.8 TU. A titre de comparaison, la concentration de l'eau profonde du bassin Nord-Occidental est de 1.3 TU.

Les données relatives à la Mer d'Alboran mettent en évidence une langue d'eau riche en tritium tout le long de son cheminement depuis la Sardaigne jusqu'à Gibraltar, à un niveau de densité moins profond que l'Eau Intermédiaire. Le "pompage" vers le seuil de Gibraltar et la circulation profonde vers l'Ouest des eaux le long du plateau continental de la côte Nord-Africaine sont confirmés par l'homogénéité des teneurs en tritium entre 1200 m et le fond. La vitesse d'advection des eaux profondes vers l'Ouest est estimée à, au plus,  $0.5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

ABSTRACT

We report some observations obtained using one hundred data relative to tritium measurements. Simultaneous hydrological and tritium data taken in the Western Mediterranean sea during April 1981 implement our knowledge of the spatial and temporal variability of the convection processes occurring in the Northern Basin (Gulf of Lion, Ligurian Sea). The renewal time of the deep waters in the Medoc area is calculated to be  $11 \pm 2$  years using a box-model assumption.

An important local phenomenon of "cascading" off the Ebro River near the Spanish coast is noticeable by the use of tritium data.

In the Sardinia Straits area tritium data indicate very active mixing between 100-500 m depth. The tritium subsurface maxima in Sardinia Strait suggest the influence of not only the Levantine Intermediate Water (LIW) but also an important shallower component. In waters deeper than 500 m active mixing occurs between the deep water and the LIW via an intermediate water mass from the Tyrrhenian Sea by "salt-fingering". Assuming a two end-member mixing we determine the deep tritium content in the Sardinia Channel equal to 1.8 TU. For comparison, the deep tritium content of the Northern Basin is equal to 1.3 TU.

Tritium data relative to the Alboran Sea show that a layer of high tritium content persists all along its path from Sardinia to Gibraltar on a density surface shallower than the Intermediate Water. The homogeneity of the deep tritium concentrations between 1200 m depth and the bottom corroborate the upward "pumping" and westward circulation of deep waters along the continental slope of the North-African shelf. From the data measured in the Sardinia straits and in the Alboran Sea, an upper limit of the deep advection rate of the order of  $0.5 \text{ cm.s}^{-1}$  is estimated.



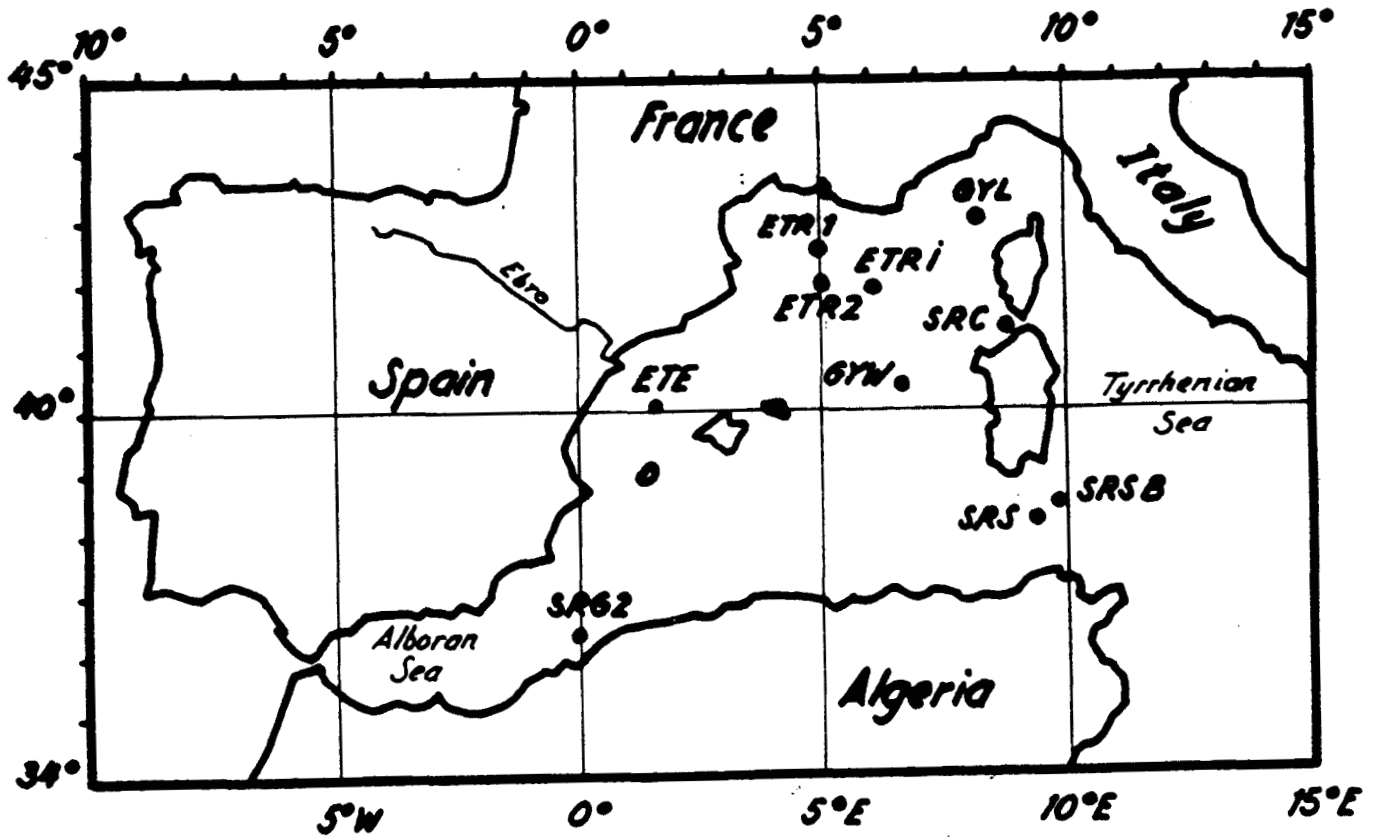


## INTRODUCTION

Tritium is an ideal tracer for the water masses circulation studies. Large amounts of tritium entered the oceans after nuclear bomb testing in 1954, and larger inputs occurred between 1963 and 1965. The time distribution of tritium incorporation into surface water is relatively well documented (DREISIGACKER and ROETHER, 1978 ; ROETHER et al., 1985).

The tritium source function and its half-life (12.43 years) has already provided information relative to the rates of water exchange through the Strait of Gibraltar (ROETHER and WEISS, 1975) and to the circulation of the Mediterranean Eastern Basin (ROETHER et al., 1985). The present study is essentially based on measurements carried out on samples taken during the Phycemed cruise in the Western Basin in April 1981.

In the first section, we briefly describe the experimental procedure and the field work. The second section describes the general hydrological features of the Western Mediterranean Sea. In the third section we discuss how tritium data, combined with hydrological data, can define local processes and determine some time constants relative to deep water formation and circulation.



**Figure 1** - Map of the Phycemed 1981 cruise (see the exact coordinates of the stations Table 1).

TABLE I

Position and date of sampling of the stations  
of the Phycemed 1981 cruise.

<u>Station</u>	<u>Position</u>	<u>Date</u>
GYL	43°05'N-8°01'E	1981/04/07
ETRI	42°00'N-5°59'E	1981/04/09
ETR 1	42°31'N-4°52'E	1981/04/09
ETR 2	42°02'N-5°05'E	1981/04/10
ETE	40°06'N-1°42'E	1981/04/12
SRG 2	36°17'N-0°06'W	1981/04/17
SRS	38°23'N-9°25'E	1981/04/20
SRSB	38°36'N-9°51'E	1981/04/21
GYM	40°37'N-7°11'E	1981/04/22
SRC	41°23'N-8°37'E	1981/04/24

TABLE II

Tritium and hydrological data.  
 TU units refer to the date of sampling.  
 TUB1N units refer to 1981/1/1.

	depth (m)	TU prel	TUB1N	salinity (‰)	potential temperature (° C)	sigma $\rho$
ETRI	21	3.35	9.0	38.032	13.514	28.651
	31	3.15	8.3	38.235	13.088	28.398
	74	5.2	5.9	38.413	12.897	29.075
	100	6.2	6.3	38.482	13.098	29.087
	148	5.1	5.2	38.498	13.105	29.098
	199	3.75	3.8	38.493	13.006	29.115
	226	-	4.1	38.495	13.010	29.117
	302	3.85	3.9	38.476	12.914	29.121
	345	3.15	3.2	38.472	12.889	29.123
	648	3.25	3.3	38.461	12.819	29.129
	752	2.55	2.6	38.468	12.849	29.128
	1189	2.45	2.5	38.462	12.812	29.131
	1997	1.3	1.3	38.452	12.775	29.131
ETR 1	53	4.6	4.7	38.385	13.064	29.019
	100	4.6	4.7	38.436	12.825	29.108
	146	4.3	4.4	38.442	12.806	29.117
	196	4.6	4.7	38.432	12.766	29.117
	401	3.05	3.1	38.455	12.804	29.127
	500	3.2	3.3	38.457	12.796	29.130
	797	2.55	2.5	38.456	12.789	29.131
	999	2.35	2.9	38.456	12.782	29.133
	1194	2.55	2.7	38.456	12.780	29.133
	1589	2.6	2.65	38.453	12.769	29.133
	1684	2.75	2.8	38.454	12.764	29.135
ETR 2	31	5.3	5.4	38.246	13.065	28.911
	40	6.1	6.2	38.289	12.956	28.967
	55	5.6	5.7	38.336	12.904	29.014
	74	5.8	5.9	38.429	12.861	29.095
	123	3.7	3.75	38.467	12.917	29.113
	178	2.35	2.4	38.466	12.886	29.119
	302	2.6	2.65	38.460	12.845	29.123
	598	1.95	2.0	38.457	12.819	29.126
	1990	2.35	2.4	38.449	12.736	29.137

... / ...

TABLE 2 (continued)

	depth (m)	TU prel.	TU81N	salinity (‰)	potential temperature (° C)	sigma $\theta$
ETE	32	5.3	5.9	37.301	15.313	27.692
	42	6.5	6.7	37.423	14.130	28.043
	52	5.6	6.7	37.495	13.751	28.125
	62	5.9	6.0	37.600	13.600	28.200
	77	7.1	7.2	37.743	13.449	28.421
	88	6.7	6.8	37.900	13.300	28.500
	125	7.0	7.1	38.175	13.219	28.324
	139	6.95	7.05	38.200	13.170	28.370
	176	7.55	7.7	38.280	13.139	28.322
	299	4.0	4.05	38.467	13.068	29.082
	348	4.4	4.45	38.479	13.035	29.098
	399	3.8	3.85	38.483	13.014	29.105
	449	3.45	3.5	38.489	13.012	29.110
	498	3.4	3.45	38.485	12.999	29.111
	596	2.6	2.65	38.461	12.885	29.122
	645	2.8	2.85	38.461	12.847	29.123
	695	2.6	2.65	38.463	12.846	29.125
	796	2.1	2.15	38.457	12.818	29.126
	894	1.75	1.8	38.454	12.805	29.127
	993	2.05	2.1	38.446	12.769	29.128
1192	2.6	2.65	38.446	12.740	29.13-	
1485	3.55	3.6	38.423	12.618	29.141	
1618	3.6	3.65	38.420	12.605	29.141	
SRG 2	51	5.6	5.7	36.320	14.648	27.469
	76.5	5.0	5.1	37.045	14.357	27.707
	149	5.45	5.55	38.022	13.465	28.654
	197	6.5	6.6	38.233	13.141	28.386
	300	5.8	5.9	38.443	13.202	29.035
	398	4.1	4.15	38.530	13.316	29.079
	801	1.9	1.95	38.483	12.935	29.122
	1000	1.85	1.9	38.467	12.865	29.124
	1200	1.2	1.2	38.456	12.803	29.128
	1500	1.2	1.2	38.450	12.774	29.130
	1992	1.2	1.2	38.446	12.753	29.131
	2508	1.3	1.35	38.441	12.731	29.131
	2643	1.3	1.35	38.439	12.731	29.130
SRS	32	6.55	6.8	37.394	13.925	28.070
	51	6.4	6.55	37.708	13.491	28.405
	77	6.45	6.6	37.983	13.221	28.675
	101	6.9	7.0	38.135	13.069	28.824
	150	6.3	6.9	38.226	13.080	28.892
	200	6.35	6.45	38.361	13.187	28.975

.../...

TABLE 2 (continued)

	depth (m)	TU prel	TU81N	salinity (‰)	potential temperature (°C)	sigma $\theta$
SRS	299	6.3	6.35	38.419	13.206	29.015
(continued)	499	5.4	5.5	38.652	13.704	29.090
	1200	2.85	2.9	38.520	13.043	29.128
	1589	2.45	2.5	38.527	13.043	29.133
	1792	2.75	2.8	38.527	13.039	29.134
SRC	10	17.8	18.2	38.002	14.789	28.350
	20	11.1	11.3	38.035	14.782	28.377
	31	7.43	7.55	38.259	14.796	28.547
	50	7.1	7.2	38.158	13.388	28.306
	101	6.7	6.8	38.331	13.110	28.968
	149	6.7	6.8	38.397	13.001	29.041
	298	5.1	5.2	38.482	13.026	29.102
	405	4.8	4.9	38.545	13.191	29.117
	602	4.3	4.35	38.518	13.038	29.119
	942	3.0	3.05	38.492	12.948	29.126
GYL	50	4.55	4.65	38.451	13.158	29.051
	78	3.9	3.95	38.481	13.117	29.082
	100	4.05	4.1	38.489	13.049	29.103
	149	3.9	3.95	38.504	13.060	29.112
	203	3.3	3.35	38.497	13.002	29.119
	293	2.4	2.45	38.477	12.399	29.125
	392	2.3	2.35	38.470	12.870	29.125
	625	2.65	2.7	38.472	12.851	29.131
	949	2.85	2.9	38.474	12.854	29.131
	1006	2.75	2.8	38.476	12.858	29.132
	1182	2.45	2.5	38.479	12.876	29.131
	1491	1.7	1.7	38.470	12.833	29.133
	1982	1.35	1.35	38.446	12.750	29.132
	2465	1.75	1.75	38.453	12.771	29.133

## I - METHODS AND FIELD WORK

At sea, water was sampled from NISKIN bottles. 125 ml flasks, previously baked at 170°C in vacuum and then filled with argon, are used. Particular caution was taken on shipboard as well as in the laboratory to avoid tritium contamination through water vapor exchange (WEISS et al., 1976).

Tritium concentrations are determined using the helium-3 regrowth technique (JENKINS, 1981). Helium-3 formed by  $\beta$ -decay of tritium for a given storage time is measured by mass spectrometry. Forty ml of each sample were transferred using pre-baked syringes in a bulb made of corning type-1720 glass. This initial step was done in a glove-box under a nitrogen flow.

The seawater sample was degassed and sealed prior to storage in the Corning-1720 bulb at -20°C to limit helium diffusion through the glass. The degassing step as well as the measurements of helium by mass spectrometry have been previously described (JENKINS, 1981). The location of the different stations is shown on figure 1. Table 1 gives longitude, latitude and sampling date.

Tritium data are expressed in TU units, i.e. the number of tritium atoms relative to  $10^{18}$  hydrogen atoms. An half-life time value of 12.43 years is used for tritium decay (MANN et al., 1982 ; TAYLOR and ROETHER, 1982). TU values, calculated for the date of sample collection, are reported (Table 2) as TU81N units (i.e. the tritium ratio that the sample would have had on 1981/01/01). All TU81N data, regardless of time of collection, are thus directly comparable (OSTLUND, 1984).

The detection limit of our method at the time of these measurements was 0.1 TU. The reproductibility for 1TU samples is around 0.1 TU. For higher tritium concentrations, the relative uncertainty is around 4%. More details about the analytical procedure and the measurements accuracy are given in JEAN-BAPTISTE et al (1987). We use in our study the hydrological data available after calibration of the continuous CTD casts (BNDO, IFREMER, Brest). The results are given with 0.005°C and 0.005% absolute accuracies



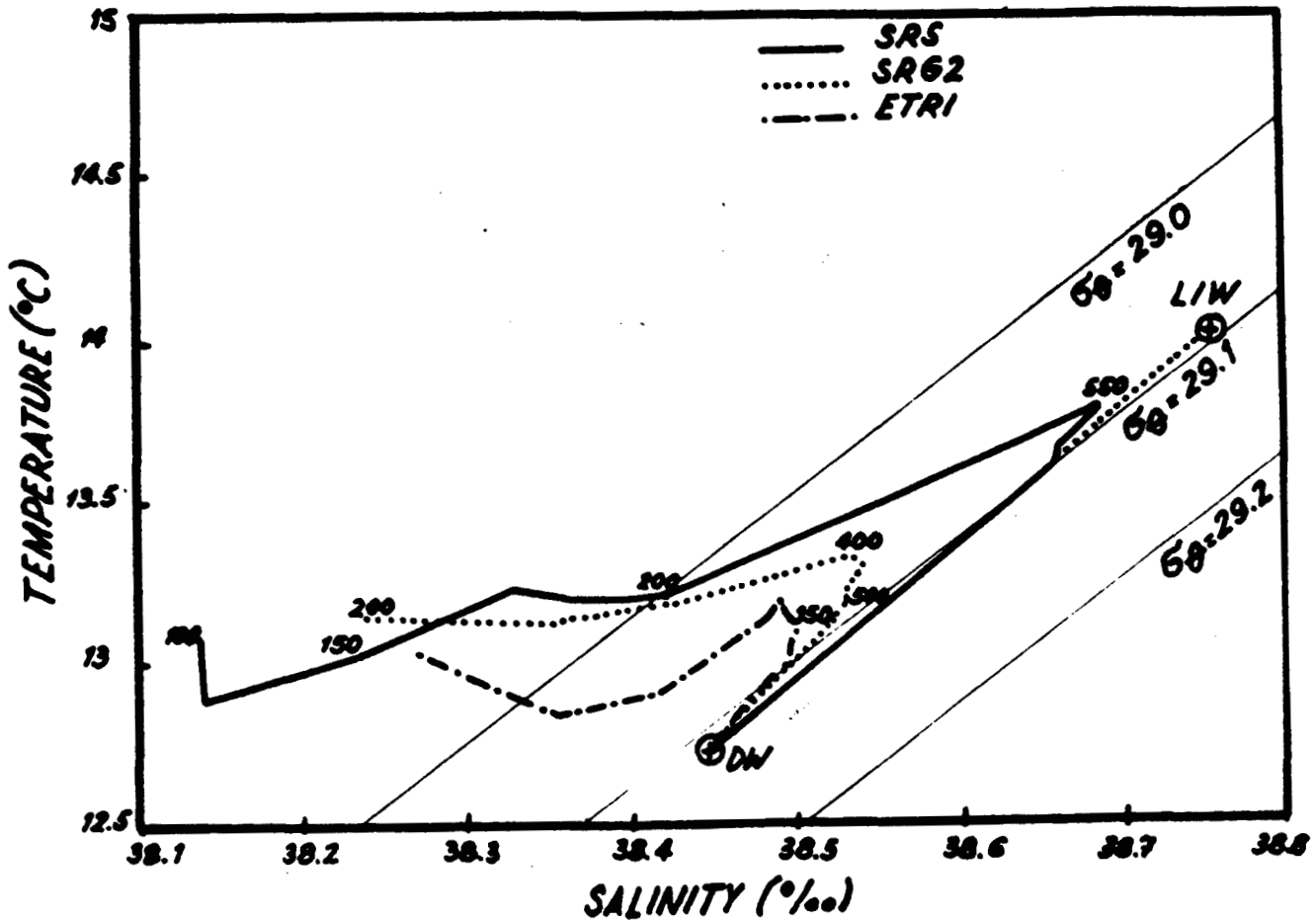


Figure 2 - Potential temperature-salinity diagrams of SRS, SRG2 and ETRI stations. (T-S curves are obtained using points every 50m interval from 100m to the bottom).

respectively for temperature and salinity.

## II - HYDROLOGICAL BACKGROUND

The Western Basin of the Mediterranean Sea is bounded to the west by the Strait of Gibraltar (~284 m sill depth) and to the east by the Straits of Sicily (~330 m sill depth). The general characteristics of water circulation in this part of the Mediterranean Sea are relatively well documented (WUST, 1961 ; LACOMBE et TCHERNIA, 1972 ; BETHOUX, 1977, BETHOUX et al. 1979 ; BETHOUX et PRIEUR, 1983). The largest influxes of water are from the Atlantic Ocean in surface and from the Eastern Basin in subsurface. The largest outflow occurs westward at depth through the Strait of Gibraltar and eastward in the surface layer in the Straits of Sicily.

The origin of water masses which circulate in the Western Mediterranean Sea can then be easily inferred from potential temperature versus salinity (T-S) diagrams (Figure 2). Plotted as references are the end members, the Levantine Intermediate Water (LIW) when it enters through the Sicily Straits and the Western Deep Water (DW).

From the surface to the bottom, we successively observe :

- \* the surface layer composed of low salinity Atlantic waters flowing in a general cyclonic circulation.

- \* the intermediate layer, between 200-500 m, formed in the Eastern Basin near Rhodes, characterized by a hook in the T-S curves at the level of the salinity maximum. This "Levantine" Intermediate Water (LIW) flows westward through the Straits of Sicily and follows the general cyclonic circulation in the northern part of the Western Basin. Historical data give the hydrological characteristics of this water mass when it enters in the Straits of Sicily (potential temperature  $T = 14.00^{\circ}\text{C}$  ; salinity  $S = 38.75 \text{ ‰}$  ; sigma-theta or potential density  $\sigma_{\theta} = 29.09$  (CORTECCI et al., 1979 ; NYFFELER et al., 1980 ; BETHOUX et PRIEUR, 1983). We observe the decrease of the LIW imprint from the Sicily Straits (LIW dot) to the Sardinia Strait (SRS curve) and then to the Alboran Sea (SRG2 curve) or the northern area of the Gulf of Lion (ETRI curve). This imprint is noticeable

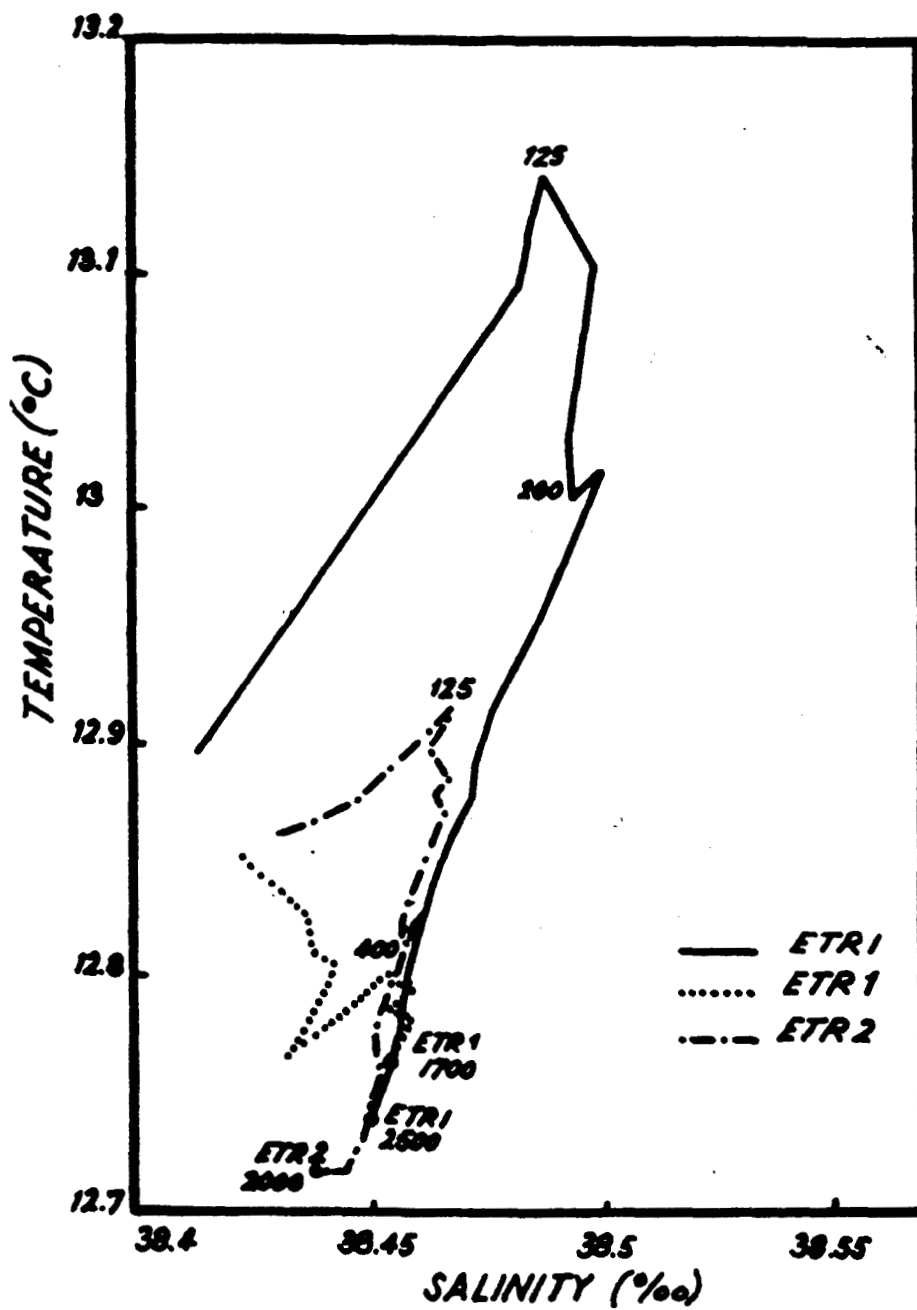


Figure 3 - Potential temperature-salinity diagrams for the deep waters of ETR1, ETR 1 and ETR 2 stations.

everywhere in the basin.

\* Below 600m depth, a third water mass consists of a thick, colder and less saline layer with nearly constant hydrological characteristics. All the T-S curves converge at depth to the Western DW characteristics. At the time of the cruise, they were respectively  $T = 12.74^\circ$ ,  $S = 38.44 \%$ ,  $\sigma_\theta = 29.12$ . This water mass is identified as the Western Deep Water (DW). Its hydrological characteristics are similar to those recorded during the MEDIPROD IV cruise in November 1981 and the DYOME II cruise in March 1982 (LACOMBE et al., 1985). For all the sampled stations, the deep water T-S characteristics are no more scattered than  $0.04^\circ\text{C}$  for temperature and  $0.05 \%$  for salinity. Such a dispersion is well documented in LACOMBE et al. (1985) as a real variability of the bottom water characteristics. A scatter of the same order of magnitude is observed between Phycemed 1981 and historical data.

It is known that the deep water is formed in the northern area of the western basin (Gulf of Lion, Ligurian Sea) by convection of near surface waters induced by strong cold winds (LACOMBE et TCHERNIA, 1972 ; GASCARD, 1978 ; BETHOUX et PRIEUR, 1983 ). This phenomenon can affect the whole water column.

Four stations from the Northern Sea (Gulf of Lion area, ETR stations ; Ligurian Sea, GYL station) show how the use of tritium data can corroborate hydrological studies, thereby implementing our understanding of deep water formation and the time-scale of the deep water renewal (§ III.1). We then examine how tritium data can reflect a peculiar deep water formation process along the continental shelf off the Ebro river near the Spanish coast (ETE station) (§ III.2). Finally, the discussion focus on water circulation in the Straits of the Alboran Sea (SRG2 station) and off the Sardinia Southern coast (SRS station) (§ III.3).

### III - RESULTS AND DISCUSSION

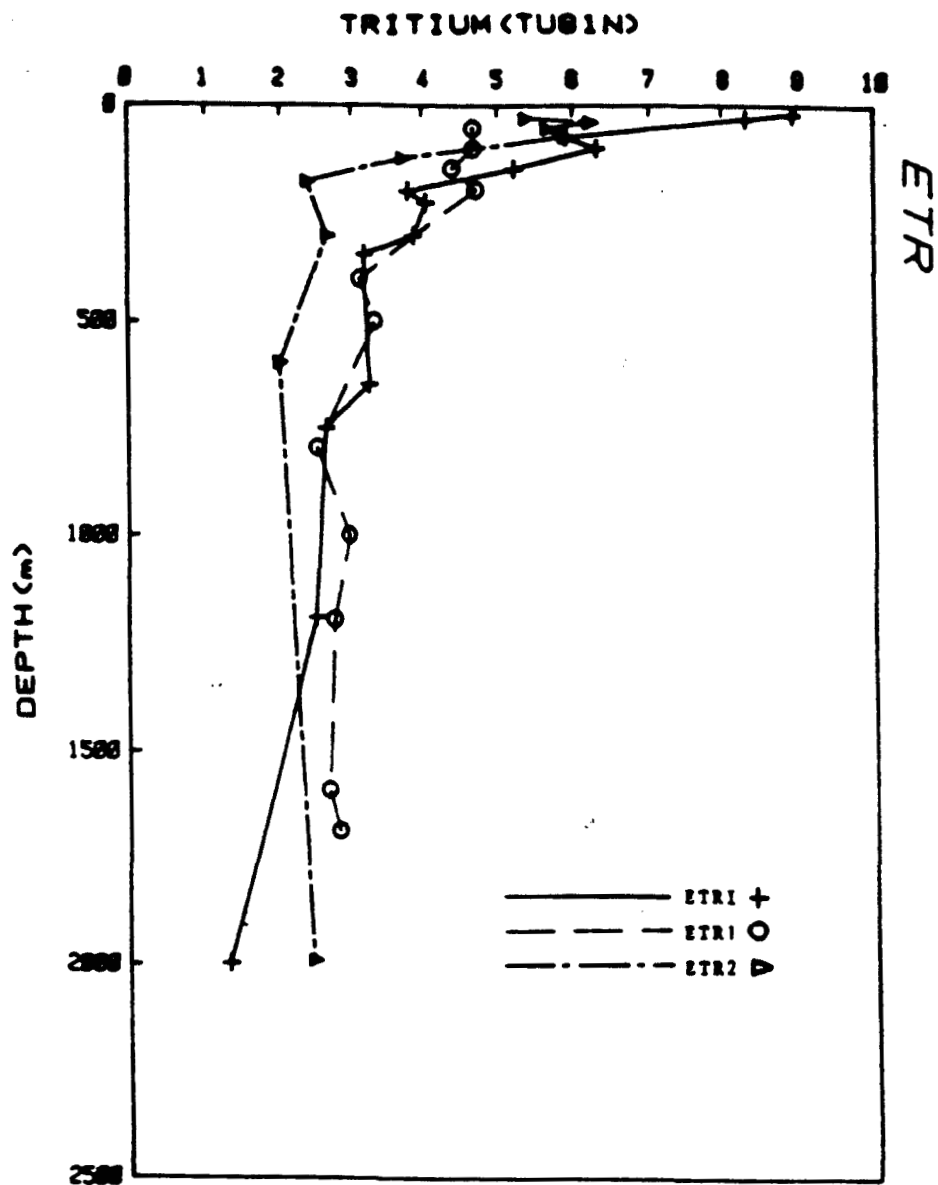


Figure 4 - Tritium (TU81N) versus depth profiles of stations ETR1, ETR 1, ETR 2 in the Gulf of Lions.

III - 1. DEEP WATER FORMATION IN THE NORTHERN AREA OF THE WESTERN BASIN

ETR stations (Medoc area of the Gulf of Lion) :

Figure 3 shows the deep T-S diagrams of stations ETRI, ETR1 and ETR2 for depths below the intermediate level, sampled over a 48-hour period. The T-S curve for the ETRI station reflects a typical hydrological structure in the absence of convection. Very similar structures have been observed in the Medoc area by other workers (e.g. LACOMBE et TCHERNIA, 1972 ; NYFFELER et al., 1980) as well as in the T-S diagrams in the same area during the Phycemed cruise II in October 1983 (MAGENHAM et BRUN-COTTAN, 1986) .

We assume that the tritium-versus-depth profile for the ETRI station (Figure 4) represents the normal tritium distribution in the water column of the northern area. This assumption is supported by the shape of the profile measured in summer 1971 in the ETRI area (J. JOUZEL, personal communication) (Figure 5). In addition, similar quasi-exponential profiles have been reported for the BORHA station (42°N, 4°45E) during six different cruises from December 1976 to April 1977 (ROETHER et al., 1985).

The great variability of the deep tritium content between our three ETR stations (Figure 4 , Table 2) is due to the patchy and temporary character of deep convection observed in ETR1 and ETR2. After dilution, these processes do not affect the deep tritium concentration of the surrounding waters. So, we assume that the deep water tritium concentration for ETRI (1.3 TU) represents the mean tritium concentration of the deep water in the Gulf of Lion.

We can evaluate the residence time of the deep waters in the northern western basin, using the respective tritium data in the ETRI area during July 1971 and April 1981 (Figure 5) and a box-model. In this calculation, we consider two boxes. The upper box from the surface to 450 m depth is located above the intermediate layer where horizontal motions are dominant. The second box extends from 450 m to the seafloor. The depth of the interface between the two reservoirs is chosen referring to the T-S profiles

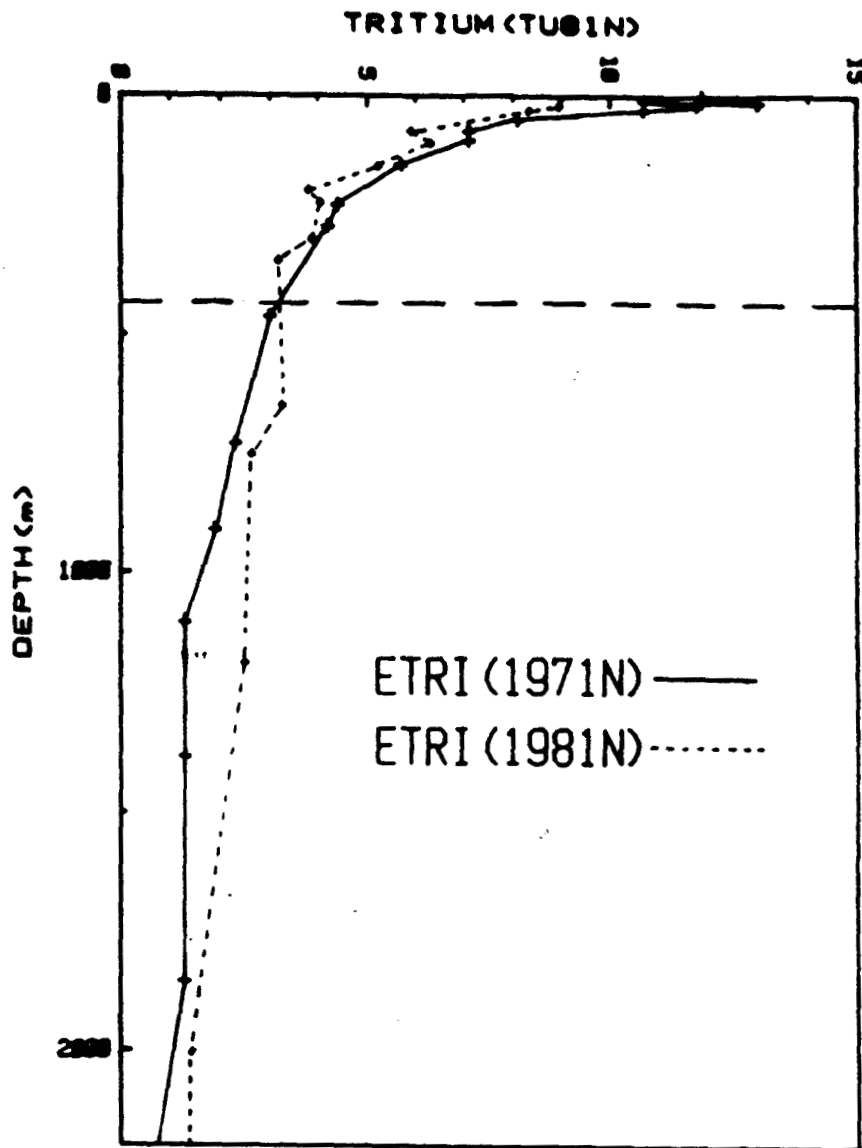


Figure 5 - Tritium versus depth profiles of the ORIGNY cruise (1971N) and the PHYCEMED cruise (1981N). The dashed horizontal line corresponds to the upper level of the deep reservoir used in our box-model.

(see Figure 2) : we consider no horizontal advection of waters below this level. The tritium content at the top of the interface has the same value in 1971 and 1981 (3.3.TU). This was equally true in 1976 as observed by ROETHER et al. (1985). In the deep box, on the other hand, tritium content between 1971 and 1981 increased from 1.6 TU to 2.2. TU (Figure 5).

We assume that the tritium content of the deep reservoir is governed by vertical advective diffusive processes.

We write the tritium balance for the deep reservoir using the approximations usually done in box models (SARMIENTO, 1986) ; the change of the mean tritium content  $C_p$  over ten years results from the exchange flux at the upper limit of the box and the radioactive decay of tritium with time : 
$$\Delta C_p = \frac{1}{\tau} (C_u - C_p) \Delta t - \lambda C_p \Delta t \quad (1)$$

A time step  $\Delta t$  equal to one year has been used in the calculation

where :

.  $\lambda$  is the decay constant for tritium equal to  $0.055764 \text{ y}^{-1}$ ,

.  $\tau$  is the renewal time of the deep reservoir,

.  $C_u$  is the tritium concentration at the interface (3.3 TU at the 450m level),

.  $C_p$  is the mean tritium content of the deep reservoir, ( $C_{p_{1971}} = 1.6 \pm 0.2 \text{ TU}$ ,  $C_{p_{1981}} = 2.2 \pm 0.1 \text{ TU}$ )

.  $\Delta C_p$  is the tritium content increase of the deep reservoir from 1971 to 1981 ( $\Delta C_p = 0.6 \text{ TU}$ ).

We compute a renewal time of the deep waters in the Gulf of Lion to equal  $11 \pm 2$  years. This renewal time  $\tau$  results in the vertical model assumption ( equation (1)) from the combination of one advective term and one diffusive term :



$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{H} \left( W + \frac{K}{H} \right)$$

where  $W$  is the mean vertical advection rate,  $K$  is the mean vertical diffusivity, and  $H$  is the height of the deep reservoir ( $H= 1780$  m). Considering a vertical diffusivity  $K$  of the order of  $10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (ROETHER et al, 1985) it appears that advection is the dominant process in the deep water renewal. From the renewal time of  $11 \pm 2$  years, the mean advection rate is calculated to be  $160 \pm 25 \text{ m.y}^{-1}$ .

Our estimation of the renewal time appears consistent with the value reported by BETHOUX (1977) who calculated a mean residence time for the western deep basin of 16 years; this value was computed from water, salt and energy balances. Our estimate may be lower because the Gulf of Lion is the area in which advective processes are the most efficient.

Simultaneous tritium and helium-3 measurements in the western Mediterranean should be of great interest for a more precise calculation of the renewal time of the deep basin.

As shown in Figures 3 and 4, the ETR1 and ETR2 stations are very different from the ETRI station, the latter reflecting an usual hydrological situation in the Gulf of Lion. The imprint of the LIW decreases for the ETR2 station and is completely absent in the ETRI station due to mixing (Figure 3). In addition, the tritium versus depth profile (Figure 4) for the ETRI station indicates a very homogeneous tritium content throughout the water column. The deep tritium concentration (2.8 TU at the bottom) is the highest observed in the Medoc area and reflects a very newly formed water mass.

The deep water from ETR1 is warm ( $T=12.764^\circ\text{C}$ ) and saline ( $S=38.454\%$ ), the result of local convection which downwells relatively warm and saline surface and subsurface waters to the bottom. This area, located near  $42^\circ\text{N}-5^\circ\text{E}$ , has been described previously as being centered in a general cyclonic gyre (LACOMBE et TCHERNIA, 1972). Evaporation and cooling due to the dry continental winds (particularly strong during the winter) are responsible for a convective

mixing. GASCARD (1978) has described this convection process as resulting from baroclinic instability characterized by an upward motion of intermediate waters and a downward motion of dense waters associated with cyclonic and anticyclonic eddies, respectively. Two processes of very different scales are responsible for the mixing : an advective process associated to a slow downward motion of new homogeneous and dense water and an upward motion of intermediate water into the surface layer ; a "convective process" or "violent mixing phase" when strong winds produce rapid downward motions ("chimneys") with velocities up to  $10 \text{ cm.s}^{-1}$ .

The tritium versus depth profile of the ETR1 station (Figure 4), as well as the T-S diagram (Figure 3) and the relatively high surface salinity (38.365‰ to compare to 38.032‰ at 20m depth in ETR1) seem to reflect such mixing processes. The newly formed water can sink from the surface to the bottom and then mix in all directions with "old" water masses previously identified as the Western Deep Water DW ( $T=12.74^{\circ}\text{C}$ ,  $S=38.44\text{‰}$ ).

The density versus depth profiles in Figure 6 indicate that convection has been more active in ETR1 than in ETR2 and ETRI, but the hydrological structure of the stations seems to return to a more stable situation.

Few data available in the depth range 600-2000 m at ETR2 suggest that the high deep tritium concentration (2.4 TU near the bottom) may be the result of the southward spreading of newly formed water in the ETR1 station. The sea-beam map of the Rhône deep-sea fan (BELLAICHE et al., 1986) clearly shows that the bottom of the ETR2 station is located just 30 miles downstream the ETR1 station along the "Petit-Rhône canyon". The fresh and cool character of the ETR2 deep waters, suggest that the high deep tritium content in ETR2 can be due to local turbidity currents from ETR1 along the canyon. There is no indication if the differences in surface and subsurface concentrations of tritium at ETR1 and ETR2 are due to differences in the Rhône estuary input, or to the variability in the uplifting of the intermediate water and mixing between 200-600 m water depth (GASCARD, 1978 ; ROETHER et al., 1985).

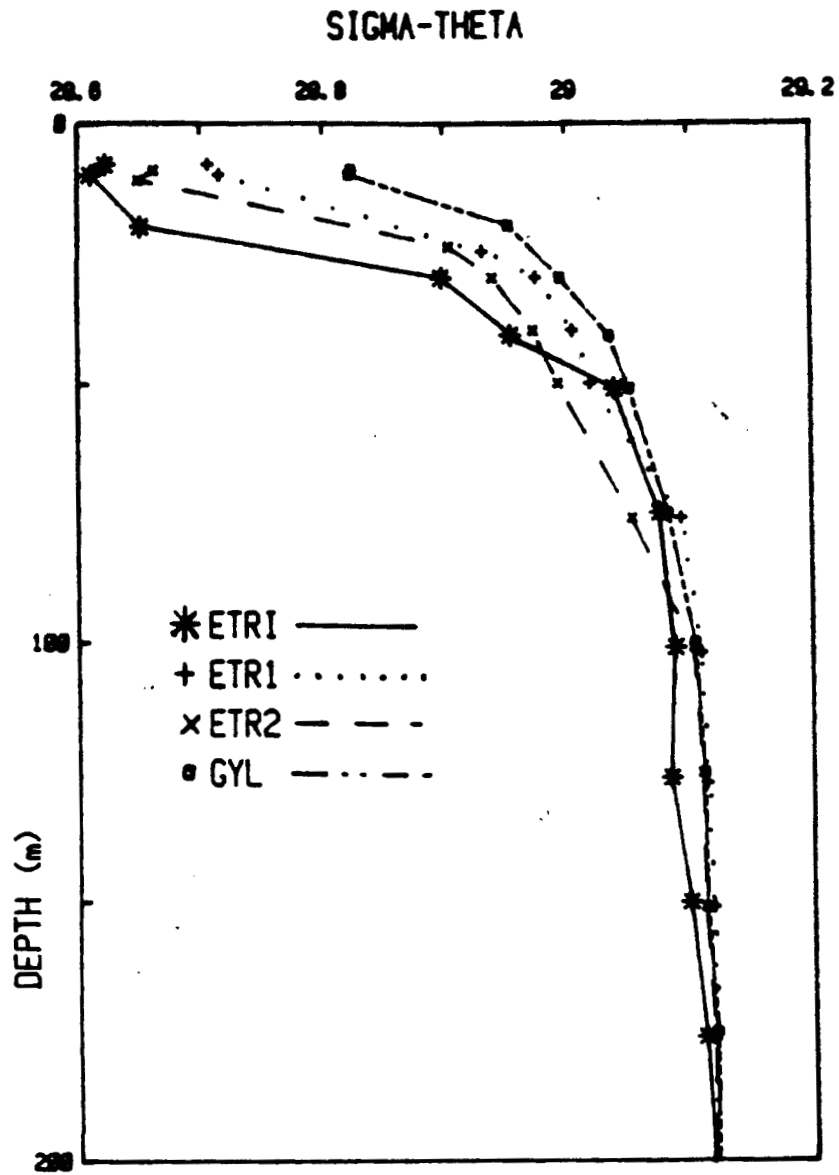
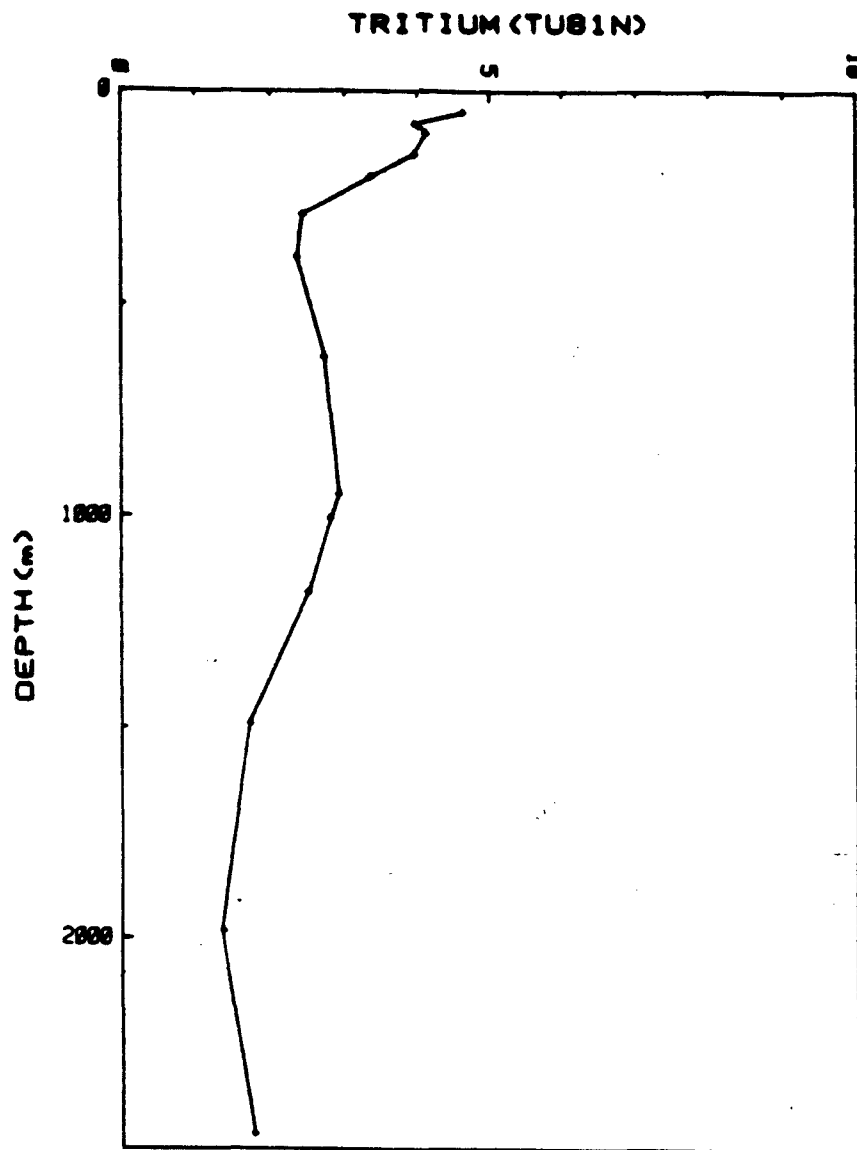


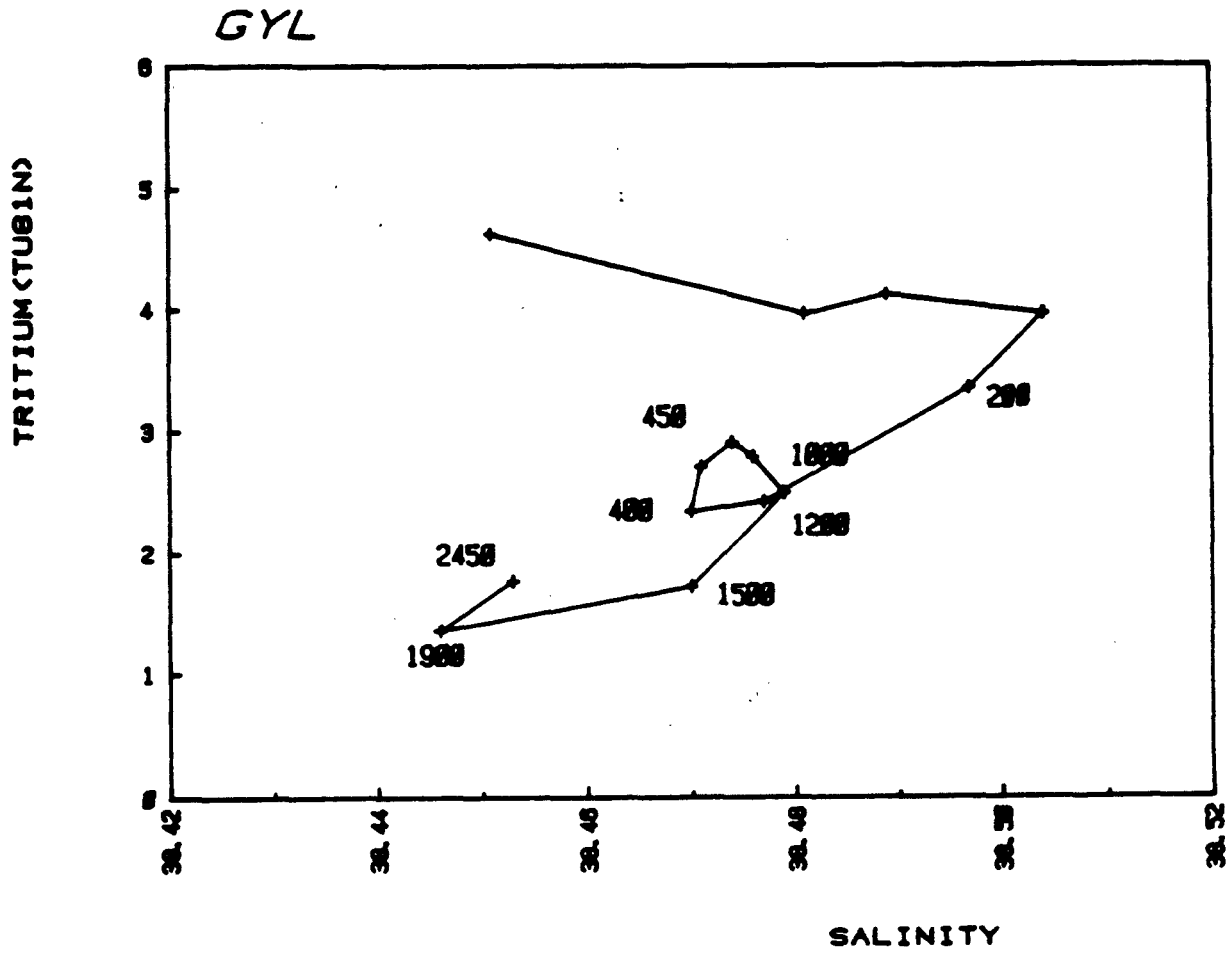
Figure 6 - sigma-theta versus depth profiles of the Northern stations ETR and GYL.



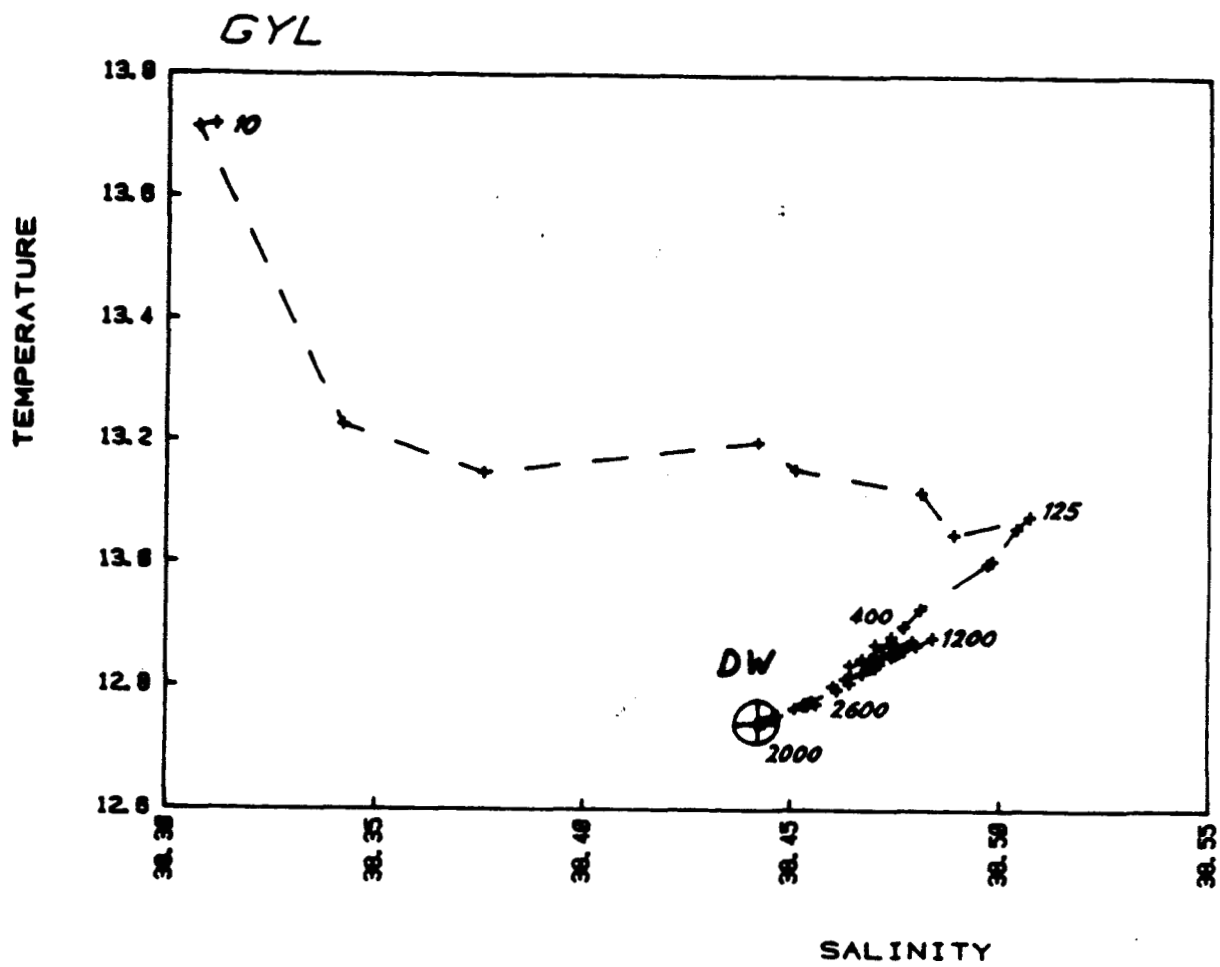
a)

Figure 7 - GYL station (Ligurian Sea)

- a) tritium versus depth profile
- b) tritium versus salinity diagram
- c) potential temperature-salinity diagram



b)



c)

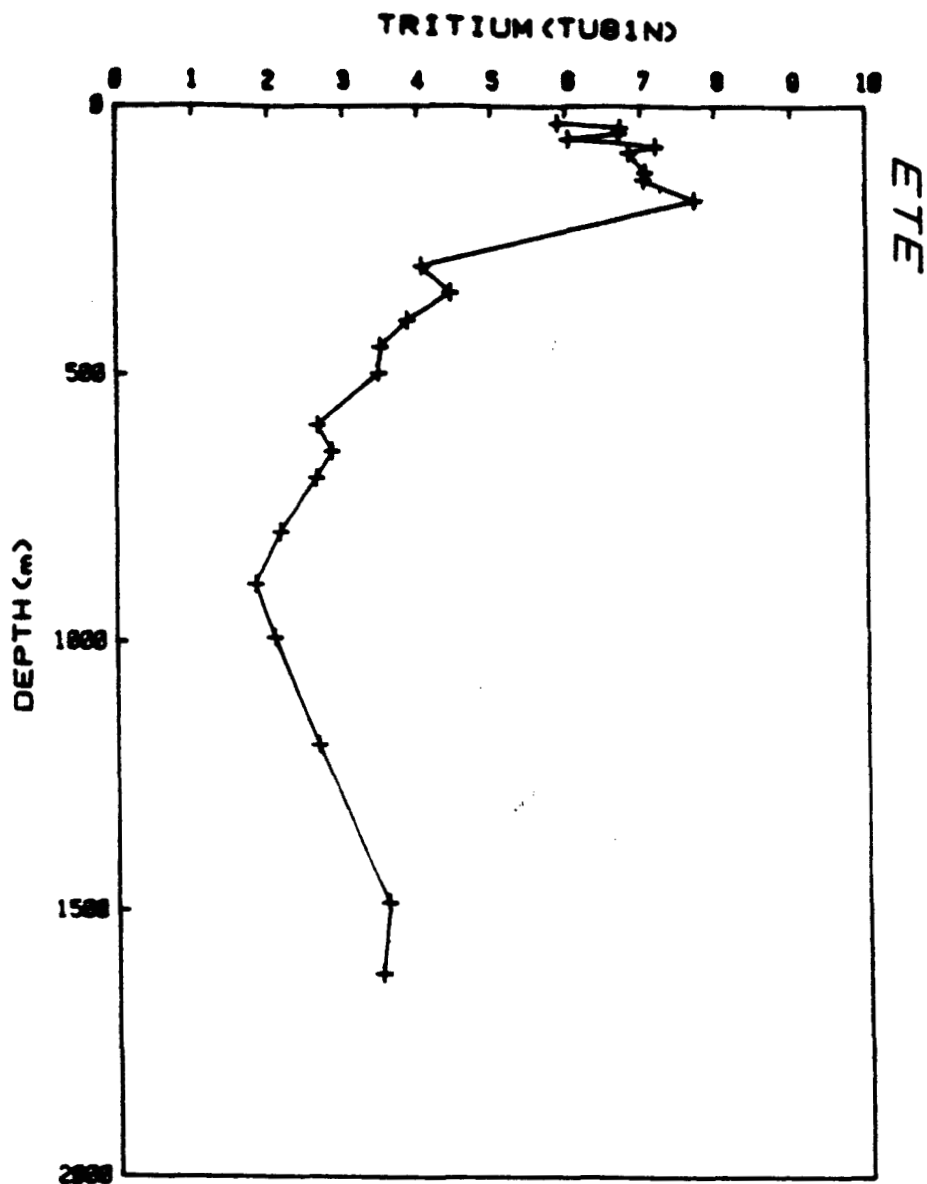
GYL area : (Ligurian Sea)

The Ligurian Sea, about half way between the French riviera and the Corsica coast, is described by a doming structure of temperature and density at the center of a cyclonic gyre (LACOMBE et TCHERNIA, 1972 ; BETHOUX et al., 1982 ; BETHOUX et PRIEUR, 1983). A tritium versus depth profile ( Figure 7a) shows a decrease from the surface to 400 m depth, below which concentration increases to a maximum of 2.9 TU at 1000 m depth. The deep tritium content decreases consistently over the next 1000 m depth range, with a somewhat higher value at the bottom (1.75 TU).

The more or less constant tritium content versus salinity between 400 and 1200 m (Figure 7b) agrees with the heterogeneity of water mass hydrological characteristics between 400 and 1500 m (Figure 7c).

The density versus depth profile (Figure 6) indicates that convection has been efficient as well as for the ETR1 profile. In addition, we observe a high salinity in surface waters . The T-S diagram (Figure 7b) shows the imprint of the intermediate water around 150 m depth rather than the usual depth of 400 m (BETHOUX et PRIEUR, 1983). MARULLO et al. (1985) have observed small-scale baroclinic eddies in the Ligurian Sea (between 43°50'-44°4'N and 8°45'-9°15' E) and BETHOUX and PRIEUR (1983) previously described important hydrological fronts and convection mixing processes in this area. Our observations of uplifting of intermediate water and tritium enrichment in the range 400-1200 m seem to be the result of the baroclinic instabilities and the convection processes observed at the time of sampling.

The higher tritium concentration near the bottom (1.75 TU compared to 1.35 TU at 2000 m depth ; Figure 7a) coincide with relatively warmer and more saline water than in the overlying waters (Figure 7b). In reporting similar observations from DOME II (March 1982) and MEDIPROD IV (November 1981), LACOMBE et al.(1985) concluded that this bottom layer results from convection processes near the center of the cyclonic gyre. Moreover, the tritium concentration at 2000 m depth (1.35 TU ) in the GYL station is nearly the same than in the depth ETRI station (1.3 TU).



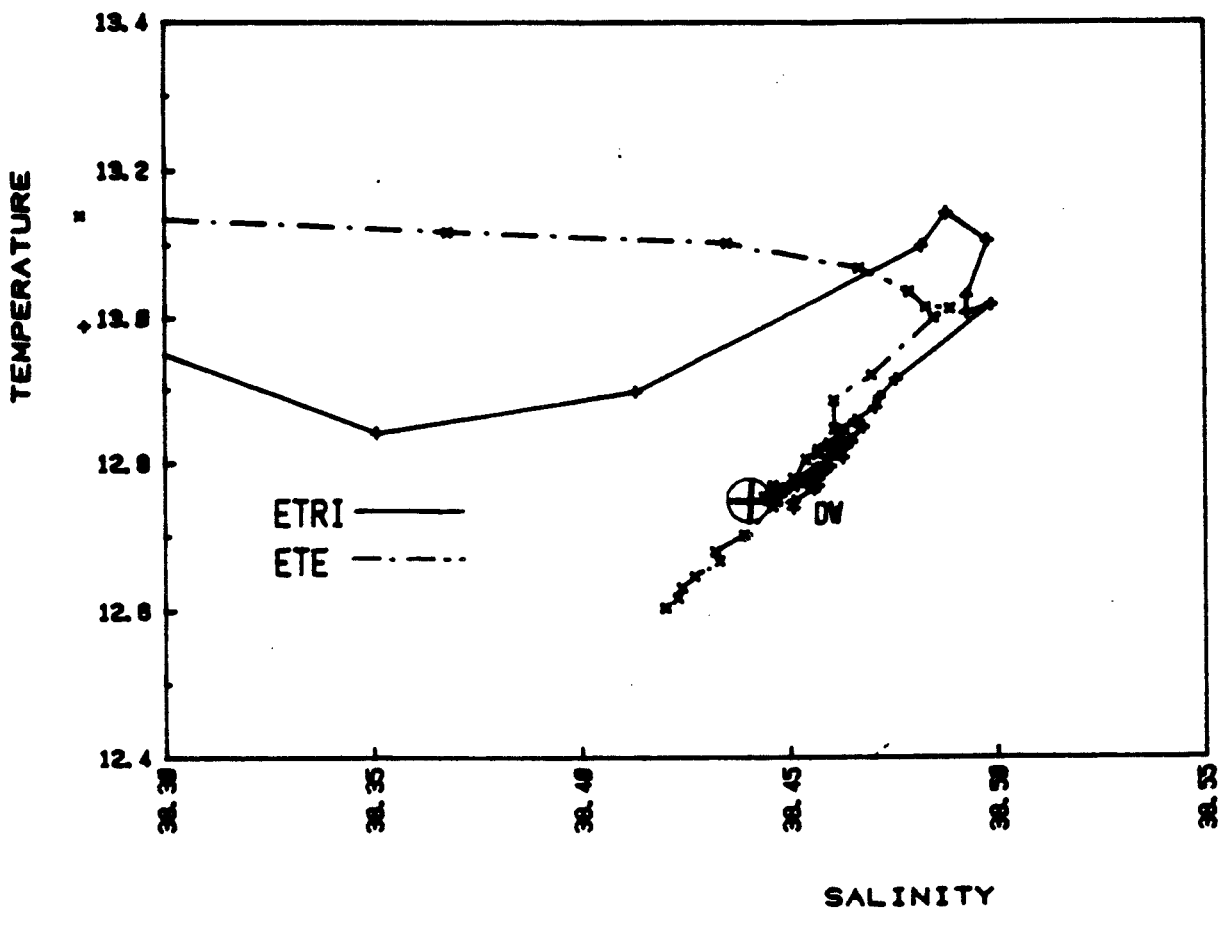
a)

**Figure 8 - ETE station ( off the Spanish coast)**

a) tritium versus depth profile

b) potential temperature-salinity diagram (The T-S diagram for the ETRI station is reported as reference).





b)

This similarity agrees with the same hydrological data which identify the deep western water (plotted as DW on the T-S curve, figure 7b).

### III - 2. DENSE WATER FORMATION ON THE SPANISH CONTINENTAL SLOPE OFF THE EBRO ESTUARY

Station ETE off the Ebro estuary has an unusual tritium profile with a sharp increase from 900 m to the bottom (Figure 8a). The hydrological data reported on the T-S diagram (Figure 8b) indicate that the deep waters are colder and fresher than the surrounding waters (plotted as DW). The deep waters are the densest observed during the entire Phycemed cruise ( $\sigma_\theta = 29.141$ ). In addition, oxygen concentrations are abnormally high in deep waters (5.1 ml/l at 10 m depth, 4.53 ml/l at 1000 m depth, 4.91 ml/l at the bottom).

These observations suggest that the water from the Ebro River is cooled by wind action and deepens along the continental slope. A similar phenomenon of dense water formation on the continental shelf has been described by FIEUX (1974) and PERSON (1974). The tritium profile in this area (Figure 8a) supports this concept of "cascading". High tritium concentrations near the bottom are linked to the significantly higher tritium concentrations measured in rivers.

At a density level  $\sigma_\theta = 29.3$  (around 1000 m depth) the tritium concentrations at ETE (2.1 - 2.65 TU) are similar to these of the ETRI station (2.5 - 2.6 TU). In contrast, the deep tritium content in ETRI station (1.3 TU) is significantly lower than in the ETE area (3.6 TU), which is logical as the mechanisms involved in deep water formation are totally different in the two areas.

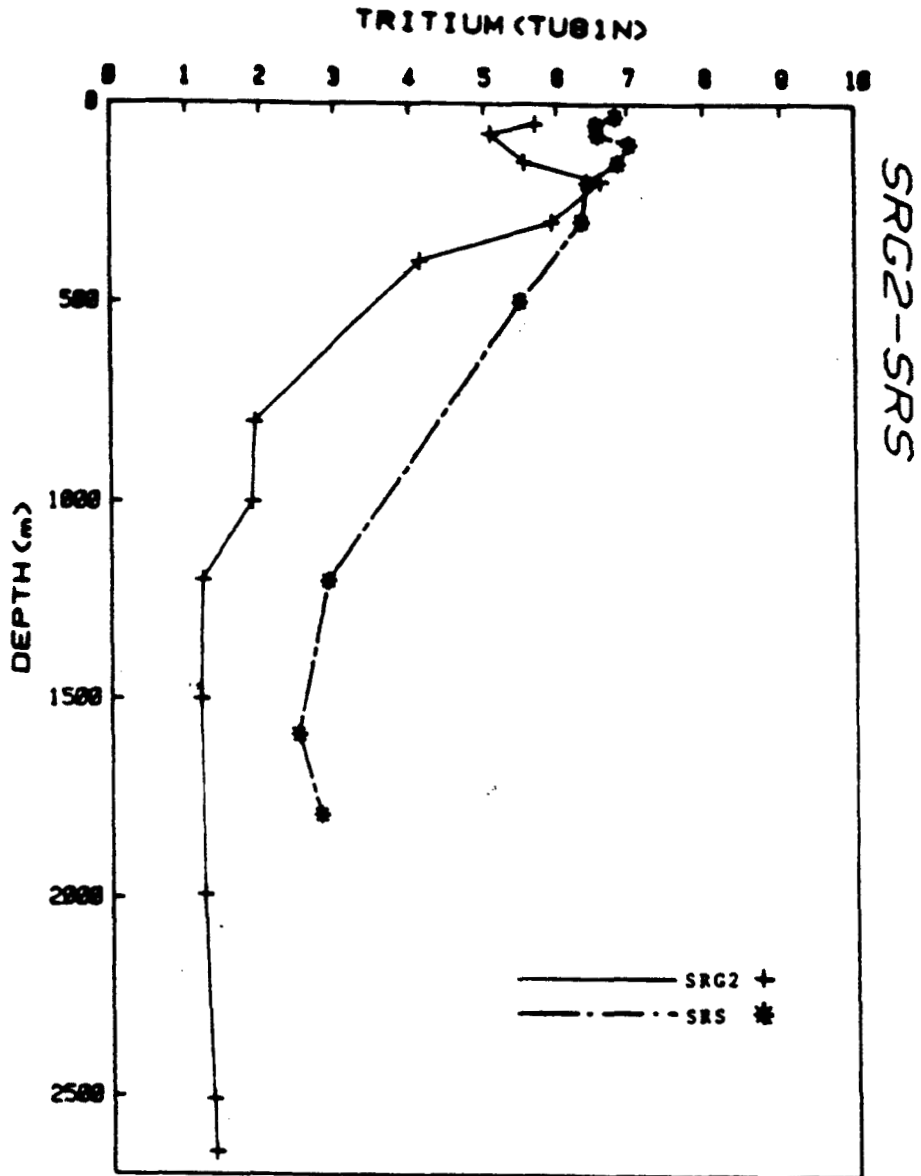
### III - 3. WATER CIRCULATION IN THE SOUTHERN WESTERN BASIN

SRS and SRSB stations (Straits of Sardinia)

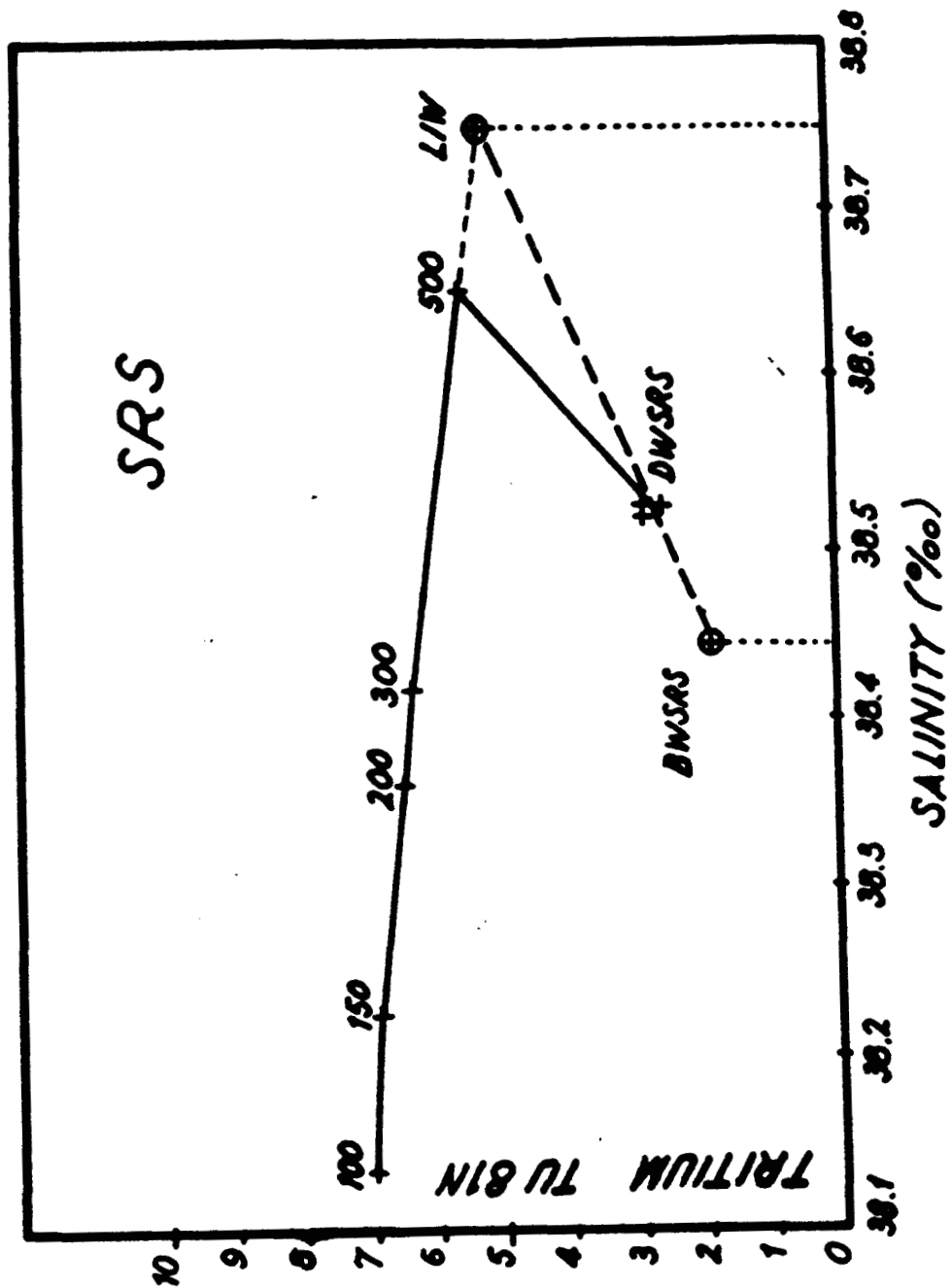
**TABLE III**

**Position, sampling date and depth  
of the SRS and SRSB stations**

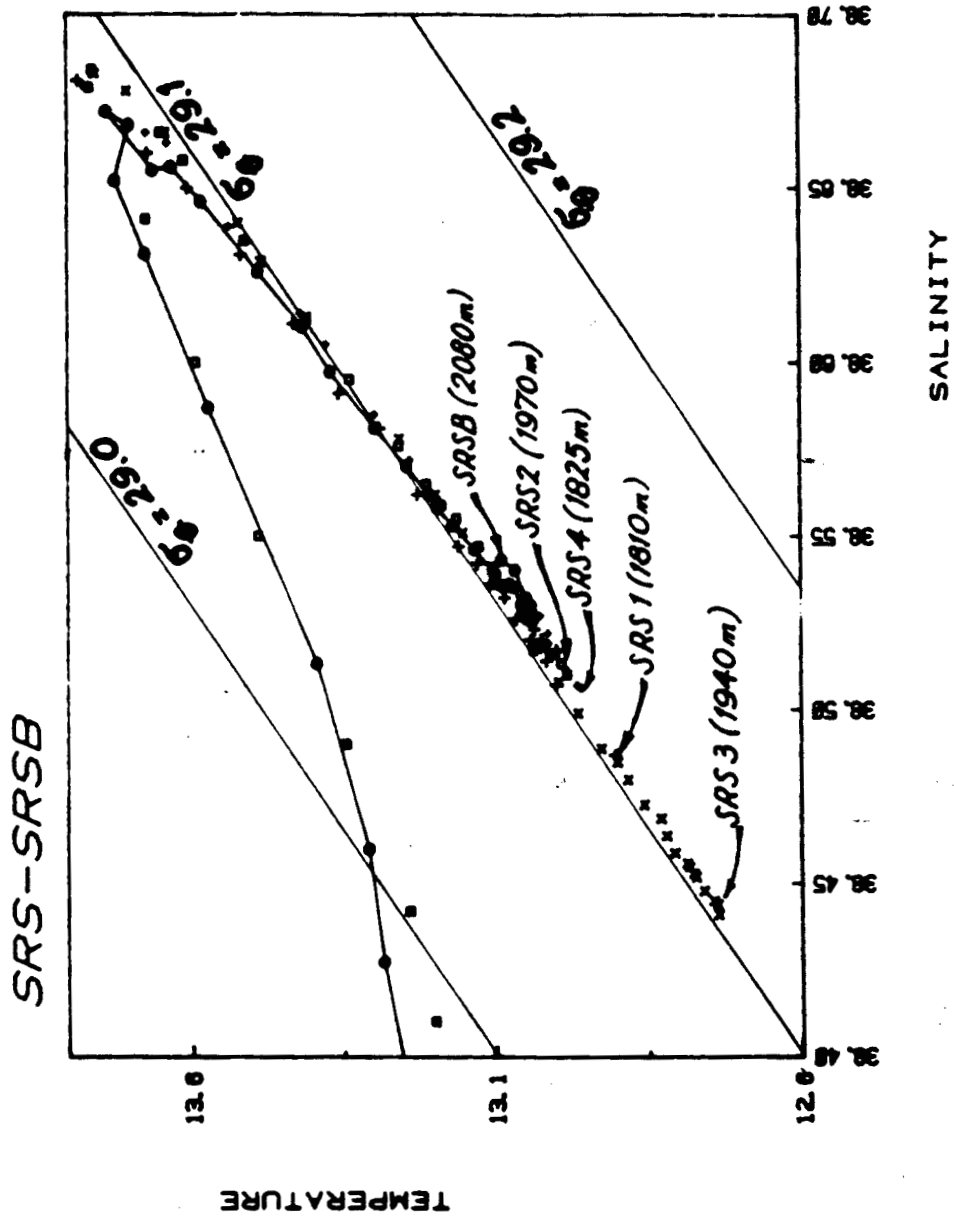
<u>Station</u>	<u>Position</u>	<u>Date</u>	<u>Depth</u>
SRS1	38°229'N - 9°249'E	1981/04/20 4 h 15 AM	1811 m
SRS2	38°210'N - 9°235'E	1981/04/20 2 h 24 PM	1968 m
SRS3	38°207'N - 9°237'E	1981/04/21 2 h 11 AM	1940 m
SRS4	38°228'N - 9°247'E	1981/04/21 11 h 38 AM	1825 m
SRSB	38°359'N - 9°508'E	1981/04/21 7 h 10 AM	2082 m



**Figure 9** - Tritium (TUB1N) versus depth profiles of the stations SRG 2 and SRS.



**Figure 10** - Tritium (TU BIN)-salinity diagram of the SRS1 station. The DWSRS and BWSRS points are respectively relative to the deepest samples for tritium and the extrapolated value for the salinity of the occidental deep water using the line LIW-DWSRS.



**Figure 11** - Potential temperature-salinity diagrams for the four stations SRS (SRS1 to SRS4, see Table 3) and the station SRSB from 200m to the bottom.

The location and depth of the station SRS1 sampled for tritium is given on Table 3. The tritium profile for the SRS1 station (Figure 9) suggests an increase in tritium near 100 m. This characteristic subsurface maximum agrees with an exchange of high-tritium water from the eastern Mediterranean Sea, shallower than the LIW, as previously mentioned by ROETHER et al. (1985). The line on the T-S diagram (Figure 2) describing the subsurface waters between 200 and 500 m extrapolates to the characteristics of LIW, indicating a mixing between two types of water (LIW and subsurface waters) at 150-200 m. An analog trend is observed on the  $^3\text{H}$ -S diagram (Figure 10) which suggests that mixing is very efficient between 500 m and 100 m depths. The linearity of the trend is remarkable and identifies two end-members for the mixing process : the intermediate water mass (5.5 TU, S=38.652‰) and a tritium-enriched subsurface water mass flowing from the east. Therefore the eastward surface flow of low tritium water apparently occurs within a very shallow layer. This agrees with GARZOLI and MAILLARD (1979) who indicate great variability in the surface water fluxes in the Straits of Sardinia (mean geostrophic velocities in an area somewhat south-west of the SRS station can be westward in the upper 0-100 m). By extrapolation of the mixing line between the subsurface water mass and the intermediate water, we can evaluate the tritium content of the Levantine Intermediate Water when it enters in the Straits of Sicily ( 5.15 TU for S= 38.75‰).

Several CTD casts have been performed in the Sardinia Channel. Four of them are relative to the SRS station and the fifth one corresponds to an area somewhat more to the east (SRSB station; Table 3) . The deep T-S diagrams for these stations (Figure 11) show that the different characteristics of the bottom waters are due to marked topographical changes in the Sardinia Channel (GARZOLI and MAILLARD, 1979). The characteristics of the bottom waters of the five stations fall along a very well defined line from SRSB to SRS3. They are those of the deep western water previously defined (DW , T=12.74°C, S=38.44‰). For each station, it appears a very homogeneous and thick layer of temperature around 13.0°C and salinity around 38.52‰ between 1200 m and 1900 m depths. It is likely that this layer originates from a high salinity water mass formed in the Thyrrhenian Sea.

The same homogeneity is noticeable for the tritium

data relative to the SRS1 station (Figure 9 and Table 2) in the depth range 1200m - 1800m. The hydrographic homogeneity of water at stations SRSB, SRS1, SRS2 and SRS4, as well as homogeneous tritium content at SRS1 station, suggests an input of Tyrrhenian water at this depth range.

MOLCART and TAIT (1977) described a remarkable step structure in the Tyrrhenian Sea resulting from a double diffusion process or "salt-fingering" which induces convection in the water column. A "step" structure exists between 600m (Levantine Intermediate Level) and 1500m. The simultaneous homogeneity in hydrological data and in tritium data (SRS station, Table 2) suggests that this structure can occur down to 2000 m. MOLCART and TAIT (1977) observed that the deep Tyrrhenian water had the same hydrological characteristics as those observed by GARZOLI and MAILLARD (1976 ;  $T=12.7^{\circ}\text{C}$ ,  $S=38.40\%$ ). The noticeable discrepancy between these characteristics (for the years 1972-1976) and those of the western deep water observed during the Phycemed cruise can be explained by the variability with time of the deep hydrological characteristics of the western water (LACOMBE et al., 1985). The observed increase in salinity is equal to 0.04‰ between 1972 and 1981. Tritium measurements of CORTECCI et al. (1974) also indicate step structures at most stations. A mean value of  $(2.8 \pm 0.5 \text{ TU})$  has been observed during May 1972 between 864 m and 1236 m at the station 19B1. It is unfortunate that the deep water at SRS3 has not been sampled for tritium.

From these observations (i.e. double diffusion in the Tyrrhenian Sea starting from the LIW and dilution with a deep water of the same hydrological characteristics as the western deep water) we can extrapolate the mixing line between the points LIW (tritium content of the Levantine Water when it enters in the Sicily Straits) and DWSRS (tritium data relative to the depth range 1200 - 1800 for the SRS1 station) to evaluate the deep tritium content of the waters near the bottom of the Sardinia Channel (BWSRS with a 38.44‰ salinity i.e. the tritium content in SRS3). This gives a tritium content equal to 1.8 TU for the western deep water in the Sardinia Straits (SRS3 or BWSRS or DW). In the following, we shall see that this deep tritium content (relatively tritium enriched due to a tyrrhenian input) can be used to estimate the horizontal advection rate of the deep waters in the western basin.



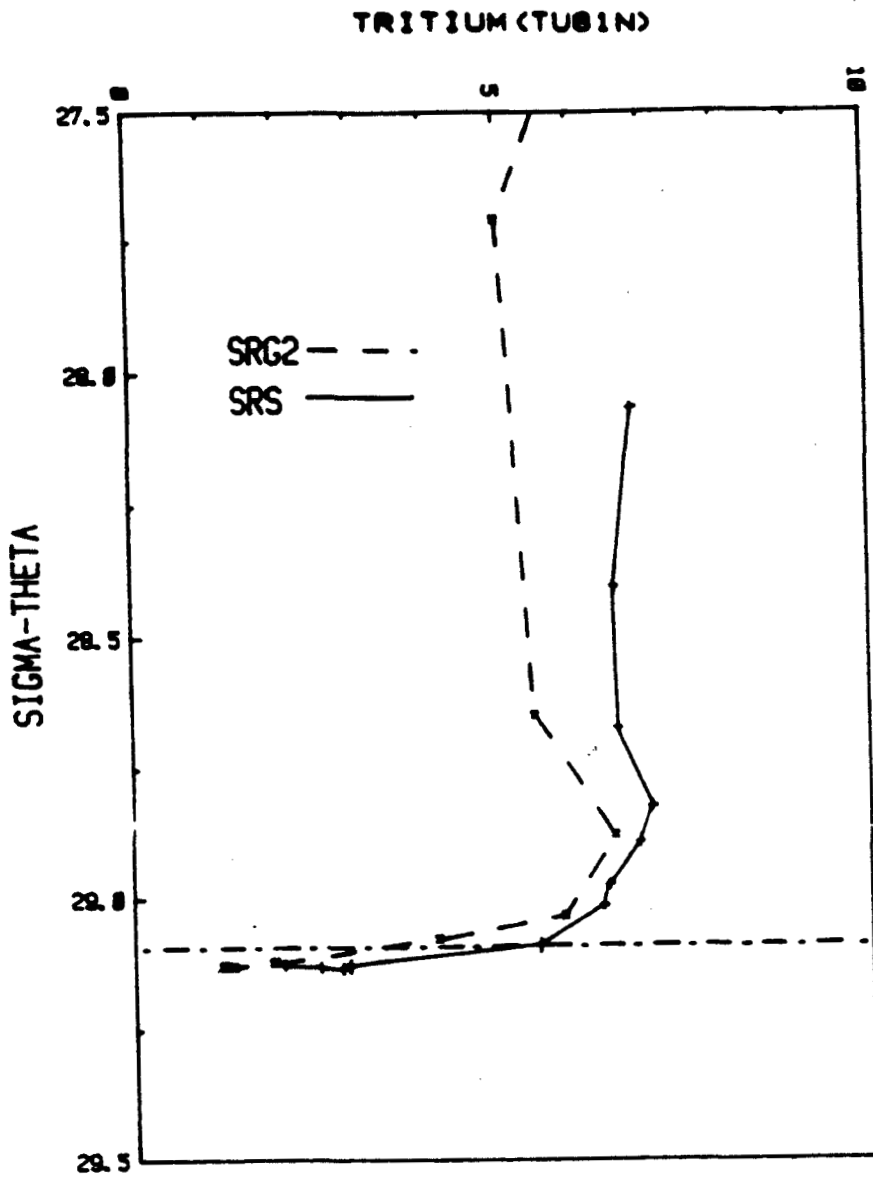


Figure 12 - Tritium (TUB1N) versus sigma-theta diagram for the two stations SRG 2 and SRS. The dashed horizontal line corresponds to the intermediate layer level

SRG2 station (Alboran Sea)

The inflowing Atlantic water at 50m has the hydrological characteristics of an Atlantic origin (salinity = 36.74‰) with a tritium content equal to 5.6 TU) (Figure 9). This value is close to the one observed during METEOR 1978 at station 454 (around 6TU, i.e. 5.3 TU<sub>81N</sub>) (ROETHER et al., 1985). In subsurface, a maximum in the tritium versus depth profile (~ 200m depth) is well noticeable above the intermediate layer (at 400-500m depth from Figure 2). This subsurface tritium maximum coincides with the previously mentioned subsurface maximum in the SRS station (Figure 12). This suggests that at the density level ( $\sigma_\theta = 28.8$ ) a tritium enriched water mass flows from the east, well above the intermediate layer. The tritium content of this layer decreases westward (7 TU at SRS and 6.6 TU at SRG2). ROETHER et al. (1985) previously have described such a tongue of high tritium water flowing from the Sicily Straits towards the Sardinia Straits, overlying the LIW.

In the SRG2 area, we observe (Figure 9) a remarkable steadiness of the tritium content of the water column between 1200m depth and the bottom ( $1.25 \pm 0.1$  TU). The shape of our profile is very similar to the data reported by ROETHER and WEISS (1975) from the Gibraltar area (from 4°W to 6°E).

The Mediterranean outflow at Gibraltar has been described as an upward motion of the deep waters in the Alboran Sea associated with a westward motion of the deep waters along the Moroccan continental slope (BRYDEN and STOMMEL, 1984 ; GASCARD and RICHEL, 1985 ; PISTEK et al., 1985 ; WHITEHEAD, 1985 ; PARILLA et al., 1986). BRYDEN and STOMMEL (1982) observed that, close to the Gibraltar Strait (36°N, 5°W), the hydrological characteristics in the water column at 450 m depth are identical to the data measured in the vicinity of SRG2 location at a depth of 1200m. They suggested that a "suction" of deep waters occur at least as deep as 1200m.

It seems that the homogenization of the deep water tritium content between 1200 and 2500m results from two

combined causes : an upward motion of the waters occurring from a level deeper than 1200m , and a lateral input from waters from the east. This last assumption, for a westward circulation of the western deep waters in the south, is supported by two observations :

\* the east-west tritium content of the bottom waters decreases from SRS (1.8 TU for DWSRS) to SRG2 (1.25 TU).

\* the deep tritium content in the SRG2 area increases with time : 0.4 TU for "METEOR" 1974 cruise and 0.9 TU for "METEOR" 1978 cruise (ROETHER et al., 1985), 1.25 TU for PHYCEMED 1981 cruise. Considering the upward motion of the deep waters, this increase involves either a lateral tritium input from the east or a very rapid input from the Gulf of Lion deep waters.

As mentioned by ROETHER et al. (1985), the tritium source function for deep waters cannot be easily computed for the entire Western Mediterranean Sea. However, we can tentatively use our isotopic data to evaluate the approximate time constants relative to the deep circulation.

With our first assumption of a deep westward horizontal advection between the Sardinia and Gibraltar Straits (respective deep tritium concentrations of 1.8 TU(81N) and 1.25TU(81N) for SRS and SRG2 stations), we calculate a transit time of 6.5 years, i.e. a deep advection rate of approximately  $0.5 \text{ cm.s}^{-1}$ . This is a maximal value as we do not consider the input of the ETR deep water (1.3 TU) in this calculation.

On the other hand, the similar deep water tritium concentrations in the Alboran Sea (1.25 TU) and in the northern occidental area (1.3 TU) suggest that the transit time necessary for the "new" western deep waters to feed the Gibraltar outflow is very short. This transit time cannot be computed, as the difference between the two members (ETRI and SRG2 deep waters) is of the order of the analytical precision. Here again, tritium data strongly confirm a feature previously mentioned by the MEDOC group (1975).

## CONCLUSION

The combination of tracers such as salinity and potential temperature and radioactive tracers such as tritium can provide information relative to the residence time of waters in the the Western Mediterranean.

1. The tritium data relative to three different stations in the Gulf of Lions corroborate the previously mentioned spatio-temporal variations of the deep water formation processes in this area. The mean residence time of the deep waters in this area is evaluated to be  $11 \pm 2$  years using a box-model. The "violent" mixing that we have observed at one station in the Medoc area seems to represent the active center of the cyclonic gyre of the northern western basin. The deep tritium content in this area is 1.3 TU.

2. The waters in the Sardinia Straits are mixed following two mixing processes above and under the LIW level (500m depth). In the range 100m - 500m mixing affects the LIW and an overlying layer flowing westward above the LIW layer. There is evidence for a tritium-enriched subsurface layer. We determine the tritium content of the LIW when it enters the Sicily Straits to 5.1 TU. From 500m to the bottom an active mixing occurs between the deep water and the LIW via an intermediate water mass from the Tyrrhenian Sea by a "salt-fingering" process. With an assumption of a two end-members mixing, we determine that the deep tritium content in the Sardinia straits equals 1.8 TU.

3. Data relative to the Gibraltar Strait show a remarkable steadiness of the tritium content in the water column at depths greater than 1200m ( $1.25 \pm 0.1$  TU). This feature is the result of a combined upward "suction" of the waters lying under 1200m depth and feeding the outflow, and a lateral advection of deep waters from the northern and the eastern areas. We estimate that the transit time for the deep waters to flow westward along the continental slope of the north African coast between the Sardinia straits and the

Alboran Sea is at least 6 years, leading to an upper limit of the advection rate around  $0.5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

4. Tritium data precise some local phenomena of deep water formation along the continental shelf and the particular characteristics of deep layers near the bottom in several locations.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We thank R. CHESSELET, Chief Scientist of 1981 Phycemed cruise, and MM. GOUILLOU and BILLANT (BNDO, COB, Brest) for providing the CTD data. We thank B. DIMON, M. LELU for the sampling and the measurements of tritium, R. CHIRON for the figures. Discussions with J. JOUZEL, P. JEAN-BAPTISTE and L. MEMERY were beneficial for the writing of this manuscript. We specially thank J-C. GASCARD for his helpful suggestions and comments. The financial support for this work came from CEA and ORSTOM. The Phycemed program was run by CNRS (PIROCEAN).

REFERENCES

- BELLAICHE G., COUPELLIER V., DROZ L. and MASSON Ph (1986) - Deep-Sea and Martian channels. Deep-Sea Research, 33, 7, 973-980.
- BETHOUX J-P. (1977) - Contribution à l'étude thermique de la Mer Méditerranée. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI, 192.pp.
- BETHOUX J-P. (1979) - Budgets of the Mediterranean Sea. Their dependence on the local climate and on the characteristics of the Atlantic Waters. Oceanologica Acta, 2, 157-163.
- BETHOUX J-P., PRIEUR L.;, and NYFFELER F. (1982) - The water circulation in the North-Western Mediterranean Sea, its relations with wind and atmospheric pressure. Hydrodynamics of semi-enclosed seas, J.C.L. NIHOUL editor, Elsevier, Amsterdam, 129-142.
- BETHOUX J-P. et PRIEUR L. (1983) - Hydrologie et circulation en Méditerranée Nord-Occidentale. Pétroles et Techniques, 299, 25-34.
- BRYDEN H.L. and STOMMEL H.M. (1982) - Origin of the Mediterranean outflow. Journal of Marine Research, 40 supplement, 55-71.
- BRYDEN H.L. and STOMMEL H.M. (1984) - Limiting processes that determine basic features of the circulation in the Mediterranean Sea. Oceanologica Acta, 7, 3, 289-296.
- CORTECCI G., MOLCARD R. and NOTO P. (1974) - Isotopic analysis of the Deep Structure in the Tyrrhenian Sea. Nature, Vol. 250, N° 5462, 134-136.
- CORTECCI G., NOTO P., and TONARELLI B. (1979) - Tritium and Oxygen profiles in the eastern Mediterranean. Tellus, 31, 179-183.
- DREISIGACKER E. and ROETHER W. (1978) - Tritium and <sup>90</sup>Sr in North Atlantic surface water. Earth and Planetary Science Letters, 38, 301-312.
- FIEUX M. (1974) - Formation d'eau dense sur le plateau continental du Golfe du Lion. In : Processus de formation des eaux océaniques profondes. Colloque CNRS N° 215,

Editions CNRS, Paris, 165-174.

GARZOLI S. et MAILLARD C. (1976) - Hydrologie et circulation hivernales dans les canaux de Sicile et de Sardaigne - Campagnes "Amalthée" (1967) et "Hydromed II" (1968) - Rapport interne du LOP - Museum d'Histoire Naturelle, Paris, 22 pp.

GARZOLI S. and MAILLARD C. (1979) - Winter circulation in the Sicily and Sardinia straits region. Deep-Sea Research, 26A, 933-954

GASCARD J-C. (1978) - Mediterranean deep water formation, baroclinic instability and oceanic eddies. Oceanologica Acta, 1, 315-330.

GASCARD J-C. and RICHEZ C. (1985) - Water masses and circulation in the Western Alboran Sea and in the Straits of Gibraltar. Progr. Oceanog., 15, 157-216.

JEAN-BAPTISTE P., ANDRIE C. and LELU M. (1987) - Mesure du couple tritium-hélium océanique par spectrométrie de masse. Proceedings of The International Symposium "Radioactivity and Oceanography" ; Radionuclides, a tool for oceanography. June 2-5 1987, Cherbourg (France), submitted.

JENKINS W.J. (1981) - Mass spectrometric measurement of tritium and <sup>3</sup>Helium. Proceedings of Consultation Group Meeting on low level tritium measurement, IAEA, Vienna, 179-189.

LACOMBE H. et TCHERNIA P. (1972) - Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. In : The Mediterranean Sea : a natural sedimentation laboratory, J. STANLEY editor, DHR, Stroudsburg, 25-36.

LACOMBE H., TCHERNIA P., and GAMBERONI L. (1985) - Variable bottom water in the Western Mediterranean Basin - Progr. Oceanogr., 14, 319-338.

MAGENHAM J-C., et BRUN-COTTAN J-C. (1986) - Phycemed 1983 - Hydrologie. International Report INSU, CNRS, Paris.

MANN W.B., UNTERWEGER M.P. and COURSEY B.M. (1982) - Comments on the NBS tritiated-water standards and their use. Internal Journal of Applied Radiation and Isotopes, 33, 383-386.

MARULLO S., SALUSTI E. and VIOLA A. (1985) - Observations of a small-scale baroclinic eddy in the Ligurian Sea. Deep-Sea Research, 32, 215-222.

MEDOC group (1970) - Observation of formation of deep water in the Mediterranean Sea, 1969. Nature, 227, 1037-1040.

MOLCARD R. and TAIT R.I. (1977) - The steady state of the step structure in the Tyrrhenian Sea. A voyage of discovery. Deep-Sea Research supplement. Pergamon Press, 221-233.

NYFFELER F., RAILLARD J. et PRIEUR L. (1980) - Le bassin liguro-provençal, étude statistique des données hydrologiques 1950-1973. Rapports Scientifiques et Techniques, CNEXO, 42, 163.pp.

OSTLUND H.G. (1984) - North Atlantic gyre studies and associated projects. Tritium Laboratory Data Report N° 13, University of Miami, 324 .pp.

PARILLA G., KINDER T.H. and PRELLER R.H. (1986) - Deep and intermediate Mediterranean water in the Western Alboran Sea. Deep-Sea Research, 33, 55-88.

PERSON R. (1974) - Un exemple de descente des eaux superficielles du plateau continental dans un canyon du Golfe du Lion. In : Processus de formation des eaux océaniques profondes. Colloques CNRS N° 215, Editions CNRS, Paris, 175-189.

PISTEK P., DE STROBEL F. and MONTANARI C. (1985) - Deep-Sea Circulation in the Alboran Sea. Journal of Geophysical Research, 90C3, 4969-1976.

ROETHER W., and WEISS W. (1975) - On the formation of the outflow through the strait of Gibraltar. Geophysical Research Letters, 2, 301-304.

ROETHER W., SCHLOSSER P., KUNTZ R. and WEISS W. (1985) - Transient-tracer studies of the thermohalin circulation of the Mediterranean. NATO Advanced Research Workshop, La Spezia, 7-14 sept. 1983, Proceedings, H. CHARNOCK editor, in press.

SARMIENTO J-L. (1986) - Modeling oceanic transport of dissolved constituents. In : The role of Air-Sea Exchange in Geochemical cycling, NATO, Adv. Sci. Inst. Ser. 185, Ed. by P. BUAT-MENARD, D. REIDEL, DORDRECHT, p. 65-82.



TAYLOR C.B. and ROETHER W. (1982) - A uniform scale for reporting low-level tritium measurements in water. International Journal of applied Radiations and Isotopes, 33, 377-382.

WEISS W., ROETHER W. and BADER G. (1976) - Determination of blanks in low-level tritium measurements. International Journal of Applied Radiations and Isotopes, 27 , 217-225.

WHITEHEAD Jr. J. A. (1985) - A laboratory study of gyres and uplift near the Strait of Gibraltar. Journal of Geophysical Research, 90, C4, 7045-7060.

WUST G. (1961) - On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. Journal of Geophysical Research, 66 3261-3271.

LEGENDES DES FIGURES

**Figure 1** : Carte des stations de la mission Phycemed 1981 (les coordonnées exactes des stations sont reportées dans la Table 1).

**Figure 2** : Diagrammes température potentielle-salinité des stations SRS, SRG2 et ETRI (les courbes T-S sont obtenues en utilisant des points tous les 50 m depuis 100 m jusqu'au fond).

**Figure 3** : Diagrammes température potentielle-salinité des eaux profondes des stations ETRI, ETR1 and ETR2 stations.

**Figure 4** : Profils des concentrations en tritium (TU81N) en fonction de la profondeur des stations ETR1, ETR2 et ETRI du golfe du Lion.

**Figure 5** : Profils des concentrations de tritium relatifs à la mission ORIGNY (1971N) et à la mission Phycemed (1981N). La ligne horizontale en pointillés correspond au niveau de l'eau intermédiaire.

**Figure 6** : Profils de la densité potentielle en fonction de la profondeur pour les stations Nord ETR et GYL.

**Figure 7** : station GYL (mer Ligure)

- a) profil des concentrations en tritium
- b) diagramme température - salinité
- c) diagramme tritium-salinité

**Figure 8** : station ETE (au large de l'estuaire de l'Ebre)

- a) profil des concentrations en tritium
- b) diagramme température-salinité (le diagramme T-S de la station ETRI est reporté comme référence).

**Figure 9** : Profils des concentrations en tritium en fonction de la profondeur des stations SRG2 et SRS.

**Figure 10** : Diagramme tritium (TU81N)-salinité de la station SRS1. (Le point DWSRS est relatif à l'échantillon le plus profond et le point BWSRS correspond à la teneur de l'eau profonde occidentale obtenue par extrapolation de la droite de mélange LIW-DWSRS).



**Figure 11** : Diagrammes température-salinité relatifs aux 4 stations SRS (SRS1 à SRS4, voir Table 3) et à la station SRSB depuis 200 m jusqu'au fond.

**Figure 12** : Profils des concentrations en tritium (TU81N) en fonction de la densité potentielle des 2 stations SRG2 et SRS.



**CINQUIEME**

**PARTIE**



**TRITIUM ET HELIUM-3 EN ATLANTIQUE NORD-EST****PENDANT LA CAMPAGNE TOPOGULF EN 1983**

	Page
<b>Introduction</b>	223
<b>Description générale et méthodes</b>	224
<b>Résultats et discussion</b>	233
<b>Tritium et hélium-3 dans la thermocline ventilée approche quantitative :</b>	243
- fonction d'entrée du tritium	243
- le modèles	244
- temps de ventilation et temps de transit : comparaison avec "l'âge" tritium-hélium	253
<b>Sommaire et conclusions</b>	258
<b>Références</b>	261
<b>Légendes des figures</b>	267





TRITIUM AND HELIUM-3 IN THE NORTHEASTERN ATLANTIC OCEAN

DURING THE 1983 TOPOGULF CRUISE

Chantal ANDRIE, Philippe JEAN-BAPTISTE and Liliane MERLIVAT

Laboratoire de Géochimie Isotopique - LODYC (UA CNRS 1206)  
CEA/IRDI/DESICP - Département de Physico-Chimie  
CEN SACLAY - 91191 GIF sur YVETTE Cedex (FRANCE)

*submitted to J.G.R., August 1987*



TRITIUM ET HELIUM-3 EN ATLANTIQUE NORD-EST  
PENDANT LA CAMPAGNE TOPOGULF EN 1983

C. ANDRIE, P. JEAN-BAPTISTE et L. MERLIVAT

Laboratoire de Géochimie Isotopique - LODYC (UA CNRS 1206)  
CEA/IRDI/DESICP - Département de Physico-Chimie  
C.E.N. de Saclay, 91191 GIF SUR YVETTE cedex, FRANCE

**Résumé**

Cette étude fait partie du programme Topogulf dans lequel l'étude de traceurs était étroitement associée au contexte hydrologique. La zone échantillonnée est située près des Açores de part et d'autre de la dorsale médio-océanique. La concentration des eaux de surface révèle un front le long du courant des Açores. Les distributions de l'hélium-3 sont utilisées afin d'identifier les zones où les processus de ventilation sont actifs. En profondeur, la distribution spatiale du tritium est étudiée le long d'isopynes. Dans la thermocline, c'est essentiellement la circulation anticyclonique qui est responsable du gradient Nord-Est/Sud-Ouest observé dans les concentrations en tritium. Les influences respectives des eaux du Labrador et Méditerranéennes sont observées et discutées à travers les données tritium. L'eau Méditerranéenne semble être un pôle de mélange responsable d'une diminution des contenus en tritium au Nord et de leur accroissement au Sud.

Une approche quantitative utilisant un modèle de mélange est utilisée pour vérifier la validité de l'"âge" hélium-tritium. L'utilisation du modèle conduit à deux valeurs extrêmes dans l'évaluation des échelles de temps de la circulation à mi-profondeur : 35 ans pour le temps de ventilation de l'Eau du Labrador et environ 200 ans pour le temps de résidence des eaux les plus vieilles au Sud-Est.



ABSTRACT :

This study takes place in the Topogulf program where tracers measurements were closely associated with the hydrology work. The sampled area was located near the Azores Islands on the both sides of the MAR. The tritium content of the surface waters reveals a strong front along the Azores current. The helium-3 distributions are used to identify some areas where ventilation processes are active. At depth, the spatial distribution of tritium is studied along isopycnals. In the thermocline, it is essentially the anticyclonic gyre which is responsible for the northeast-southwest gradient in tritium concentrations. The respective influences of the Labrador Sea Water and the Mediterranean Water are noticeable through the tritium data. The Mediterranean Water seems to be an end-member responsible for a decrease of the tritium contents in the north and for an increase in the south, by mixing. A quantitative approach using a mixing-model is used to check the validity of the  $^3\text{He}/^3\text{H}$  "age". The model leads to two extreme values of the time-scales for the middepth circulation in the studied area : 35 years for the ventilation time of the Labrador Sea Water and around 200 years for the residence time of the oldest waters in the southeastern area.

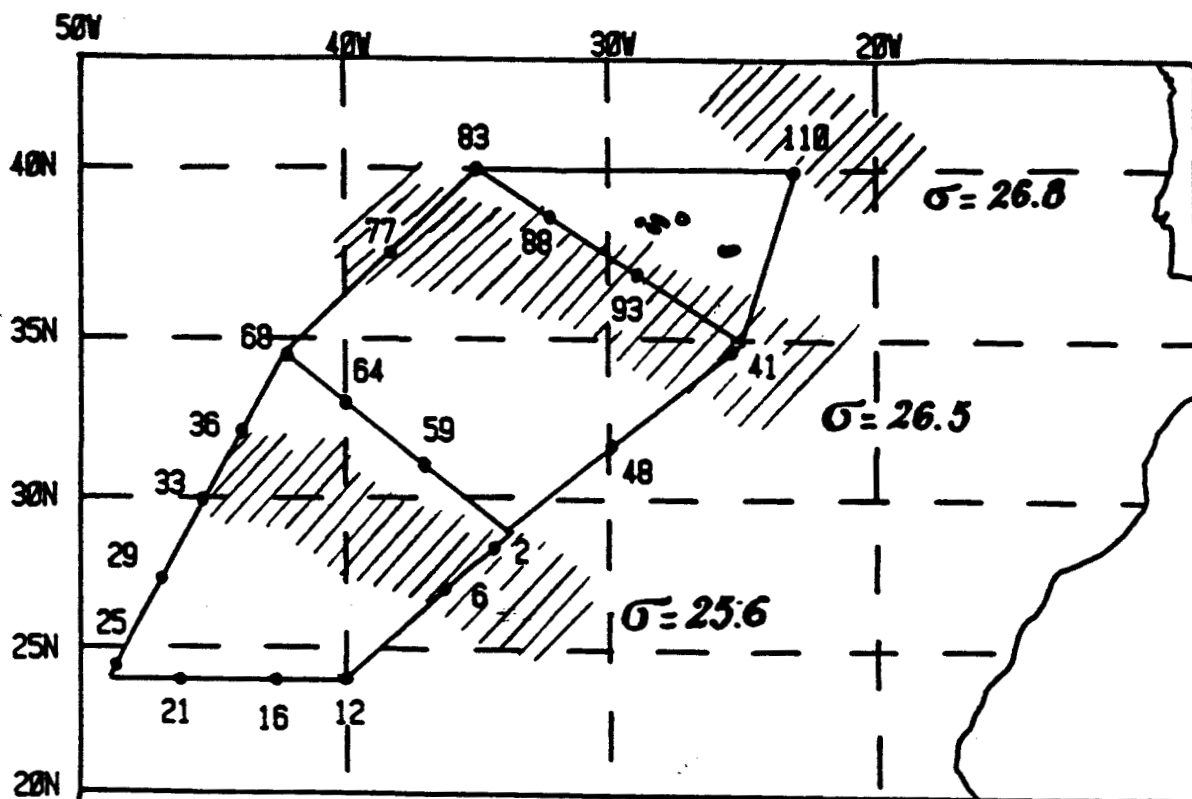


### INTRODUCTION :

Previous works relative to chemical and transient tracers distributions in the thermocline and middepth North Atlantic waters have shown that transport into the subtropical anticyclonic gyre is essentially governed by isopycnal processes (SARMIENTO et al, 1982 ; JENKINS, 1982 ; KAWASE and SARMIENTO, 1985, 1986). The simultaneous use of tritium and its radioactive daughter helium-3 is specially adequate to the study of the water mass transport and the ventilation processes and to deduce interior ocean travel times (JENKINS, 1980, 1987 ; THIELE et al, 1986 ; FUCHS, 1987).

This study is based on measurements carried out on samples taken during the TOPOGULF cruise in July-August 1983. In the first section we shortly describe the experimental procedure. We report in the second section the helium-3 and tritium distributions using isopycnal charts and tracers-versus-hydrological data diagrams in order to discuss the importance of ventilation processes and to identify the different water masses influences. In the third section we discuss the validity of the tritium input functions for the surface waters of the North Atlantic (DREISIGÄCKER and ROETHER, 1978 ; BROECKER et al, 1986) compared to the whole data set available from 1965 to 1985. We use an "observed" tritium input function in order to run a simple mixing model and we discuss our helium-3-tritium data compared to the output of the model. The tritium-helium-3 "age" is compared to our computed values of transit times and ventilation times of some water masses.





**FIGURE 1 :** Map of the TOPOGULF cruise. Numbers refer to the stations position. The shaded areas correspond to the water outcropping locations of the 25.6, 26.5 and 26.8 sigma-theta levels.

### FIELD WORK AND EXPERIMENTAL PROCEDURE :

One of the aims of the TOPOGULF program was to evaluate the zonal transport between the western and eastern basins of the North Atlantic above the Mid Atlantic Ridge (MAR) at mid-latitudes and to add an important set of hydrological and tracers data relative to the central Atlantic (TOPOGULF Data Report, 1986). In this context, 240 samples have been collected for helium-3 and tritium measurements.

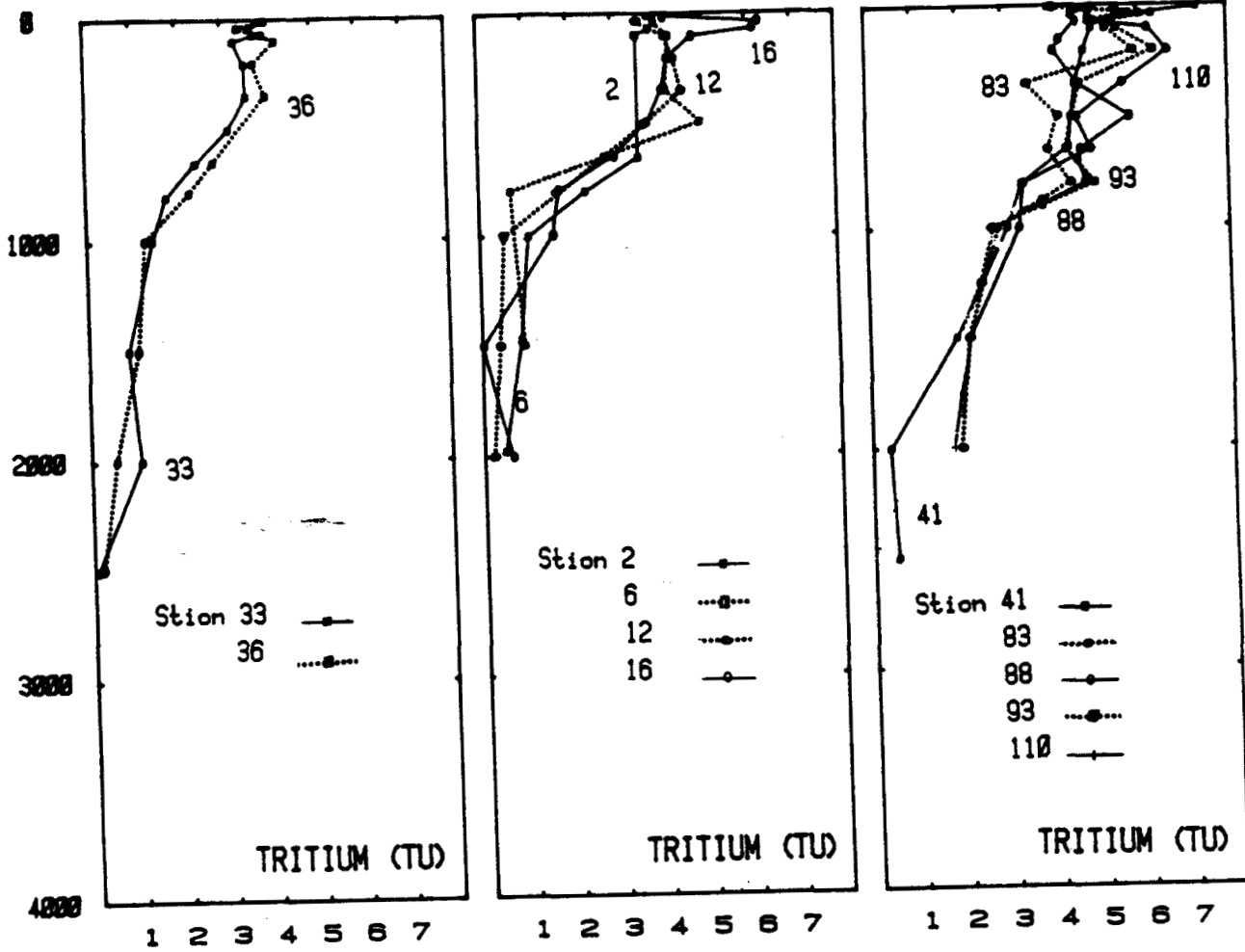
Figure 1 shows the stations sampled during the TOPOGULF cruise. They are located in the area 24°N-40°N/23°W-50°W near the Azores Islands, along the eastern and western flanks of the Mid Atlantic Ridge and perpendicular to it.

The shaded areas on Figure 1 correspond to the water outcropping locations of the respective sigma-theta levels 25.6, 26.5 and 26.8 determined from historical wintertime temperature data from SARMIENTO et al (1982). In the TOPOGULF area these outcrops are identical with those redetermined by THIELE et al (1986).

Helium-3 data were obtained by mass-spectrometric measurements as well as tritium concentrations which are determined by the helium-3 regrowth technique. The experimental procedure and measurements accuracy are reported elsewhere (JEAN-BAPTISTE et al, 1987) and are basically those described by CLARKE et al (1976) and JENKINS (1981).

The helium-3 data are reported in  $\delta^3\text{He} \%$  (Figure 2), i.e the deviation of the isotopic ratio of the sample  $^3\text{He}/^4\text{He}$  from the standard isotopic ratio of the atmosphere ( $R_a = 1.384 \cdot 10^{-6}$ ), expressed in percentage :

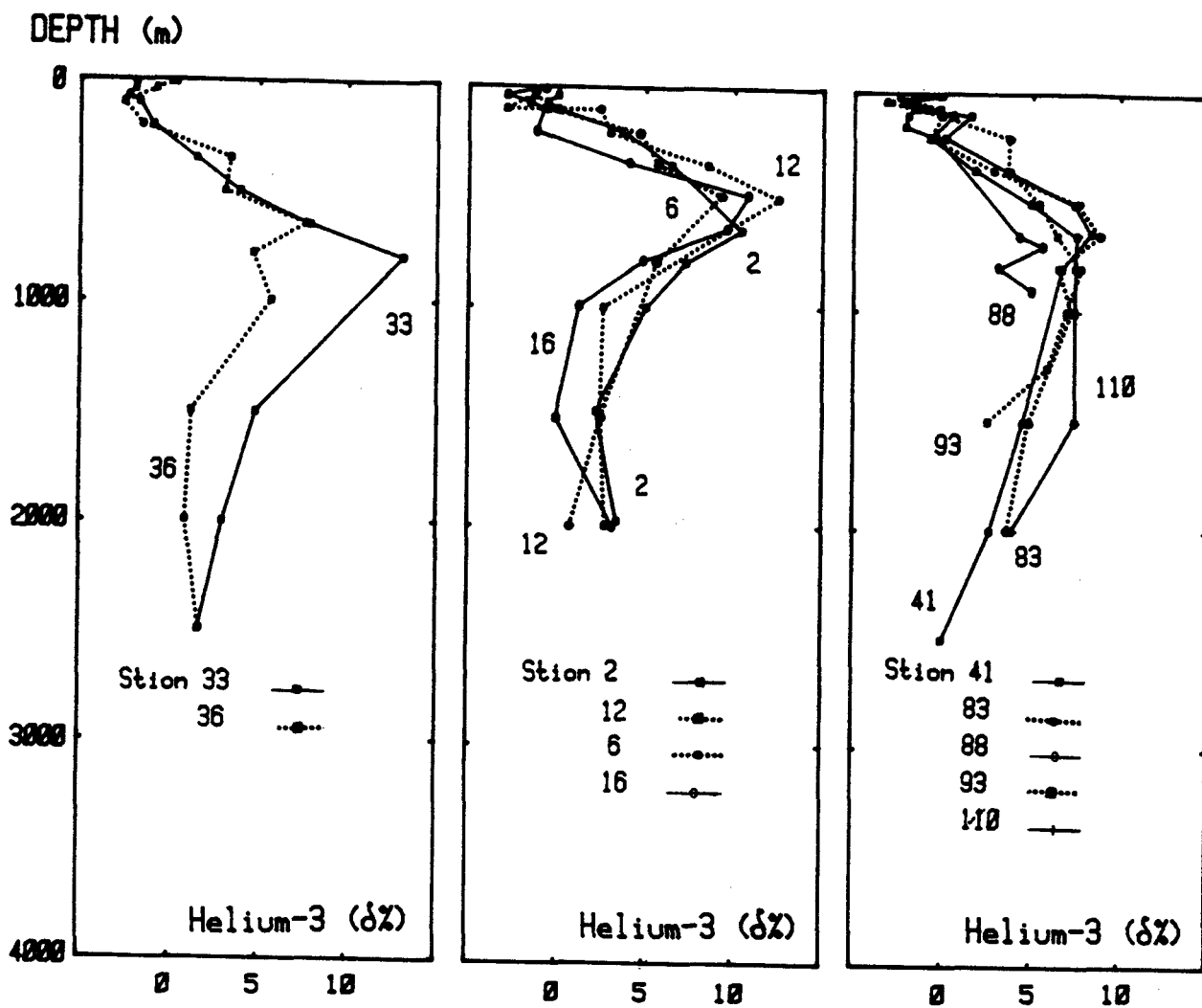
DEPTH (m)



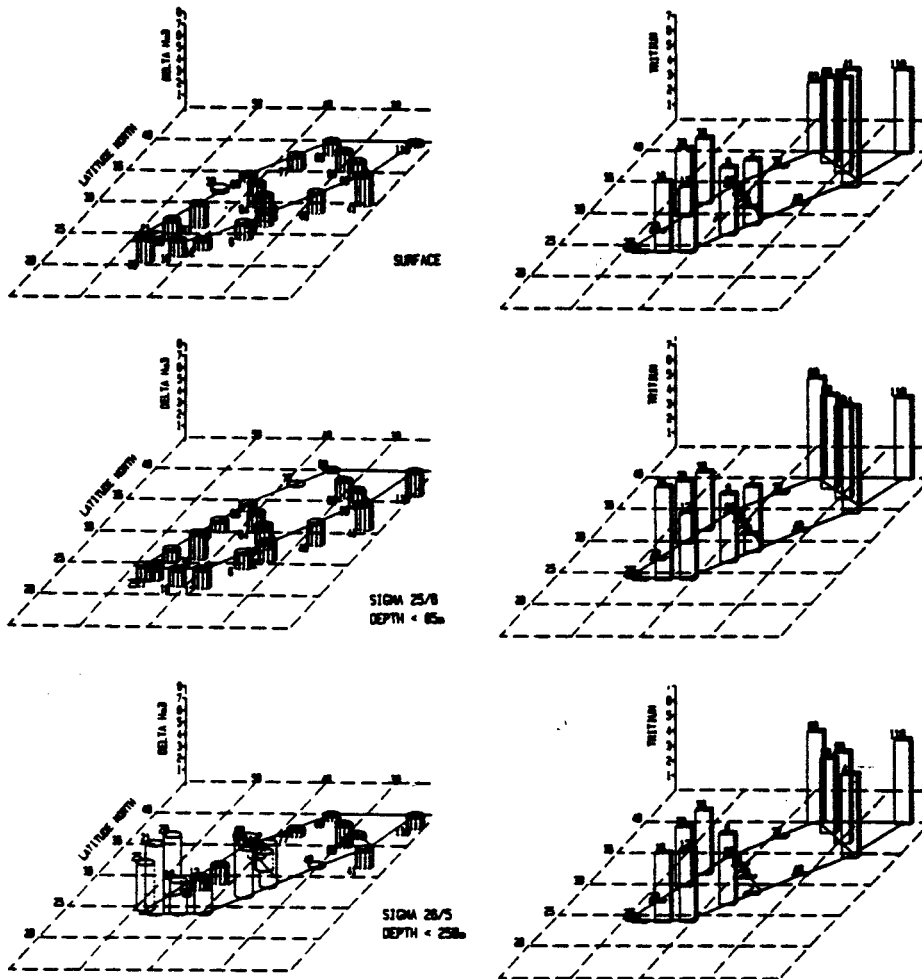
a)

FIGURE 2 : a) Tritium-versus depth profiles for the southwestern -33,36-, southeastern -2,6,12,16- and northern -41,83,88,93, 110- stations.

b) Helium-3-versus-depth profiles for the southwestern -33,36-, southeastern -2,6,12,16- and northern -41,83,88,93,110- stations.



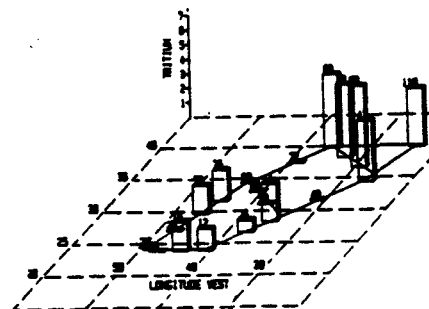
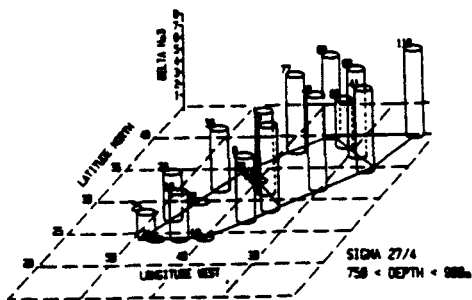
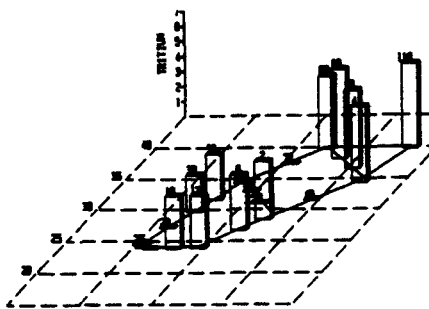
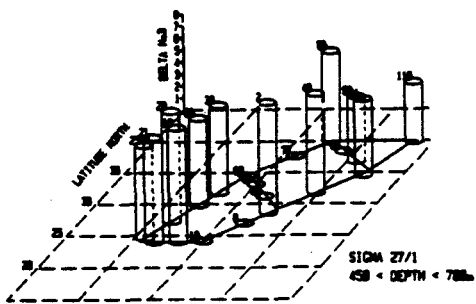
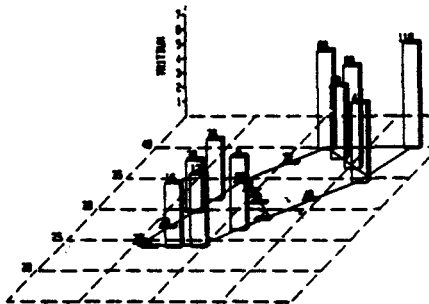
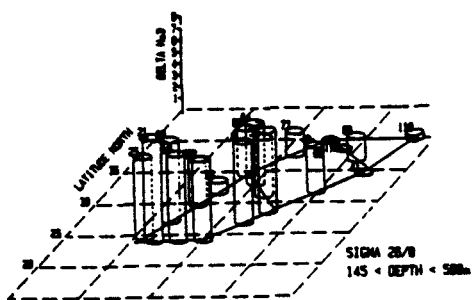
b)



a)

**FIGURE 3** : Helium-3 and tritium distributions (hatched columns are used for negative  $\delta^3\text{He}$  values) :

- a) surface and 25.6, 26.5 isopycnal levels
- b) 26.8, 27.1 and 27.4 isopycnal levels.



b)

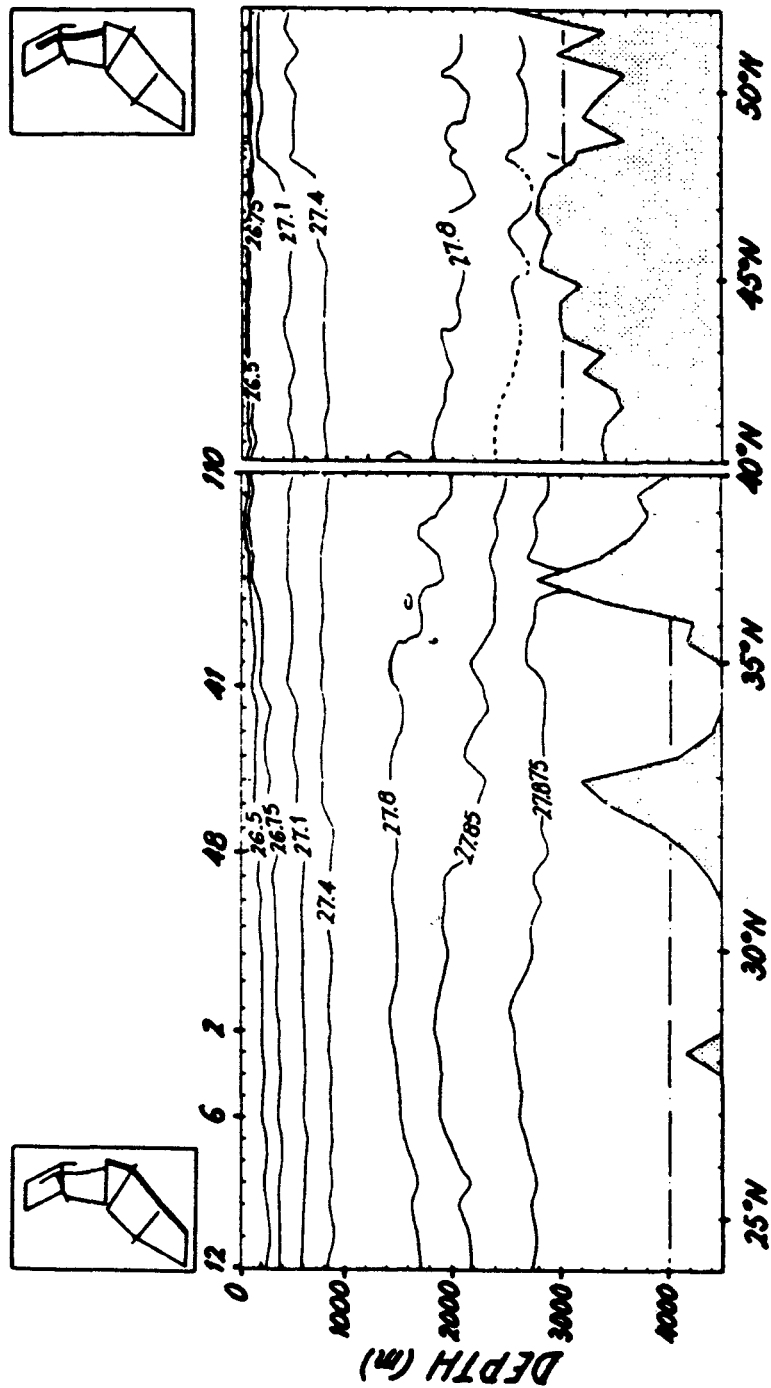


FIGURE 4 : Sigma-theta versus depth distribution along the eastern track of the cruise (the northern track, not sampled for tritium and helium-3, is given for the continuity of the hydrological situation).

$$\delta \% = \left( \frac{({}^3\text{He} / {}^4\text{He})_{\text{sample}}}{({}^3\text{He} / {}^4\text{He})_{\text{air}}} - 1 \right) * 100$$

The tritiumgenic helium-3 concentrations  ${}^3\text{He}_{\text{tri}}$ , expressed in  $\text{cm}^3$  STP/g of seawater, are obtained by subtracting from the total helium-3 amount of the sample, the helium-3 value corresponding to the isotopic equilibrium value in seawater (BENSON and KRAUSE, 1980).

$$\text{We get : } {}^3\text{He}_{\text{tri}} = R_s * {}^4\text{He}_{\text{sol}} * (\delta (1 + \Delta) - \delta_0)$$

where :  ${}^4\text{He}_{\text{sol}}$  is the solubility equilibrium helium-4 content of the sample from WEISS (1971),

$\delta_0$  is the isotopic fractionation value in seawater from BENSON and KRAUSE (1980),

$\Delta$  is the helium-4 excess to solubility (typically around 15 % in our samples), mainly originating from air bubbles trapped during the sampling procedure (LUPTON, 1976).

Tritium concentrations (Figure 2) are expressed in TU units (1 TU represents 1 tritium atom for  $10^{18}$  hydrogen atoms) or in TU 81N (Figure 3) (i.e tritium contents normalized to 1981/1/1 ; OSTLUND, 1984).

Typically, at the date of these analyses, the data accuracy was  $\pm 0.25$  % for  $\delta {}^3\text{He}$  and  $\pm 0.2$  TU for tritium (JEAN-BAPTISTE et al, 1987).

We shall discuss in the following the validity of the tritium-helium-3 "age" (called A) for the study of the middepth waters circulation. The reported "age" values A have been computed from :

$$A = \lambda^{-1} \ln \left( 1 + \frac{{}^3\text{He}}{{}^3\text{H}} \right) \text{ where } \lambda \text{ is the decay constant}$$

for tritium ( $0.0557 \text{ y}^{-1}$ ) and  ${}^3\text{He}$  and  ${}^3\text{H}$  are the respective helium-3 and tritium contents of the sample (expressed in atom numbers).



Water samples are drawn from 5l-Niskin bottles into copper tubes ( $\sim 40 \text{ cm}^3$ ). Usually, 12 samples were collected for each station at 10, 40, 70, 100, 200, 350, 500, 650, 800, 1000, 1500 and 2000 m. In the next section, as the north Atlantic distribution of tritium is greatly controlled by winter outcropping and isopycnal advection processes, we shall study the distributions of tritium and helium-3 along six isopycnal levels previously used in SARMIENTO et al (1982) : surface, 25.6, 26.5, 26.8, 27.1 and 27.4 relative to the thermoclinal and middepth Atlantic waters.

For each isopycnal we calculate the corresponding  $\delta^3\text{He}$  and tritium contents using linear interpolations between sampled levels. In addition, we use for each isopycnal the hydrological data (temperature, salinity, oxygen) available from the TOPOGULF Data Report (1986) and the vorticity values computed by M. ARHAN (personal communication). Figure 4 indicates the correspondence between depth and sigma-theta levels for the eastern track of the cruise (from the TOPOGULF Data Report, 1986).

### RESULTS AND DISCUSSION :

In Figure 2, tritium and helium-3 versus depth profiles are presented for TOPOGULF stations. They have been splitted in three groups on the basis of their geographic location (south-west, south-east and north). These profiles well reflect the complementary boundary conditions for tritium and helium-3 at the atmosphere-ocean interface. The helium-3 maximum observed in the 600-700 m range, located just under the tritium maximum, results from the trade-off between the helium-3 evasion through ventilation or convection processes and the tritium penetration which generates helium-3 with time.

An important anomaly in the  $\delta^3\text{He}$  values is noticeable at 800 m for station 33 (Figure 2a). The  $^3\text{He}$  content at the same depth for station 6, located on the other side of the Mid Atlantic Ridge, is considerably lower (Figure 2 b). The respective  $\delta^3\text{He}$  values are 13.1 % for station 33 and 5.6 % for station 6. In this area, the ridge is relatively high, referring to the bottom depth for station 88 (~ 1000 m), or the data of MIYASHIRO et al (1971) (the crest of the MAR at 30°N,42°W is located at 1460 m depth), or the bathymetric map of LITVIN et al (1972). A likely origin for the  $^3\text{He}$  anomaly in station 33 is the input of hydrothermal activity from the MAR (RONA et al, 1984). Such an  $^3\text{He}$  excess has been described by JENKINS et al (1980) near the MAR at 26°N. The  $^3\text{He}$  anomaly suggests that the middepth circulation is westward in this area. In the following we do not consider this sample as its helium-3 content is not from a single tritiumgenic origin and so cannot be taken into account in the model or in our tritium-helium-3 age interpretation.

Figure 3 gives the respective helium-3 ( $\delta^3\text{He}$ ) and tritium (TU81N) distributions along the six isopycnal levels

within the TOPOGULF area. The four first levels outcrop during winter within the subtropical anticyclonic gyre, the last one outcrops in the subarctic gyre (SARMIENTO et al, 1982). In the following, we successively discuss the  $\delta^3\text{He}$  and tritium distributions along these isopycnal levels using hydrological data such as salinity, vorticity and oxygen in order to identify the water masses and to precise the importance of ventilation processes and "aging".

\* For the surface and for the first 25.6 isopycnal level the mean  $\delta^3\text{He}$  values obtained for the samples over the whole TOPOGULF area are respectively -1.21 % and -1.44 % (Figure 3). These values are somewhat higher than the solubility equilibrium value of -1.7 % from BENSON and KRAUSE (1980). Our observed excess  $^3\text{He}$  in the ocean surface layer agrees with the reported values of FUCHS et al (1987) and are essentially due the summer erosion of the surface layer. Everywhere in the TOPOGULF area, the 25.6 isopycnal level is within the mixed layer.

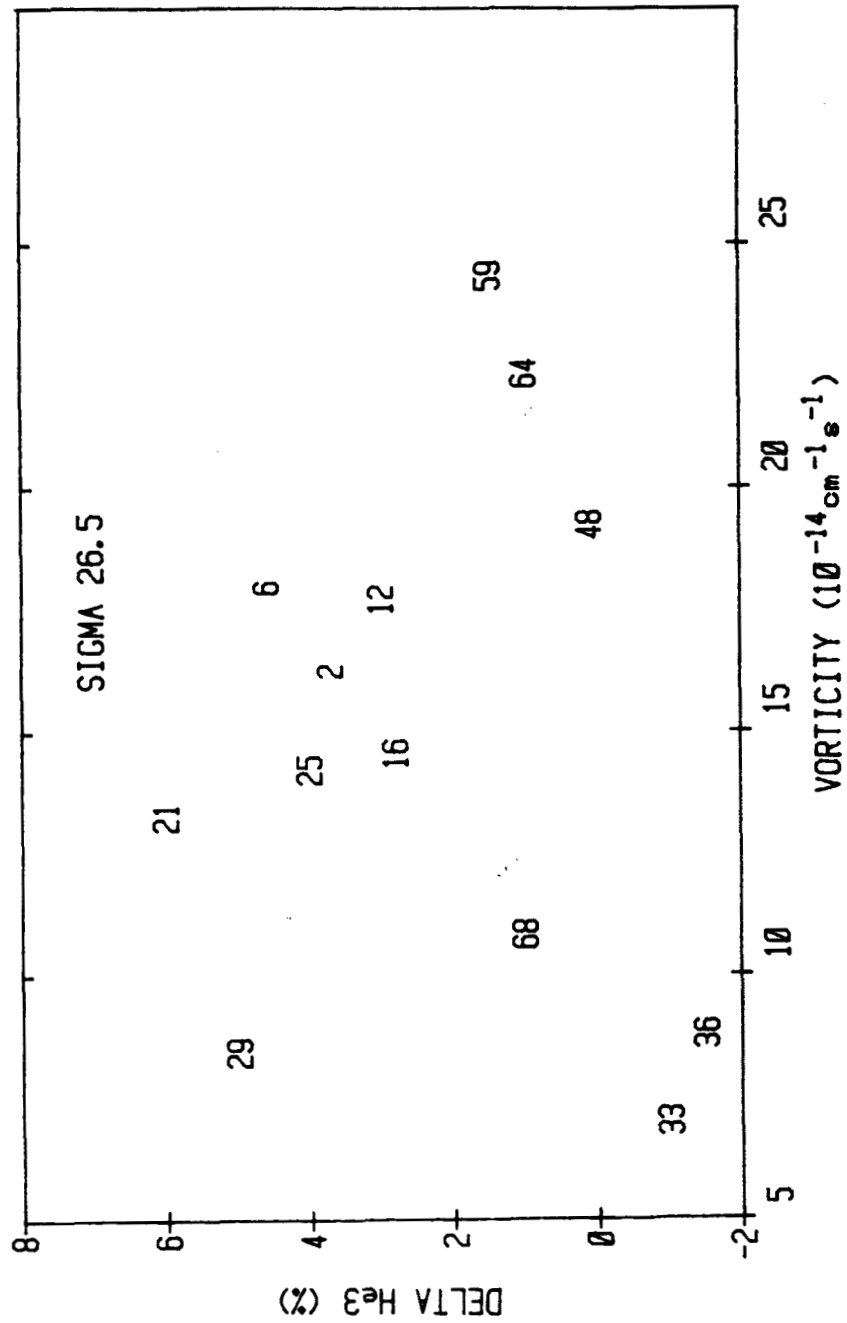
We observe a very homogeneous tritium content of the surface waters in the area located south of  $34^\circ\text{N}$  with a mean measured value of 4.5 TU<sub>81N</sub> (standard deviation  $\pm$  0.15 TU). On the opposite, northern stations show a higher and less homogeneous tritium concentration. This difference in the surface tritium content between southern and northern stations reflects the existence of the subtropical front (the Azores front) near  $35^\circ\text{N}$  (WORTHINGTON, 1962 ; KASE et al, 1986 ; KRAUSS, 1986). The front is well noticeable during the TOPOGULF cruise (Figure 4) by the sharp gradient in the density field near station 41 (TOPOGULF Data Report, 1986). Such a general trend of increasing seasurface tritium concentration with latitude in the  $20^\circ\text{N}$ - $50^\circ\text{N}$  range has been previously reported (WEISS and ROETHER, 1980 ; JENKINS, 1982 ; BROECKER et al, 1986 ; THIELE et al, 1986). Nevertheless, the exact reason for the specially high tritium value at station 41 is not clear. Similar features were observed during GEOSECS (station 3, from OSTLUND, 1984) and TTO (stations 224, 225; from OSTLUND and GRALL, 1987) cruises. The higher tritium variability in the northern stations is probably linked to the meso-scale eddies created by the

Azores front north of 35°N (KASE and SIEDLER, 1982 ; KIELMANN and KASE, 1987).

In subsurface (25.6 isopycnal level) we observe a puzzling enriched tritium layer in station 16. This enrichment cannot be an artefact because it concerns four data (Figure 2). Such an anomaly has been recently reported by NIES (1987) in a different area (47.5°N, 20°W) with a tritium concentration increasing from 3.8 TU at the surface to 7.5 TU at 300 m, and correlated with a  $^{90}\text{Sr}$  anomaly. In both cases, the origin of this anomaly cannot be clearly determined.

• The 26.5 isopycnal level is the first one for which positive  $\delta^3\text{He}$  values appear in the south (Figure 3). Nevertheless, we observe negative  $\delta^3\text{He}$  values for stations 33 and 36 in the southwest (respectively equal to -1.0 ‰ and -1.5 ‰). In addition, the  $\delta^3\text{He}$ -versus-vorticity and  $\delta^3\text{He}$ -versus-oxygen diagrams on Figure 5 show that these negative values are correlated with low vorticity and high oxygen values. These features identify the 18°C Mode Water (Mac CARTNEY, 1982) in this area. Helium-3 is a powerful tool for this identification as this tracer is sensitive to the age of the mode water when vorticity or oxygen stay nearly constant during the displacement of the water mass. The observed  $\delta^3\text{He}$  values for stations 33 and 36 ( $\sim -1.4$  ‰) are close to the atmospheric equilibrium value and we can assess that the 18°C Mode Water here comes from recent convection.

On the tritium distribution in the south, we observe higher tritium contents than in the surface layer (stations 6, 12, 16). We have noticed on Figure 1 that the 26.5 isopycnal level outcrops during winter north of the Azores front in a tritium enriched area. This subsurface maximum is likely to result from the southwestward isopycnal transport of these tritium enriched waters. As we shall see for the next isopycnal level, the west-east asymmetry in the south is due to the effect of the anticyclonic gyre on the water circulation. But for this level, vertical mixing with surface waters in stations 33 and 36 (18°C Mode Water

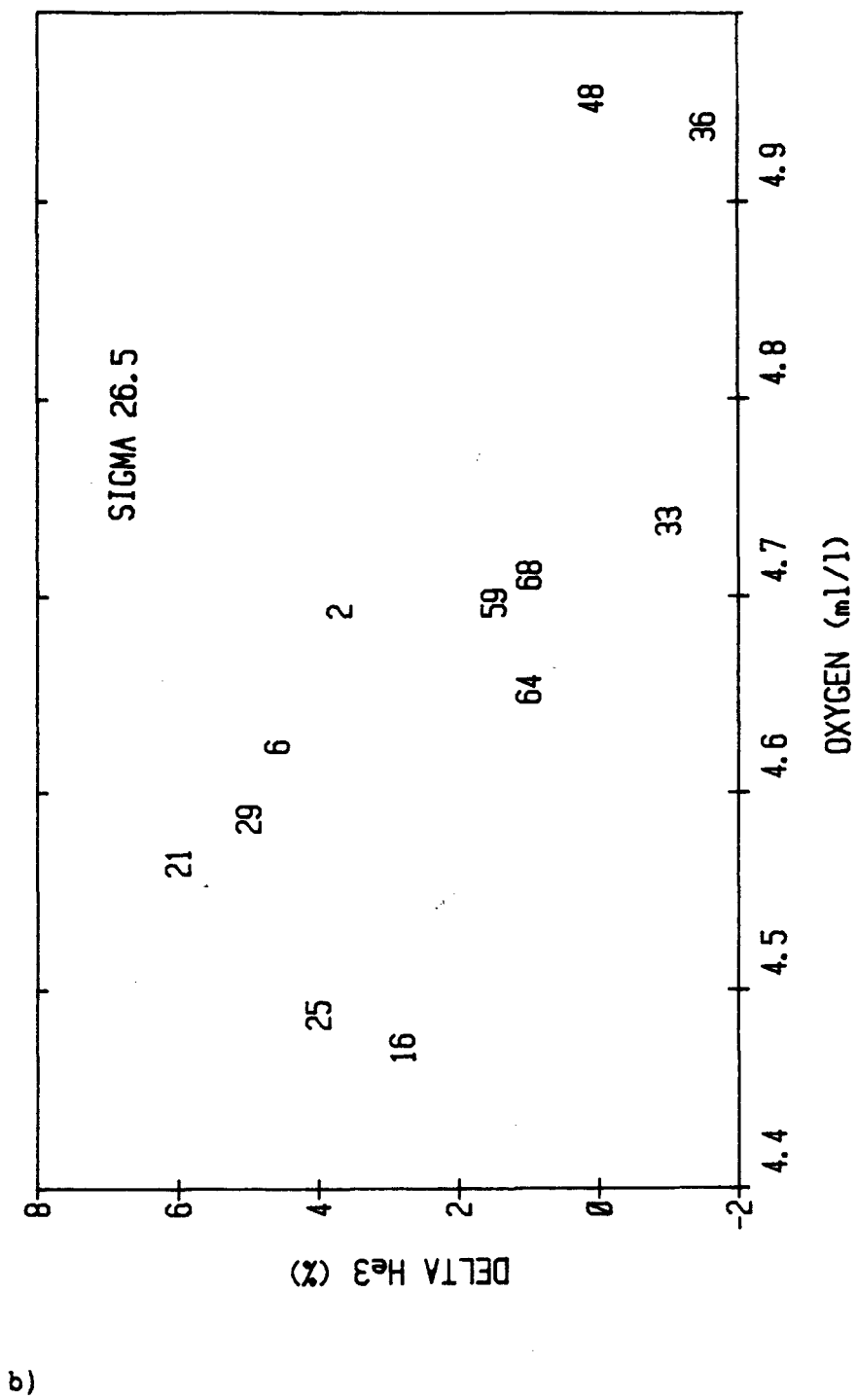


a)

FIGURE 5 : a)  $\delta^3\text{He}$  - versus - vorticity diagram for the 26.5 isopycnal level.

b)  $\delta^3\text{He}$  - versus - oxygen diagram for the 26.5 isopycnal level.

(numbers identify the sampled stations, see Figure 1).

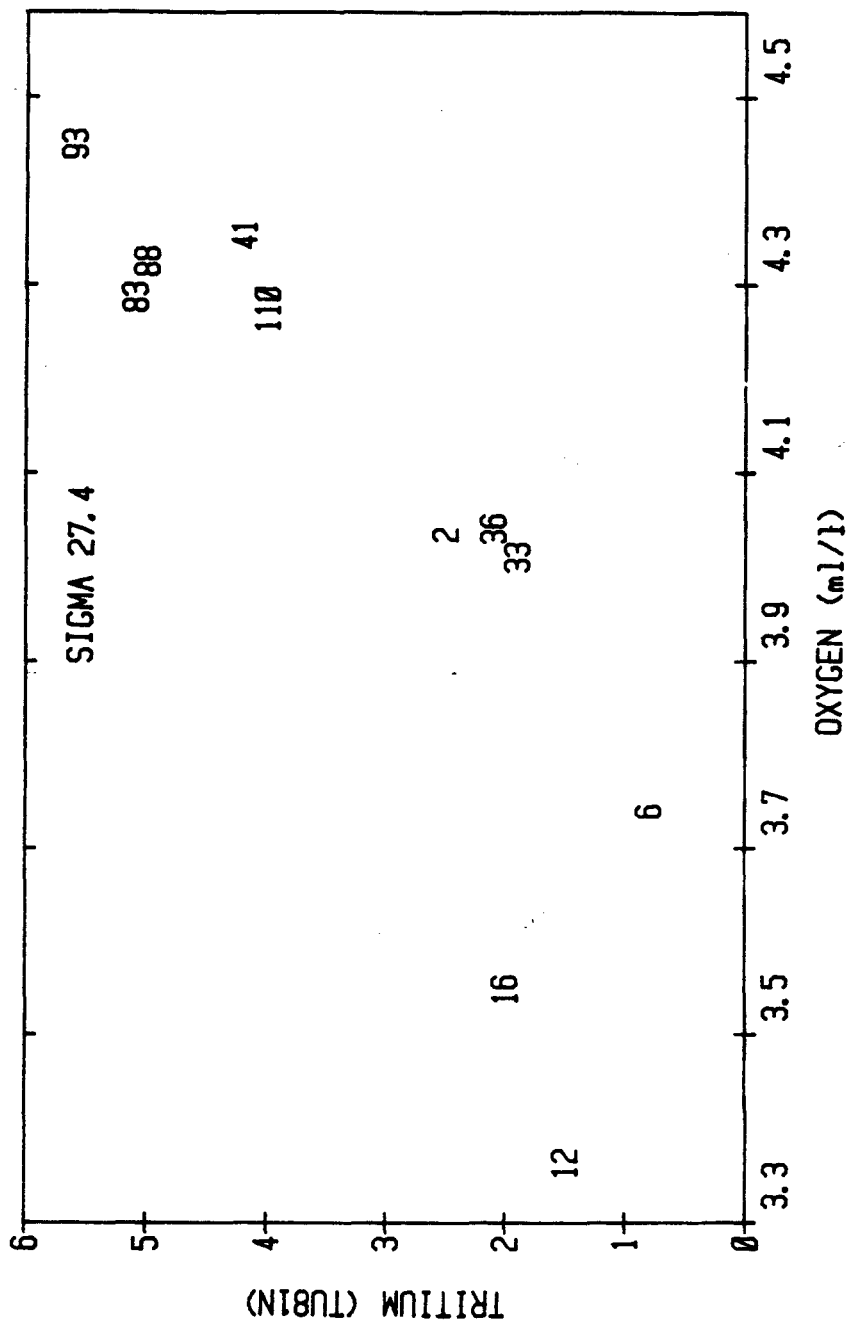


formation) can also be responsible for lower tritium content in the west than in the east.

- The tritium distribution on the 26.8 isopycnal level (Figure 3) shows a tritium increase for the northern stations 83, 93, 110. These subsurface maxima are well noticeable on the tritium-versus-depth profiles on Figure 2c ( $100 < z < 200$  m). The 26.8 isopycnal is the first one for which the wintertime outcrop is located north of the sampled area, near 50°N. As mentioned by BROECKER and OSTLUND (1979) the tritium distribution on the 26.8 isopycnal level is consistent with the location of its wintertime outcrop and an advective flow along this horizon in the thermocline. In the south, we observe the same west-east asymmetry as for the 26.5 level, principally due to the water traveling around the gyre.

- The 27.1 isopycnal level corresponds to the Basal Thermocline Water where the water masses are very homogeneous ( $T = 12.5^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 35.64 \text{ ‰}$ ) and are principally composed by the Subpolar Mode Water or Subarctic Water (HARVEY, 1982 ; Mac CARTNEY and TALLEY, 1982). Figure 3 clearly indicates the northeast-southwest asymmetry of the tritium distribution which suggests that the gyre scale circulation has dominated the transient tracer redistribution process. From such a pattern, we can roughly evaluate the advection rate of the flow from northeast to southwest. The tritium content of respectively 4.6 and 3 TU for the stations 110 and 12 leads to a transit time of around 7.5 years i.e an advection rate of  $1 \text{ cm.s}^{-1}$  assuming a purely isopycnal advection process.

- The 27.4 isopycnal level does not outcrop during winter into the subtropical gyre (Mac CARTNEY and TALLEY, 1982). The tritium-versus-oxygen diagram (Figure 6a) indicates that the tritium enriched stations 83, 88 and 93 have a Labrador Sea Water component characterized by a high oxygen content (TALLEY and Mac CARTNEY, 1982). Such a tritium enrichment associated with the Labrador Sea Water



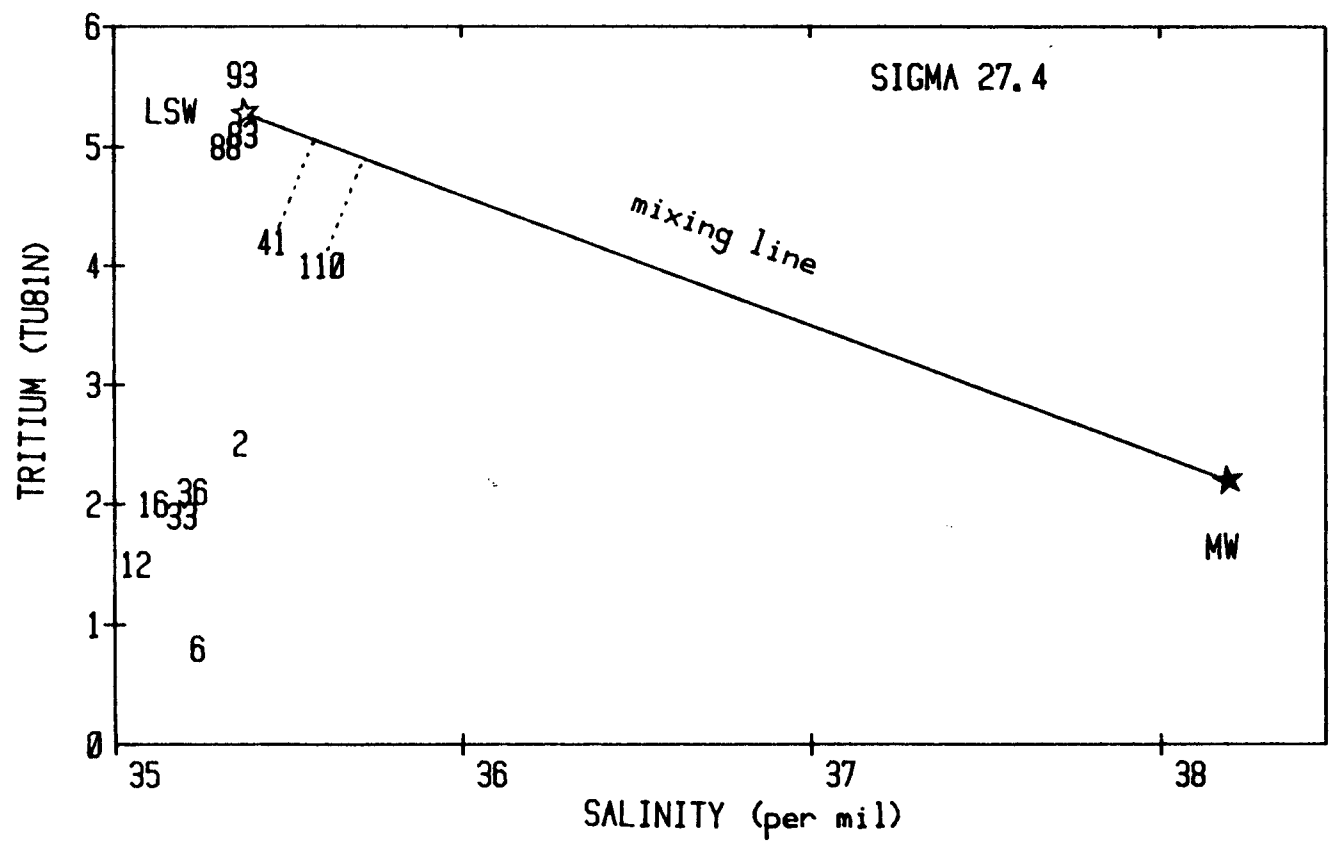
**FIGURE 6 :** a) Tritium-versus-oxygen diagram for the 27.4 isopycnal level.

b) Tritium-versus-salinity diagram for the 27.4 isopycnal level. Plotted as reference is the Mediterranean outflow component MW. The mixing line between MW and the northern stations is drawn.

(numbers identify the stations, see Figure 1).



(9)



has been previously reported by JENKINS and CLARKE (1976) and is noticeable in TTO data for the Labrador Sea (OSTLUND and GRALL, 1987). On the other hand, the tritium versus salinity diagram (Figure 6b) shows a Mediterranean input for stations 110 and 41 with higher salinities and lower tritium content. Tritium data relative to the 1981 PHYCEMED cruise (ANDRIE and MERLIVAT, 1987) are available in the Mediterranean Sea near Gibraltar (Alboran Sea). Using the assumption of ROETHER and WEISS (1975) for a 2/3, 1/3 mixing of respectively Deep Occidental Water and Levantine Intermediate Water to make the Mediterranean outflow, we evaluate a tritium content in Gibraltar equal to 2.2 TU<sub>81N</sub>. In Figure 6b is drawn the mixing-line between the northern stations 83,88 and 93 (Labrador Sea Water component) and the Mediterranean component (2.2 TU for a 38.19 ‰ salinity). The deviation from the mixing-line of the tritium contents observed in stations 41 and 110 can be attributed to the aging of the Mediterranean waters during their transport from Gibraltar. This hypothesis leads to a transit time equal to 3.5 years for station 41 and 3.8 years for station 110 or an isopycnal advection rate close to 1.7 cm.s<sup>-1</sup>. The possibility for a third mixing-component of low tritium and salinity contents from an Antarctic Intermediate Water origin which would explain the observed deviation from the mixing-line does not seem realistic at these latitudes higher than 27°N (HARVEY, 1982 ; ARMI and STOMMEL, 1983). We may consider an advection rate of 1.7 cm.s<sup>-1</sup> as a lower limit in this approximative evaluation.

Such a Mediterranean input in the east has been reported in the β-triangle tritium data (JENKINS, 1987). It can be responsible for the tritium-salinity correlation observed in Figure 6b (relative tritium enrichment in station 2 compared to station 12).

The low tritium concentrations observed for stations 6, 12 and 16 correspond to the Antarctic Intermediate Water component (BROECKER and TAKAHASHI, 1981) characterized by a low salinity (Figure 6b) as well as a high silica content (TOPOGULF Data Report, 1986).

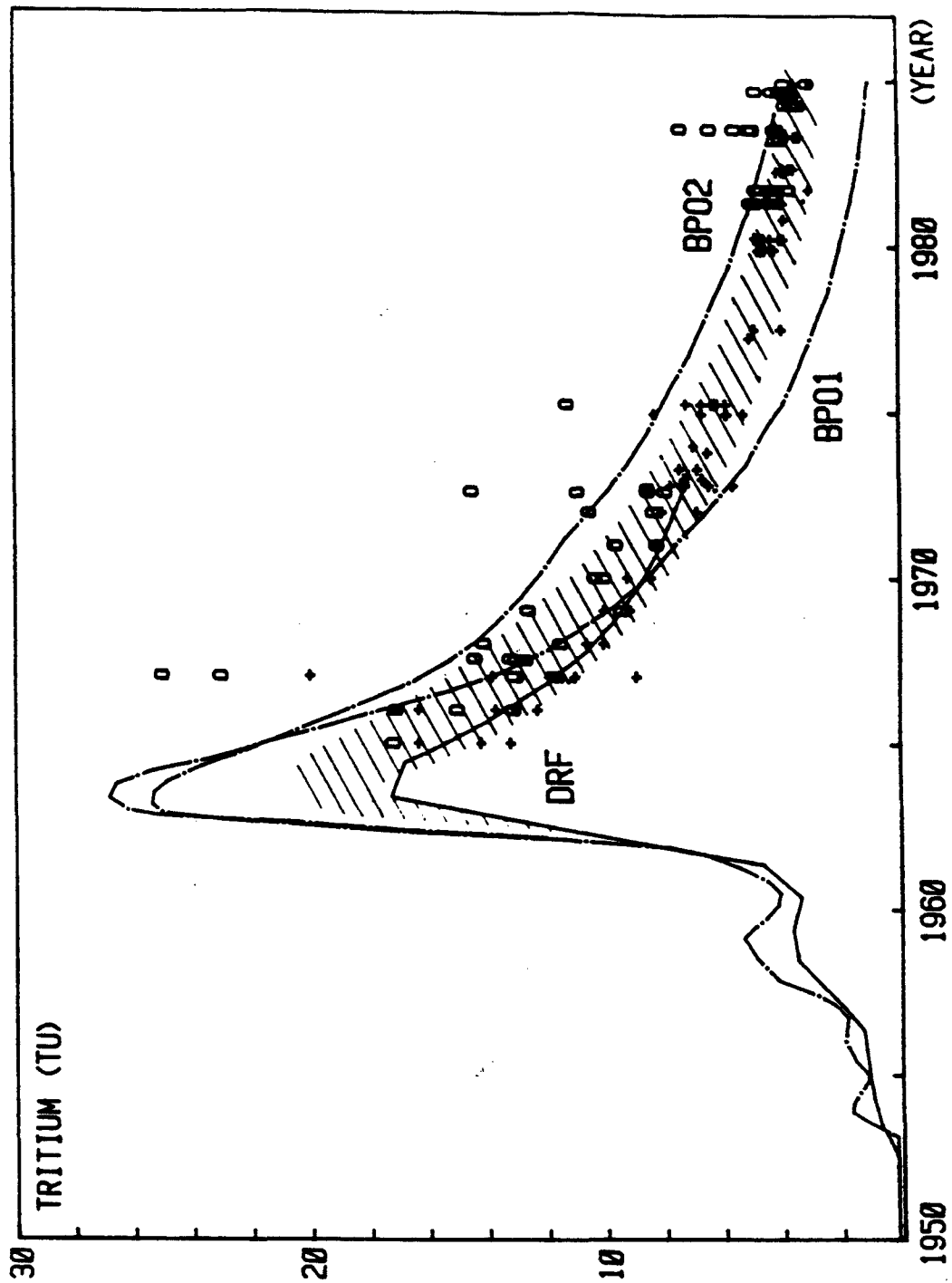


FIGURE 7 : Tritium input functions for surface waters of the north Atlantic ocean. DRF refers to DREISIGACKER and ROETHER (1975), BPOF1 and BPOF2 refer to the 20°N-40°N and >40°N latitudinal bands, respectively, from BROECKER, PENG and OSTLUND (1986). Also shown are the data available from 1965 to 1985 -see text for references- (crosses for the 25°N-40°N latitude range, circles for the 40°N-60°N latitude range). The shaded area is the envelope of the data set for the temperate zone (25°N-40°N). Its respective lower and upper limits are called OTF1 and OTF2 in the text ("observed" input function).

TRITIUM AND HELIUM-3 IN THE VENTILATED THERMOCLINE :  
A QUANTITATIVE APPROACH

Several kinds of models have been used to compute the transport of chemical or transient tracers in the North Atlantic (JENKINS, 1980, 1987 ; SARMIENTO, 1983 ; COX and BRYAN, 1984 ; THIELE et al 1985 ; FUCHS, 1987) using essentially the single tritium input function of DREISIGACKER and ROETHER (1978) available before 1986 . In order to study the TOPOGULF data through a more quantitative approach three questions arise :

. the previously reported tritium input functions for surface waters of the north Atlantic are they available for 1983 samples ?

. can we apply a mixing-model without any hypothesis relative to mixing and transport processes of the water within the subtropical gyre in order to define the time-scales for transport and ventilation ?

. can we consider the  $^3\text{He}/^3\text{H}$  "age" of the water samples as a useful tool for the evaluation of time scales for transport or ventilation ?

THE TRITIUM INPUT FUNCTION :

We report on Figure 7 the tritium input functions for the North Atlantic surface waters in the 20°N-50°N band given by DREISIGACKER and ROETHER (1978) ( DRF in the following) and proposed by BROECKER, PENG and OSTLUND (1986) ( respectively BPOF1 and BPOF2 in the following for the 20°N-40°N band and for latitudes greater than 40°N ). In addition, are plotted all the reported tritium data relative to the area (25°N-60°N) from 1965 to 1985 (ROOTH and

OSTLUND, 1972 ; BOWEN and ROETHER, 1973; OSTLUND et al, 1974; DREISIGACKER and ROETHER, 1978 ; JENKINS et al, 1979, 1985 ; OSTLUND, 1984 ; THIELE et al, 1986 ; OSTLUND and GRALL, 1987). Crosses are data from the 25°N-40°N area, circles are data from the 40°N-60°N area. The first observation that we get from such a pattern is the great scatter of the data. Due to this variability it looks difficult to refer to anyone of the three input functions DRF, BPOF1 or BPOF2 in a modelling approach of our TOPOGULF data.

The shaded area in Figure 7 includes nearly the whole data set of the temperate zone (25°N-40°N) and we shall consider as the "observed" tritium input function - OTF in the following - the two respective lower and upper boundaries OTF1 and OTF2 which constitute the envelope of this data set. The DRF nearly coincides with the lower limit OTF1. The BPOF1 (20°N-40°N) is clearly under the lower limit OTF1, since 1972. Tritium data in precipitations through the years 1973-1978 do not show any decrease over Valentia-Ireland (AIEA Report, 1981). This feature, in addition to the observed seasurface tritium data, suggests a possible underestimation of the BPOF1 after 1972. The upper limit OTF2 of the envelope is very close to the BPOF2 (>40°N) since 1965. Our OTF is very approximative before 1965 because of the drastic lack of data. Nevertheless, the influence of the size and shape of the input function at this remote period of the tritium input history is low in our calculation and it leads to uncertainties within the experimental error.

#### THE MODEL :

Our calculation is derived from the transport model used by JENKINS (1980). It is a simple mixing model where one considers that the evolution of the tritium concentration at any depth is driven by the injection of surface water by Ekman pumping (STOMMEL, 1979). As we know that the penetration of tritium in the north Atlantic waters

is mainly governed by winter outcropping processes, this scheme seems realistic. The difference with the JENKINS' model is that we do not suppose the surface water being instantaneously transferred into the ocean. The surface water is allowed to travel during a certain "transit" time  $\tau$  before reaching the depth of interest. During this time, tritium and helium-3 concentrations of the surface water evolve due to radioactive decay of tritium and to subsequent production of helium-3. At any given depth, changes in tritium and helium-3 concentrations with time are given by writing the mass balance for both elements (respectively  ${}^3\text{H}$  and  ${}^3\text{He}$ ) :

$${}^3\text{H}(t+\Delta t) = {}^3\text{H}(t) \left(1 - \frac{\Delta Q}{Q}\right) e^{-\lambda \Delta t} + \frac{\Delta Q}{Q} {}^3\text{H}_s(t+\Delta t - \tau) e^{-\lambda \tau} \quad (1)$$

$${}^3\text{He}(t+\Delta t) = ({}^3\text{He}(t) + {}^3\text{H}(t)) \left(1 - \frac{\Delta Q}{Q}\right) - \frac{\Delta Q}{Q} {}^3\text{H}_s(t+\Delta t - \tau) - {}^3\text{H}(t+\Delta t) \quad (2)$$

where  $\Delta t$  is the step of time (one year)

- .  $\tau$  is the "transit" time of the surface water
- .  $\text{H}_s$  is the surface water tritium concentration
- .  $\lambda$  is the radioactive decay constant for tritium
- .  $\frac{\Delta Q}{Q}$  is the ventilation rate, i.e the percentage of water replaced by water coming from the surface by unit of time. Instead of  $\frac{\Delta Q}{Q}$ , we can introduce the ventilation time  $T$  by the transformation  $\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta t}{T}$ .

The initial conditions are fixed considering the system in a steady state in the year 1950, with a tritium concentration at the surface equal to 0.2 TU (JENKINS, 1980). Figure 8 is the response of the model i.e the relationship between  ${}^3\text{H}$  and  ${}^3\text{He}$  for different ventilation times  $T$  and transit times  $\tau$  (0 to 20 years, step 2). Also reported are several "iso-ventilation time" curves from 2 to 200 years.

The model is compared with the tritium and helium-3 data of the TOPOGULF samples (Figure 9 a, b, c for respectively southeastern - 2,6,12,16 -, southwestern - 33,36 - and northern - 41,83,88,93,110 - stations).

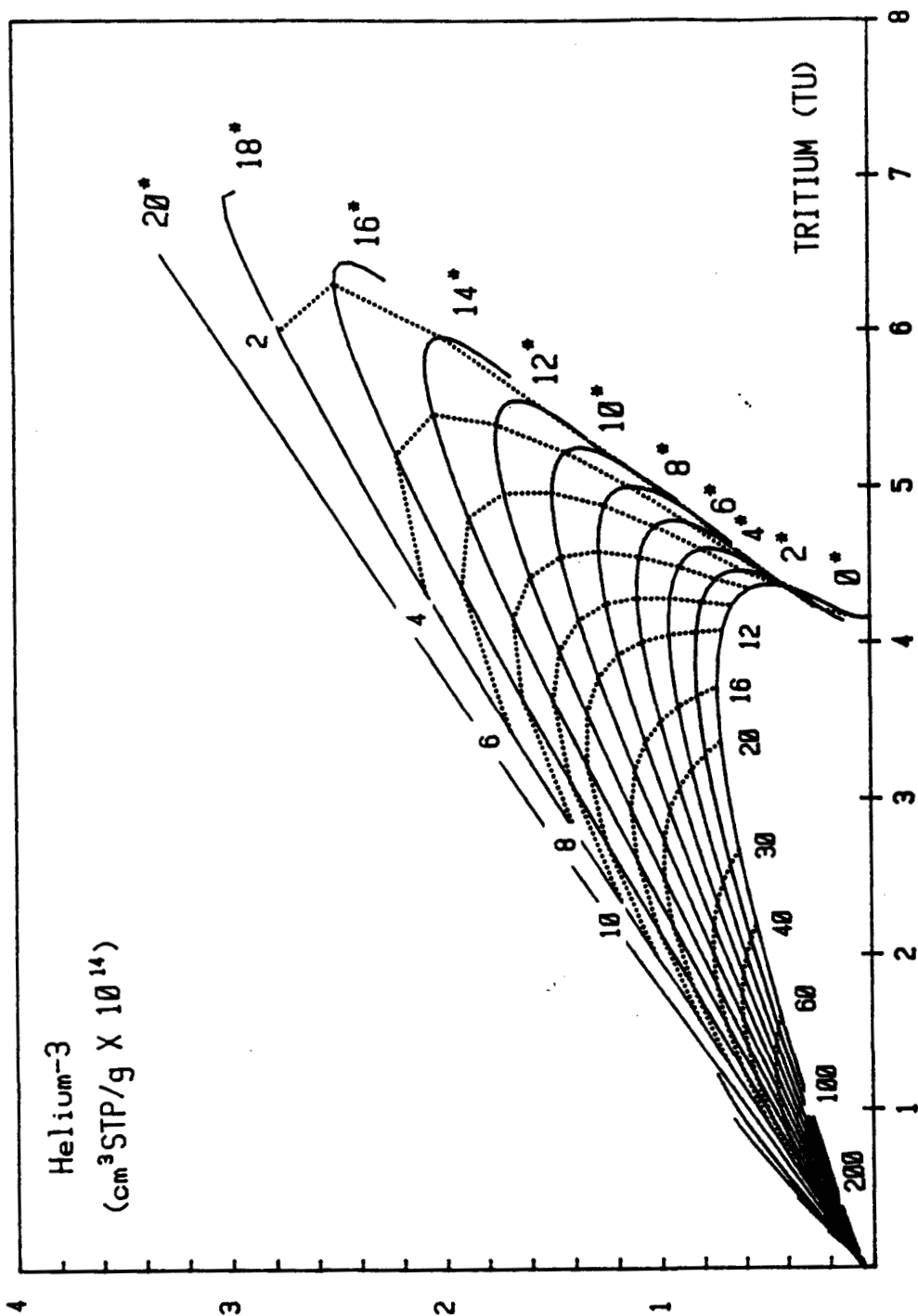


FIGURE 8 : Response curves of the model - see text - run with OTF2 (full line) . These outputs are computed for ventilation times  $T$  ranging from 1 to 1000 years and different transit times  $\tau$  (from 0 to 20 years, numbers reported on the right side of the curves with asterisks). Also drawn are several "iso-ventilation time" curves from 2 to 200 years (in dotted lines, identified by small numbers on the upper and lower sides of the curves ).

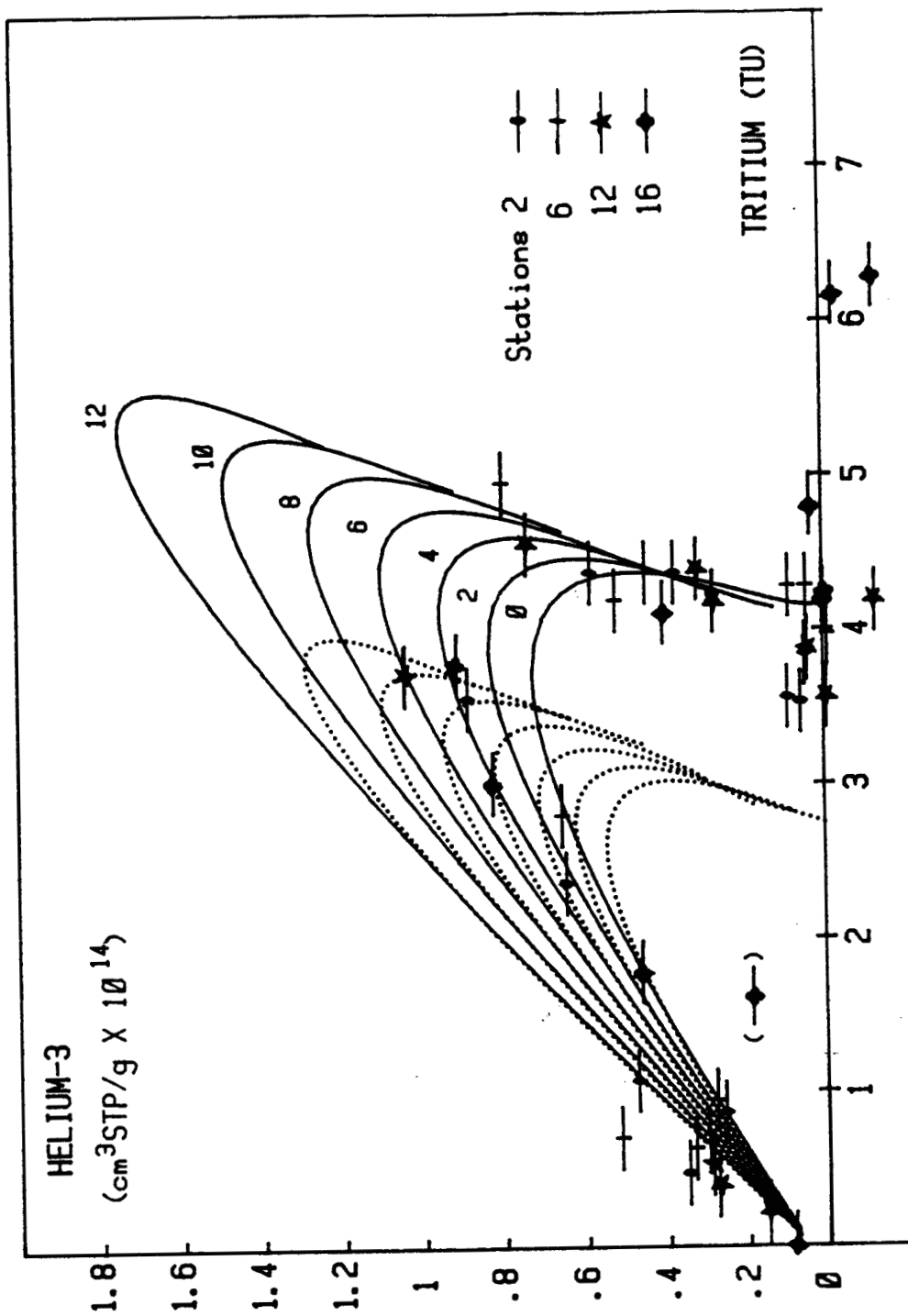
The first interesting feature is that most of the measured  $^3\text{He}/^3\text{H}$  pairs are close to the model response curves for depths greater than 600 m. That was expected as these depths (potential density of 27.1 or more) are ventilated through isopycnal levels outcropping north of  $40^\circ\text{N}$  and so, the choice of the OTF2 input function in the model is well justified.

Secondly, we observe great differences in the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  pairs distributions according to each of the three southeastern, southwestern or northern areas.

- For the southeastern area, globally, data are in good agreement with the model run with the OTF2 input function (Figure 9a). A puzzling feature is the remarkable subsurface tritium maximum in the mixed layer for station 16, previously mentioned. One data for the station 16 falls in the interior of the response model curve ( into brackets in Figure 9a, for 1000 m depth or  $\sigma_\theta \sim 27.5$ ) as probably the result of the influence of the Antarctic Intermediate Water component. For depths greater than 100 m the data fit the model using transit times ranging from 0 to 6 years . This feature corroborates our previously mentioned southward isopycnal transport of the water masses from wintertime outcropping surfaces. At middepth ( $\sigma_\theta \sim 27.1$ ), the highest transit time is obtained for station 12, equal to  $6 \pm 1$  years : this value is close to the travel time evaluated to 7.5 years between stations 110 and 12 , from a completely different approach.

- The  $^3\text{H}/^3\text{He}$  pairs for the southwestern stations 33 and 36 are plotted with the response curves of the model using either OTF1 or OTF2 (Figure 9b). From the surface to 600 m depth, the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  dots are located between the two OTF1 and OTF2 model response curves. This results from the fact that, in this depth range (from the surface down to  $\sigma_\theta = 27.0$ ), the waters are coming either from isopycnal transport from northern areas or from convection processes occurring close to the sampled area ( $18^\circ\text{C}$  Mode Water). The combination



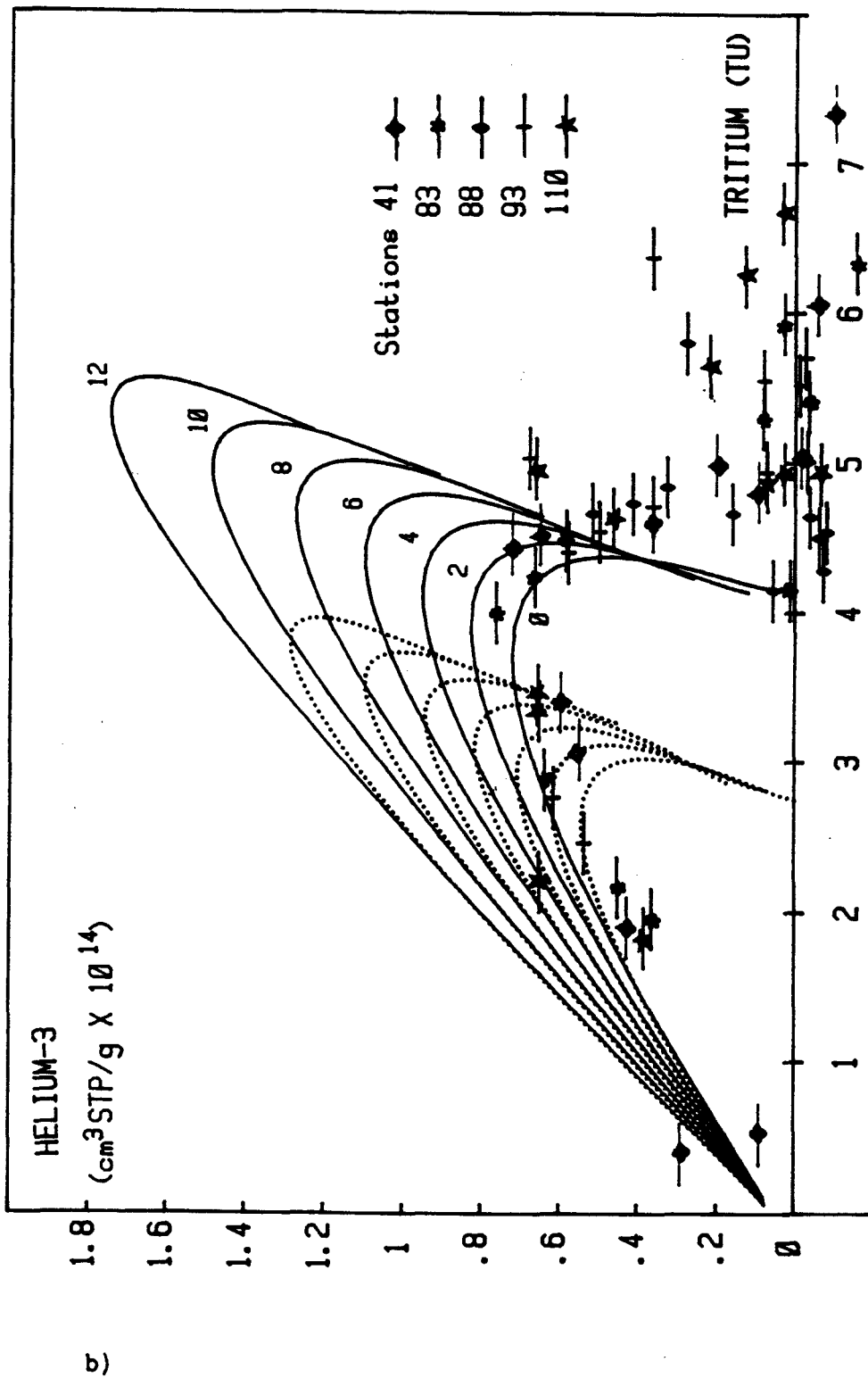


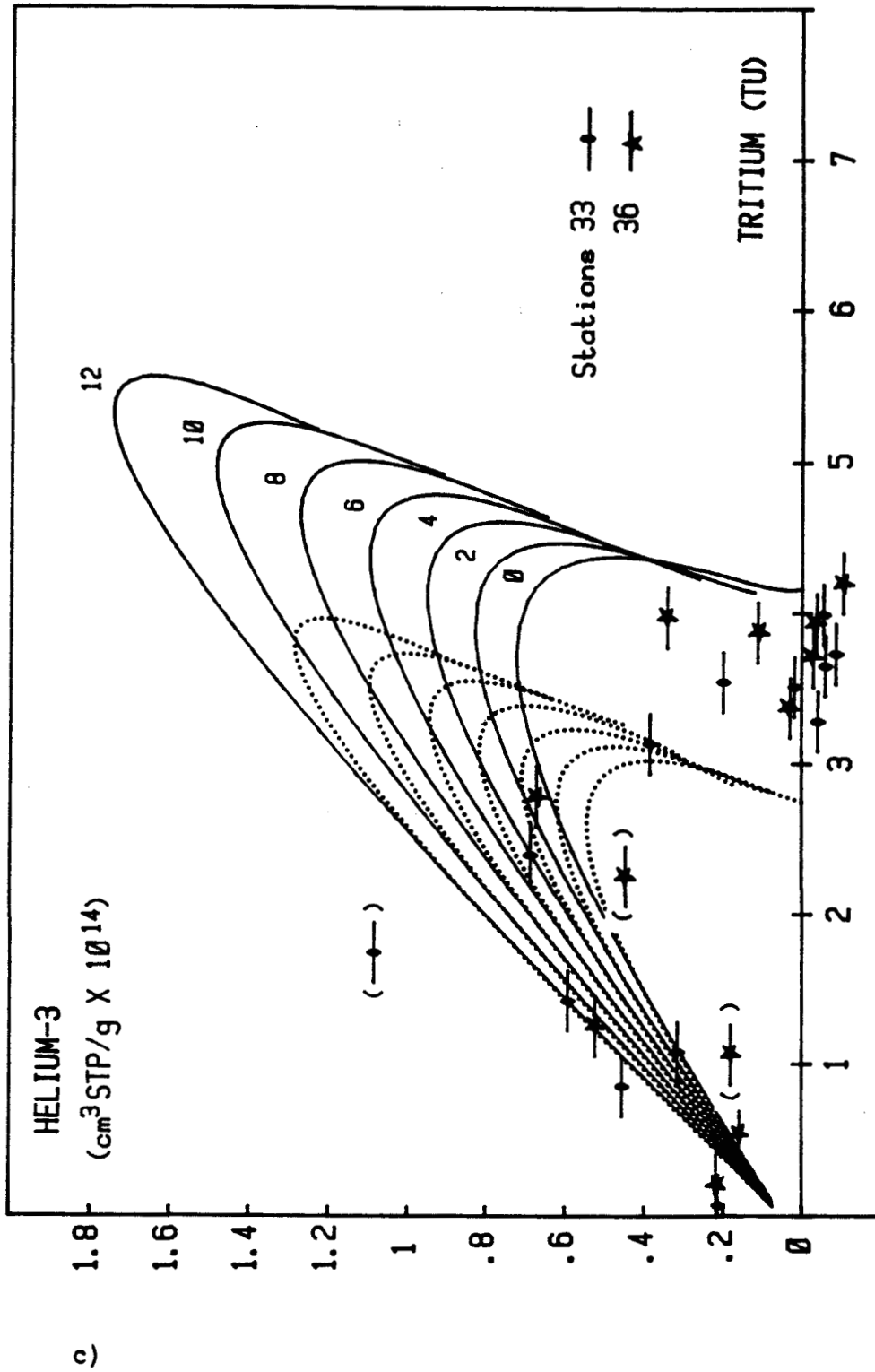
a)

**FIGURE 9 :** Comparison between TOPOGULF data and the outputs of the model run either with the OTF2 (full lines) or the OTF1 (dotted lines) input functions. The computation is done using several transit times (from 0 to 12 years, reported at the top of each OTF2 curve) :

- a) southeastern stations (2,6,12,16)
- b) southwestern stations (33,36)
- c) northern stations (41,83,88,93,110)

(brackets are used to identify particular samples, discussed in the text).





of these two processes, respectively described by the OTF2 and OTF1 input functions, explains the location of our measured  $^3\text{H}/^3\text{He}$  pairs in Figure 9b. This feature was not noticeable for the southeastern stations (Figure 9a) where local convection does not exist down to 600 m.

Under 600 m, it is difficult to distinguish from OTF1 or OTF2 (Figure 9b) which model response curves we have to consider to fit the data.

Interesting to notice is the data corresponding to the helium-3 enriched sample for station 33 (into brackets on Figure 9b), probably from hydrothermal origin as previously discussed.

For station 36, the data fall into the interior of the model response curves at 800 m and 1500 m (into brackets on Figure 9b), probably as the result of mixing with an Antarctic Intermediate Water component. On the opposite, station 33 does not show such an "anomaly", perhaps because of remainders of hydrothermal activity which masks the Antarctic Intermediate Water influence (BROECKER and TAKAHASHI, 1981).

\* The  $^3\text{He}/^3\text{H}$  pairs for the northern stations 41, 83, 88, 93 and 110 are plotted with the response curves of the model (Figure 9c). Globally, all the data from the surface to 600 m depth are shifted from the model response to greater tritium values. This deviation was expected as we have not considered the TOPOGULF data in the determination of the OTF2 input function. Figure 7 shows a positive shift between the TOPOGULF data in the northern band  $40^\circ\text{N}$ - $60^\circ\text{N}$  (reported by circles for the 1983 year) and other reported values relative to tritium concentrations at the sea-surface. The deviation observed between the response of the model run with OTF2 and our surface and subsurface tritium data in Figure 9c is the result of this shift.

Under 600 m the measured  $^3\text{He}/^3\text{H}$  pairs fall near the response model curves corresponding to short transit times

**TABLE 1 :**

**Tritium-helium-3 "ages" computed from the model**  
**for different ventilation times T and for**  
**two different transit times  $\tau$  (0 and 6 years)**

Ventilation time T	Helium-tritium "age" A for $\tau = 0$ y	Helium-tritium "age" A for $\tau = 6$ y
0	0	6
2	1.1	7.1
4	3.6	9.5
6	5.9	11.1
8	7.5	12.1
10	8.6	12.7
12	9.4	13.1
16	10.4	13.7
20	11	14.1
30	11.9	14.6
40	12.4	14.9
60	13.0	15.4
100	13.8	16.2
200	15.3	17.9
1000	23.6	27.0

( $0 < \tau < 4$  years). This is in very good agreement with the isopycnal transport model assumption for water masses outcropping in an area ( $40^{\circ}\text{N}$ - $60^{\circ}\text{N}$ ) described by OTF2.

VENTILATION TIME AND TRANSIT TIME :  
COMPARISON WITH THE TRITIUM-HELIUM- "AGE"

The  $^3\text{He}/^3\text{H}$  "age" ( called A in the following), has been often considered as a powerful tool for oceanographic studies when smaller than one decade (JENKINS and CLARKE, 1976 ; JENKINS, 1980, 1987 ; FUCHS, 1987). Nevertheless, we must take the greatest care when using it for time-scales greater than 10 years because of its non-linearity in regard to mixing. In addition, our model has shown that two kinds of "ages" have to be considered for the situation discussed : the "ventilation" time T linked to the ventilation rate  $\frac{\Delta Q}{Q}$  and the "transit" time  $\tau$  corresponding to the travelling of the waters from their wintertime outcrop surface . To illustrate these differences we consider on Figure 8 the responses curves of the model run with OTF2 and two transit times  $\tau$  respectively equal to 0 and 6 years . For comparison, the  $^3\text{He}/^3\text{H}$  ages are given in Table 1 for each ventilation time. In the first case (instantaneous renewal of the waters, i.e  $\tau = 0$ ), corresponding to the JENKINS' model, the  $^3\text{He}/^3\text{H}$  age A is always underestimated compared to the ventilation time T. In the second case ( $\tau = 6$  years), it appears that for short ventilation times (lower than 2 years), the age A represents essentially the transit time ; for ventilation times in the range  $2 < T < 12$  years the age A is higher than T, equally due to the transit time influence ; from  $T = 16$  to 1000 years, A is highly underestimated compared to the ventilation time T (T=1000 years for A=27 years). This example is a striking demonstration that the apparent  $^3\text{He}/^3\text{H}$  "age" cannot be considered as a true age in the study of the time-scale of

**TABLE 2 :**

**Tritium-helium-3 "age" A, ventilation time T**  
**and transit time  $\tau$  computed for the station 12.**  
 (n.d is used for not determined values undescribed  
 by the model)

depth(m)	$\tau$ (y)	T (y)	A (y)
10	n.d	n.d	0.8
100	0	4.25	3.2
200	0	4.75	3.5
350	4	5.5	6.9
500	6	14	10.6
1000	10 <sub>+4</sub>	90 <sub>+10</sub>	18.2
1500	15 <sub>+5</sub>	70 <sub>+30</sub>	21.5
2000	12 <sub>+10</sub>	200 <sub>+100</sub>	23

the middepth north Atlantic waters . The "age"  $A$  is neither comparable to the ventilation time  $T$ , nor to the transit time  $\tau$ , nor to a direct combination of them . This observation has to be kept in mind when using the helium-3 and tritium tracers in order to evaluate the ventilation ages of water masses or, by this way, the oxygen utilisation rates.

Table 2 gives the respective  $A$  values computed from tritium and helium-3 data, for station 12. As mentioned by JENKINS (1980), for depth ranging from the surface to 500 m, the calculated  $A$  values are in relatively good agreement with the ventilation times computed from the model. On the opposite, for depths greater than 500 m, there is a great discrepancy between  $A$ ,  $\tau$  and  $T$  values, as expected, due either to the transit time influence or to the mixing effects. We have to notice that the computation is very approximative for tritium contents lower than 1 TU, due to the experimental errors and to the shape of the different curves of the model response for large values of the ventilation time (Figure 9a). An important feature is the high ventilation time for the deep waters ( $T = 200 \pm 100$  years at 2000 m). By contrast, on the same isopycnal level ( $\sigma_\theta \sim 27.8$ ), we compute a smaller ventilation time for station 110 (equal to 35 years at 1500 m). For this layer, the tritium-versus-oxygen diagram on Figure 10 identifies the "young" waters of Labrador Sea origin (high tritium and oxygen contents) in the northern stations 41, 83, 93 and 110. The southern stations 2, 6, 12 and 16 of poor tritium and oxygen contents are close to the so-called "shadow" region of more stagnant waters (LUYTEN et al, 1983 ; KAWASE and SARMIENTO, 1985). These observations explain the two extreme values obtained for the ventilation time at station 12 ( $200 \pm 100$  years) and at station 110 ( $35 \pm 5$  years) on the 27.8 isopycnal level.

LAZIER (1973), TALLEY and Mac CARTNEY (1982) have mentioned the variability of the ventilation time of the Labrador Sea Water due to decadal changes in renewal rate and properties. Their volumetric calculation leads to a ventilation time of 9 years while the WORTHINGTON's evaluation (1976) is about 36 years. The ventilation time of



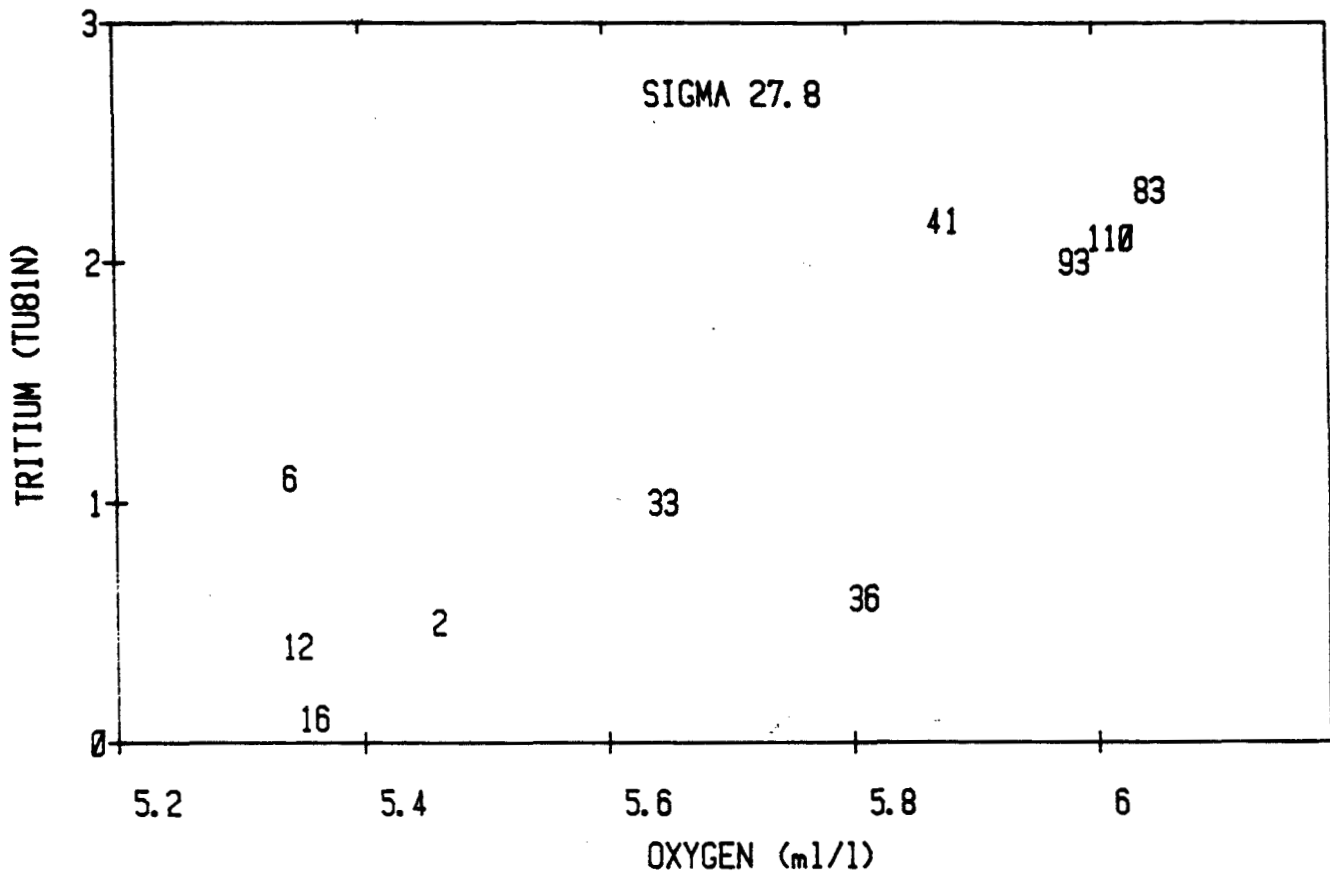


FIGURE 10 : Tritium-versus-oxygen diagram for the 27.8 isopycnal level (numbers identify the sampled stations, see Figure 1).

35  $\pm$  5 years evaluated by the model for station 110, mainly composed of Labrador Sea Water ( Figure 10), is in good agreement with the last value and must be considered as a mean evaluation over at least two decades due to the transient injection.

It has to be pointed out that the highest value obtained over the whole TOPOGULF area for the ventilation time ( $T = 200 \pm 100$  years in station 12 at 2000 m) can be compared to the previously reported residence time values for the north Atlantic deep waters ( 230 years from STUIVER, 1976 ;  $\sim 100$  years from BROECKER, 1979).

### SUMMARY AND CONCLUSIONS :

We summarize the principal features inferred from the study of the helium-3 and tritium distributions in the TOPOGULF area :

- \* an important frontal tritium distribution for the surface waters is revealed, associated to the Azores current.

- \* the helium-3 distribution in subsurface identifies the convection efficiency in the north and a formation zone for the 18°C Mode Water in the southwest.

- \* all over the sampled area, the tritium distribution of the middepth waters is essentially governed by the injection of the tracer along isopycnal levels during their wintertime outcropping at the sea-surface. The northeast-southwest asymmetry of the distributions is due to the circulation along the subtropical anticyclonic gyre. On the 27.1 isopycnal level, we evaluate to around 7 years the transit time of the waters from the northern to the southern areas i.e an advection rate close to  $1 \text{ cm.s}^{-1}$  assuming a purely isopycnal process.

- \* at depth, the respective influences of the Labrador Sea Water and the Mediterranean Water are noticeable through the tritium data. The Mediterranean Outflow seems to be an end-member responsible, by mixing, either for a decrease of the tritium contents in the north or for an increase in the south. We determine an advection rate equal to  $1.7 \text{ cm.s}^{-1}$  between Gibraltar and 25°W, on the 27.4 isopycnal level.

- \* an helium-3 excess, probably from an hydrothermal input, has been noticed near 30°N, on the western side of the MAR.

A more quantitative approach, using a mixing-model, corroborates these results. The model, run without any hypothesis for the circulation of the middepth waters, has shown that the  $^3\text{He}/^3\text{H}$  "age" was not adequate for the study of the circulation time-scales in this area due to the simultaneous influences of ventilation rate, transit rate and mixing. We evaluate two extreme values : a ventilation time for the Labrador Sea Water equal to 35 years and a residence time of the waters within the "shaded" area equal, at least, to 200 years.

#### ACKNOWLEDGMENTS :

We thank M. LELU and I. ZDANEVITCH who took the samples on the R/V. LE SUROIT (IFREMER, Brest). M. LELU, G. MONDET and R. CHIRON made the extractions and the mass-spectrometric measurements. We are specially grateful to M. ARHAN who provides the hydrological data and for his helpful comments during the writing of this work. The financial support for this work came from CEA and ORSTOM. The TOPOGULF program was run by IFREMER (Brest, France) and IFM (Kiel, W. Germany).



REFERENCES :

ANDRIE, C., and L. MERLIVAT, Tritium in the western mediterranean sea during 1981 Phycemed cruise, accepted in *Deep-Sea Research*, 1987.

ARMI, L., and H. STOMMEL, Four views of a portion of the north atlantic subtropical gyre, *Journal of Physical Oceanography*, 13, 828-857, 1983.

BENSON, B.B., and D.Jr. KRAUSE, Isotopic fractionation of helium during solution : a probe for the liquid state, *Journal of Solution Chemistry*, 9 (12), 895-909, 1980.

BOWEN, V.T., and W. ROETHER, Vertical distributions of strontium-90, cesium-137 and tritium near 45°North in the Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, 78 (27), 6277-6285, 1973.

BROECKER, W.S., A revised estimate for the radiocarbon age of the north atlantic deep water, *Journal of Geophysical Research*, 84 (C6), 3218-3226, 1979.

BROECKER, W.S, and H.G. OSTLUND, Property distributions along the  $\sigma_{\theta} = 26.8$  isopycnal in the atlantic ocean, *Journal of Geophysical Research*, 84 (C3), 1145-1154, 1979.

BROECKER, W.S., and T. TAKAHASHI, Hydrography of the central atlantic. IV. Intermediate waters of antartic origin, *Deep-Sea Research*, 28A (3), 177-193, 1981.

BROECKER, W.S., T.H. PENG, and H.G.OSTLUND, The distribution of bomb tritium in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 91 (C12), 14331-14344, 1986.

CLARKE, W.B., W.J. JENKINS and Z. TOP, Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ , *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 515-522, 1976.

COX, M.D., and K. BRYAN, A numerical model of the ventilated thermocline, *Journal of Physical Oceanography*, 14, 674-687, 1984.

DREISIGACKER, E., and W. ROETHER, Tritium and  $^{90}\text{Sr}$  in the north atlantic surface water, *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 301-312, 1978.

FUCHS, G., Ventilation of the warmwater sphere of the northeast atlantic derived by the  $^3\text{helium}$ -and-tritium distributions, p.322, *Inaugural dissertation zur erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg*, 1987.

FUCHS, G., W. ROETHER and P. SCHLOSSER, Excess  $^3\text{He}$  in the ocean surface layer, *Journal of Geophysical Research*, 92 (C6), 6559-6568, 1987.

HARVEY, J.,  $\theta$ -S relationships and water masses in the eastern north atlantic, *Deep-Sea Research*, 29 (8A), 1021-1033, 1982.

I.A.E.A., Statistical treatment of environmental isotope data in precipitation, *Technical Reports Series N°206*, p.256, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1981.

JEAN-BAPTISTE, P., C. ANDRIE, and M. LELU, Mesure du couple tritium-helium océanique par spectrométrie de masse, paper presented at the International Symposium on radioactivity and oceanography, Radionuclides : a tool for oceanography, Cherbourg, France, 1-5 june 1987.

JENKINS, W.J., Tritium and  $^3\text{He}$  in the Sargasso Sea, *Journal of Marine Research*, 38 (3), 533-569, 1980.

JENKINS, W.J., Mass spectrometric measurements of tritium and helium-3, paper presented at the Meeting on low-level tritium measurements, pp. 179-189, I.A.E.A., Vienna, 1981.

JENKINS, W.J., On the climate of a subtropical ocean gyre : decade timescale variations in water mass renewal in the sargasso sea, *Journal of Marine Research*, 40 (suppl.), 265-289, 1982.

JENKINS, W.J.,  $^3\text{H}$  and  $^3\text{He}$  in the beta-triangle : observations of gyre ventilation and oxygen utilization rates, *Journal of Physical Oceanography*, 17(6), 1987.

JENKINS, W.J., and W.B. CLARKE, The distribution of  $^3\text{He}$  in the western atlantic ocean, *Deep-Sea Research*, 23, 481-494, 1976.

JENKINS, W.J., W.V. COLLENTRO and R.D. BOUDREAU, *Technical Report, Helium Isotope Laboratory Data Release N°1*, Woods Hole, Mass., 1979.

JENKINS, W.J., P.A. RONA and J.M. EDMOND, Excess  $^3\text{He}$  in the deep water over the Mid-Atlantic Ridge at 26°N : evidence of hydrothermal activity, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 39-44, 1980.

JENKINS, W.J., D.E. LOTT, M.W. DAVIS and R.D. BOUDREAU, Tritium and  $^3\text{He}$  data from the beta-triangle, *Helium Isotope Laboratory Data Report N°2*, p. 32, Woods Hole, Mass., 1985.

KASE, R.H., and G. SIEDLER, Meandering of the subtropical front south-east of the Azores, *Nature*, 300, 245-246, 1982.



KASE, R.H., J.F. PRICE, P.L. RICHARDSON and W. ZENK, A quasi-synoptic survey of the thermocline circulation and water mass distribution within the canary basin, *Journal of Geophysical Research*, 91 (C8), 9739-9748, 1986.

KAWASE, M., and J.L. SARMIENTO, Nutrients in the atlantic thermocline, *Journal of Geophysical Research*, 90 (C5), 8961-8979, 1985.

KAWASE, M., and J.L. SARMIENTO, Circulation and nutrients in middepth atlantic waters, *Journal of Geophysical Research*, 91 (C8), 9749-9770, 1986.

KIELMANN, J., and R.H. KASE, Numerical modeling of meander and eddy formation in the Azores current frontal zone, *Journal of Physical Oceanography*, 17, 529-541, 1987.

KRAUSS, W., The north atlantic current, *Journal of Geophysical Research*, 91 (C4), 5061-5074, 1986.

LAZIER, J.R.N., The renewal of Labrador sea water, *Deep-Sea Research*, 20, 341-353, 1973.

LITVIN, V.M., N.A. MAROVA, M.V. RUDENKO and G.B. UDINTSEV, Morphostructure of the atlantic rift zone in the area of the Kurchatov fault and Atlantis canyon, *Oceanology*, 12, 527-534, 1972.

LUPTON, J.E., The  $^3\text{He}$  distribution in deep water over the Mid-Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, 32, 371-374, 1976.

LUYTEN, J.R., J. PEDLOSKY and H. STOMMEL, The ventilated thermocline, *Journal of Physical Oceanography*, 13, 292-309, 1983.

Mc CARTNEY, M.S., The subtropical recirculation of mode waters, *Journal of Marine Research*, 40 (Suppl.), 427-464, 1982.

Mc CARTNEY, M.S., and L.D. TALLEY, The subpolar mode water of the north atlantic ocean, *Journal of Physical Oceanography*, 12, 1169-1188, 1982.

MIYASHIRO, A., F. SHIDO, and M. EWING, Metamorphism in the mid-atlantic ridge near 24°N and 30°N, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.* 268, 589-603, 1971.

NIES, H., Artificial radioactivity in the northeast atlantic, paper presented at the International Symposium on radioactivity and oceanography, Radionuclides : a tool for oceanography, Cherbourg, 1-5 june 1987.

OSTLUND, H.G., NAGS tritium, *Tritium Laboratory Data Report N°13*, p. 324, University of Miami, 1984.

OSTLUND, H.G., and C. GRALL, North and tropical atlantic tritium and radiocarbon, *Tritium Laboratory Data Report N°16*, p. 277, University of Miami, 1987.

OSTLUND, H.G., H.G. DORSEY and C.G. ROOTH, Geosecs north atlantic radiocarbon and tritium results, *Earth and Planetary Science Letters*, 23, 69-86, 1974.

ROETHER, W., and W. WEISS, On the formation of the outflow through the strait of Gibraltar, *Geophysical Research Letters*, 2 (7), 301-304, 1975.

RONA, P.A., G. THOMPSON, M.J. MOTTL, J.A. KARSON, W.J. JENKINS, D. GRAHAM, M. MALLETT, K. VON DAMM and J.M. EDMOND, Hydrothermal activity at the trans-atlantic geotraverse hydrothermal field, mid-atlantic ridge crest at 26°N, *Journal of Geophysical Research*, 89 (B13), 11365-11377, 1984.

ROOTH, C.G., and H.G. OSTLUND, Penetration of tritium into the atlantic thermocline, *Deep-Sea Research*, 19, 481-492, 1972.

- SARMIENTO, J.L., A tritium box model of the north atlantic thermocline, *Journal of Physical Oceanography*, 13, 1269-1274, 1983.
- SARMIENTO, J.L., C.G.H. Rooth, and W. ROETHER, The north atlantic tritium distribution in 1972, *Journal of Geophysical Research*, 87 (C10), 8047-8056, 1982.
- STOMMEL, H., Determination of water mass properties of water pumped down from the Ekman layer to the geostrophic flow below, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76 (7), 3051-3055, 1979.
- STUIVER, M., The  $^{14}\text{C}$  distribution in west atlantic abyssal waters, *Earth and Planetary Science Letters*, 32, 322-330, 1976.
- TALLEY, L.D., and M.S. Mc CARTNEY, Distribution and circulation of Labrador sea water, *Journal of Physical Oceanography*, 12, 1189-1205, 1982.
- THIELE, G., W. ROETHER, P. SCHLOSSER, R. KUNTZ, G. SIEDLER and L. STRAMMA, Baroclinic flow and transient-tracer fields in the canary-cape-verde basin, *Journal of Physical Oceanography*, 16, 814-826, 1986.
- TOPOGULF : A joint programme initiated by IFREMER, Brest (France) and IFM, Kiel (W.Germany), *Data Report Vol.1*, p. 183, Institut für Meereskunde, Kiel, 1986.
- WEISS, R.F., Solubility of helium and neon in water and seawater, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 235-241, 1971.
- WEISS, W., and W. ROETHER, The rates of tritium input to the world oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 435-446, 1980.
- WORTHINGTON, L.V., Evidence for a two gyre circulation system in the north-atlantic, *Deep-Sea Research*, 9, 51-67, 1962.
- WORTHINGTON, L.V., On the north atlantic circulation, p. 110, *The Johns Hopkins Oceanogr. Stud.*N°6, 1976.

LEGENDES DES FIGURES

**Figure 1** : Carte des stations Topogulf. Les numéros identifient les stations. Les zones hachurées correspondent aux zones d'effleurement d'hiver des eaux sur les niveaux isopycnaux 25.6, 26.5 et 26.8.

**Figure 2** : a) Profils des concentrations en tritium en fonction de la profondeur pour les stations -33,36- au Sud-Ouest, -2,6,12,16- du Sud-Est et -41,83,88,93,110- au Nord.

b) Profils des concentrations d'hélium-3 pour les mêmes stations.

**Figure 3** : Distributions en hélium-3 et en tritium (les colonnes hachurées correspondent à des valeurs négatives de  $\delta^3\text{He}$  :

a) surface et niveaux de densité 25.6 et 26.5,

b) niveaux de densité 26.8, 27.1 et 27.4.

**Figure 4** : Distribution de la densité potentielle le long de la radiale Est (le nord de la radiale, non échantillonné en tritium et hélium, est également indiqué).

**Figure 5** : a) diagramme  $\delta^3\text{He}$  - vorticité du niveau de densité 26.5.

b) diagramme  $\delta^3\text{He}$  - oxygène du niveau 26.5.

(les numéros identifient les stations localisées Figure 5.1).

**Figure 6** : a) diagramme tritium-oxygène du niveau 27.4.

b) diagramme tritium-salinité du niveau 27.4. Le point MW caractérise l'eau sortante du bassin méditerranéen. La droite de mélange entre les eaux méditerranéennes et les eaux du Nord est représentée. (les numéros identifient les stations).

**Figure 7** : Fonctions d'entrée du tritium dans les eaux de surface de l'Atlantique nord. L'abréviation DRF correspond à DREISIGACKER and ROETHER (1978) ; BPOF1 et BPOF2 réfèrent respectivement aux régions  $20^\circ-40^\circ\text{N}$  et  $>40^\circ\text{N}$  de BROECKER, PENG and OSTLUND (1986). Sont aussi reportées les données disponibles pour la période 1965-1985 ( voir références dans le texte) ( les croix correspondent à la zone  $25^\circ\text{N}-40^\circ\text{N}$  ; les cercles à la zone  $40^\circ-60^\circ\text{N}$ ). La surface hachurée couvre l'ensemble des données de la zone tempérée ( $25^\circ\text{N}-40^\circ\text{N}$ ). Ses limites inférieure et supérieure sont notées OTF1 et OTF2 dans le texte (fonction d'entrée "observée").



**Figure 8:** Courbes de réponse du modèle utilisant la fonction d'entrée OTF2 . Ces courbes sont calculées pour des temps de ventilation compris entre 1 et 1000 ans et pour différents temps de transit  $\tau$  (de 0 à 20 ans ; valeurs repérées sur la droite des courbes par une astérisque). Sont également tracées les courbes d'"iso-temps de ventilation" de 2 à 200 ans (en lignes pointillées, identifiées par des numéros de part et d'autre des courbes).

**Figure 9 :** Comparaison entre les données de Topogulf et la réponse du modèle pour les fonctions d'entrée OTF2 (lignes pleines) ou OTF1 (lignes pointillées). Les calculs sont faits pour différents temps de transit ( de 0 à 12 ans) :

- a) stations Sud-Est (2,6,12,16),
- b) stations Sud-Ouest (33,36),
- c) stations Nord (41,83,88,93,110).

(les données particulières entre parenthèses sont discutées dans le texte).

**Figure 10 :** Diagramme tritium-oxygène pour le niveau de densité 27.8 (les numéros identifient les stations).



# ANNEXES



## ANNEXE 1

Distribution des isotopes de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'hélium dans les sources hydrothermales sous-marines de la ride Est-Pacifique à 13°N. L. MERLIVAT, C. ANDRIE et P. JEAN-BAPTISTE, *Compte-Rendu à l'Académie des Sciences*, Paris, t. 299 Série II, N°17, 1191-1196, 1984.

Use of tritium and helium-3 for oceanographic processes study. An example : the Northeastern Atlantic ocean, C. ANDRIE and L. MERLIVAT, à paraître dans les *Actes du Colloque : Radioactivity and Oceanography ; radionuclides : a tool for oceanography*, Cherbourg, 1-5 Juin 1987 .

Mesure du couple tritium/hélium océanique par spectrométrie de masse, P. JEAN-BAPTISTE, C. ANDRIE et M. LELU, à paraître dans les *Actes du Colloque : Radioactivity and Oceanography ; radionuclides : a tool for oceanography*, Cherbourg, 1-5 Juin 1987.



**GÉOCHIMIE.** — Distribution des isotopes de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'hélium dans les sources hydrothermales sous-marines de la ride Est-Pacifique, à 13°N.

Note de Liliane Merlivat, Chantal Andrie et Philippe Jean-Baptiste, présentée par Jean Wyart.

Remise le 1<sup>er</sup> octobre 1984.

Les teneurs en deutérium, oxygène-18, hélium-3 et hélium-4 de trois sources hydrothermales sous-marines prélevées en février 1984 ont été déterminées. Les principales conclusions déduites de ces mesures sont :

- le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  est constant et égal à  $(1,05 \pm 0,01) 10^{-5}$ ;
- le flux thermique évacué par les processus hydrothermaux sous-marins calculé à partir des valeurs maximales des concentrations d'hélium-4 est au moins égal à  $1,310^{19}$  calories par an, soit 25% du flux thermique associé à la formation de la croûte océanique;
- les rapports eau-roche (en masse) calculés à partir des mesures de deutérium et oxygène-18 sont en bon accord. Les valeurs sont 1,2 et 2,5 pour deux sources distantes seulement de 900 m. Cela montre une grande variabilité des circulations hydrothermales à petite échelle;
- les résultats des mesures de deutérium associés aux données relatives à l'hélium-3 permettent de calculer que la fraction altérée de la croûte océanique est au moins égale à 18 ou 46%, selon la source considérée.

**GEOCHEMISTRY.** — Deuterium, Oxygen-18, Helium-3 and Helium-4 Content of Hydrothermal Vents on the East Pacific Rise at 13°N.

*The isotopic composition (D,  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) of three hydrothermal vents sampled in February 1984 on the East Pacific Rise at 13°N has been determined. The  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio is constant in the three samples and equal to  $(1.05 \pm 0.01) 10^{-5}$ . From the amount of  $^3\text{He}$  we calculate a lower bound for the heat removed by axial vents, equal to  $1.310^{19}$  cal/yr i. e. 25% of the total heat loss from sea floor spreading.*

*The water-rock ratios (in mass) computed for deuterium or oxygen-18 are in good agreement. They are equal to 1.2 and 2.5 for two vents only 900 m apart. This shows a large variability of the hydrothermal circulation within a short distance. Based on helium-3 and deuterium data, we calculate that the fraction of the oceanic crust which is altered is at least equal to 18 or 46%, according to the vent which is considered.*

Au cours de la campagne Géocyarise conduite sous l'égide du CNEXO en janvier-février 1984, un nouvel échantillonnage des sources hydrothermales sous-marines actives découvertes en 1982 à 13°N sur la dorsale Est Pacifique [1] a été fait. Les conditions de prélèvement de ces sources sont décrites dans un précédent compte rendu [2]. On rappelle que trois « fumeurs noirs » situés sur la zone axiale de la dorsale et distants d'environ 900 m ont été échantillonnés. Du nord au sud, les trois sites sont : Chandelier, Cathédrale et Chainette.

On se propose de rapporter et discuter les résultats des mesures de deutérium, oxygène-18, hélium-3 et hélium-4 dans ces sources, leur composition chimique étant décrite dans [2].

**RÉSULTAT.** — L'ensemble des données est indiqué dans le tableau I.

**Deutérium et oxygène-18.** — Les quatre échantillons provenant de la source Chandelier diffèrent par leur degré de dilution par l'eau de mer introduite dans la seringue de prélèvement lors de sa manipulation à partir du submersible. Le degré de dilution de chacun des échantillons peut être calculé sachant d'une part, que les eaux hydrothermales pures ne contiennent pas de magnésium ([1], [3]) et connaissant, d'autre part, la concentration du magnésium dans l'eau de mer. La figure [1] représente les résultats des mesures de deutérium et oxygène-18 dans les différents échantillons en fonction de leur teneur en magnésium [2].

Les données relatives aux quatre échantillons du site Chandelier montrent que ceux-ci sont le résultat du mélange entre l'eau de mer et une eau hydrothermale de composition  $\delta^{18}\text{O} = +0,65\text{‰}$ ,  $\delta\text{D} = +0,65\text{‰}$ . Le prélèvement fait dans la source Cathédrale est

sur la même droite de mélange que les échantillons de Chandelier. A l'inverse, le prélèvement fait dans Chainette est significativement différent. Le pôle pur qui lui est associé a pour composition  $\delta^{18}\text{O} = +0,38\text{‰}$ ,  $\delta\text{D} = -0,25\text{‰}$ .

*Hélium-3 et Hélium-4.* — Les mesures du rapport  $R = (^3\text{He}/^4\text{He})$  échantillon/ $(^3\text{He}/^4\text{He})$  air obtenues avec les trois échantillons dont la dilution est au plus égale à 10% permettent de connaître la valeur du rapport isotopique de l'eau hydrothermale pure. Le calcul montre en effet que la valeur de R est insensible dans les limites des erreurs expérimentales, à l'influence de la dilution par l'eau de mer, puisque la concentration en hélium-4 de l'eau hydrothermale est plus de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'eau de mer. Les valeurs de R mesurées sur les échantillons des sources Chandelier et Chainette sont identiques, la valeur moyenne étant  $R = 7,53 \pm 0,07$ , soit  $^3\text{He}/^4\text{He} = (1,05 \pm 0,01) 10^{-5}$ .

La figure 2 montre la variation de la concentration en hélium-4 des échantillons en fonction de leur teneur en magnésium. On observe que les eaux les plus diluées sont les moins riches en hélium-4. Pour les faibles dilutions, une grande variabilité existe entre deux prélèvements d'une même source (Chandelier), ainsi qu'entre deux sources Chainette et Chandelier. Nous pensons que ces différences peuvent être attribuées à la méthode d'échantillonnage utilisée sur le bateau, la quantité de gaz emprisonnée dans chaque tube de prélèvement étant difficilement contrôlable. Pour ces raisons, nous prendrons en considération les deux valeurs extrêmes :

$$3 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g} < C_{\text{He}} < 6 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g.}$$

DISCUSSION. — *Rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$ .* — Ce rapport a déjà été déterminé pour les fluides hydrothermaux recueillis sur le site des Galapagos [4] et pour les fumeurs noirs échantillonnés sur la dorsale Est Pacifique à 21°N [5]. Les valeurs sont respectivement :

$$^3\text{He}/^4\text{He} = (1,08 \pm 0,02) 10^{-5} \text{ aux Galapagos}$$

et :

$$^3\text{He}/^4\text{He} = (7,8 \times 1,4) 10^{-6} = 1,09 10^{-5} \text{ à } 21^\circ\text{N.}$$

La valeur mesurée à 13°N,  $^3\text{He}/^4\text{He} = (1,05 \pm 0,01) 10^{-5}$  est en bon accord avec les autres données montrant ainsi l'homogénéité de la répartition des isotopes de l'hélium dans le magma au voisinage de la dorsale Est Pacifique.

*Les concentrations d'hélium-3 et hélium-4.* — La distribution des anomalies d'hélium-3 dans l'océan a conduit Craig et coll. ([5], [6]) à calculer le flux océanique moyen d'hélium-3 vers l'atmosphère, l'origine du gaz étant le dégazage du manteau supérieur. La valeur proposée est 3 atomes/cm<sup>2</sup>.s ou  $4,9 \cdot 10^{26}$  atomes/an. Dans l'hypothèse où l'injection de l'hélium-3 est totalement associée aux processus hydrothermaux, il est possible d'estimer

#### EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 1. — Variation de la teneur en deutérium et oxygène-18 des eaux hydrothermales en fonction de leur concentration en magnésium.

Fig. 1. — Variation of  $\delta\text{D}\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  versus the magnesium content.

Fig. 2. — Variation de la concentration d'hélium-4 dans les eaux hydrothermales en fonction de leur concentration en magnésium.

Fig. 2. — Variation of the concentration of helium 4 in the vent waters versus their magnesium content.

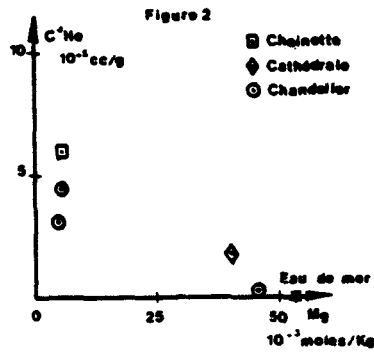
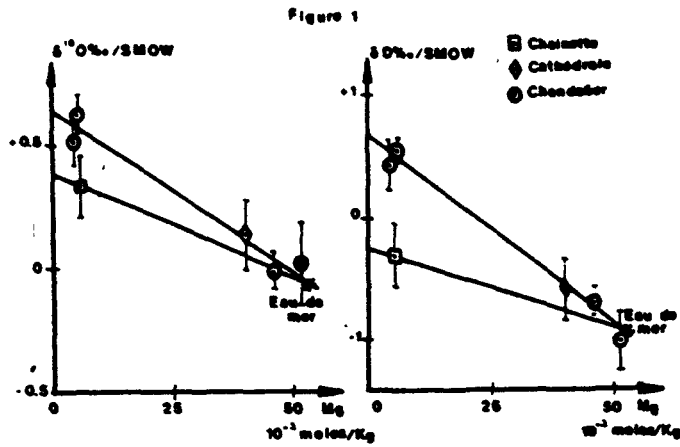


TABLEAU I

	$\delta D$ (‰/SMOW)	$\delta^{18}O$ (‰/SMOW)	$C^4He$ ( $10^{-5}$ cc/g)	R	Mg ( $10^{-3}$ moles/kg)
<b>Chandelier :</b>					
20[4] . . . . .	$+0.43 \pm 0.20$	$\pm 0.52 \pm 0.09$	3,1	$7,45 \pm 0.15$	4,75
14 . . . . .	$+0.56 \pm 0.09$	$+0.63 \pm 0.08$	4,5	$7,57 \pm 0.15$	5,64
15 . . . . .	$-0.68 \pm 0.11$	$-0.02 \pm 0.07$	0,14	$7,00 \pm 0.30$	46,4
18 . . . . .	$-1.00 \pm 0.23$	$+0.02 \pm 0.17$			51,6
<b>Cathédrale :</b>					
20[3] . . . . .	$-0.58 \pm 0.25$	$+0.13 \pm 0.15$	1,8	$7,50 \pm 0.15$	40,0
<b>Chainette :</b>					
20[1] . . . . .	$-0.31 \pm 0.26$	$+0.33 \pm 0.14$	6,0	$7,57 \pm 0.15$	5,64
<b>Eau de mer :</b>					
13°N . . . . .	$-0.93 \pm 0.09$	$-0.06 \pm 0.05$	0,004	1,01	53,

$R = (^3He/^4He) \text{ échantillon} / (^3He/^4He) \text{ air avec } (^3He/^4He)_{\text{air}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ . Mg, résultats rapportés dans [2].

TABLEAU II

Source	x	$\Delta = 40 \text{ ‰}$		$\Delta = 50 \text{ ‰}$		
		$\left[ \frac{E}{R} \right]_D$	$\left[ \frac{E}{R} \right]_{18O}$	$\left[ \frac{E}{R} \right]_D$	$\left[ \frac{E}{R} \right]_{18O}$	
Chandelier . . . . .	0,039	1,0	1,2	0,032	1,3	1,4
Chainette . . . . .	0,017	2,3	2,4	0,014	2,9	2,4

le flux thermique,  $q_h$ , évacué par l'hydrothermalisme connaissant la concentration d'hélium-3 dans les fluides émis par les sources dont la température est mesurée [4]. La capacité calorifique de l'eau de mer à 260 bar est égale à 1.4 cal/g. 0°C [7]. La température mesurée dans la source Chandelier est 335°C et celle de l'eau profonde 1.8°C. Avec ces données, ainsi que les résultats de nos mesures reportés plus haut, on calcule deux valeurs limites de  $n$ , nombre de calories par atome d'hélium-3.

$$2,7 \cdot 10^{-6} < n < 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ calories/atome } ^3\text{He},$$

soit un flux thermique,

$$1,3 \cdot 10^{19} < q_h < 2,7 \cdot 10^{19} \text{ calories/an.}$$

Cette valeur est intéressante à discuter par rapport aux estimations faites à partir de méthodes totalement indépendantes. Sleep et coll. [8] ont calculé à partir de la modélisation des flux thermiques mis en jeu lors de la formation de la croûte océanique, que la fraction du flux évacué par l'hydrothermalisme à l'axe des dorsales est au plus égal à 1/10 du flux total, soit  $q_h < 0,5 \cdot 10^{19}$  calories/an. K. Crane [9], à partir de la mesure des anomalies de température sur un segment de 400 km de long de la dorsale Est Pacifique, calcule  $q_h = 1,5 \cdot 10^{19}$  calories/an. Nos résultats sont en bon accord avec ces données favorisant toutefois la valeur limite inférieure  $q_{h1} = 1,3 \cdot 10^{19}$  calories/an, ce chiffre reposant sur la valeur maximale de la concentration d'hélium-4 mesurée dans Chainette (fig. 2). Un point important commun à l'ensemble de ces résultats est de montrer que l'hydrothermalisme sous-marin ne contribue que pour une fraction à l'évacuation du flux thermique associé à la formation de la croûte océanique à l'axe des dorsales.

— *Deutérium et oxygène 18.* — Le résultat des mesures isotopiques représentées sur la figure 1 montre que l'eau hydrothermale est enrichie en deutérium et oxygène-18 par rapport à l'eau de mer ambiante. Cet enrichissement est la signature des réactions ou échanges isotopiques qui ont lieu avec le basalte lorsque l'eau circule à haute température dans la croûte fracturée. Les réactions qui ont lieu entre le basalte et l'eau de mer à haute température et pression élevée ont été étudiées expérimentalement [10]. Des minéraux hydroxylés tels que la chlorite et l'épidote sont formés. Il y a fractionnement isotopique du deutérium entre l'eau de mer qui circule et le minéral formé. A une température donnée, pour un minéral donné, le facteur de fractionnement isotopique est connu [11]. Soit  $\delta_i$  et  $\delta_f$  la teneur en deutérium de l'eau de mer et de l'eau hydrothermale et  $\Delta$  le fractionnement isotopique associé à la réaction, on calcule la fraction d'eau,  $x$ , qui réagit avec le basalte,

$$x = \frac{\delta_f - \delta_i}{\Delta},$$

ou encore le rapport eau-roche (en masse) entre l'eau et le basalte altéré, connaissant la fraction d'eau,  $m$ , dans le basalte ([12], [13]) :

$$\left[ \frac{E}{R} \right]_D = \frac{m}{x}.$$

Les valeurs de  $[E/R]_D$  indiquées dans le tableau II ont été calculées en prenant pour valeur du fractionnement à 350°C,  $\Delta = 40\text{‰}$  ou  $\Delta = 50\text{‰}$  et  $m = 0,04$ .

La composition isotopique de l'oxygène dans l'eau hydrothermale reflète l'échange isotopique entre les atomes d'oxygène de l'eau et du basalte, plus précisément le plagiocase. De même que pour le deutérium, le facteur de fractionnement isotopique entre l'eau et le minéral est connu, soit 0,94 ‰ à 350°C. La teneur isotopique du plagiocase est égale à +5,5 ‰. Connaissant la teneur en oxygène-18 de l'eau de mer et la teneur de l'eau hydrothermale, ainsi que la fraction  $x$  de l'eau qui a réagi pour former les minéraux hydroxylés, on calcule la valeur du rapport eau-roche  $[E/R]_{18O}$  [12]. La comparaison entre les valeurs calculées à partir des teneurs en deutérium ou oxygène-18 sont en très bon accord (tableau). Il est intéressant de remarquer que le rapport eau-roche est deux fois supérieur pour le site Chainette par rapport à Chandelier, montrant ainsi que, pour une même zone active de la dorsale, à une distance de 900 m, les circulations hydrothermales peuvent être très différentes. Cette observation est faite également à partir des mesures chimiques [2].

*Flux de matière et altération de la croûte.* — D'une manière analogue au calcul du flux thermique, on peut estimer le flux hydrothermal moyen d'eau qui circule dans la croûte océanique, connaissant la concentration en hélium-3 dans les sources. Celui-ci est compris entre  $2,9 \cdot 10^{16}$  g/an et  $5,7 \cdot 10^{16}$  g/an. La fraction de cette eau,  $x$ , calculée à partir des mesures de deutérium (tableau II), réagit avec le basalte : la teneur en eau du basalte altéré résultant a été prise égale à 4%. Pour la source Chandelier,  $x=0,035$  et pour Chainette,  $x=0,015$  (valeur moyenne correspondant aux deux hypothèses relatives au facteur de fractionnement). La masse de basalte altéré annuellement est alors comprise entre  $2,5 \cdot 10^{16}$  g et  $5 \cdot 10^{16}$  g pour la première source et  $1 \cdot 10^{16}$  g et  $2 \cdot 10^{16}$  g pour la seconde. Si on considère un taux d'expansion moyen égal à  $3 \text{ km}^2/\text{an}$  et une épaisseur moyenne de la croûte océanique égale à 6 km, on calcule dans le premier cas que la fraction altérée de la croûte est comprise entre 46 et 92% et dans le second cas, entre 18 et 36%. Mottl [10] a calculé une valeur de 34% qui est à rapprocher des valeurs limites inférieures calculées pour les deux sources. Ceci corrobore les estimations faites pour le calcul du flux thermique indiquant que la valeur maximale de la concentration d'hélium-4 dans les sources doit être préférée afin de concilier les résultats calculés par des approches indépendantes.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est fondamental de concevoir, pour les campagnes ultérieures, un système de prélèvement du volume d'hélium contenu dans les sources, afin de pouvoir contraindre les conclusions décrites dans ce travail.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. MICHARD, F. ALBAREDE, A. MICHARD, J. F. MINSTER, J. L. CHARLOU et N. TAN, *Earth Planet. Sc. Letters*, 67, 1984, p. 297-307.
- [2] D. GRIMAUD, A. MICHARD et G. MICHARD, *Comptes rendus*, 299, série II, 1984, p. 865-870.
- [3] J. M. EDMOND, K. L. VAN DAMM, R. E. MCDUFF et C. I. MEASURES, *Nature*, 297, 1982, p. 187-191.
- [4] W. J. JENKINS, J. M. EDMOND et J. B. CORLISS, *Nature*, 272, 1978, p. 156-158.
- [5] J. A. WELHAN et H. CRAIG, in *Hydrothermal Processes at Sea Floor Spreading Centers*, Plenum Press, New York, 1983, p. 391-409.
- [6] H. CRAIG, W. B. CLARKE et M. A. BEG, *Earth Planet. Sc. Letters*, 26, 1975, p. 125-132.
- [7] K. C. MAC DONALD, K. BECKER et F. N. SPIESS, *Earth Planet. Sc. Letters*, 48, 1980, p. 1-7.
- [8] N. H. SLEEP, J. L. MORTON, L. E. BURNS et T. J. WOLERY, in *Hydrothermal Processes at Sea Floor Spreading Centers*, Plenum Press, New York, 1983, p. 53-69.
- [9] K. CRANE, Communication personnelle.
- [10] M. J. MOTTL, Geological Society of America, *Bulletin*, 94, 1983, p. 161-180.
- [11] T. SUZUOKI et S. EPSTEIN, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 40, 1978, p. 1229-1240.
- [12] L. MERLIVAT et M. JAVOY, En préparation.
- [13] G. THOMPSON, in *Hydrothermal Processes at Sea Floor Spreading Centers*, Plenum Press, New York, 1983, p. 225-278.

*Laboratoire de Géochimie isotopique,  
D.P.C., C.E.A., 91191 Gif-sur-Yvette.*

USE OF TRITIUM AND HELIUM-3  
FOR OCEANOGRAPHIC PROCESSES STUDY.  
AN EXAMPLE : THE NORTHEASTERN ATLANTIC OCEAN

C. Andrié and L. Merlivat

Laboratoire de Géochimie Isotopique  
- LODYC (UA CNRS 1206) - CEA/IRDI/DESICP -  
Département de Physico Chimie - CEN de Saclay  
91191 GIF sur YVETTE cedex, FRANCE

ABSTRACT

These results are relative to the TOPOGULF cruise during summer 1983. The sampled area is located near the Azores Islands on the both sides of the mid atlantic ridge. The tritium content of the surface waters reveals a strong front along the Azores current. At depth, the spatial distribution of tritium is studied along isopycnals. In the thermocline, it is essentially the anticyclonic gyre which is responsible for the northeast - southwest gradient in tritium concentration. Some informations about the "age" of the water masses are given by the use of both tritium and Helium-3. By this way are identified some areas where ventilation processes are active. At middepth, a strong contrast exists between the young waters originating from the Labrador Sea and the more stagnant waters in the South East of the sampled area.

INTRODUCTION

In the form of HTO molecules the tritium is an ideal tracer for the water masses circulation studies.

Large amounts of tritium entered from the atmosphere into the ocean after the nuclear bomb testing starting in 1954. The larger inputs occurred between 1963 and 1965. The time distribution of tritium concentration in surface water is relatively well documented (DREISIGACKER and ROETHER, 1978).

The transient nature of tritium and its half life (12.43 years) has already provided informations relative to circulation processes in the North Eastern Atlantic ocean (SARMIENTO et al., 1982).

For the study of water mass transport and ventilation processes the simultaneous use of tritium and its radioactive daughter  $^3\text{He}$  is specially adequate to deduce interior ocean travel times (JENKINS, 1980).



These two tracers have complementary boundary conditions at the ocean - atmosphere interface : this interface acts as a sink for the atmospheric tritium into the ocean and as a source for the oceanic gaseous helium-3 into the atmosphere. So, we can determine the "age" of a water mass using its respective helium-3 and tritium contents i.e the time elapsed since the water parcel has been isolated from the atmosphere.

The data are reported in  $\delta^3\text{He}$  ‰ for the  $^3\text{He}$  excess (i.e. the anomaly of the isotopic ratio  $^3\text{He}/^4\text{He}$  of the sample relative to the isotopic ratio of the atmosphere, expressed in percentage) and in TU units for tritium (1 TU unit represents 1 tritium atom for  $10^{18}$  hydrogen atoms). The age of each

sample is calculated from  $\tau = \lambda^{-1} \ln \left( 1 + \frac{[^3\text{He}]}{[^3\text{H}]} \right)$  where  $\lambda$  is the tritium

decay constant equal to  $0.0557 \text{ y}^{-1}$  and  $[^3\text{He}]$  and  $[^3\text{H}]$  are the respective helium 3 and tritium contents of the sample (expressed in atoms numbers).

The analytical procedure is described in JEAN-BAPTISTE et al (this issue).

#### FIELD WORK AND BACKGROUND

Figure 1 shows the sampled stations during the TOPOGULF cruise (July-August 1983). There are located in the area  $24^\circ\text{N}$ - $40^\circ\text{N}$ ,  $23^\circ\text{W}$ - $50^\circ\text{W}$  near the Azores Islands along the Eastern and Western flanks of the Mid-Atlantic Ridge and perpendicular to it. The hydrological and nutrients data are given in the Data Report by the TOPOGULF Group (1986).

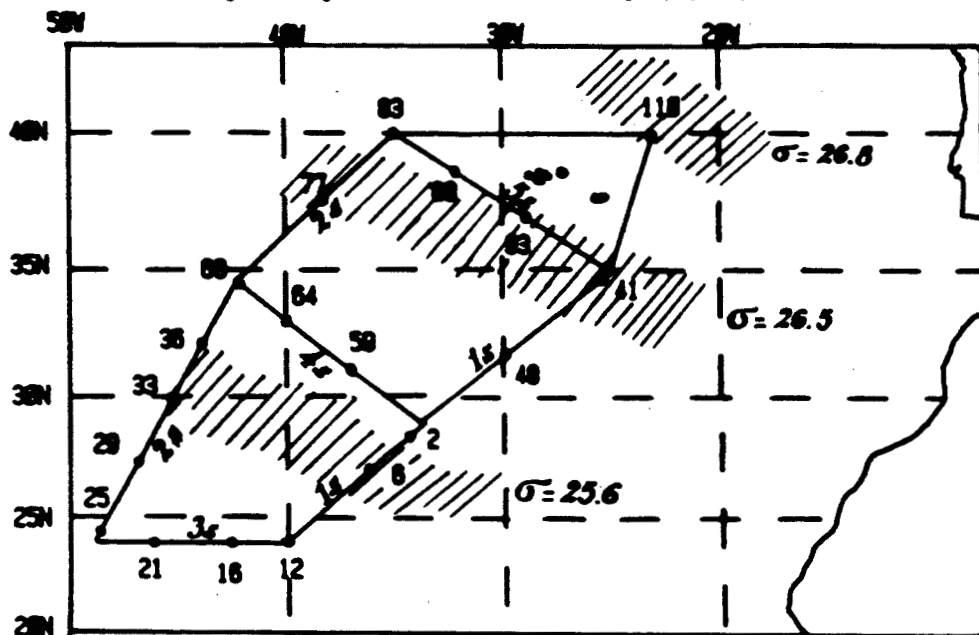


Fig. 1 : Map of the TOPOGULF cruise (tracks 1s, 2s, 3s, 4s and 5s). The shaded areas are the approximate locations of the 25.6, 26.5 and 26.8 isopycnal levels.

Previous works relative to chemical or transient tracers distributions in the thermocline and middepth North Atlantic waters (JENKINS, 1980 ; SARMIENTO et al., 1982 ; KAWASE and SARMIENTO, 1985, 1986 ; THIELE et al., 1986) have shown that the tracers transport into subtropical anticyclonic gyre was essentially isopycnal.

We successively discuss the helium-3 versus density distributions along the five principal tracks of the cruise and their corresponding tritium and  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  "age" distributions. In addition, salinity and oxygen data are used to identify some water masses along some specific isopycnal levels.

## RESULTS AND DISCUSSION

Shaded areas on Figure 1 correspond to the water outcropping location of the respective sigma-theta levels 25.6, 26.5 and 26.8 determined from historical wintertime temperature data from SARMIENTO et al., 1982.

On Figure 2 are given the respective helium-3 versus sigma-theta distributions of the tracks 1s and 2s on the Eastern and Western flanks of the MAR and on the tracks 3s, 4s and 5s perpendicular to the MAR (see Figure 1). On each Figure are drawn the respective sigma-theta level 25.6, 26.5, 26.8, 27.1 and 27.4. The four first levels outcrop in winter in the subtropical anticyclonic gyre, the last one outcrops in the subarctic gyre. These distributions are the results of three processes : convection processes which are responsible for the helium-3 evasion, tritium penetration which generates helium-3, and the age of the water masses which increases the helium-3 regrowth by radioactive decay.

For the surface as well as for the first isopycnal level 25.6 the mean  $\delta^3\text{He}$  values obtained for the samples over the whole TOPOGULF area are respectively - 1.21 % and - 1.44 %. These values agree with the previously observed excess  $^3\text{He}$  in the ocean surface layer (FUCHS et al., 1987) compared to the solubility equilibrium value of - 1.7 % from BENSON and KRAUSE, 1980.

Figure 3 gives the respective tritium and  $^3\text{He}$ - $^3\text{H}$  age versus sigma-theta distributions for the Western and Eastern tracks 2s and 1s.

We observe a very homogeneous tritium surface content in the area located South of  $34^\circ\text{N}$  ( $4.5 \pm 0.15$  TU81N). The tritium versus salinity diagram on Figure 4 shows that this homogeneity does not extend to salinity smaller than 36.4 ‰ which characterize the Azores front. North of the front we observe greatest tritium concentration. This tritium increase with latitude is essentially the result of the latitudinal distribution of the tritium input function.

\* On the 26.5 isopycnal level, we observe tritium concentrations in the South (Stations 12, 6, 2) higher than the corresponding tritium content of the surface waters. On Figure 1, we can observe that the wintertime outcrop of this isopycnal takes place North of the Azores front : the

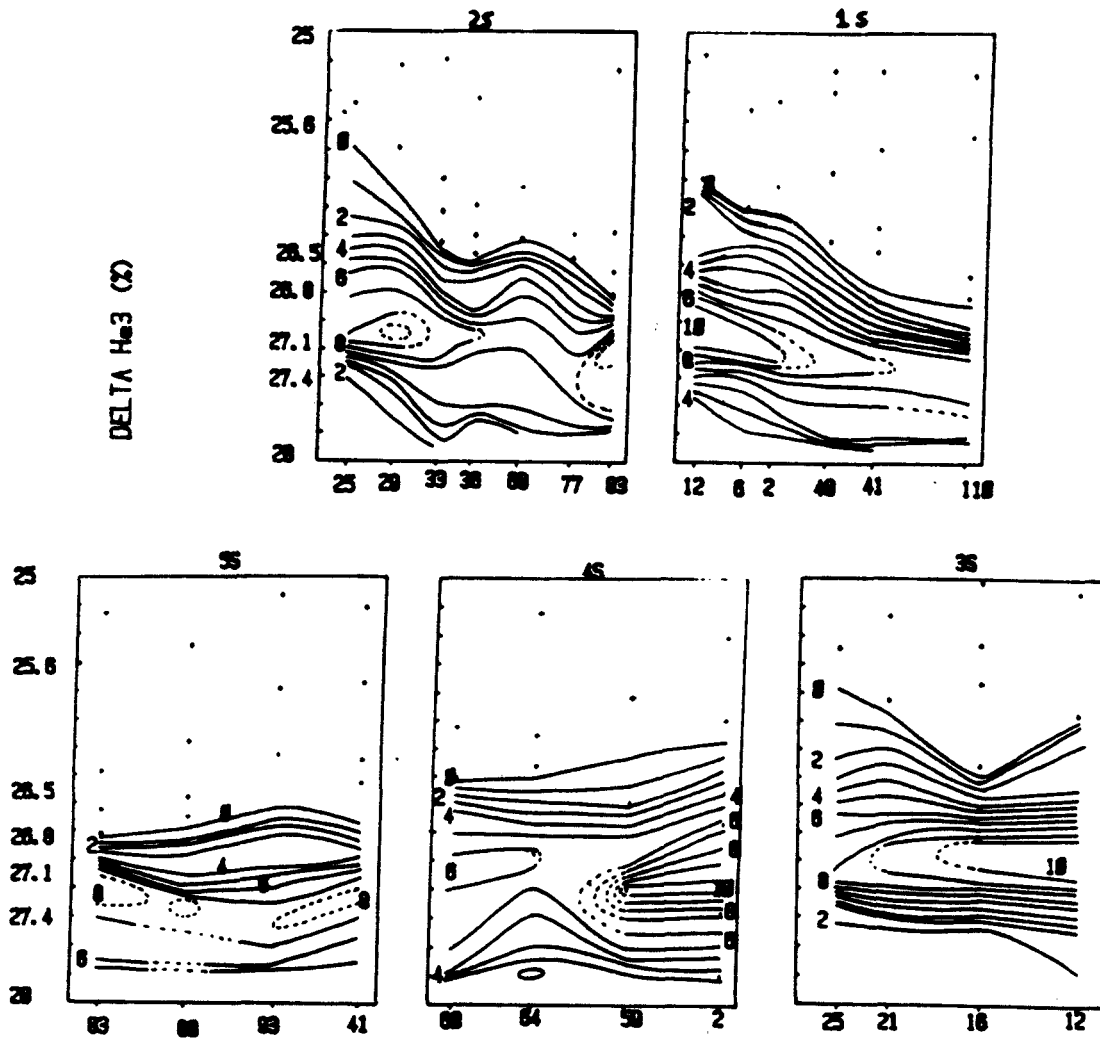


Fig. 2 :  $\delta^3\text{He}$  (%) distributions versus sigma-theta (1s, 2s, 3s, 4s and 5s tracks - see Figure 1 - ).

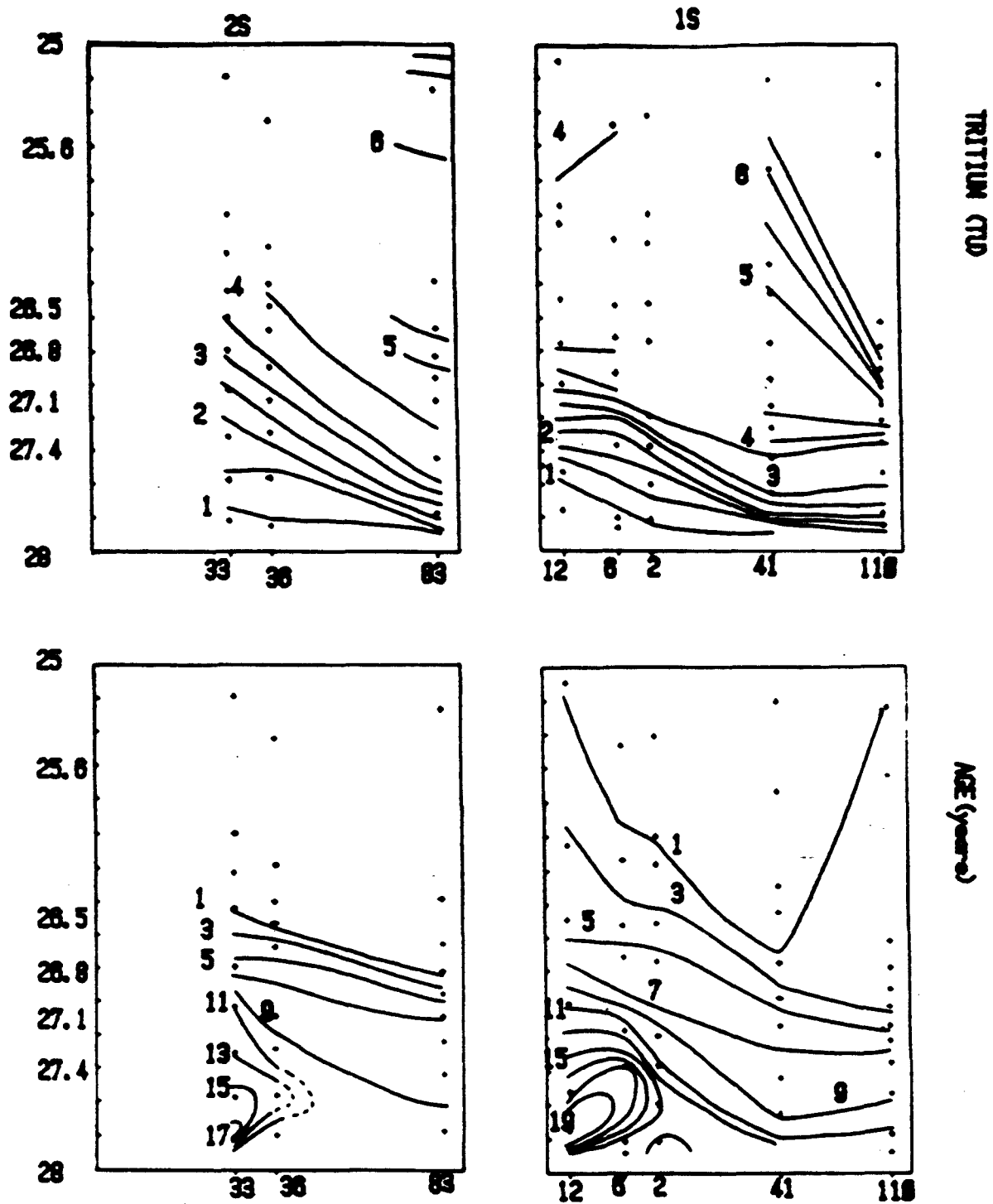


Fig. 3 : Tritium and age distributions versus sigma-theta along the Western and Eastern tracks 2s and 1s.

tritium enrichment of the Southern stations on the 26.5 sigma-theta level is the result of the transport of tritium enriched waters from an area located northerner than 35°N by the anticyclonic gyre. On the same isopycnal, we observe for the stations 33 and 36 relatively low tritium concentrations (Figure 3) correlated to negative  $\delta^3\text{He}$  values (Figure 2) suggesting a remainder of surface convection. On the 26.5 isopycnal level these stations are more imprinted by the 18°C Mode Water than by the anticyclonic gyre. In the North we observe everywhere negative  $\delta^3\text{He}$  values as the result of recent convection.

- On the 26.8 isopycnal level in the North (Figure 5) we observe a subsurface maximum for the three stations 83, 93 and 110. This level is the first one for which the wintertime outcrop is located North of the 4°N latitude : this maximum corresponds to the enriched tritium surface waters of Northern origin.

- \* the 27.1 isopycnal level corresponds to the basal thermocline water where the hydrological characteristics are very homogeneous ( $T = 12.5^\circ\text{C}$ ,  $S = 35.64 \text{ ‰}$ ). On the opposite, the Northeast-Southwest assymetry suggests that the gyre scale circulation has dominated the redistribution process during the twenty years duration of the transient. We can evaluate from the tritium content of respectively 4.6 and 3 TU for the stations 110 and 12 (Figure 3) a transit time of around 7.5 years assuming an isopycnal advection process. This leads to an advection rate of 1cm/s.

- \* The wintertime outcrop of the 27.4 isopycnal occurs North of the anticyclonic gyre. This can explain the second maxima observed for stations 83 and 93 (Figure 5). The tritium versus salinity and versus oxygen diagrams on Figure 6 indicates the tritium enriched 83, 88, and 93 are originating from the Labrador Sea water characterized by a high oxygen content. On the opposite, the Mediterranean input is well noticeable for stations 110 and 41 with a high salinity responsible for a tritium decrease. On this level, we observe the greatest North-South assymetry due to the imprint of the Antarctic Intermediate Water characterized by a low salinity and a low tritium content (see stations 6, 12 and 16 on Figure 6).

For the waters located just above the 27.8 isopycnal level we identify (Figure 3) two kinds of water masses : young water masses of around 10 years in the North of the Eastern and Western sections, old water masses in the South of the Eastern section of at least 20 years.

The young waters are of Labrador origin while the old ones correspond to stagnant waters corresponding to the previously named "shaded area" water (Figure 7). Our evaluation of the age of the LSW in the Northern area (of around 10 years) agrees with the volumetric calculation of TALLEY and Mc CARTNEY (1982) giving a ventilation time for the LSW of around 9 years.

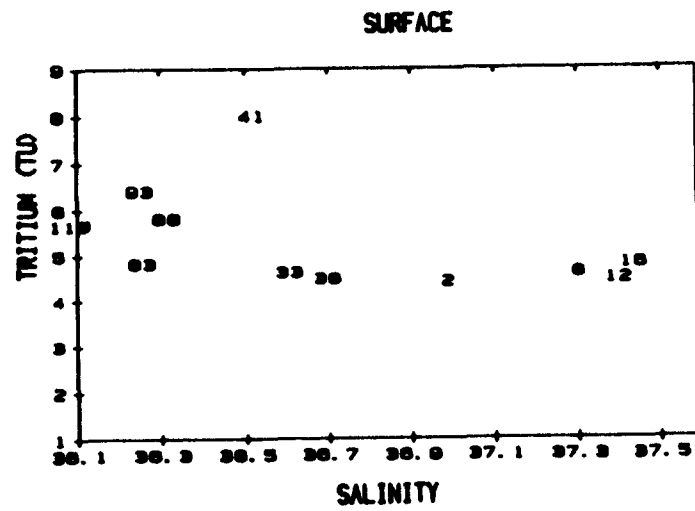


Fig. 4 : Tritium versus salinity diagram for the surface waters.

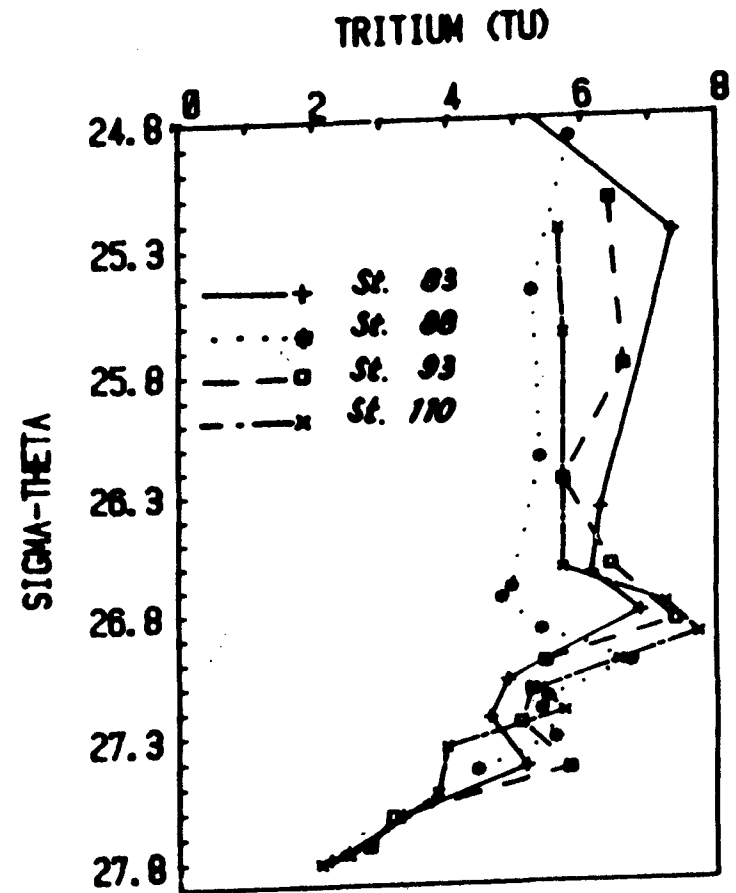
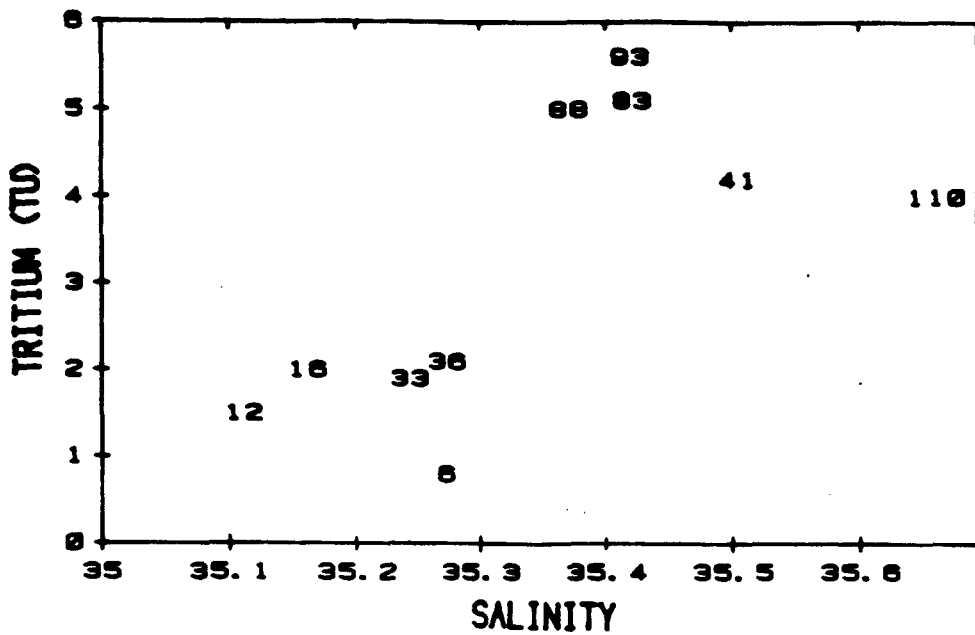


Fig. 5 : Tritium versus sigma-theta distributions of the Northern stations.



SIGMA 27.4

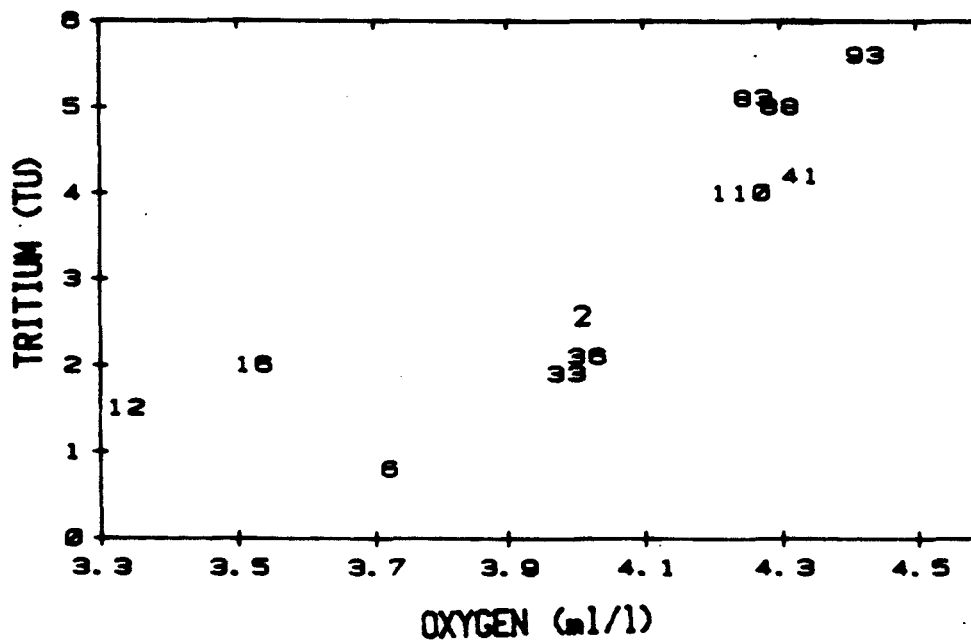


Fig. 6 : Tritium versus oxygen and tritium versus salinity diagrams for the 27.4 isopycnal level.

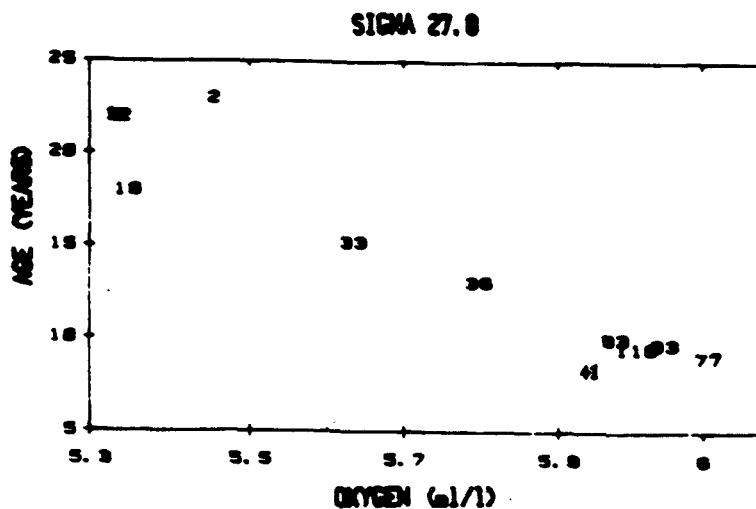


Fig. 7 : Age versus oxygen diagram for the 27.8 isopycnal level. The young waters (age = 10 years) of oxygen enriched content originate from the Labrador Sea. The old waters (stations 2, 6, 12, 16) of low oxygen content are "stagnant" waters.

#### REFERENCES

- BENSON B.B. and KRAUSE D. Jr (1980). Isotopic fractionation of helium during solution : a probe for the liquid state. Journal of Solution Chemistry, Vol 9, N° 12, 895-909.
- DREISIGACKER E. and ROETHER W. (1978). Tritium and  $^90\text{Sr}$  in North Atlantic surface water. Earth and Planetary Science Letters, 38, 301-312.
- FUCHS G., ROETHER W. and SHLOSSER P. (1987). Excess  $^3\text{He}$  in the ocean surface layer. Journal of Geophysical Research. In press.
- JEAN-BATISTE P., ANDRIE C. et LELU M. (1987). Mesure du couple tritium - helium océanique par spectrométrie de masse (this issue).
- JENKINS W.J., (1980). Tritium and helium-3 in the Sargasso, Marine Research, 38, N°3, 533-569.
- KAWASE M. and SARMIENTO J.L. (1985). Nutrients in the Atlantic thermocline. Journal of Geophysical Research, 90 C5, 8961-8979.



KAWASE M. and SARMIENTO J.L. (1986). circulation and nutrients in middepth Atlantic waters. Journal of Geophysical Research, 91 C8, 9749-9770.

SARMIENTO J.L., ROTH C.G.H., and ROETHER W. (1982). The North Atlantic Tritium distribution in 1972. Journal of Geophysical Research, Vol 87, C10, 8047-8056.

TALLEY L.D. and Mc CARTNEY M.S. (1982). Distribution and circulation of Labrador Sea water. Journal of Physical Oceanography, 12, 1189-1205.

THIELE G., ROETHER W., SCHLOSSER P. KUNTZ R., SIEDLER G. and STRAMMA L. (1986). Baroclinic flow and transient - tracer fields in the canary-cape-verde basin. Journal of Physical Oceanography, 16, 814-826.

TOPOGULF Group (1986). TOPOGULF : A joint programme initiated by IFREMER, Brest (France), IFM, Kiel (W. Germany). Data Report Vol. 1, Institut für Meereskunde, Kiel, 183 pp.

MESURE DU COUPLE TRITIUM/HELIUM OCEANIQUE  
PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

P. Jean-Baptiste, C. Andrié et M. Lelu

Laboratoire de Géochimie Isotopique - LODYC  
(UA CNRS 1206) - C.E.A. - IRDI/DESICP -  
Département de Physico Chimie  
91191 GIF sur YVETTE CEDEX, FRANCE

RESUME

Nous décrivons la technique expérimentale de mesure des isotopes de l'hélium ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) dans l'eau de mer par spectrométrie de masse ainsi que la méthode de dosage du tritium océanique par analyse de l'hélium-3 de décroissance. Les protocoles analytiques sont reportés ainsi que la précision de chacune des méthodes. Enfin, l'intérêt de l'acquisition du couple de données hélium-3 / tritium est explicité au-travers de la détermination de "l'âge" d'une masse d'eau.

ABSTRACT

We describe the experimental procedure of the mass spectrometric measurements of the dissolved helium isotopes ( $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ ) in seawater and the analytical method of the oceanic tritium determination by the  $\beta$ -regrowth technique. The experimental procedures and the analytical accuracies of each method are reported. Finally, the interest of the helium-3/tritium pair is emphasized through the determination of a water mass "age".

INTRODUCTION

Le tritium et son descendant, l'hélium-3, connaissent une utilisation croissante en océanographie. De par leur caractère chimiquement inerte vis-à-vis du milieu océanique et de par l'aspect transitoire de l'injection du tritium dans l'océan, le couple  $^3\text{He}$ - $^3\text{H}$  constitue une source unique d'information par rapport aux traceurs à l'état stationnaire.

La spectrométrie de masse permet d'accéder à des mesures de tritium et d'hélium-3 suffisamment précises pour pouvoir évaluer "l'Age" d'une masse d'eau c'est-à-dire le temps écoulé depuis qu'elle a quitté l'interface océan-atmosphère.

Nous décrivons le principe de la méthode, les procédures analytiques relatives aux mesures du rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  et du tritium ainsi que la précision de la mesure et la reproductibilité des résultats obtenus.

Nous avons appliqué cette méthode en Mer Méditerranée Occidentale (PHYCEMED 1981 - ANDRIE et MERLIVAT, 1987a) ainsi qu'en Atlantique Nord-Est pendant la campagne TOPOGULF 1983 (ANDRIE et MERLIVAT, 1987b).

### PRINCIPE DE LA METHODE

Le principe de la mesure du tritium (Fig. 1) consiste à stocker dans un container étanche une eau préalablement totalement dégazée et à mesurer après stockage par spectrométrie de masse la quantité d'hélium-3 produite par la décroissance du tritium d'après la réaction  $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}^+ + e^-$ . La technique utilisée est dérivée de celle mise au point par CLARKE et al (1976) et JENKINS (1981). Les échantillons (40 cm<sup>3</sup> d'eau de mer) sont prélevés dans des tubes de cuivre en faisant circuler par gravité l'eau s'écoulant des bouteilles Niskin. Chaque extrémité du tube est alors fermée par une pince de frigoriste. Le taux de fuite de ce système a été mesuré par ressuage d'hélium. Il est équivalent aux meilleures vannes métalliques à soufflet (quelques  $10^{-9}$  atm.cm<sup>3</sup>/s). L'étanchéité totale vis-à-vis d'une éventuelle contamination des échantillons par échange isotopique avec la vapeur d'eau tritiée atmosphérique a également été vérifiée par des tests en milieu deutéré et mesure du rapport D/H de l'échantillon par spectrométrie de masse.

Dans la pratique, au laboratoire, le même échantillon permet dans un premier temps la mesure du rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  par extraction des gaz dissous et par la suite, celle du tritium.

### EXTRACTION DES GAZ DISSOUS

La phase d'extraction de l'hélium s'effectue sur une ligne préalablement pompée à un vide secondaire ( $10^{-5}$  Torr) (Figure 2).

L'échantillon (tube de cuivre) est placé sur la ligne équipée d'un ballon en verre destiné à recueillir l'eau et d'une ampoule de verre contenant des charbons actifs où les gaz dissous seront récupérés. L'ensemble d'extraction utilisé comprend 6 lignes de ce type. L'installation est étuvée (2 h à 160°C) et pompée pour atteindre une pression inférieure à  $10^{-5}$  Torr. Au moment de l'extraction, chaque ligne est isolée du groupe de pompage. L'extrémité inférieure du tube de cuivre est alors réouverte permettant ainsi à l'eau de s'écouler dans le ballon. Une cuve à ultrasons est ensuite placée sous le ballon qui servira à accélérer le dégazage de l'eau. A l'autre extrémité de la ligne, l'ampoule est placée dans un bain d'azote liquide. L'hélium, ainsi que l'ensemble des gaz dissous s'y transfèrent : la majeure partie des gaz s'adsorbe sur les charbons à 77 K. L'hélium, qui n'est pratiquement pas piégé sur les charbons actifs, est transféré dans l'ampoule par le flux de vapeur d'eau qui s'établit entre l'échantillon d'eau et l'ampoule, où cette vapeur d'eau se congèle. Ce système fonctionne à la manière d'une pompe à diffusion. La présence d'un capillaire à l'entrée de l'ampoule

empêche toute rétrodiffusion de l'hélium.

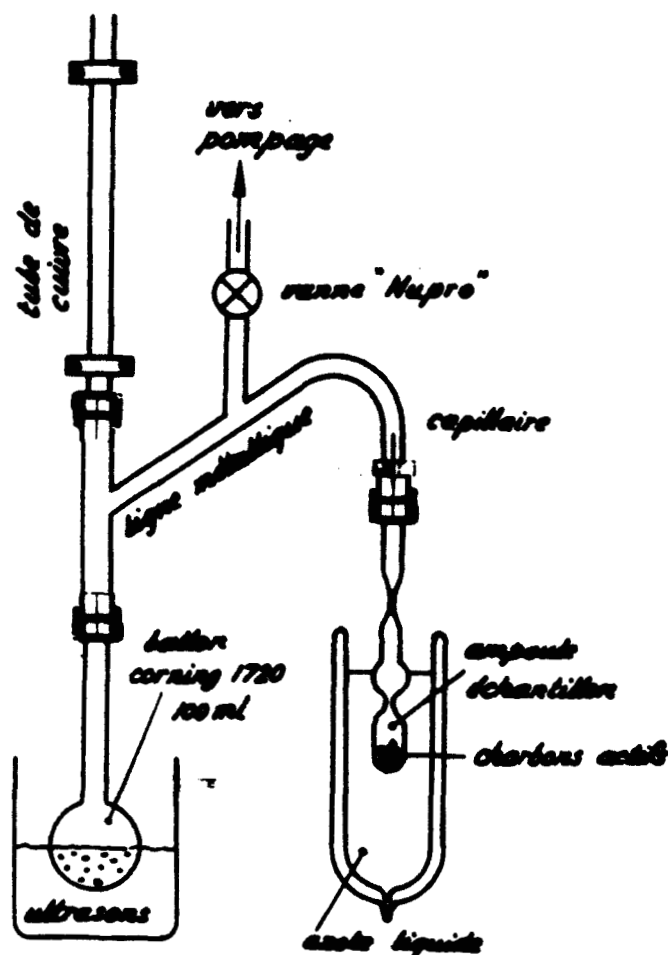


Fig. 2 : Ligne d'extraction des échantillons d'eau de mer  
(Extraction device for dissolved gases in seawater samples)

Le taux de récupération de l'hélium a été évalué à partir de l'hélium résiduel dans l'échantillon d'eau et dans la ligne d'extraction. Il est supérieur à 99 %.

Après 15 mn d'extraction, l'ampoule est scellée au chalumeau et la ligne est recouverte sur le groupe de pompage. L'eau contenue dans le ballon subit alors un dégazage final pendant quelques minutes puis le ballon est à son tour scellé au chalumeau. L'échantillon d'eau, totalement dégazé, est stocké pendant la durée nécessaire à une accumulation suffisante d'hélium-3, compte-tenu de la limite de détection du spectromètre de masse soit en pratique une durée de l'ordre de 6 mois à 1 an.

**PROCEDURE ANALYTIQUE DE LA MESURE DES QUANTITES D'HELIUM  
OCEANIQUE ET DU RAPPORT  $^3\text{He}/^4\text{He}$  :**

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse VG 3000 à secteur magnétique ( $90^\circ$ ) et double collection conçu pour la mesure simultanée des isotopes de l'hélium  $^3\text{He}/^4\text{He}$ .

Le spectromètre, muni d'une source à haute sensibilité (type Nier) fonctionne en mode statique.

Le courant ionique  $^4\text{He}^+$ , typiquement  $10^9$  ions/sec pour  $40\text{ cm}^3$  d'eau, est recueilli dans une cage de Faraday tandis que les ions  $^3\text{He}^+$  (1000 ions/sec) sont collectés simultanément sur un multiplicateur d'électrons (ETP - AEM/1000) utilisé en mode impulsif.

La figure 3 décrit la ligne de préparation et d'introduction des échantillons : après la mise en place de l'ampoule échantillon sur la ligne, celle-ci est pompée jusqu'à une pression résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  Torr. La ligne est alors isolée des groupes de pompage (pompes à diffusion et ionique) et l'ampoule est cassée. L'échantillon gazeux est d'abord transféré sur un piège à vapeur d'eau (77 K) (1 mn) puis sur un piège en U à charbons actifs à 77 K (5 mn) avant l'introduction dans le spectromètre. Ainsi, des gaz dissous dans l'échantillon d'eau de mer initial, seuls sont admis dans le spectromètre l'hélium et une fraction du néon.

Les quantités d'hélium 3 et 4 des échantillons sont déterminées par comparaison avec des standards d'air atmosphérique de rapport isotopique connu ( $R_A = 1.384 \cdot 10^{-6}$ ). Le volume de l'aliquote d'air utilisé peut être ajusté afin de renfermer une quantité d'hélium approximativement égale à celle contenue dans les échantillons d'eau de mer (environ  $1.6 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$  TPN d'hélium-4 dans  $40\text{ g}$  d'eau). Ceci permet de minimiser les corrections de non-linéarité dans la réponse du spectromètre en fonction des quantités de gaz analysées. Chaque analyse (standard ou échantillon) consiste en une série de 50 comptages de 5 secondes des courants collectés  $^4\text{He}^+$  et  $^3\text{He}^+$  et une série de 20 comptages sur la ligne de base. Le rapport isotopique est exprimé en  $\delta\%$  c'est-à-dire par la déviation en pourcentage au rapport isotopique de l'air

$$\delta\% = \left[ \frac{(^3\text{He} / ^4\text{He})_{\text{ech}}}{(^3\text{He} / ^4\text{He})_{\text{air}}} - 1 \right] \times 100$$

avec  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{air}} = R_A = 1.384 \cdot 10^{-6}$ .

La figure 4 montre un exemple d'enchaînement de standards et d'échantillons obtenus pour une journée. L'ensemble de la procédure de mesure -introduction de l'échantillon ou du standard dans la ligne de préparation, déclenchement des vannes pneumatiques, centrage des pics, acquisition des données- est automatisée : ce pilotage de l'installation est effectué par un micro-ordinateur HP 86. Ceci permet un gain de temps appréciable au niveau des analyses et une meilleure reproductibilité des mesures. En routine, l'erreur statistique sur la mesure de  $\delta\%$  est égale à  $\pm 0.15\%$ . La reproductibilité des mesures, évaluée à partir de l'écart-

type de la distribution du rapport isotopique  $^3\text{He}/^4\text{He}$  des standards sur une journée de mesure, est de l'ordre de  $\pm 0.2\%$  (Tableau 1). La reproductibilité globale sur la mesure de  $\delta\%$  testée sur 10 échantillons provenant de la même eau est de  $\pm 0.4\%$ . Le Tableau 1 indique également les performances au niveau des quantités totales d'hélium.

- standard
- ◆ échantillon

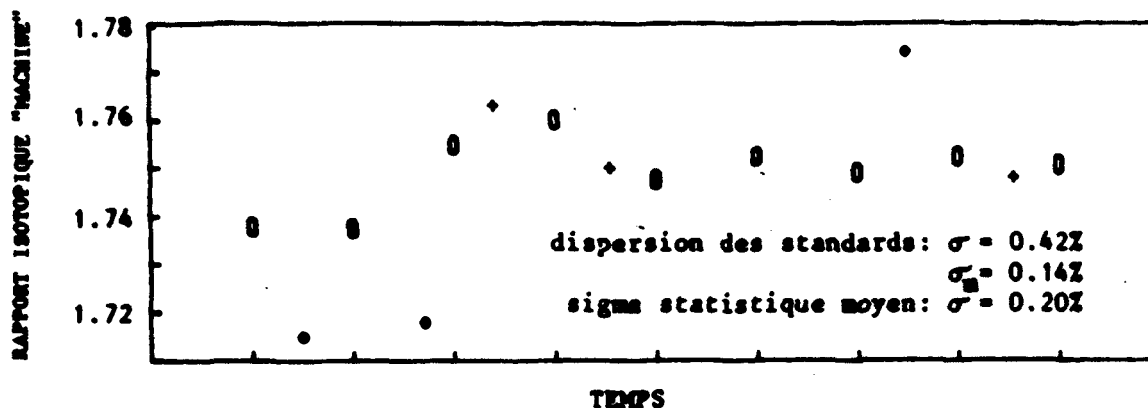


Fig. 4 : Exemple d'enchaînement des rapports isotopiques de standards et d'échantillons pour une journée. (Plot of isotopic ratios of standards and samples over one day (an example)).

Tableau 1 : Incertitude sur la mesure de  $\delta\%$  (en valeurs absolues)

erreur statistique	reproductibilité des standards	reproductibilité globale
$\pm 0.15\%$	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.4\%$

Incertainitude sur la mesure de l'hélium total

precision statistique	reproductibilité des standards
0.1 %	0.3 %

#### PROCEDURE ANALYTIQUE DE LA MESURE DU TRITIUM :

Pendant le stockage de l'eau de mer dégazée, le tritium se désintègre en donnant un atome d'hélium-3 suivant la réaction



Les teneurs en tritium sont couramment exprimées à partir du rapport isotopique T/H. Une unité tritium (UT) correspond à un rapport T/H =  $10^{-18}$ , ce qui équivaut, dans le cas d'eau tritiée, à une concentration de  $1.11 \cdot 10^{-16}$  moles HTO/kg d'eau soit une activité de 0.12 Bq/kg.

Pour un échantillon stocké pendant une durée  $t$ , le nombre d'atomes d'hélium-3 générés,  $N_{\text{He-3}}$ , est lié au nombre de molécules HTO présentes

au temps initial par la simple relation de décroissance radioactive :

$$N_{\text{He-3}} = N_{\text{HTO}} (1 - e^{-\lambda t})$$

A titre d'exemple, un échantillon de 40 cm<sup>3</sup> à 1 UT stocké un an produit 5.4 x 10<sup>-15</sup> cm<sup>3</sup> TPN d'hélium-3.

L'analyse de l'hélium-3 de décroissance au spectromètre de masse s'effectue suivant une procédure semblable à celle exposée au paragraphe précédent : le ballon contenant l'échantillon est placé sur la ligne d'introduction du spectromètre comme précédemment. La séquence de passage dans les différentes parties de la ligne de préparation est identique. Dans ce cas, les quantités d'hélium-3 à mesurer étant nettement moindres (entre 100 et 1000 fois plus faibles), les standards utilisés sont obtenus à partir du même aliquote d'air que précédemment auquel on fait subir un certain nombre de détentes dans des volumes adaptés. Cette procédure permet d'obtenir différents types de standards dont la quantité d'hélium-3 couvre une gamme d'échantillons de teneur en tritium comprise entre 0.05 UT et 10 UT.

L'analyse consiste en 10 séries de 12 comptages de 5 secondes sur les pics alternées avec 10 comptages sur la ligne de base.

Idéalement, l'échantillon ne devrait contenir que de l'hélium-3. Dans la réalité, on observe également un pic résiduel d'hélium-4 qui correspond au "blanc" de la méthode. La nature de ce blanc a été étudiée précisément et son origine est détaillée sur la figure 5. Il apparaît que la majeure partie provient du résidu de dégazage de l'eau de mer initiale : la valeur de cette contribution correspond à un résidu non dégazé de l'ordre de 0.25 % de la quantité totale d'hélium dissous. La contribution due à la diffusion de l'hélium à travers le verre du ballon est considérablement limitée par l'utilisation d'un verre spécial (CORNING 1724), particulièrement étanche à l'hélium. Des expériences de diffusion effectuées à partir de ballons vides scellés et recuits à différentes températures (cf Tableau 2) ont permis de vérifier le coefficient de perméation de l'hélium.

(1)

	(2)	(3)	(4)	(5)
--	-----	-----	-----	-----

Composition du blanc Ra. <sup>4</sup>He (unité : ccNTP d'hélium-3)

(1) blanc du spectro seul = 1.5.10<sup>-16</sup>

(2) contribution de la ligne d'introduction = 3.10<sup>-16</sup>

(3) contribution de la ligne de dégazage = 3.10<sup>-16</sup>

(4) résidu de dégazage (à t=0) = 1.5.10<sup>-15</sup>

(5) résidu de dégazage (après stockage) = 6.10<sup>-15</sup>

Fig.5: Diagramme des différentes contributions en hélium au "blanc" de la méthode lors des analyses tritium. (Different contributions to the helium blank during tritium analyses).

Tableau 2 : Expériences de diffusion de l'hélium dans du verre type CORNING 1724 (ballon recuit sous atmosphère d'azote : épaisseur : 1.6 mm, diamètre = 60 mm).

Température (°C)	durée du recuit (heures)	quantité d'hélium mesurée (cm <sup>3</sup> TPN d'He-4)	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)
617	17	1.02 x 10 <sup>-7</sup>	1.8 x 10 <sup>-8</sup>
617	49	1.03 x 10 <sup>-7</sup>	1.8 x 10 <sup>-8</sup>
440	8	6.40 x 10 <sup>-8</sup>	2.1 x 10 <sup>-10</sup>
330	31	5.39 x 10 <sup>-8</sup>	1.1 x 10 <sup>-12</sup>

A - 20°C (température de stockage des échantillons), cette contribution au "blanc", évaluée à partir des expériences ci-dessus est totalement négligeable (de l'ordre de 0.8 x 10<sup>-17</sup> cm<sup>3</sup> TPN d'hélium-3).

Il a été vérifié d'autre part que le rapport isotopique du "blanc" était sensiblement égal au rapport atmosphérique Ra, à la précision des mesures près. Ceci permet, à partir de la mesure des quantités totales d'hélium-3, He-3, et d'hélium-4, He-4, dans le ballon, de déduire la quantité d'hélium-3 générée par la désintégration du tritium :

$$\text{He-3}_{\text{Tritium}} = \text{He-3} - \text{Ra} \times \text{He-4}$$

La précision des mesures dépend essentiellement de la statistique de comptage de l'hélium-3, cette dernière étant elle-même liée au bruit de fond du multiplicateur d'électrons (courant d'obscurité). Les performances actuelles de l'installation sont reportées sur le Tableau 3.

Tableau 3 : Incertitude sur les mesures de tritium (à partir de 40 cm<sup>3</sup> d'eau stockés pendant au moins 6 mois)

limite de détection <sup>3</sup> He	erreur statistique	reproductibilité des standards	reproductibilité globale
1.10 <sup>-16</sup> cm <sup>3</sup> d'He-3 TPN ou 0.04 UT	0.05 UT	0.1 UT	0.2 UT

La dernière colonne indique la reproductibilité globale de la méthode, testée sur 5 échantillons d'une eau identique, de teneur en tritium égale à 2 UT et stockés environ six mois.

Notre précision actuelle est donc comparable aux meilleures installations de comptage bas-niveau. Indépendamment des améliorations envisagées de la technique de mesure au spectromètre de masse, cette méthode renferme en elle-même la possibilité d'atteindre des limites de détection encore plus basses, en particulier par l'accroissement de la taille des échantillons.



APPLICATION DE LA METHODE A LA DETERMINATION  
DE L'AGE D'UNE MASSE D'EAU :

Par la nature même de leur filiation radioactive le couple des traceurs tritium/hélium-3, en l'absence d'hélium-3 hydrothermal, constitue un outil de choix pour accéder à l'"âge" d'une parcelle d'eau, c'est-à-dire au temps écoulé entre la date où elle a quitté la surface de l'océan et la date du prélèvement

$$\tau = \lambda^{-1} \log \left[ 1 + \frac{({}^3\text{He})}{({}^3\text{H})} \right]$$

où  $({}^3\text{He})$  et  $({}^3\text{H})$  sont les quantités respectives d'hélium-3 (d'origine tritiumgénique) et de tritium dans la parcelle d'eau considérée.

Cette méthode permet d'abaissersensiblement le seuil de détermination de l'âge d'un échantillon proche de la surface : des âges de l'ordre du mois peuvent être ainsi évalués alors que la mesure du tritium seul ne pourrait permettre d'accéder à un temps d'isolement inférieur à 4 mois compte-tenu de notre limite de détection actuelle (0.1 à 0.2 TU).

De façon générale, l'"âge" déterminé par la méthode  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$  ne doit pas être considéré comme l'âge réel d'une masse d'eau. Il est, en effet, très affecté par les processus de mélange. Cependant, les deux exemples qui suivent montrent l'intérêt de l'utilisation de l'âge  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$  dans des conditions particulières.

Le couple tritium/hélium-3 est bien adapté à l'étude de la circulation générale en Atlantique Nord. Celle-ci est essentiellement gouvernée par le tourbillon anticyclonique subtropical, les eaux étant alimentées en tritium lors des effleurements d'hiver essentiellement par des processus d'advection le long des isopycnes. C'est ainsi que nous avons mis en évidence une nette asymétrie Nord Est-Sud Ouest dans l'âge des eaux thermoclinales de part et d'autre des Açores (ANDRIE et MERLIVAT, 1987b). Cette asymétrie est le résultat d'un équilibre entre les processus de ventilation et la pénétration du tritium en profondeur (importants au Nord Est et faibles au Sud Ouest).

Enfin, les données hélium-3 et tritium des campagnes PHYCEMED en Méditerranée permettent de calculer pour les eaux profondes du Golfe du Lion un âge tritium-hélium de 12 ans. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en ne considérant que les données tritium et un modèle vertical d'advection - diffusion qui évaluait à 11 ans le temps de renouvellement des eaux profondes (ANDRIE et MERLIVAT, 1987a).

## BIBLIOGRAPHIE

C. ANDRIE and L. MERLIVAT (1987) : Tritium in the Western Mediterranean Sea during 1981 Phycemed cruise ; accepté dans Deep-Sea Research.

C. ANDRIE and L. MERLIVAT (1987) : Use of tritium and helium-3 for oceanographic processes study. An example : The Northeastern Atlantic Ocean (ce volume).

W.B. CLARKE, W.J. JENKINS and Z. TOP (1976) : Determination of tritium by mass spectrometric measurements of  $^3\text{He}^+$ . International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 27 . pp. 515-522.

W.J. JENKINS (1981) : Mass spectrometric measurements of tritium and  $^3\text{He}$ . Proc. consult. group - Meeting on low-level tritium measurements (IAEA-Vienna) pp. 179-189.



## ANNEXE 2

Variabilité des pressions partielles de CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique dans l'Atlantique tropical, C. OUDOT et C. ANDRIE, *Oceanologica Acta*, 9 N°2, 169-177, 1986.

CO<sub>2</sub> fluxes in the tropical Atlantic ocean during FOCAL cruises, C. ANDRIE, C. OUDOT, C. GENTHON and L. MERLIVAT, *Journal of Geophysical Research*, 91, 11741-11755, 1986.

Evolution du CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique sur la période 1982-1984 dans l'Atlantique tropical, C. OUDOT, C. ANDRIE and Y. MONTEL, *Deep-Sea Research*, 34 (7A), 1107-1138, 1987.





# Variabilité des pressions partielles de CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique dans l'Atlantique tropical

CO<sub>2</sub>  
Eau de mer  
Air  
Upwelling  
Advection zonale  
CO<sub>2</sub>  
Seawater  
Air  
Upwelling  
Zonal advection

Claude OUDOT <sup>a</sup>, Chantal ANDRIÉ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM), B.P. 1386, Dakar, Sénégal.

<sup>b</sup> Laboratoire de Géochimie Isotopique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

Reçu le 29/7/85, révisé le 18/11/85, accepté le 5/12/85.

## RÉSUMÉ

Les variabilités spatiales et saisonnières des résultats de mesures des pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer de surface et dans l'air recueillis en janvier et juillet 1983 dans l'Atlantique tropical sont présentées et analysées. Dans la ceinture équatoriale 5°N-5°S, la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer de surface, généralement plus élevée que celle dans l'air, augmente d'est en ouest en saison chaude (janvier) aussi bien qu'en saison froide (juillet). Une augmentation parallèle de la concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique est constatée également le long de l'équateur. La comparaison des variations de la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique et de la température de surface de la mer nous conduit à admettre que les pressions partielles de CO<sub>2</sub> les plus élevées ne sont pas observées dans les eaux de surface remontées par l'upwelling, plus froides et plus riches en sels nutritifs, et que le réchauffement de l'eau de mer de surface entraînée par la circulation zonale vers l'ouest dans le courant équatorial Sud pourrait expliquer l'accroissement de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à la surface de la mer en zone équatoriale.

*Oceanol. Acta*, 1986, 9, 2, 169-177.

## ABSTRACT

Variability of oceanic and atmospheric CO<sub>2</sub> partial pressures in the tropical Atlantic

The spatial and seasonal variations of measurements of the partial pressures of CO<sub>2</sub> in surface seawater and in the air, collected during January and July 1983 in the tropical Atlantic Ocean, are shown and analyzed. In the 5°N-5°S equatorial belt, the sea surface CO<sub>2</sub> partial pressure, usually higher than that in the air, increases from East to West during the warm season (January), as well as in the cold season (July). An increase in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from East to West is also found along the equator. Comparison of variations of the oceanic CO<sub>2</sub> partial pressure and the sea surface temperature permits us to remark that the highest surface CO<sub>2</sub> partial pressures are not observed in the upwelling waters, which are colder and have higher nutrient concentrations, and that the warming of surface seawater advected westward in the South equatorial current could explain the increase in the CO<sub>2</sub> partial pressure at the sea surface in the equatorial area.

*Oceanol. Acta*, 1986, 9, 2, 169-177.

## INTRODUCTION

C'est un fait bien connu aujourd'hui que l'océan joue un rôle important dans le cycle atmosphérique du gaz carbonique CO<sub>2</sub> car il peut fixer le CO<sub>2</sub> de l'air et ainsi freiner l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique consécutive à l'utilisation croissante des combustibles

fossiles et à un degré moindre à l'action anthropogénique sur la biosphère. Environ la moitié du CO<sub>2</sub> anthropogénique libéré est resté dans l'air (Machta *et al.*, 1977), cela donne une idée de la capacité de l'océan à absorber le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Mais l'océan pris dans son ensemble n'est pas homogène, et toutes les régions océaniques n'ont pas la même capacité à fixer le CO<sub>2</sub>

atmosphérique. Les eaux de surface des hautes latitudes sont considérées depuis longtemps comme un puits pour le  $\text{CO}_2$  atmosphérique tandis que les eaux amenées à la surface par les upwellings aux latitudes basses et moyennes agissent comme une source.

Le travail présenté ici est une contribution aux recherches des océanographes qui ont entrepris de dresser une carte globale de la distribution des pressions partielles de  $\text{CO}_2$ , dans les eaux océaniques de surface, afin de déterminer le flux net de  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et l'océan. Avec une étude des variations saisonnières sur une base régionale, il vise à comprendre le mode des échanges de  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et la mer et à définir la part des zones tropicales avec une référence particulière à la ceinture équatoriale dans le budget global du gaz carbonique. Pour ce faire, les campagnes océanographiques du Programme climatique français FOCAL (Merle, 1982) ont été mises à profit pour surveiller les variations spatiales et saisonnières des pressions de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer de surface et dans l'air.

Dans ce manuscrit, nous présentons les résultats de deux campagnes réalisées en 1983, en janvier et en juillet, c'est-à-dire en saison chaude et en saison froide de l'Océan Atlantique équatorial oriental et central.

## MÉTHODES

Les mesures de pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'air ( $p\text{CO}_2$ ) et dans l'eau de mer ( $\text{PCO}_2$ ) sont réalisées par absorption infra-rouge dans deux analyseurs de gaz carbonique ADC 225 Mark III fonctionnant en mode différentiel, l'un pour  $p\text{CO}_2$  et l'autre pour  $\text{PCO}_2$ .

L'air troposphérique, pompé à 10 m au-dessus du niveau de la mer, desséché sur un piège à basse température ( $-30^\circ\text{C}$ ) puis sur une colonne de pentoxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$ , circule dans la cellule Analyse de l'analyseur infra-rouge tandis que la cellule Référence est balayée par un courant d'air fourni par une bouteille d'air comprimé de composition connue en  $\text{CO}_2$ . Le signal de l'analyseur est comparé avec ceux produits par une série de trois mélanges étalons de  $\text{CO}_2$  dans l'air fournis par l'Air Liquide. De la concentration en  $\text{CO}_2$  de l'air ainsi déterminée, exprimée en parties par million (ppm), on déduit la pression partielle exprimée en microatmosphères ( $\mu\text{atm}$ ) en tenant compte de la pression atmosphérique et de l'humidité relative.

La détermination de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer est réalisée par équilibrage entre un courant d'air fourni par une bouteille d'air comprimé et l'échantillon d'eau de mer suivant un procédé dérivé de celui de Takahashi *et al.* (1976). Cet équilibrage a lieu dans le flacon même de prélèvement d'eau de mer (500 ml) après déplacement d'un certain volume d'eau grâce à un plongeur en téflon pour permettre l'introduction d'un tube à dispersion de gaz. L'air entraîné par une pompe à membrane se disperse en fines bulles dans l'échantillon d'eau thermostaté ( $25,0^\circ\text{C}$ ) et circule en circuit fermé traversant une boucle d'échantillonnage. L'air ainsi équilibré contenu dans la boucle est injecté au moyen d'une vanne dans le courant d'air qui balaye

en permanence la cellule Analyse de l'analyseur infra-rouge. Le signal de l'analyseur est enregistré et comparé avec ceux produits par une série de trois mélanges étalons dans l'air fournis par l'Air Liquide, et injectés dans les mêmes conditions que l'air équilibré avec l'échantillon. De la concentration en  $\text{CO}_2$  de l'air ainsi équilibré et saturé de vapeur d'eau, on déduit la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon d'eau de mer, qu'on ramène ensuite à la température *in situ* de l'échantillon. La pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer est exprimée en microatmosphères ( $\mu\text{atm}$ ).

Lors des déterminations au laboratoire, au cours des essais méthodologiques, la précision des mesures était de  $\pm 0,3 \mu\text{atm}$  pour la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'air et  $\pm 1,7 \mu\text{atm}$  pour celle dans l'eau de mer. Mais en mer, en raison des vibrations communiquées à l'appareil infra-rouge par les mouvements du navire, qui accroissent le bruit de fond du signal en raison du principe même de construction de l'appareil, la sensibilité doit être réduite et la précision n'est plus que de  $\pm 0,6 \mu\text{atm}$  pour les mesures de  $p\text{CO}_2$  (coefficient de variation =  $\pm 0,2\%$ ) et  $\pm 3,0 \mu\text{atm}$  pour celles de  $\text{PCO}_2$  (coefficient de variation =  $\pm 0,8$  à  $1,0\%$ ).

Les mesures de vitesse du vent sont obtenues avec un anémomètre à coupelles monté sur un mât et situé à côté de la prise d'air pour la détermination de  $p\text{CO}_2$ , c'est-à-dire à 10 mètres au-dessus du niveau de la mer. La mesure de vitesse du vent est moyennée pendant la durée de l'analyse de  $\text{CO}_2$  dans l'air (de 30 à 60 minutes), le bateau étant stoppé pour la réalisation de la station hydrologique.

## PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Les résultats de  $\text{PCO}_2$  dans l'eau de mer de surface sont présentés pour les campagnes de janvier et juillet le long des trois radiales transéquatoriales  $4^\circ\text{W}$ ,  $23^\circ\text{W}$  et  $35^\circ\text{W}$ , entre les latitudes  $5^\circ\text{N}$  et  $5^\circ\text{S}$  sur la figure 1. En janvier (A), aussi bien qu'en juillet (B), les valeurs de  $\text{PCO}_2$  à la surface de la mer augmentent d'est ( $4^\circ\text{W}$ ) en ouest ( $35^\circ\text{W}$ ) et elles sont généralement plus élevées au sud de l'équateur qu'au nord de ce dernier. Les valeurs extrêmes enregistrées entre  $5^\circ\text{N}$  et  $5^\circ\text{S}$  sont  $305 \mu\text{atm}$  à  $4^\circ\text{N}$ ,  $4^\circ\text{W}$  en janvier et  $391 \mu\text{atm}$  à  $4^\circ\text{S}$ ,  $35^\circ\text{W}$  en juillet. Les valeurs moyennes au nord et au sud de l'équateur sont reportées dans le tableau. Cette dissymétrie, par rapport à l'équateur, dans la distribution méridienne de  $\text{PCO}_2$  dans l'Atlantique n'est pas un fait nouveau et elle a été précédemment décrite par Keeling et Waterman (1968) dans l'Atlantique équatorial oriental. Ces auteurs avaient alors associé les pressions partielles élevées de  $\text{CO}_2$  avec les températures basses de l'eau de mer de surface, suggérant ainsi l'influence de l'upwelling. D'après nos résultats, les valeurs les plus élevées de  $\text{PCO}_2$  n'apparaissent pas être reliées aux températures les plus basses (fig. 1) et en particulier la diminution de la température de surface avec l'établissement de l'upwelling à  $4^\circ\text{W}$  en juillet au sud de l'équateur (tab. et fig. 1) n'est pas accompagnée par une augmentation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Ce désaccord sera discuté plus loin.

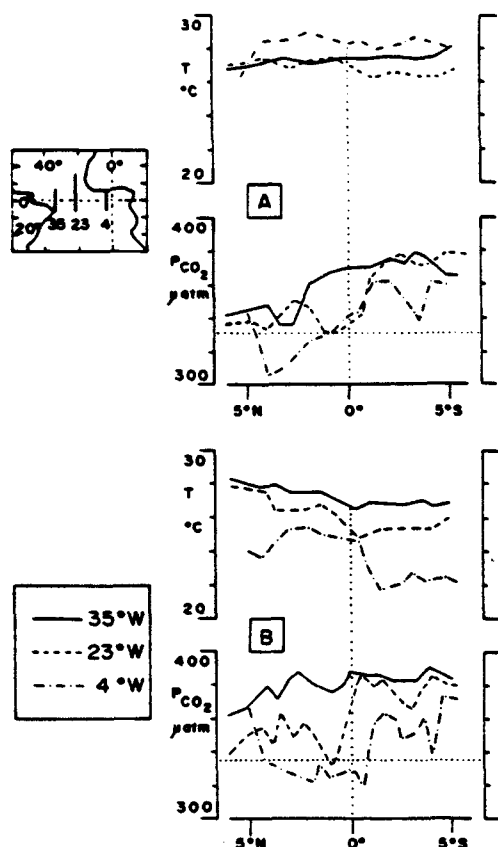


Figure 1  
Distributions méridiennes de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, PCO<sub>2</sub> (µatm) et de la température T (°C) à la surface de la mer le long des radiales transequatoriales 4°W, 23°W et 35°W (voir à gauche la position des radiales et la signification des courbes), en janvier (A) et en juillet (B) 1983. Les lignes horizontales en pointillés représentent le niveau moyen de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'air (332 µatm en janvier et 335 µatm en juillet).

Meridional distributions of surface water CO<sub>2</sub> partial pressure PCO<sub>2</sub> (µatm) and sea surface temperature T (°C) along the equatorial cross-sections 4°W, 23°W and 35°W (see on the left for the position of the sections and the meaning of the curves), in January (A) and July (B) 1983. Horizontal dotted lines represent the average level of the air CO<sub>2</sub> partial pressure (332 µatm in January and 335 µatm in July).

Le long de la radiale orientale (4°W), la pression partielle moyenne de CO<sub>2</sub> à la surface de la mer ne change pas beaucoup entre janvier et juillet 1983 (tab.), tandis que le long de la radiale occidentale (35°W) elle augmente nettement. En considérant les valeurs du tableau, l'augmentation de PCO<sub>2</sub>, moyennée entre 5°N et 5°S, entre janvier et juillet 1983 est de 3 µatm à 4°W, 13 µatm à 23°W et 18 µatm à 35°W. Dans le même temps, la variation saisonnière de la température de surface est plus grande à l'est qu'à l'ouest (tab.).

Excepté au nord de l'équateur à 4°W, la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau de surface équatoriale Atlantique est pratiquement partout plus élevée que celle dans l'atmosphère, dont la valeur est proche de 335 µatm (fig. 1), en janvier aussi bien qu'en juillet 1983. Nous pouvons donc prévoir dès maintenant que la ceinture équatoriale Atlantique se comportera comme une source permanente de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère.

Comparée à la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique, la pression partielle atmosphérique est relativement uniforme selon la latitude et la longitude en zone équatoriale (gamme de variation inférieure à 1%) et change relativement peu suivant la saison : elle est seulement un peu plus élevée en juillet (335 µatm en moyenne) qu'en janvier (332 µatm) suivant en cela les variations saisonnières de la pression atmosphérique (Hastenrath, Lamb, 1977). Cependant, lorsqu'on examine de près les variations de la concentration en CO<sub>2</sub> de l'air (encore appelée fraction molaire de CO<sub>2</sub>, fCO<sub>2</sub>), celles-ci sont loin d'être négligeables (fig. 2) : fCO<sub>2</sub> varie entre les valeurs extrêmes 340,2 et 346,7 ppm. En juillet (fig. 2 B et tab.) fCO<sub>2</sub> augmente progressivement d'est (4°W) en ouest (35°W); en janvier (fig. 2 A et tab.) le gradient zonal n'est pas aussi régulier : fCO<sub>2</sub> est nettement plus élevé à 22°W qu'à 35°W, surtout au nord de l'équateur. L'accroissement zonal vers l'ouest de fCO<sub>2</sub> du mois de juillet est à comparer avec l'augmentation de l'anomalie de pression partielle de CO<sub>2</sub> de surface, qui représente

#### Tableau

Valeurs moyennes au nord et au sud de l'équateur (5°N-0° et 0°-5°S) de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, PCO<sub>2</sub>, de la température T et de la salinité S à la surface de la mer, de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique, de la vitesse du vent (hauteur 60 cm) et du flux net de CO<sub>2</sub> à l'interface air-mer.

Average values north and south of the equator (5°N-0° and 0°-5°S): CO<sub>2</sub> partial pressure (PCO<sub>2</sub>); temperature (T) and salinity (S) at the sea surface; atmosphere CO<sub>2</sub> concentration (fCO<sub>2</sub>); wind speed (altitude 60 cm); and net CO<sub>2</sub> flux across the air-sea interface.

	35°W		23°W		4°W	
	Nord	Sud	Nord	Sud	Nord	Sud
PCO <sub>2</sub> (µatm) :						
Janvier	354	372	338	366	327	354
Juillet	378	384	351	379	335	352
T (°C) :						
Janvier	27,1	27,6	27,1	26,6	28,5	28,3
Juillet	27,5	26,8	26,6	25,3	24,8	22,8
S :						
Janvier	35,9	36,4	35,6	36,0	35,1	35,3
Juillet	35,9	36,2	35,5	36,0	35,4	35,6
fCO <sub>2</sub> (ppm) :						
Janvier	344,5	342,2	345,8	342,5	343,5	342,1
Juillet	344,3	344,4	344,0	343,7	343,4	343,6
Vent (m. s <sup>-1</sup> ) :						
Janvier	6,5	5,8	3,9	4,7	2,8	3,9
Juillet	5,8	5,4	7,1	6,4	4,6	4,7
Flux (mmol. m <sup>-2</sup> . j <sup>-1</sup> ) :						
Janvier	5,1	9,1	0,3	4,6	0,4	2,6
Juillet	9,9	9,2	4,3	12,5	-0,5	2,7



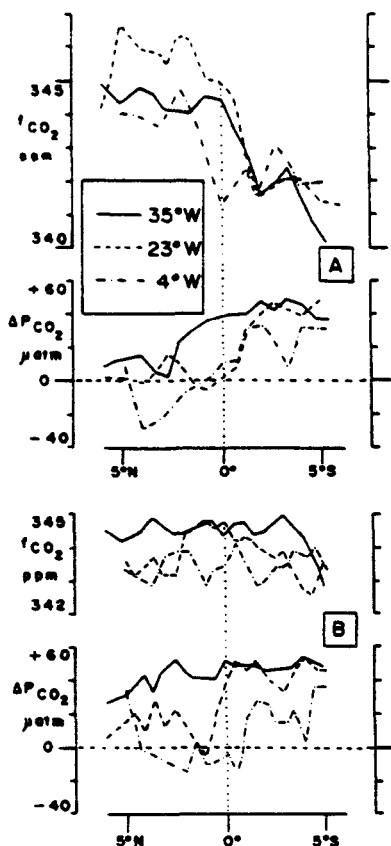


Figure 2

Distributions méridiennes de la concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique  $f\text{CO}_2$  (ppm) et de l'anomalie de pression partielle de  $\text{CO}_2$  de surface  $\Delta\text{PCO}_2$  (écart entre les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  océanique  $\text{PCO}_2$  et atmosphérique  $p\text{CO}_2$ , en  $\mu\text{atm}$ ) le long des radiales transéquatoriales  $4^\circ\text{W}$ ,  $23^\circ\text{W}$  et  $35^\circ\text{W}$ , en janvier (A) et en juillet (B) 1983.

Meridional distributions of atmosphere  $\text{CO}_2$  concentration  $f\text{CO}_2$  (ppm) and the surface  $\text{CO}_2$  partial pressure anomaly  $\Delta\text{PCO}_2$  (deviation of sea surface  $\text{PCO}_2$  from atmospheric  $\text{CO}_2$  partial pressure in  $\mu\text{atm}$ ) along the equatorial cross-sections  $4^\circ\text{W}$ ,  $23^\circ\text{W}$  and  $35^\circ\text{W}$ , in January (A) and in July (B) 1983.

la déviation de  $\text{PCO}_2$  par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère  $p\text{CO}_2$  (fig. 2). Cette augmentation concomitante de la concentration atmosphérique en  $\text{CO}_2$  avec l'anomalie de  $\text{CO}_2$  de surface suggère à première vue un enrichissement en  $\text{CO}_2$  de l'air entraîné par la circulation des alizés au-dessus de la ceinture équatoriale dont l'eau de surface est sursaturée en  $\text{CO}_2$ . Par ailleurs en janvier, il y a un gradient méridien prononcé de  $f\text{CO}_2$  le long des trois radiales (fig. 2 A) : à  $23^\circ\text{W}$  en particulier, l'air au nord de l'équateur est plus riche que celui au sud, en moyenne 3,3 ppm (tab.). Ce gradient méridien n'existe pas en juillet 1983 (fig. 2 et tab.).

#### Flux net de $\text{CO}_2$ : source et puits

Le flux net de  $\text{CO}_2$  à travers l'interface air-mer peut être calculé par la méthode du gradient (Liss, Slater, 1974). Selon l'équation désormais classique décrivant les échanges gazeux entre air et eau, le flux net de  $\text{CO}_2$  par mètre carré  $F$  échangé entre l'océan et l'atmosphère est proportionnel à la différence de concentrations de  $\text{CO}_2$  de part et d'autre de l'interface :

$$F = k_t \times \alpha \times (\text{PCO}_2 - p\text{CO}_2) \quad (1)$$

où  $k_t$ , représente le coefficient de transfert à l'interface,  $\alpha$  la solubilité de  $\text{CO}_2$  à la température de l'eau de mer

de surface,  $\text{PCO}_2$  et  $p\text{CO}_2$  les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  précédemment définies.

Sur la base des différences observées entre les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'eau et dans l'air, nous avons tenté une évaluation du flux net de  $\text{CO}_2$  à travers l'interface en janvier et juillet le long des trois radiales. Pour déterminer le coefficient de transfert, nous avons utilisé la relation de Broecker *et al.* (1978) qui lie linéairement le coefficient de transfert de masse à la vitesse du vent  $V$  :

$$k_t = 5,24 V - 10,26 \quad (2)$$

avec  $k_t$ , exprimé en  $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $V$  en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette relation a été établie expérimentalement dans un tunnel à vent, la vitesse du vent étant mesurée à 60 cm au-dessus de l'eau. La vitesse du vent mesurée sur le bateau à une hauteur de 10 m a donc été convertie en vitesse à 0,6 m en supposant un profil logarithmique du vent et un coefficient de frottement de  $1,5 \times 10^{-3}$  (Wanninkhof *et al.*, 1985) par la relation

$$V_{0,6} = 0,73 V_{10} \quad (3)$$

La relation de Broecker *et al.* (1978) est valable pour des vents supérieurs à  $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et inférieurs à  $16 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour des vitesses de vent inférieures à  $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui a été observé rarement en janvier 1983 (4% des cas seulement) dans la bande équatoriale  $5^\circ\text{N}$ - $5^\circ\text{S}$  et jamais en juillet 1983, nous avons utilisé la relation suivante :

$$k_t = 0,11 V \quad (4)$$

qui représente le segment de droite reliant l'origine des axes ( $k_t = 0$  pour  $V = 0$ ) et la droite (2) pour  $V = 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le tableau indique le vent moyen, ramené à une hauteur de 60 cm, observé pendant les deux campagnes de 1983 au nord et au sud de l'équateur. La vitesse maximum de vent enregistrée à 10 m étant de  $12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $8,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  à 60 cm) l'influence des bulles sur l'échange gazeux à l'interface est négligeable (Merlivat, Memery, 1983; Broecker, Siems, 1984). Le coefficient de transfert  $k_t$ , encore appelé vitesse de piston, dépend de la diffusion moléculaire  $D$  du gaz considéré dans l'eau et de la viscosité de l'eau  $\nu$ , c'est-à-dire de la température de l'eau. Suivant Ledwell (1984) et Wanninkhof *et al.* (1985), nous avons supposé que  $k_t$  variait avec  $\sqrt{D/\nu}$  pour ramener  $k_t$ , calculé à partir de la relation (2) dans les conditions d'expérimentation de Broecker *et al.* (1978) à une valeur correspondant à la température de l'eau de mer *in situ*. Les résultats du calcul des flux à chaque station, c'est-à-dire tous les 30 milles généralement, sont reportés graphiquement pour les trois radiales ( $4^\circ\text{W}$ - $23^\circ\text{W}$ - $35^\circ\text{W}$ ) en janvier et juillet 1983 (fig. 3). Le flux s'échappant de la mer est compté positivement et le flux entrant dans l'océan négativement. Comme on pouvait s'y attendre de la distribution de  $\text{PCO}_2$  (fig. 1) ou  $\Delta\text{PCO}_2$  (fig. 2), sur la presque totalité de la ceinture équatoriale le flux net de  $\text{CO}_2$  à travers l'interface est un flux sortant de la mer, généralement plus faible au nord qu'au sud de l'équateur (tab.). Il y a peu d'endroits où le flux de  $\text{CO}_2$  est un flux rentrant dans la mer : des flux négatifs appréciables ne sont relevés qu'à  $4^\circ\text{W}$  au nord de

l'équateur principalement et en juillet surtout. Le bilan net sur la largeur de la ceinture équatoriale 5°N-5°S est toujours un flux sortant, quelle que soit la saison, qui croît d'est en ouest (fig. 3 à droite). Les résultats de Roos et Gravenhorst (1984) confirment le rôle prépondérant de la partie ouest de la zone équatoriale dans l'évasion de CO<sub>2</sub> océanique vers l'atmosphère. La figure 3 indique en outre que le flux net moyen de CO<sub>2</sub> est plus élevé en juillet qu'en janvier à 35°W et à 23°W surtout et qu'à 4°W, c'est l'inverse qui se produit, car compte tenu du renforcement du vent en juillet plus accentué au nord qu'au sud de l'équateur (tab.) le flux rentrant le long de 4°W est plus important à cette saison-là. La gamme de variations du flux net de CO<sub>2</sub> que nous avons estimé pour chaque station de la ceinture équatoriale est très étendue : de -2,7 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 0°30 S, 4°W à 16,4 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 4°S, 23°W, et le flux net moyen de CO<sub>2</sub> (moyenne annuelle) dans la ceinture équatoriale 5°N-5°S entre les longitudes 4°W et 35°W serait donc de 5,1 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, c'est-à-dire 1,9 mol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. Il ne faut pas perdre de vue que cette estimation est une approximation compte tenu de l'incertitude liée à l'évaluation du coefficient de transfert, basée sur des résultats expérimentaux établis en laboratoire et appliqués aux conditions de l'océan du large où les vagues déferlantes pourraient jouer un rôle majeur à travers

l'injection de bulles d'air. En zone équatoriale Atlantique, la vitesse du vent observé pendant cette étude est toujours bien inférieure à la limite de modification du coefficient de transfert par les bulles (Merlivat, Memery, 1983; Broecker, Siems, 1984). Pour juger de la validité de notre estimation du flux net de CO<sub>2</sub>, nous pouvons la comparer avec les résultats de Smethie *et al.* (1984), obtenus dans la même région en déterminant *in situ* le coefficient d'échange de CO<sub>2</sub> par la méthode du radon. Ces auteurs rapportent un flux net moyen de 1,3 mol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>, soit un résultat un peu plus faible que le notre. Mais cette valeur moyenne est obtenue pour une bande océanique plus large (10°N-10°S) et de plus en hiver (novembre 1982-février 1983), saison pour laquelle notre estimation du flux de CO<sub>2</sub> est également plus faible : le flux net moyen de CO<sub>2</sub> en janvier (fig. 3) est 3,7 mmol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>, soit 1,4 mol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. La concordance des résultats est assez remarquable compte tenu de la différence des méthodes d'approche pour l'évaluation des coefficients de transfert de CO<sub>2</sub> entre l'atmosphère et l'océan. En extrapolant notre résultat du flux net moyen sur toute la longueur de la ceinture équatoriale Atlantique, celle-ci libérerait 0,14 gigatonnes de carbone par an dans l'atmosphère. Durant ces dernières années, l'émission annuelle de CO<sub>2</sub> provenant de l'activité industrielle était de 5 gigatonnes de carbone (Elliot *et al.*, 1985). Le flux équatorial Atlantique représenterait donc 2,8% de la source anthropogénique de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère.

Selon nos données récoltées en 1983, qui confirment les résultats de Smethie *et al.* (1984), la seule zone où l'océan peut être classé comme un puits de CO<sub>2</sub> est la région au nord de 10°N en janvier. En hiver boréal, le refroidissement de l'eau de surface augmente la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau et en conséquence abaisse la pression partielle de CO<sub>2</sub> en-dessous de l'équilibre avec l'atmosphère. Le long du méridien 23°W (fig. 4), pour une diminution d'environ 4°C de la température de surface de la mer entre 5°N et 14°N, la salinité restant identique, la diminution observée de PCO<sub>2</sub> est environ 50 µatm (elle descend à 278,5 µatm), alors que la diminution attendue du refroidissement sans échange de CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère devrait être 60 µatm (McIntyre, 1978). En été, ce puits disparaît parce que le réchauffement saisonnier de l'hémisphère nord augmente la pression partielle de CO<sub>2</sub> de surface qui atteint 406,5 µatm. En fait à l'extrémité nord de la radiale (fig. 4) le réchauffement saisonnier général est perturbé par un refroidissement local qui est induit par une remontée d'eau subsurface qui, sans atteindre la surface, la modifie suffisamment comme l'atteste l'augmentation de la concentration de phosphate. C'est en effet la région du dôme de Guinée, entre 11°N et 14°N (Voituriez, 1981), où la thermocline se rapproche très près de la surface, et à l'instar des zones d'upwelling on retrouve l'association bien connue des pressions partielles élevées de CO<sub>2</sub> avec les concentrations élevées de phosphate (Keeling, 1968; Miyaké *et al.*, 1974; Broecker, Peng, 1982). Comme précédemment pour la ceinture équatoriale, la distribution du flux net de CO<sub>2</sub> est montrée pour les deux saisons (fig. 4 en haut) et le flux net moyen entre 5°N et 14°N est aussi calculé et représenté

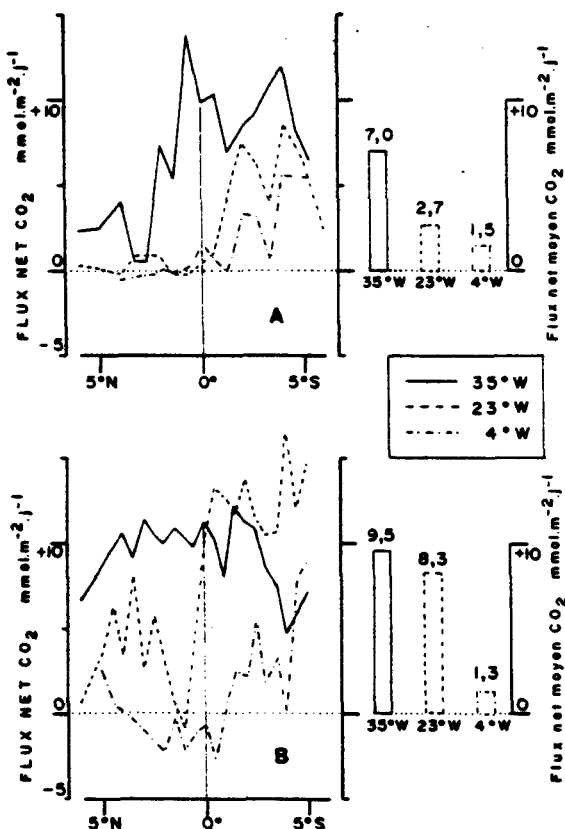


Figure 3  
Distributions méridiennes du flux net de CO<sub>2</sub> (mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) et du flux net moyen entre 5°N et 5°S (mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) à travers l'interface air-mer, le long des radiales transequatoriales 4°W, 23°W et 35°W en janvier (A) et en juillet (B) 1983. Le flux s'échappant de la mer est compté positivement.

Meridional distributions of the net CO<sub>2</sub> flux (mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) and the 5°N-5°S average net CO<sub>2</sub> flux (mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) across the air-sea interface, along the equatorial cross-sections 4°W, 23°W and 35°W in January (A) and in July (B) 1983. The escaping flux from the sea is counted as positive.

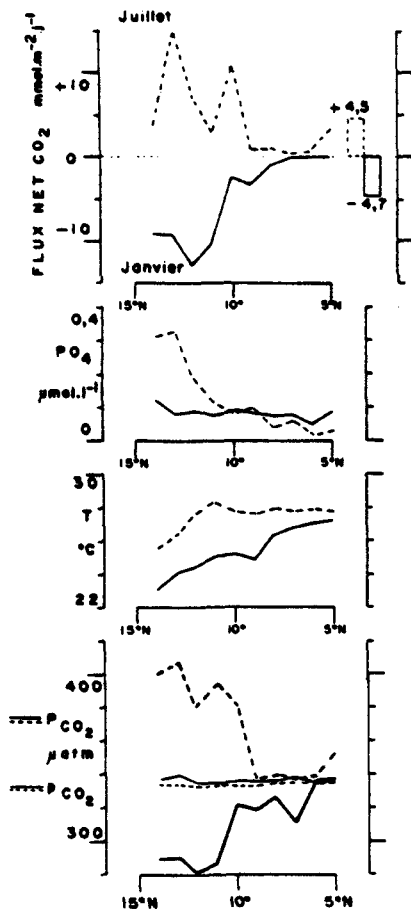


Figure 4

Distributions méridiennes le long de la radiale 23°W (entre 5°N et 14°N) des pressions partielles de CO<sub>2</sub> (μatm) dans l'eau de mer de surface PCO<sub>2</sub> et dans l'air pCO<sub>2</sub>, de la température de surface de la mer T (°C), de la concentration de phosphate PO<sub>4</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>) et du flux net de CO<sub>2</sub> (mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) en janvier (traits pleins) et en juillet (tirets) 1983. Comme pour la figure 3, le flux s'échappant de la mer est compté positivement et le flux net moyen de CO<sub>2</sub> (mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) entre 5°N et 14°N est représenté sur la droite.

*Meridional distributions along the 23°W section (between 5°N and 14°N) of CO<sub>2</sub> partial pressures (μatm) in surface seawater PCO<sub>2</sub> and in the air pCO<sub>2</sub>; the sea surface temperature T (°C); phosphate concentration PO<sub>4</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>); and the net CO<sub>2</sub> flux (mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>); in January (solid curves) and in July (dashed curves) 1983. As in Figure 3, the escaping flux from the sea is counted as positive and the 5°N-14°N average net CO<sub>2</sub> flux (mmol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) is represented on the right.*

à droite : le flux net moyen de CO<sub>2</sub> entrant dans la mer en janvier est environ le même que le flux moyen s'échappant dans l'atmosphère en juillet. Mais dans l'ignorance de la durée de chaque situation, nous ne pouvons pas en tirer de conclusion sur le bilan annuel du flux net de CO<sub>2</sub> dans cette bande de latitude. A noter que le flux net moyen de CO<sub>2</sub> entre 5°N et 14°N que nous avons estimé en janvier (-4,7 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> soit -1,7 mol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) est très proche de celui mentionné par Smethie *et al.* (1984) (-1,4 mol.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>) pour la zone au nord de 10°N à la même époque.

## DISCUSSION

### Pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau de surface

Le gradient zonal de PCO<sub>2</sub> océanique le long de l'équateur précédemment décrit ne s'accorde pas avec la carte de distribution globale de Keeling (1968), confirmée par Broecker et Peng (1982), selon lesquels

PCO<sub>2</sub> est plus élevé dans la partie orientale que dans la partie occidentale à cause de l'upwelling. Cependant les observations de GEOSECS dans l'Atlantique (Bainbridge, 1981) avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> à la surface de la mer près de l'équateur plus élevées sur le rail oriental sont conformes à nos résultats. La carte synoptique des différences moyennes annuelles de CO<sub>2</sub> à travers l'interface air-mer dans l'Atlantique nord présentée par Roos et Gravenhorst (1984) montre des sursaturations de CO<sub>2</sub> plus élevées dans la zone occidentale de l'Atlantique équatorial. D'après nos résultats, les valeurs de PCO<sub>2</sub> les plus élevées ne sont pas associées aux températures les plus froides (fig. 1 B), mais au contraire PCO<sub>2</sub> augmente d'est en ouest en même temps que la température (tab.). De plus le refroidissement important de la zone sud-équatoriale à 4°W entre janvier et juillet, qui est traditionnellement attribué à l'apparition de l'upwelling dans cette région comme l'atteste l'augmentation des sels nutritifs (PO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub>) à la surface de la mer (Voituriez, Herbland, 1977; Oudot, 1983), n'est pas accompagné par l'augmentation de PCO<sub>2</sub> (fig. 5). Dans ces conditions, ce n'est pas l'upwelling équatorial seul qui peut entraîner un accroissement de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à la surface de l'océan et les valeurs élevées de PCO<sub>2</sub> observées toute l'année dans la ceinture équatoriale doivent avoir une autre origine. Broecker et Peng (1982) sur la base des plus faibles concentrations de <sup>14</sup>C relevées dans l'eau de surface équatoriale, avaient conclu que la remontée

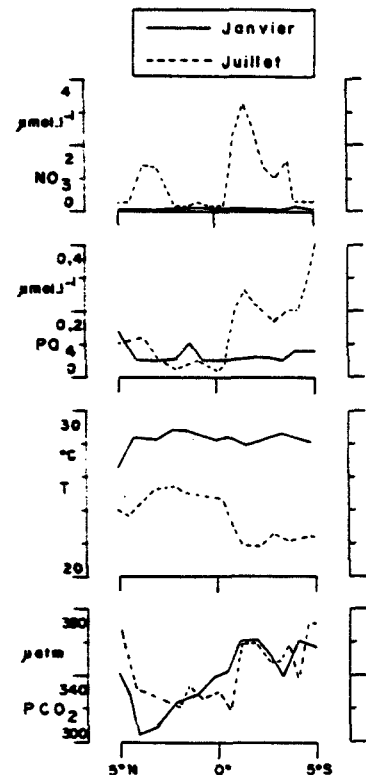


Figure 5

Distributions méridiennes le long de la radiale transéquatoriale 4°W de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, PCO<sub>2</sub> (μatm), de la température T (°C), et des concentrations de phosphate PO<sub>4</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>) et nitrate NO<sub>3</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>) à la surface de la mer, en janvier (traits pleins) et en juillet (tirets) 1983.

*Meridional distributions along the 4°W equatorial cross-section of CO<sub>2</sub> partial pressure PCO<sub>2</sub> (μatm); temperature T (°C); phosphate concentration PO<sub>4</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>); and nitrate concentration NO<sub>3</sub> (μmol.l<sup>-1</sup>) at the sea surface, in January (solid curves) and in July (dashed curves) 1983.*

à l'équateur des eaux subsuperficielles riches en CO<sub>2</sub> était à l'origine de « l'anomalie équatoriale de CO<sub>2</sub> » et ils avaient même utilisé cette anomalie pour calculer une vitesse d'upwelling. Cependant, ces auteurs reconnaissent aussi que les valeurs élevées de PCO<sub>2</sub> et les valeurs basses de  $\Delta^{14}\text{C}$  observées dans l'Atlantique équatorial sud-est sont plutôt dues aux eaux remontées en surface près de la côte ouest du continent sud-africain et ensuite transportées par la circulation anticyclonique australe qu'à l'upwelling équatorial proprement dit. Ainsi les eaux froides observées à 4°W pourraient avoir été réchauffées durant leur trajet depuis la côte-ouest africaine où elles étaient en équilibre avec l'atmosphère. Pour atteindre une valeur moyenne de PCO<sub>2</sub> de 352  $\mu\text{atm}$  (tab.), l'eau doit s'être réchauffée d'environ 1,2°C : un tel réchauffement est tout à fait compatible avec la carte thermique d'été de l'Atlas Hydrologique Saisonnier de Merle (1978).

Constatant que la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique augmente de 4°W à 35°W en même temps que la température de surface de la mer, nous adhérons à l'hypothèse selon laquelle le réchauffement de l'eau superficielle entraînée par le Courant Equatorial Sud (C.E.S.) serait la cause de l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à la surface de la mer. Le long de l'équateur (fig. 6), il est patent que la couche de surface, qui s'épaissit d'est en ouest, devient plus chaude et

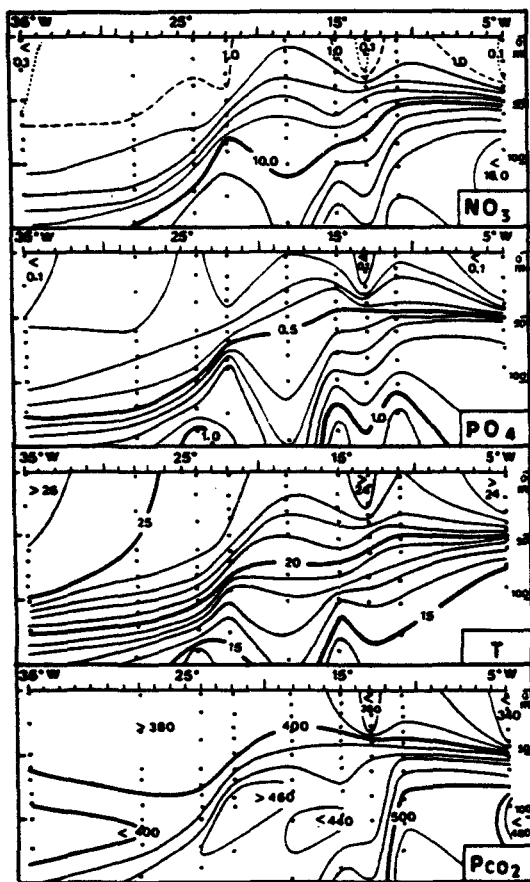


Figure 6  
Distributions verticales le long de l'équateur de la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique PCO<sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ ), de la température T (°C) et des concentrations de phosphate ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ) et de nitrate ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ) en juillet 1983.

Vertical distributions along the equator of seawater CO<sub>2</sub> partial pressure PCO<sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ ); temperature T (°C); phosphate concentration PO<sub>4</sub> ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ); and nitrate concentration NO<sub>3</sub> ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ) in July 1983.

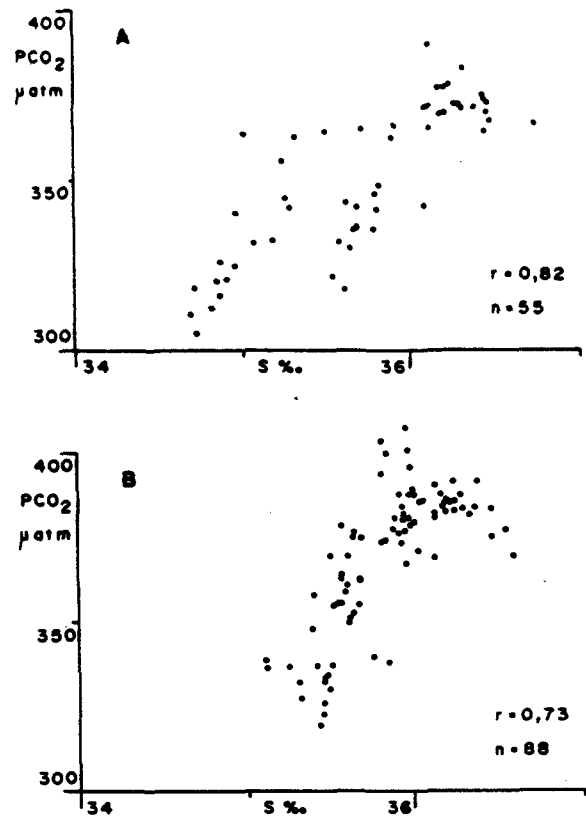


Figure 7

Variation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique PCO<sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ ) en fonction de la salinité S à la surface de la mer entre 4°W et 35°W, 5°S et 14°N, en janvier (A) et en juillet (B) 1983.

Surface seawater CO<sub>2</sub> partial pressure PCO<sub>2</sub> ( $\mu\text{atm}$ ) versus sea surface salinity S between 4°W and 35°W, 5°S and 14°N, in January (A) and in July (B) 1983.

appauvrie en sels nutritifs (PO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub>) quand sa pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente. C'est un fait bien connu que le réchauffement de l'eau de mer diminue la solubilité de CO<sub>2</sub> et accroît par conséquent la pression partielle. A l'appui de cette hypothèse, nous pouvons noter que c'est en juillet, quand le gradient est-ouest de la température de surface de la mer est le plus grand que les valeurs de PCO<sub>2</sub> les plus élevées sont relevées à 35°W (tab.). Nous remarquons en outre que les minima observés dans les distributions méridiennes de PCO<sub>2</sub> (fig. 1), principalement à 4°W et à 23°W, correspondent généralement à des flux est qui n'ont pas a priori suivi le même réchauffement que le flux ouest (C.E.S.) les entourant.

Avant de tester l'effet de la température sur PCO<sub>2</sub> pour vérifier l'hypothèse précédente, il y a lieu de s'affranchir de l'influence de la salinité qui est très forte sur PCO<sub>2</sub>, au même titre que sur le carbone minéral total, comme en témoignent les corrélations hautement significatives PCO<sub>2</sub>/salinité pour les deux campagnes de janvier et juillet 1983 (fig. 7). Pour déterminer le coefficient de PCO<sub>2</sub> en fonction de la température, nous avons donc normalisé les valeurs de PCO<sub>2</sub> à 35 (Broecker, Peng, 1982). La figure 8 rapporte les valeurs de PCO<sub>2</sub> (normalisées) de surface en fonction de la température pour la masse d'eau au sud de l'équateur, pour laquelle on est sûr de la continuité hydrologique de 4°W à 35°W. Le traitement statistique des données conduit à une relation significative positive (coefficient de corrélation = 0,74 pour n = 30) entre PCO<sub>2</sub> et la

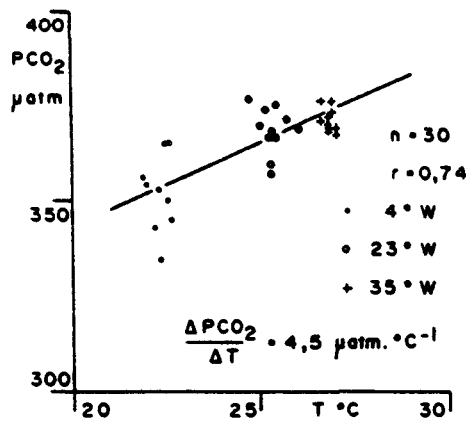


Figure 8

Variation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique  $\text{PCO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en fonction de la température  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) à la surface de la mer entre  $0^\circ$  et  $5^\circ\text{S}$  le long des trois radiales  $4^\circ\text{W}$ ,  $23^\circ\text{W}$  et  $35^\circ\text{W}$ , en juillet 1983. La pente de la droite de régression représente le coefficient de  $\text{PCO}_2$  en fonction de la température.

Surface seawater  $\text{CO}_2$  partial pressure  $\text{PCO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) versus sea surface temperature  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) between  $0^\circ$  and  $5^\circ\text{S}$  at the three sections  $4^\circ\text{W}$ ,  $23^\circ\text{W}$  and  $35^\circ\text{W}$ , in July 1983. The slope of the regression line represents the temperature coefficient of  $\text{PCO}_2$ .

température. Le coefficient de  $\text{PCO}_2$  en fonction de la température calculé par la droite des moindres carrés est  $4,5 \mu\text{atm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , c'est-à-dire  $1,3\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Les valeurs de ce coefficient rapportées dans la littérature sont plus élevées, environ  $4\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  (Kanwisher, 1963; Eriksson, 1963; Gordon, Jones, 1973 in Skirrow, 1975; Broecker, Peng, 1982). Mais comme le remarque Mac Intyre (1978), toutes ces estimations supposent un système fermé où la concentration de  $\text{CO}_2$  total reste constante. Cette condition n'est pas respectée à la surface de la mer où du  $\text{CO}_2$  peut s'échapper dans l'atmosphère et selon Mac Intyre (1978) le coefficient de  $\text{PCO}_2$  en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique, avec un échange air-mer, est  $0,5\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Notre estimation de l'influence de la température sur  $\text{PCO}_2$ , située entre ces deux limites, est donc tout à fait plausible. A noter que Takahashi *et al.* (1978) ont estimé la variation saisonnière de  $\text{PCO}_2$  de surface, dans la Mer des Sargasses, à  $1,7\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

#### Concentration atmosphérique de $\text{CO}_2$

Lors de la présentation des résultats, nous avons vu précédemment qu'en juillet 1983, la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'air augmente d'est en ouest parallèlement à  $\text{PCO}_2$  (tab.) : nous pourrions donc imaginer que le gradient zonal de la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$  le long de l'équateur est dû à l'augmentation de la température de surface de la mer. Les exemples montrant l'influence de la température de surface de la mer sur la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$  sont nombreux dans la littérature (Bolin, Keeling, 1963; Machta *et al.*, 1977; Newell, Weare, 1977; Bacastow, 1979; Bacastow *et al.*, 1980; Hanson *et al.*, 1981; Weiss *et al.*, 1982; Roos, Gravenhorst, 1984). Dans leur étude de la corrélation entre la concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique avec l'indice de l'oscillation australe (Southern Oscillation Index S.O.I.), Bacastow *et al.* (1980) notent qu'une augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique correspond à un indice plus faible, qui entraîne des alizés plus faibles, un upwelling faible ou

même inexistant et des températures de surface de la mer plus chaudes dans les régions d'upwelling. Pour eux, comme pour d'autres auteurs, l'augmentation de  $\text{CO}_2$  atmosphérique est le résultat du réchauffement de la surface de la mer qui produit un transfert net de  $\text{CO}_2$  de l'océan dans l'atmosphère. Selon Bacastow *et al.* (1980), le calcul à partir d'un modèle d'équilibre simple, conduirait à prédire pour un changement de température de  $5^\circ\text{C}$  un changement de  $\text{CO}_2$  atmosphérique de  $0,4 \text{ ppm}$ , c'est-à-dire la moitié de l'amplitude observée, ce qui semble être un accord satisfaisant pour ces auteurs. L'amplitude des variations précédemment décrites de la concentration de l'air en  $\text{CO}_2$  et de la température de surface de la mer pour la zone équatoriale Atlantique (tab. :  $0,8 \text{ ppm}$  pour  $4^\circ\text{C}$ ) peuvent donc s'accorder avec ce modèle, confortant ainsi notre hypothèse selon laquelle le réchauffement de l'eau de mer de surface équatoriale pourrait conduire aux augmentations observées de  $\text{PCO}_2$  et de la concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique le long de l'équateur.

Nous ne pouvons oublier cependant qu'il y a aussi un gradient méridien de la concentration atmosphérique de  $\text{CO}_2$  à travers la ceinture équatoriale, particulièrement aigu et opposé à celui de  $\text{PCO}_2$  océanique en hiver boréal (fig. 2A), et qui varie avec la saison. Ceci est dû à la présence de la zone intertropicale de convergence des alizés (Z.I.T.C.) qui sépare les masses d'air boréale et australe. La Z.I.T.C. se déplace avec la saison de  $0^\circ$  en janvier à  $10^\circ\text{N}$  en juillet (fig. 9). Le gradient change de signe saisonnièrement car la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'air de l'hémisphère nord est plus grande que celle de l'air de l'hémisphère sud pendant l'hiver boréal et la situation est inversée pendant l'été boréal. Au sud de l'équateur, la concentration en  $\text{CO}_2$ ,

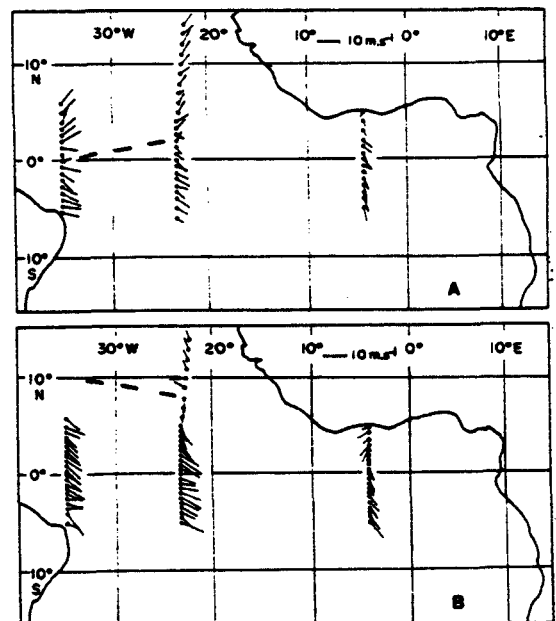


Figure 9

Distribution du vent observé à bord du navire (hauteur 10 m) pendant les campagnes de janvier (A) et juillet (B) 1983. Les segments indiquent la direction d'où souffle le vent et leur longueur est proportionnelle à la vitesse. La ligne en tirets représente la zone intertropicale de convergence Z.I.T.C.

Distribution of the shipboard wind (altitude 10 m) during the cruises of January (A) and July (B) 1983. Segments show the direction from which the wind blows and their length is proportional to the wind speed. The dashed line indicates the intertropical convergence zone I.T.C.Z.

est plus élevée en juillet qu'en janvier (fig. 2 et tab.) : cependant comme toute la bande équatoriale 5°N-5°S en juillet est sous l'influence des alizés de sud-est (fig. 9), la Z.I.T.C. étant alors bien au nord de 5°N, le gradient méridien de CO<sub>2</sub> n'apparaît pas. La Z.I.T.C. est rarement orientée parallèlement à l'équateur et l'influence des masses d'air boréale et australe se fait sentir inégalement le long de l'équateur : le changement est-ouest de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> peut donc être attribué également à un effet de la circulation atmosphérique venant renforcer l'évasion de CO<sub>2</sub> de l'océan équatorial. Le maximum de CO<sub>2</sub> atmosphérique au nord de l'équateur en janvier le long de la radiale 23°W (fig. 2A) pourrait traduire une incursion passagère vers le sud de la masse d'air boréale riche en CO<sub>2</sub> au moment des observations.

## CONCLUSION

Des résultats de mesures de pressions partielles de CO<sub>2</sub> recueillis en 1983, il ressort que la ceinture équatoriale Atlantique (5°N-5°S) est tout au long de l'année une

source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère. Le flux net de CO<sub>2</sub> s'échappant de la mer augmente d'est (4°W) en ouest (35°W) et il est plus élevé en juillet qu'en janvier. La seule zone où l'océan est capable de fixer du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère est la région au nord de 10°N et en janvier seulement. Les fortes pressions partielles de CO<sub>2</sub> à la surface de la zone équatoriale, plus élevées à l'ouest qu'à l'est, sont interprétées comme le résultat du réchauffement de l'eau de mer de surface est-Atlantique entraînée vers l'ouest par le courant équatorial Sud, qui fait partie de la grande circulation anticyclonique, plutôt que comme la manifestation de l'upwelling équatorial local. Cette explication tendrait à réhausser le rôle de l'advection zonale au détriment des mouvements verticaux dans les processus dynamiques équatoriaux.

La concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> au-dessus de la ceinture équatoriale augmente également d'est en ouest. L'évasion de CO<sub>2</sub> de l'océan équatorial jointe à un effet de la circulation atmosphérique pourraient rendre compte de ce gradient zonal.

## RÉFÉRENCES

- Bacastow R. B., 1979. Dip in the atmospheric CO<sub>2</sub> level during the mid-1960's, *J. Geophys. Res.*, **84**, 3108-3114.
- Bacastow R. B., Adams J. A., Keeling C. D., Moss D. J., Whorf T. P., Wong C. S., 1980. Atmospheric carbon dioxide, the Southern Oscillation, and the weak 1975 El Niño, *Science*, **20**, 66-86.
- Bainbridge A. E., 1981. *GEOSSECS Atlantic Expedition, vol. 1, Hydrographic Data*, National Science Foundation, Washington D.C., 121 p.
- Bolin B., Keeling C. D., 1963. Large-scale mixing as deduced from the seasonal and meridional variations of carbon dioxide, *J. Geophys. Res.*, **68**, 3899-3920.
- Broecker W. S., Peng T. H., 1982. *Tracers in the sea*, edited by Eldigio, Palisades, 690 p.
- Broecker H. C., Siems W., 1984. The roles of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg, in: *Gas transfer at water surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, Reidel, Dordrecht, Holland, 229-236.
- Broecker H. C., Petermann J., Siems W., 1978. The influence of wind on CO<sub>2</sub> exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers, *J. Mar. Res.*, **36**, 595-610.
- Elliot W. P., Machta L., Keeling C. D., 1985. An estimate of the biotic contribution to the atmospheric CO<sub>2</sub> increase based on direct measurements at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, **90**, D2, 3741-3746.
- Eriksson E., 1963. Possible fluctuations in atmospheric CO<sub>2</sub> due to changes in the properties of the sea, *J. Geophys. Res.*, **68**, 3871-3876.
- Hanson K. J., Peterson J. T., Namin J., Born R., Wong C. S., 1981. On the influence of Pacific Ocean temperatures on atmospheric carbon dioxide concentration at Ocean Weather Station P, *J. Phys. Oceanogr.*, **11**, 905-912.
- Hastenrath S., Lamb P., 1977. *Climatic atlas of the tropical Atlantic and eastern Pacific oceans*, University of Wisconsin Press, Madison, 113 p.
- Kanwisher J., 1963. On the exchange of gases between the atmosphere and sea, *Deep-Sea Res.*, **10**, 195-203.
- Keeling C. D., 1968. Carbon dioxide in surface ocean waters. 4. Global distribution, *J. Geophys. Res.*, **73**, 4543-4553.
- Keeling C. D., Waterman L. S., 1968. Carbon dioxide in surface ocean waters. 3. Measurements on Lusiad Expedition 1962-1963, *J. Geophys. Res.*, **73**, 4529-4541.
- Ledwell J. R., 1984. The variation of the gas transfer coefficient with molecular diffusivity, in: *Gas transfer at water surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, Reidel, Dordrecht, Holland, 293-302.
- Liss P. S., Slater P. G., 1974. Flux of gases across the air-sea interface, *Nature*, **247**, 181-184.
- Machta L., Hanson K., Keeling C. D., 1977. Atmospheric carbon dioxide and some interpretations, in: *The fate of fossil fuel CO<sub>2</sub> in the oceans*, edited by N. R. Andersen and A. Malahoff, Plenum Press, New York, 131-144.
- Mac Istyre F., 1978. On the temperature coefficient of PCO<sub>2</sub> in seawater, *Clim. Change*, **1**, 349-354.
- Merle J., 1978. Atlas hydrologique saisonnier de l'Océan Atlantique intertropical, Trac. Doc. ORSTOM, **82**, 182 p., 153 cartes.
- Merle J., 1982. The FOCAL Program, *Trop. Ocean-Atmos. Newslett.*, **12**, 6-7.
- Merlivat L., Memery L., 1983. Gas exchange across an air-water interface: experimental results and modelling of bubble contribution to transfer, *J. Geophys. Res.*, **88**, 707-724.
- Miyake Y., Saginuma Y., Sarubashi K., 1974. The carbon dioxide content in the surface waters in the Pacific Ocean, *Rec. Oceanogr. Work. Jpn.*, **12**, 45-52.
- Newell R. E., Weare B. C., 1977. A relationship between atmospheric carbon dioxide and Pacific Sea surface temperature, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 1-2.
- Oudot C., 1983. La distribution des sels nutritifs (NO<sub>3</sub> - NO<sub>2</sub> - PO<sub>4</sub> - SiO<sub>3</sub>) dans l'Océan Atlantique intertropical oriental (région du Golfe de Guinée), *Océanogr. Trop.*, **18**, 223-248.
- Roos M., Gravenhorst G., 1984. The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO<sub>2</sub> flux into the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **89**, C5, 8181-8193.
- Skirrow G., 1975. The dissolved gases-carbon dioxide, in: *Chemical oceanography, Vol. 2*, edited by J. P. Riley and G. Skirrow, Academic, London, 1-192.
- Smethie Jr. W. M., Takahashi T., Chipman D., Ledwell J. R., 1984. Gas exchange and CO<sub>2</sub> flux in the tropical Atlantic Ocean determined from <sup>222</sup>Rn and pCO<sub>2</sub> measurements, *EOS*, **65**, 961.
- Takahashi T., Kaitera P., Broecker W. S., 1976. A method for shipboard measurement of CO<sub>2</sub> partial pressure in sea water, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 451-457.
- Takahashi T., Broecker W. S., Bainbridge A. E., 1978. Carbon dioxide in the surface waters of the Atlantic and Pacific Oceans, *Trans. Am. Geophys. Union*, **59**, 1102.
- Voituriez B., 1981. Les sous-courants équatoriaux nord et sud et la formation des dômes thermiques tropicaux, *Océanogr. Acta*, **4**, 4, 497-506.
- Voituriez B., Herbland A., 1977. Étude de la production pélagique de la zone équatoriale de l'Atlantique à 4°W. 1. Relations entre la structure hydrologique et la production primaire, *Cah. ORSTOM, Sér. Océanogr.*, **15**, 313-331.
- Wanninkhof R., Ledwell J. R., Broecker W. S., 1985. Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake, *Science*, **227**, 1224-1226.
- Weiss R. F., Jahke R. A., Keeling C. D., 1982. Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater, *Nature*, **300**, 511-513.



# CO<sub>2</sub> Fluxes in the Tropical Atlantic During FOCAL Cruises

CHANTAL ANDRIÉ

*Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie, Département de Physico-Chimie, Gif-sur-Yvette, France*

CLAUDE OUDOT

*Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, Dakar, Senegal*

CHRISTOPHE GENTHON AND LILIANE MERLIVAT

*Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie, Département de Physico-Chimie, Gif-sur-Yvette, France*

CO<sub>2</sub> partial pressures in the atmosphere and in surface seawater have been measured in the equatorial Atlantic Ocean during Programme Français Océan-Climat en Atlantique Equatorial cruises extending from July 1982 to August 1984 along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians. Gas transfer coefficients based on recently reported field data combined with information deduced from wind tunnel experiments are used to compute the CO<sub>2</sub> fluxes. The global mean net flux between 5°N and 5°S is equal to 1.05 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and is from the ocean to the atmosphere. The escape of CO<sub>2</sub> increases strongly from the east to the west and is always lower in the north than in the south. The importance of wind speed, pCO<sub>2</sub> in atmosphere, PCO<sub>2</sub> in surface seawater, and temperature on the flux variability is discussed. The relative influence of the equatorial upwelling on one hand and of the advection and warming of surface waters on the other hand is studied in order to explain high partial pressure in seawater.

## INTRODUCTION

It is well known that the ocean plays an important role in the atmospheric cycle of carbon dioxide because it can take CO<sub>2</sub> from the air, thus reducing the increase of atmospheric CO<sub>2</sub> mainly due to the combustion of fossil fuels. About half of the anthropogenic carbon dioxide remains airborne, the other part being mainly absorbed by the ocean.

The whole ocean is not homogeneous, and the different oceanic regions do not have the same capacity to absorb a portion of the atmospheric CO<sub>2</sub>. Globally, the high-latitude surface waters are considered as a sink for the atmospheric CO<sub>2</sub>, and the upwelling waters in the low and middle latitudes are considered as a source.

During the cruises of the Programme Français Océan-Climat on Atlantique Equatorial (FOCAL) [Hénin *et al.*, 1986] we have measured the CO<sub>2</sub> distribution in the ocean and in the atmosphere over the tropical Atlantic belt during 3 successive years extending from July 1982 to August 1984. We present data for three northern summer and two northern winter (i.e., cold season and warm season) situations in order to study the interannual and seasonal variability of the CO<sub>2</sub> fluxes and the reasons for this variability.

## METHODS

The measurements of CO<sub>2</sub> partial pressures in air (pCO<sub>2</sub>) and in seawater (PCO<sub>2</sub>) are carried out by infrared adsorption with two ADC 225 MK3 analyzers [Oudot *et Andrié*, 1986]. Each analyzer operates in a differential mode: the reference cell is always swept by an air stream with a known CO<sub>2</sub> concentration. Calibration of the CO<sub>2</sub> concentrations of the samples is done using three standard gas mixtures supplied by Air Liquide, France, introduced as samples into the analyzers.

### Measurement of pCO<sub>2</sub> in Air

The near-surface air, pumped at 10 m above the sea level, is dried successively on a cold trap at -30°C and on a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> column prior to introduction in the analyzer. The partial pressure of CO<sub>2</sub> in the atmosphere (in microatmospheres) is computed using the measured molar fraction of CO<sub>2</sub> in dry air (fCO<sub>2</sub> in parts per million, or ppm), the atmospheric pressure, and the water vapor pressure.

The CO<sub>2</sub> partial pressure in the air is measured continuously (for about 30 min) when the ship is stopped for a hydrological station. The precision is about ±0.6 μatm.

### Measurement of PCO<sub>2</sub> in Seawater

The measurement of CO<sub>2</sub> partial pressures in seawater is accomplished by equilibrating an air stream with the seawater sample according to a method derived from Takahashi *et al.* [1976]. Water samples are drawn from 5-L Niskin bottles into 550-mL volumetric flasks which serve as equilibration vessels. Just after sampling, the flasks are immersed in a 25.00°C thermostated water bath. The air-seawater equilibration is accomplished in the sampling flask by circulating an air stream through a gas dispersion tube immersed in the seawater sample. During the equilibration the air flows in a closed circuit through the loop (25-mL volume) of a sampling valve. After 2 min of recirculation the pump is stopped to obtain the ambient barometric pressure in the equilibration circuit. The sample is injected into the reference air stream and is dried through a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> column prior to introduction into the analyzer.

To determine PCO<sub>2</sub> (in microatmospheres), the CO<sub>2</sub> concentration of the equilibrated air is recomputed to a water-saturated basis using the vapor pressure of water in seawater at 25°C.

The CO<sub>2</sub> partial pressure is then converted to the "in situ" temperature of the sample using an empirical relationship determined experimentally in the laboratory as follows:

$$\log PCO_{2(a)} = \log PCO_{2(m)} + (T_s - T_m)$$

$$(4.17 \times 10^{-2} - 3.78 \times 10^{-6} PCO_{2(m)}) \quad (1)$$

Copyright 1986 by the American Geophysical Union.

Paper number 6C0328.

0148-0227/86 006C-0328\$05.00



TABLE 1. Schmidt Numbers for Some Gases, 0°–40°C

Temperature, °C	Schmidt Number			
	He	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Rn
0	510	1450	1860	3150
10	...	850	1010	1600
20	140	470	595	870
30	...	...	360	500
40	65	200	240	300

From Jähne [1980].

where index *m* means the measured values and the index *s* means the in situ values.

Our experimental determination of the PCO<sub>2</sub> temperature relationship is in agreement with those reported in the literature [Skirrow, 1975; Smethie et al., 1985].

The precision of the PCO<sub>2</sub> measurements in the ground-based laboratory is ±1.7 μatm (±0.5%). At sea, owing to the vibrations from the ship's engines and the sea conditions, the experimental uncertainty is higher: ±3 μatm (0.8%–1.0%).

#### Total Concentration of CO<sub>2</sub> in Seawater

Total CO<sub>2</sub> concentration (Σ CO<sub>2</sub>) is measured by gas chromatography using the Oudot and Wauthy [1978] method after acidification of the water sample. Helium is used as the gas vector.

#### CO<sub>2</sub> EXCHANGE COEFFICIENT AND FLUX CALCULATION

The CO<sub>2</sub> flux between the ocean and the atmosphere is given by

$$F = kS\Delta p$$

where *k* is the CO<sub>2</sub> exchange coefficient (or transfer velocity, or exchange rate, or "piston velocity") [Liss, 1973; Broecker and Peng, 1974], *S* is the CO<sub>2</sub> solubility in seawater and is an inverse function of the temperature [Weiss, 1974], and Δ*p* is the difference between the CO<sub>2</sub> partial pressure in the water (PCO<sub>2</sub>) and the CO<sub>2</sub> partial pressure in the air (*p*CO<sub>2</sub>).

Using *k* expressed in centimeters per hour, *S* expressed in moles per liter per atmosphere, and Δ*p* expressed in microatmospheres, μatm, the final CO<sub>2</sub> flux formula that we will use for our calculation is

$$F = 0.24kS\Delta p$$

where *F* is given in millimoles per square meter per day.

For a given gas the exchange coefficient *k* is a function of the wind speed and of the temperature through the Schmidt number *Sc* dependency (*Sc* is the ratio of the kinematic viscosity of the water, *v*, to the molecular diffusivity of the gas, *D*). Table 1 gives some values of the Schmidt number for different gases at various temperatures.

Wanninkhof et al. [1985] have recently run a gas exchange experiment by injecting sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) into Rockland Lake, New York, and then determining the variation in the evasion rate with wind speed over a 1-month period. SF<sub>6</sub> is a chemically and biologically nonreactive gas detectable by gas chromatography. The dashed line in Figure 1 shows the dependence of the SF<sub>6</sub> exchange coefficient with the wind speed for values smaller than 6 m s<sup>-1</sup>, measured at 1-m height. The change of slope occurring at 2.8 m s<sup>-1</sup> has previously been observed in wind tunnel experiments [Jähne et al., 1979; H.-C. Broecker et al., 1978]. It corresponds to the change from the smooth surface regime, where the water surface behaves as a rigid wall, to the rough surface regime associated with the onset of capillary waves.

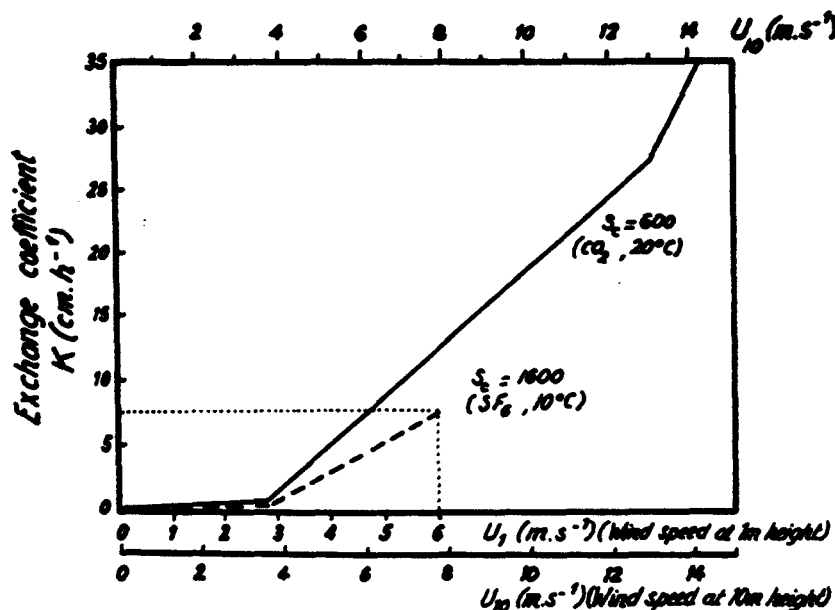


Fig. 1. Exchange coefficient (in centimeters per hour) versus wind speed (in meters per second). The dashed line is relative to the Rockland Lake results of Wanninkhof et al. [1985] for the exchange coefficient of SF<sub>6</sub> at 10°C (*Sc* = 1600) versus wind speed measured at 1-m height. The solid line is the exchange coefficient of CO<sub>2</sub> at 20°C (*Sc* = 600) versus wind speed at 10-m height, calculated as is discussed in the text.

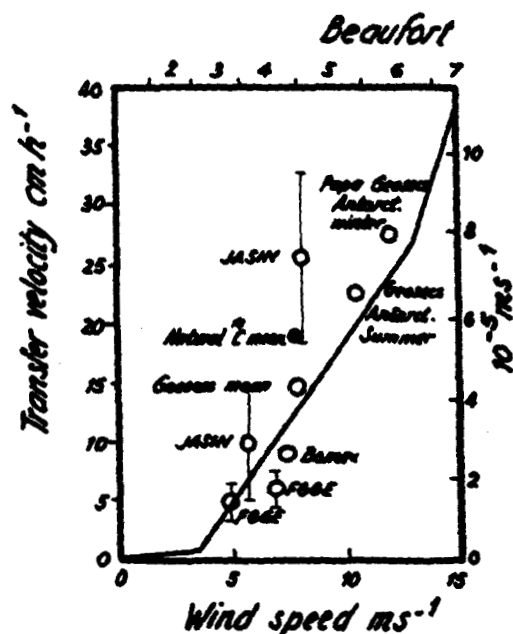


Fig. 2. Comparison of the transfer velocity (in centimeters per hour and meters per second) with previous field experiments [after Roether, 1986]. The solid line is the exchange coefficient of CO<sub>2</sub> at 20°C ( $Sc = 600$ ) versus wind speed at 10-m height, calculated as is discussed in the text. The data points represent <sup>222</sup>Rn measurements (open circles) and <sup>14</sup>C measurements (solid circle) and are converted to a Schmidt number equal to 600 according to  $k \sim Sc^{-1/2}$ .

The dashed line in Figure 1 is relative to wind speed values measured at 1-m height. In our calculations we will use FOCAL mean wind values from the Tourre et al. [1986] atlas, given at 10-m height. Using a drag coefficient  $C_{10} = 1.5 \times 10^{-3}$ , we have  $U_{10} = 1.29U_1$ , where  $U_{10}$  and  $U_1$  are wind speeds at 10-m height and 1-m height, respectively.

From the results of Wanninkhof et al. [1985] valid for SF<sub>6</sub> at 10°C (i.e., for a Schmidt number equal to 1600) we will

derive the expression of the transfer coefficient  $k$  valid for CO<sub>2</sub> at 20°C (i.e., for a Schmidt number equal to 600).

This extrapolation is based on the knowledge that we have got either from models or wind tunnel experiments [Liss and Merlivat, 1986]. In the smooth surface regime the transfer coefficient  $k$  is proportional to the friction velocity  $u_*$  and to  $Sc^{-2/3}$  [Deacon, 1977; Jähne et al., 1979, 1984]. In the rough surface regime,  $k$  is proportional to  $u_*$  [H.-C. Broecker et al., 1978; Merlivat and Memery, 1983] and  $Sc^{-1/2}$  [Ledwell, 1984; Jähne et al., 1984].

For high wind speed values, wind tunnel experiments have shown that gas exchange rates are strongly enhanced when breaking waves create bubbles and increase the turbulence at the interface [Broecker and Siems, 1984; Merlivat and Memery, 1983].

For  $U_{10} \geq 13 \text{ m s}^{-1}$ , results of wind tunnels have been extrapolated following a slope similarity based on the data of Broecker and Siems [1984].  $U_{10} = 13 \text{ m s}^{-1}$  is identical to the value of the mean wind velocity at which the change of regime is observed both for CO<sub>2</sub> in the Hamburg wind tunnel and N<sub>2</sub>O (which has a solubility close to that of CO<sub>2</sub>) in the Institut de la Mécanique Statistique de la Turbulence facility [Merlivat and Memery, 1983]. As we do not have a straightforward way to calculate  $u_*$  in these high-wind regimes, we propose to extrapolate this value directly to the open ocean. This number appears consistent with the observation of the distribution of whitecaps in the ocean versus the wind speed, indicating a coverage of 2 to 3% of the total ocean surface for  $U_{10} \approx 13 \text{ m s}^{-1}$  [Monahan and O'Muircheartaigh, 1980].

In summary, the dependence of the CO<sub>2</sub> exchange coefficient at 20°C ( $Sc = 600$ ) on the wind speed measured at 10-m height ( $U_{10}$ ) can be written as follows:

$$k = 0.17U_{10} \quad 0 \leq U_{10} \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = 2.85U_{10} - 9.65 \quad 3.6 \leq U_{10} \leq 13 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = 5.9U_{10} - 49.3 \quad U_{10} \geq 13 \text{ m s}^{-1}$$

where  $k$  is in centimeters per hour. The solid line in Figure 1 is the representation of these equations.

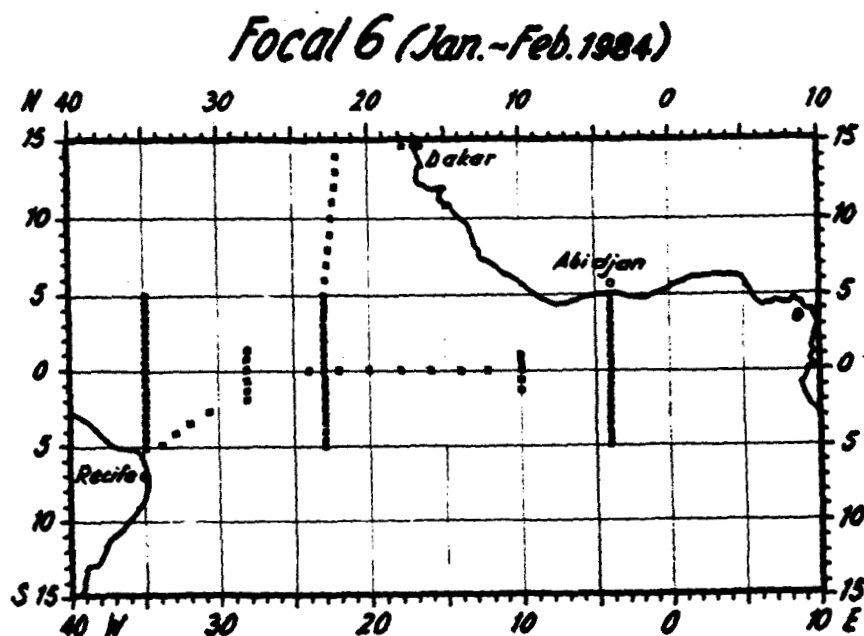


Fig. 3. Map of the FOCAL 6 cruise during January-February 1984.

TABLE 2. CO<sub>2</sub> Flux Calculations

Latitude	SST, °C	Wind Speed, m s <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> , μatm	ΔPCO <sub>2</sub> , μatm	CO <sub>2</sub> Flux, † mmol m <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>
<i>FOCAL 0, 4°W</i>					
4.00°N	26.33	2.3	303.8	-30.4	-0.13
2.00°N	26.25	2.8	307.6	-28.6	-0.15
0.75°N	23.93	3.3	312.7	-20.9	-0.13
0.30°N	19.91	3.6	397.8	62.0	2.62
1.75°S	21.51	4.2	368.5	31.1	0.62
3.00°S	22.78	4.7	384.5	49.4	1.64
4.20°S	22.79	5.1	381.4	46.0	1.91
5.75°S	23.04	5.6	355.8	21.1	1.13
<i>FOCAL 2, 4°W</i>					
5.02°S	28.14	3.50	362.4	31.0	0.214
4.02°S	28.27	3.00	363.2	31.2	0.184
3.39°S	28.62	2.80	339.7	7.8	0.043
2.67°S	28.29	2.50	355.1	23.2	0.114
2.00°S	28.07	2.25	363.6	33.1	0.147
0.67°S	28.50	2.00	344.1	13.5	0.053
0.00°	28.31	2.00	341.6	11.1	0.044
0.66°N	28.64	2.00	332.2	1.5	0.006
1.33°N	28.69	2.00	331.3	-2.1	-0.008
2.00°N	28.88	2.00	325.6	-7.6	-0.030
3.00°N	28.44	2.00	311.9	-20.7	-0.082
4.00°N	28.29	2.00	304.8	-27.8	-0.110
5.00°N	23.01	2.00	340.9	9.3	0.035
<i>FOCAL 4, 4°W</i>					
5.00°S	22.54	5.00	373.4	37.3	1.461
4.50°S	22.48	4.95	373.2	36.6	1.390
4.00°S	22.35	4.90	337.5	9	0.033
3.50°S	22.32	4.85	358.6	21.7	0.772
3.01°S	22.56	4.75	350.8	15.4	0.512
2.50°S	22.22	4.65	349.3	13.6	0.419
2.00°S	21.97	4.60	360.4	25.2	0.746
1.52°S	21.90	4.55	363.3	28.2	0.801
1.00°S	22.55	4.50	355.0	18.5	0.505
0.50°S	24.59	4.35	318.9	-17.6	-0.420
0.06°N	24.77	4.25	331.6	-4.0	-0.086
0.50°N	24.93	4.15	329.4	-6.6	-0.126
1.00°N	24.96	4.00	325.7	-9.2	-0.142
1.50°N	25.05	3.90	337.7	2.3	0.030
2.00°N	25.48	3.80	322.2	-13.9	-0.149
3.00°N	25.34	3.60	326.8	-8.0	-0.047
3.67°N	24.46	3.40	331.6	-2.7	-0.017
4.34°N	23.78	3.20	336.6	-1.1	-0.007
5.00°N	23.97	3.00	369.4	34.8	0.198
<i>FOCAL 6, 4°W</i>					
5.00°S	27.38	3.10	408.8	78.8	0.478
4.51°S	27.66	3.05	405.6	74.7	0.447
4.00°S	27.61	3.00	409.0	77.8	0.458
3.51°S	27.59	2.90	405.0	72.8	0.414
3.00°S	27.52	2.80	401.6	69.2	0.380
2.50°S	27.57	2.75	401.2	68.7	0.370
2.00°S	27.71	2.70	405.8	74.0	0.392
1.51°S	28.30	2.65	365.9	34.6	0.181
1.00°S	28.22	2.60	353.7	22.5	0.115
0.51°S	28.37	2.55	354.4	22.0	0.111
0.50°N	28.81	2.45	355.8	22.5	0.109
1.00°N	28.72	2.40	361.9	26.8	0.127
1.50°N	28.71	2.35	359.1	26.2	0.122
1.98°N	28.61	2.30	351.8	19.7	0.089
2.50°N	28.64	2.25	359.6	26.3	0.117
3.50°N	29.38	2.15	374.7	42.8	0.183
4.00°N	29.12	2.10	345.2	10.3	0.043
4.50°N	27.87	2.05	396.5	63.9	0.257
4.91°N	27.64	2.00	380.2	47.1	0.185
<i>FOCAL 8, 4°W</i>					
5.01°S	24.82	5.20	366.9	29.8	1.317
4.51°S	24.45	5.00	395.8	58.7	2.310
4.00°S	24.36	4.75	390.7	54.7	1.827
3.50°S	24.10	4.50	384.1	47.2	1.294

TABLE 2. (continued)

Latitude	SST, °C	Wind Speed, m s <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> , μatm	ΔPCO <sub>2</sub> , μatm	CO <sub>2</sub> Flux, † mmol m <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>
<i>FOCAL 8, 4°W (continued)</i>					
3.00°S	23.58	4.25	386.1	49.4	1.057
2.52°S	24.41	4.00	383.8	46.1	0.713
2.01°S	25.22	3.80	343.8	6.9	0.074
1.50°S	25.24	3.70	325.8	-11.9	-0.099
1.01°S	25.47	3.65	328.0	-9.6	-0.068
0.50°S	25.99	3.60	331.3	-5.3	-0.031
0.02°S	26.36	3.50	330.0	-6.7	-0.046
0.50°N	26.74	3.40	327.9	-8.1	-0.054
1.00°N	26.75	3.35	332.0	-4.4	-0.029
1.49°N	26.80	3.30	333.0	-3.7	-0.024
2.00°N	26.85	3.25	333.7	-2.3	-0.015
2.48°N	26.81	3.20	333.9	-2.0	-0.012
3.00°N	27.08	3.10	320.2	-14.7	-0.089
3.49°N	26.96	3.05	325.9	-7.8	-0.046
3.99°N	27.03	3.00	321.9	-13.1	-0.077
4.50°N	25.19	2.90	326.3	-8.6	-0.048
5.00°N	25.09	2.75	410.0	75.8	0.400
<i>FOCAL 0, 22°W</i>					
5.65°S	24.92	7.20	373.2	38.9	3.580
4.35°S	25.08	6.80	362.8	28.3	2.340
3.00°S	24.54	6.50	350.0	15.3	1.152
1.67°S	24.39	6.20	360.4	25.8	1.756
0.49°S	23.86	5.75	367.1	31.7	1.815
0.49°N	23.53	5.25	373.6	37.9	1.716
1.67°N	23.63	4.70	356.3	21.2	0.682
3.00°N	27.31	4.00	327.5	-6.6	-0.102
4.32°N	27.16	2.90	329.9	-3.5	-0.020
5.66°N	27.22	2.20	303.2	-29.5	-0.127
6.99°N	27.08	1.50	303.1	-29.3	-0.086
8.33°N	27.38	0.90	316.1	-15.9	-0.028
9.66°N	27.37	0.75	307.0	-25.3	-0.037
11.00°N	27.70	1.00	324.0	-8.0	-0.016
12.33°N	27.56	2.30	348.7	17.2	0.078
14.00°N	26.06	4.00	356.1	26.5	0.411
<i>FOCAL 2, 22°W</i>					
13.90°N	23.02	5.75	289.5	-47.8	-2.730
13.00°N	23.97	5.40	289.5	-49.9	-2.440
12.13°N	24.30	5.00	278.5	-56.4	-2.220
10.01°N	25.10	4.50	323.4	-11.2	-0.307
9.00°N	24.79	4.25	317.6	-17.5	-0.376
8.00°N	26.31	4.00	325.9	-9.2	-0.143
7.01°N	26.73	4.10	310.6	-27.1	-0.485
6.00°N	26.98	4.20	334.8	0.8	0.016
5.00°N	27.15	4.25	337.0	0.4	0.008
4.01°N	27.28	4.30	332.6	-1.4	-0.032
3.33°N	26.88	4.35	340.6	5.8	0.138
2.67°N	26.84	4.45	350.5	16.3	0.428
2.00°N	27.18	4.50	343.3	7.8	0.214
1.34°N	27.17	4.55	331.4	-4.0	-0.115
0.67°N	27.38	4.65	329.7	-4.7	-0.146
0.00°	27.03	4.70	335.6	2.2	0.071
0.67°S	26.54	4.75	341.6	8.1	0.271
1.33°S	26.36	4.85	365.7	33.9	1.216
2.00°S	26.63	4.90	372.3	41.3	1.530
2.67°S	26.60	4.95	377.2	45.8	1.752
3.33°S	26.50	5.10	371.6	40.8	1.708
4.01°S	26.44	5.20	371.2	39.0	1.726
5.00°S	26.38	5.30	378.5	48.0	2.240
6.00°S	26.90	5.40	377.3	46.9	2.300
<i>FOCAL 4, 22°W</i>					
14.01°N	25.45	2.60	400.0	67.2	0.336
13.00°N	26.29	2.00	404.9	72.3	0.281
12.01°N	27.52	1.60	380.2	47.8	0.150
11.00°N	28.28	1.50	392.7	60.2	0.178
10.00°N	27.72	1.70	380.1	48.2	0.161
9.02°N	27.64	2.00	336.1	4.4	0.017
8.00°N	27.89	2.50	339.0	4.8	0.024
6.99°N	27.74	2.75	336.0	1.9	0.010

TABLE 2. (continued)

Latitude	SST, °C	Wind Speed, m s <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> , μatm	ΔPCO <sub>2</sub> , μatm	CO <sub>2</sub> Flux, mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
<i>FOCAL 4, 22°W (continued)</i>					
5.99°N	27.82	3.00	338.6	5.8	0.034
4.99°N	27.62	3.50	353.9	19.4	0.133
4.49°N	27.54	3.75	354.5	20.2	0.192
4.00°N	27.21	4.00	344.5	9.9	0.153
3.50°N	26.45	4.15	362.7	28.1	0.536
3.01°N	26.54	4.30	348.1	13.7	0.311
2.50°N	26.59	4.45	357.3	23.2	0.610
2.00°N	26.52	4.60	347.5	11.5	0.344
1.49°N	26.67	4.70	336.7	1.7	0.055
0.98°N	26.39	4.75	332.9	-2.4	-0.080
0.47°N	25.61	4.90	354.8	19.7	0.730
0.00°	25.25	5.00	374.2	39.0	1.538
0.50°S	25.25	5.20	386.9	52.0	2.300
1.00°S	25.03	5.40	380.1	45.6	2.230
1.51°S	25.14	5.50	385.2	51.1	2.630
2.00°S	25.27	5.60	377.8	43.3	2.330
2.50°S	25.28	5.80	370.4	36.5	2.140
3.00°S	25.34	6.00	368.3	33.6	2.130
3.54°S	25.34	6.05	379.5	46.0	2.970
4.00°S	25.38	6.10	387.2	55.2	3.580
4.48°S	25.66	6.15	383.6	50.3	3.240
5.01°S	26.06	6.20	381.2	47.1	3.210
<i>FOCAL 6, 22°W</i>					
14.00°N	23.38	8.00	320.9	-14.8	-1.640
13.01°N	23.49	7.00	333.3	-3.1	-0.270
12.00°N	24.68	6.50	318.9	-17.2	-1.290
11.01°N	25.18	6.00	325.3	-10.5	-0.665
10.00°N	25.60	5.00	340.0	3.8	0.150
9.01°N	26.21	4.50	344.4	9.1	0.250
8.01°N	26.67	4.00	354.0	19.0	0.294
7.01°N	26.63	3.50	358.6	23.9	0.163
6.02°N	26.66	3.00	347.8	12.8	0.075
5.01°N	27.18	2.50	363.4	28.3	0.138
4.52°N	27.38	2.45	356.6	22.7	0.109
4.00°N	27.31	2.40	356.7	22.5	0.106
3.51°N	27.51	2.40	353.6	19.6	0.092
3.00°N	27.69	2.40	363.0	29.1	0.137
2.50°N	27.52	2.45	375.6	40.1	0.193
1.99°N	27.56	2.50	384.4	50.2	0.246
1.51°N	28.13	2.50	388.5	54.1	0.266
1.00°N	27.44	2.50	395.6	62.7	0.307
0.51°N	27.16	2.50	395.6	63.3	0.309
0.01°N	26.82	2.50	407.5	75.2	0.367
0.50°S	26.92	2.55	407.8	74.9	0.373
0.99°S	27.19	2.60	411.9	80.0	0.407
1.50°S	27.04	2.65	411.3	79.1	0.409
1.99°S	26.88	2.70	410.2	78.2	0.412
2.49°S	26.77	2.75	402.9	71.1	0.381
3.00°S	26.88	2.80	411.3	78.9	0.431
3.49°S	27.05	2.90	413.0	81.2	0.460
4.00°S	27.03	3.00	410.4	79.2	0.464
4.50°S	27.02	3.05	411.6	79.5	0.473
5.00°S	26.92	3.10	400.6	69.6	0.421
<i>FOCAL 8, 22°W</i>					
14.00°N	26.02	1.75	382.2	46.9	0.159
13.01°N	25.70	1.50	380.7	45.9	0.133
12.01°N	25.69	1.50	390.8	54.9	0.159
11.02°N	26.34	1.40	369.9	33.3	0.090
10.01°N	27.18	1.40	357.3	22.0	0.060
9.00°N	26.81	1.40	346.1	12.3	0.033
7.19°N	27.42	1.60	316.7	-18.5	-0.058
5.61°N	27.57	1.85	339.4	3.4	0.012
5.00°N	27.43	2.00	339.1	3.1	0.012
4.51°N	26.63	2.25	349.6	13.1	0.057
4.00°N	27.01	2.50	347.2	11.2	0.054
3.52°N	27.01	2.75	342.7	6.8	0.036
3.00°N	27.05	3.00	339.8	3.6	0.021
2.50°N	27.08	3.25	330.7	-5.7	-0.036
2.01°N	26.97	3.50	338.7	1.4	0.009

TABLE 2. (continued)

Latitude	SST, °C	Wind Speed, m s <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> , μatm	ΔPCO <sub>2</sub> , μatm	CO <sub>2</sub> Flux, mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
<i>FOCAL 8, 22°W (continued)</i>					
1.50°N	26.59	3.75	350.1	13.6	0.129
0.43°N	24.89	4.20	365.4	29.0	0.588
0.01°N	24.09	4.30	368.7	33.5	0.758
0.50°S	23.66	4.45	390.8	55.8	1.461
1.50°S	24.51	4.80	378.6	44.1	1.526
2.00°S	24.85	5.00	385.7	50.1	1.975
2.50°S	24.91	5.10	392.2	56.9	2.380
2.99°S	25.31	5.25	387.4	52.1	2.370
3.50°S	26.12	5.40	370.9	34.8	1.707
4.00°S	26.34	5.50	358.7	24.6	1.265
4.48°S	26.58	5.60	356.3	20.4	1.098
4.99°S	26.53	5.75	357.3	22.2	1.275
<i>FOCAL 2, 35°W</i>					
5.33°S	28.17	6.00	365.9	36.8	2.330
4.67°S	27.88	6.00	366.9	37.4	2.970
4.00°S	27.48	6.00	375.0	45.9	2.910
3.33°S	27.54	6.00	382.4	49.3	3.120
2.67°S	27.51	6.00	371.3	41.9	2.660
1.99°S	27.47	6.00	377.9	47.8	3.030
0.67°S	27.42	6.00	372.9	40.6	2.570
0.00°	27.44	6.00	369.7	37.7	2.390
0.67°N	27.24	6.00	369.2	35.8	2.270
1.33°N	26.95	6.00	365.1	30.5	1.934
1.99°N	27.03	6.00	362.0	23.9	1.515
2.67°N	27.26	6.00	335.2	2.1	0.133
3.33°N	27.23	6.00	335.0	2.8	0.177
4.00°N	27.08	6.00	348.4	15.1	0.957
5.01°N	26.89	6.00	345.4	11.5	0.729
6.00°N	26.73	6.00	342.0	8.3	0.526
<i>FOCAL 4, 35°W</i>					
4.98°S	27.02	5.60	382.5	49.4	2.66
4.00°S	26.93	5.80	390.8	55.3	3.24
3.50°S	27.04	5.90	383.1	48.6	2.96
3.00°S	26.84	6.00	382.8	47.9	3.04
2.50°S	26.78	6.10	382.3	46.7	3.07
1.99°S	26.76	6.15	385.7	50.8	3.40
1.50°S	26.76	6.20	384.5	49.4	3.37
1.00°S	26.85	6.20	385.3	49.9	3.40
0.50°S	26.62	6.20	383.5	48.7	3.32
0.00°	26.59	6.25	386.7	51.5	3.57
0.50°N	26.96	6.20	376.2	40.9	2.79
0.99°N	27.19	6.15	375.4	41.3	2.77
1.48°N	27.46	6.10	376.6	42.2	2.78
2.01°N	27.40	6.00	379.5	46.0	2.92
2.50°N	27.52	5.75	386.7	51.5	2.96
3.00°N	27.38	5.50	383.1	48.3	2.48
3.50°N	27.93	5.25	370.0	34.5	1.566
3.99°N	27.93	5.00	378.9	44.2	1.742
4.50°N	27.82	4.50	372.9	38.4	1.054
5.00°N	28.00	4.00	336.7	2.3	0.036
<i>FOCAL 6, 35°W</i>					
5.00°N	27.15	6.10	375.2	41.9	2.73
4.55°N	27.20	5.95	369.5	37.3	2.32
4.01°N	27.21	5.80	367.5	34.4	2.02
3.51°N	27.32	5.70	363.6	31.0	1.742
3.01°N	27.44	5.60	372.7	39.8	2.14
2.50°N	27.57	5.50	367.8	35.1	1.804
2.01°N	27.52	5.40	381.2	47.9	2.35
1.50°N	27.50	5.30	383.1	48.6	2.27
0.50°N	28.75	5.10	409.9	76.4	3.19
0.00°	27.82	5.00	399.3	66.0	2.60
0.49°S	27.69	5.05	400.5	68.0	2.76
1.00°S	27.67	5.10	394.9	62.0	2.59
1.50°S	27.99	5.15	397.6	63.9	2.75
2.00°S	28.01	5.20	401.0	68.9	3.04
2.50°S	27.79	5.20	406.2	74.8	3.31
3.04°S	27.60	5.25	408.4	79.1	3.59
3.50°S	27.59	5.25	400.3	71.6	3.25

TABLE 2. (continued)

Latitude	SST, °C	Wind Speed,* m s <sup>-1</sup>	PCO <sub>2</sub> , μatm	ΔPCO <sub>2</sub> , μatm	CO <sub>2</sub> Flux,† mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
FOCAL 6, 35°W (continued)					
4.00°S	27.62	5.30	415.7	86.6	4.04
4.50°S	27.69	5.35	402.9	74.7	3.57
5.00°S	27.80	5.40	402.0	72.3	3.54
FOCAL 8, 35°W					
4.99°N	28.00	3.00	355.9	23.4	0.138
4.51°N	27.87	3.30	363.5	27.5	0.178
4.00°N	27.77	3.60	355.5	19.8	0.117
3.50°N	27.59	3.90	354.8	17.9	0.234
3.00°N	27.54	4.10	349.3	13.0	0.232
2.50°N	27.66	4.25	343.7	8.2	0.176
2.00°N	27.74	4.40	348.9	12.4	0.311
1.50°N	27.72	4.55	342.0	6.1	0.175
0.51°N	27.36	4.85	345.1	8.0	0.287
0.00°	26.98	5.00	353.6	17.8	0.702
0.50°S	26.69	5.10	355.8	19.4	0.812
1.00°S	26.81	5.25	354.6	18.6	0.845
1.50°S	26.45	5.40	368.5	32.9	1.613
1.98°S	26.68	5.50	367.1	31.3	1.610
2.50°S	26.72	5.60	362.6	27.4	1.475
3.00°S	26.79	5.75	357.4	22.4	1.286
3.50°S	26.72	5.90	358.8	23.8	1.452
4.00°S	26.63	6.00	362.2	27.1	1.718
4.50°S	26.60	6.10	361.2	26.1	1.718
5.01°S	26.79	6.20	345.8	11.2	0.764

\*From *Tourre et al.* [1986] atlas.

†Positive CO<sub>2</sub> flux data denote an escaping flux from the ocean.

Figure 2 compares these relationships with field data from different gases and different methods [from *Roether*, 1986]. The broad agreement between field data and computed ones makes us rather confident in our approach to define the wind dependence of the CO<sub>2</sub> transfer coefficient.

Finally, we compute the dependence of the transfer coefficient on the temperature as the Schmidt numbers vary with the temperature.

To emphasize the relative importance of the wind speed and the temperature effects upon the exchange rate we consider the two extreme temperatures for the equatorial Atlantic, 20°C and 30°C:

$$k(30^{\circ}\text{C}) = 1.40k(20^{\circ}\text{C}) \quad 0 \leq U_{10} \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$$

$$k(30^{\circ}\text{C}) = 1.30k(20^{\circ}\text{C}) \quad U_{10} \geq 3.6 \text{ m s}^{-1}$$

## RESULTS AND INTERPRETATION

### Global Integrated Fluxes

We obtained CO<sub>2</sub> partial pressures in surface seawater and in the atmosphere during five FOCAL cruises corresponding to three successive boreal summers and two successive boreal winters:

Cruise	Date
FOCAL 0	July 1982
FOCAL 2	Jan.-Feb. 1983
FOCAL 4	July-Aug. 1983
FOCAL 6	Jan.-Feb. 1984
FOCAL 8	July-Aug. 1984

In the text we always refer to the seasons (summer or winter) of the northern hemisphere.

Three regions of the tropical Atlantic Ocean were regularly sampled in a special "narrow-mesh net" manner (every 30 nautical miles in latitude) (for example, FOCAL 6 in Figure 3): (1) the 4°W meridian between 5°N and 5°S, (2) from 22°W to 23°W between 14°N and 5°S, and (3) the 35°W meridian between 5°N and 5°S (no sampling was made during FOCAL 0). Some stations have been made along or near the equator at other longitudes. FOCAL 0 was a test cruise, and the 4°W and 22°W meridians were sampled during summer 1982 every 80 nautical miles.

For each station we have the following information (at 12 depths from the surface down to 500 m). Physical data include temperature and salinity. Chemical data include dissolved oxygen, nutrients, pH, total CO<sub>2</sub> concentration in water ( $\Sigma$  CO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> partial pressure in the surface water (PCO<sub>2</sub> at 1-m depth, and CO<sub>2</sub> partial pressure in the atmosphere (pCO<sub>2</sub>) at 10-m height above the sea surface.

We have calculated CO<sub>2</sub> fluxes for each station using the mean wind values computed during each FOCAL cruise given in the *Tourre et al.* [1986] atlas and our measured ΔPCO<sub>2</sub> values (ΔPCO<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> partial pressure in seawater (PCO<sub>2</sub>) minus CO<sub>2</sub> partial pressure in the atmosphere (pCO<sub>2</sub>)). Fluxes are positive when the exchange takes place from the ocean to the atmosphere. All surface data are given in Table 2.

In order to study the seasonal and interannual variability of our results, we have chosen to integrate the individual flux data for each station using a symmetrical north-south treatment. The temperature distributions along each meridian and the charts of the Atlantic equatorial current system from July 1982 to August 1984 make this treatment realistic [*Hénin et al.*, 1986]. In addition, the Equatorial Undercurrent is a permanent feature, always located near 0° in latitude, allowing the equator to be considered as a real geographic axis. Figure 4 is a spatio-temporal representation of the data (Table 3).

For the equatorial band (5°N-5°S) along each meridian, the ocean is generally a source of CO<sub>2</sub> to the atmosphere in the north as well as in the south.

For each meridian, the mean value of the CO<sub>2</sub> flux is always lower (and sometimes negative) in the north than in the south. Figure 4a shows that this effect is very strong in the east, along the 4°W meridian, where the flux in the 0°-5°N band is near zero. For the 22°W meridian, the flux for the 0°-5°N band is 13% of the total flux, while it is 37% along the 35°W meridian.

In the two latitude bands (0°-5°N and 0°-5°S) it appears that the escape of CO<sub>2</sub> increases strongly from the east to the west. This effect is noticeable for each cruise except FOCAL 8 for which the flux in the 0°-5°S band increases from 4°W to 22°W but then decreases by nearly 20% from 22°W to 35°W (Figure 4b).

Figure 5 seems to show a seasonal variability of the fluxes along the 4°W and 22°W meridians in the south; the CO<sub>2</sub> fluxes during boreal winter are lower than those during boreal summer. No seasonal effect is noticeable on the 35°W.

The single area which can be considered during the winter as an important sink zone for the atmospheric CO<sub>2</sub> is located above the 5°N parallel. Figure 6 shows the particular flux distribution in this area, where fluxes are near zero in summer and negative in winter. We obtain a maximum entering flux of -2.7 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> near 14°N during FOCAL 2.

Finally, the global mean net flux between 5°N and 5°S cal-

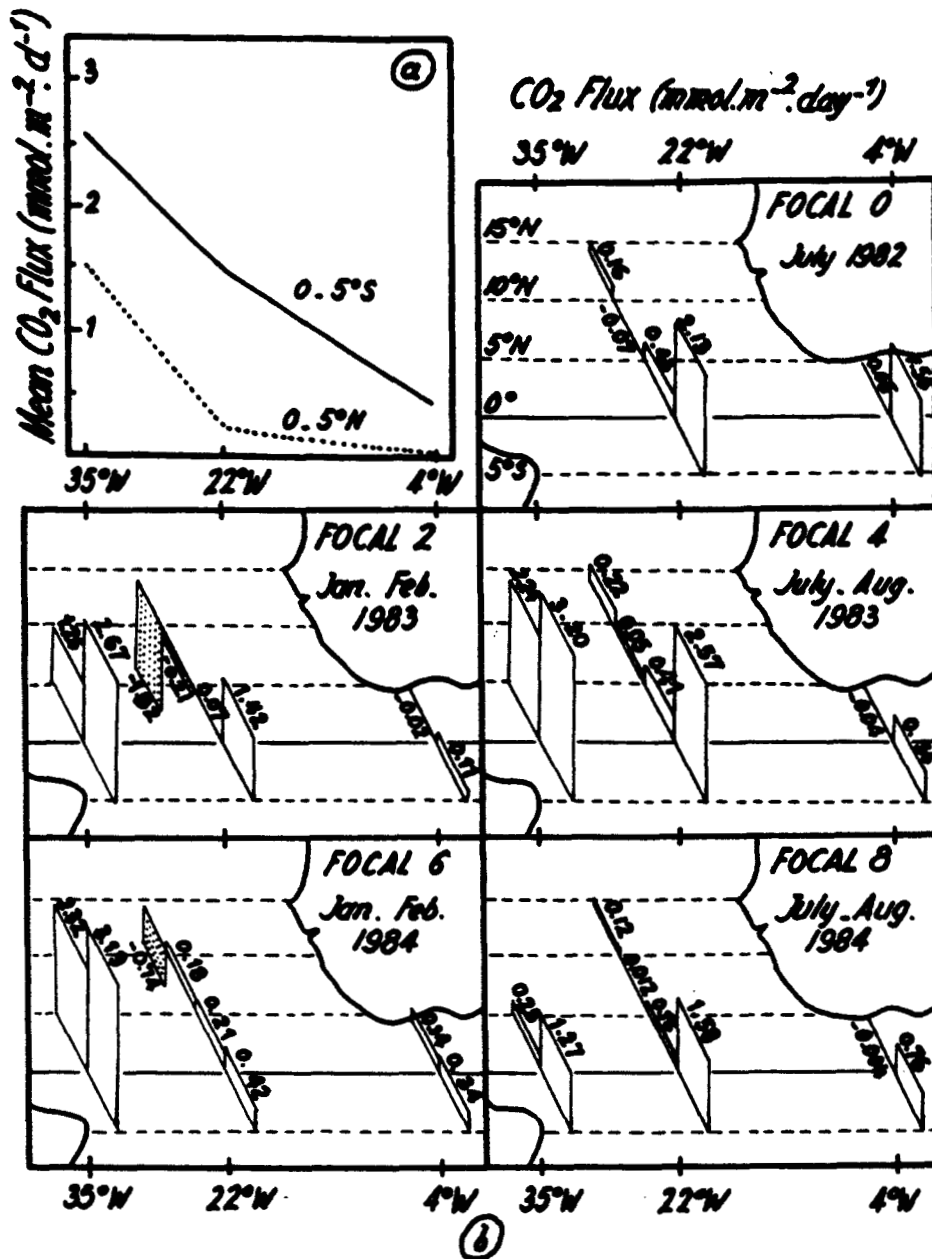


Fig. 4. (a) Longitudinal distributions of the net global mean CO<sub>2</sub> flux for the five FOCAL cruises. (The dotted line shows the distribution for the 0°-5°N area, and the solid line shows the distribution for the 0°-5°S area.) (b) CO<sub>2</sub> flux distributions along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians, for each FOCAL cruise (fluxes are expressed in millimoles per square meter per day). The data are relative to the integrated flux mean value over each latitudinal band: 5°S-0°, 0°-5°N, 5°N to 10°N, 10°N to 14°N. Dotted bands denote negative values.

culated for the 1982-1984 period is from the ocean to the atmosphere and is equal to  $1.05 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

In order to discuss the flux variability, we study the relative importance of each of the following factors: wind speed, CO<sub>2</sub> partial pressure in atmosphere ( $p\text{CO}_2$ ), sea surface temperature SST, and CO<sub>2</sub> partial pressure in surface water ( $p\text{CO}_2$ ).

#### Effect of Wind Speed

We have chosen to consider mean wind speed values integrated over about 1 month during each FOCAL cruise to smooth the local and temporary effects of the ship wind values

obtained over 30 min. In this way we take into account the general steadiness of the trade winds in this area as well as the time constant of CO<sub>2</sub> exchange processes which are longer than a few hours.

Wind data have been provided by the European Center for Medium Range Weather Forecasts in Reading, England; they cover a  $1.875^\circ \times 1.875^\circ$  gridpoint system over the tropical Atlantic regions during FOCAL and have been processed and analyzed by *Tourre et al.* [1986].

Along the equator, stations have been sampled every 2° in longitude. The distributions of CO<sub>2</sub> fluxes,  $\Delta p\text{CO}_2$ , and mean

TABLE 3. CO<sub>2</sub> Flux Escaping From the Ocean

	FOCAL 0, Summer 1982	FOCAL 2, Winter 1982	FOCAL 4, Summer 1983	FOCAL 6, Winter 1983	FOCAL 8, Summer 1984	Summer Mean Value	Winter Mean Value	Overall Mean Value
4°W								
5°S-0°	(1.58)	0.11	0.56	0.34	0.76	0.66(0.97)	0.23	0.44(0.60)
5°N-0°	(0.05)	-0.02	-0.04	0.14	-0.004	-0.02(0.003)	0.06	0.02(0.03)
22°W								
5°S-0°	(2.13)	1.42	2.57	0.42	1.58	2.08(2.09)	0.92	1.50(1.50)
5°N-0°	(0.43)	0.07	0.41	0.21	0.16	0.29(0.34)	0.14	0.21(0.24)
14°N-0°	(0.22)	-0.51	0.29	-0.03	0.12	0.20(0.21)	-0.27	-0.03(-0.03)
35°W								
5°S-0°		2.67	3.20	3.19	1.27	2.23	2.93	2.58
5°N-0°		1.26	2.24	2.32	0.25	1.25	1.79	1.52
Mean value								
5°S-0°		1.40	2.11	1.31	1.20	1.66	1.36	1.51
5°N-0°		0.44	0.87	0.89	0.13	0.51	0.66	0.58
5°N-5°S		0.92	1.49	1.10	0.67	1.08	1.01	1.05

CO<sub>2</sub> fluxes are in millimoles per square meter per day. Values in parentheses include FOCAL 0 data.

wind speed along the equator are given in Figure 7. One can note an interesting effect of the wind speed from FOCAL 6 results: for this cruise we obtain the greatest values for  $\Delta pCO_2$  and the lowest values for wind speed. Thus we obtain intermediate flux values. On the other hand, for FOCAL 4 we obtain the highest values for CO<sub>2</sub>, and we observe the highest values of wind speed. This emphasizes the relative importance of the two terms, the wind speed (particularly for values of greater than 3.6 m s<sup>-1</sup>) and  $\Delta pCO_2$ , which gives the direction of the flux.

#### CO<sub>2</sub> Partial Pressure in Atmosphere $pCO_2$

Figure 8 clearly shows the seasonal distribution of  $pCO_2$ , smaller in winter than in summer (except for the 0°-14°N area at 22°W); variations with the season are very regular during the 1982-1984 period, as are the atmospheric pressure distributions over the equatorial Atlantic during this period, with high pressures in summer and low pressures in winter as were measured during the cruises.

Figure 9 shows the temporal distribution of the CO<sub>2</sub> molar fraction  $fCO_2$ , expressed in parts per million. The atmospheric pressure effect is then removed. We do not observe a significant increase in  $fCO_2$  during the 1982-1984 period. On the average, the CO<sub>2</sub> concentration is always greater in the north than in the south.

The meridional gradient of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration varies seasonally: the gradient is maximum during the boreal winter, when maximum concentrations occur in the northern hemisphere and minimum concentrations occur in the southern hemisphere.

The seasonal variability is about 3 ppm and is comparable to the data of Komhyr *et al.* [1985] and Conway *et al.* [1985] on Ascension Island (8°S, 14°W) and to the data of Tanaka *et al.* [1985] for the west equatorial Pacific.

Nevertheless, we observe an "abnormal" high atmospheric CO<sub>2</sub> concentration during the northern winter 1983-1984 along the 4°W meridian.

For FOCAL 2 (January-February 1983) along the equatorial band, our  $pCO_2$  values range from 330.6  $\mu atm$  to 334.6  $\mu atm$ . These results are consistent with the values reported by Smethie *et al.* [1985] ranging from 332 to 335  $\mu atm$  for the period November 1982 to February 1983.

We will see that these seasonal and interannual  $pCO_2$  variations are small in comparison with the  $pCO_2$  variations in surface sea water.

These last are mainly responsible for the  $\Delta pCO_2$  variations.

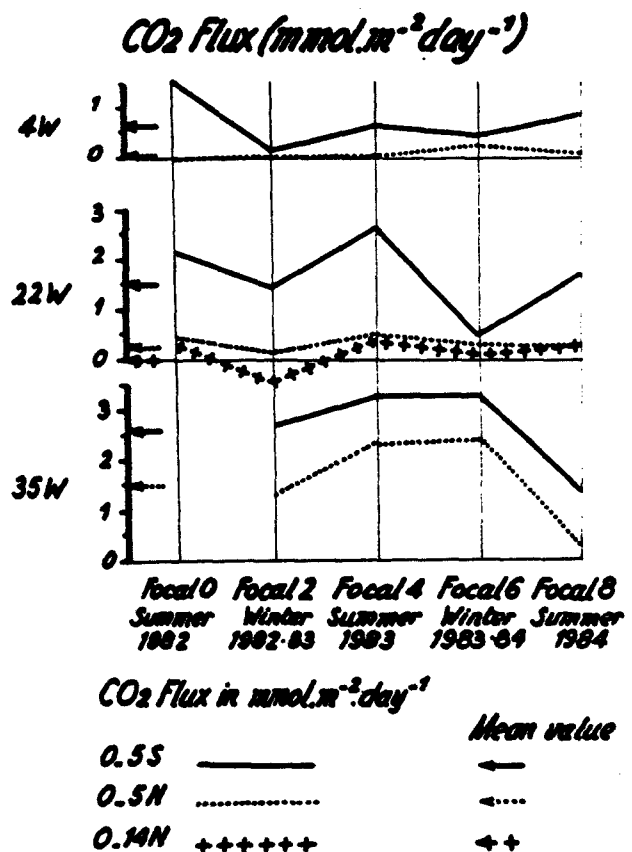


Fig. 5. CO<sub>2</sub> flux distributions along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians versus time (fluxes are expressed in millimoles per square meter per day). Dotted lines denote the 0°-5°N band; solid lines denote the 0°-5°S band. Crosses denote the 0°-14°N band along the 22°W meridian. Arrows show the respective global mean values of the fluxes for each latitudinal band and each meridian. (The terms "winter" and "summer" situations refer to northern winter and summer situations).

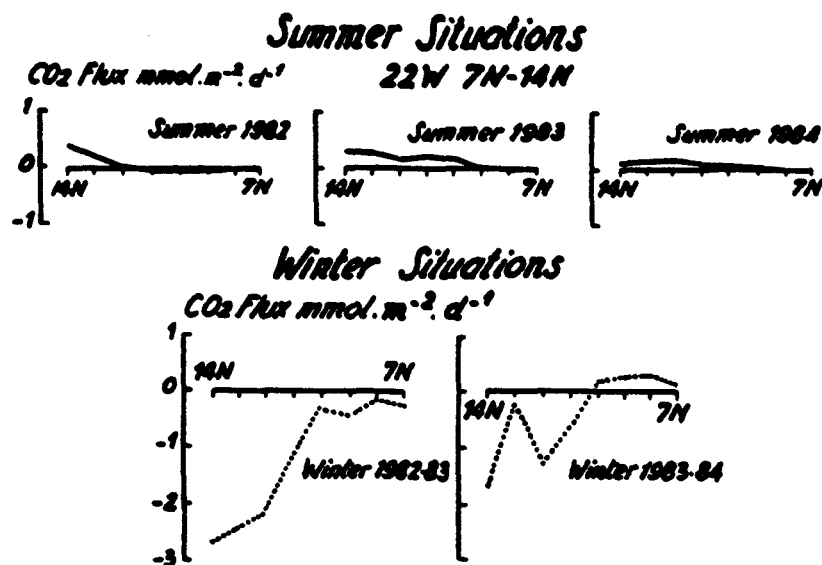


Fig. 6. Latitudinal CO<sub>2</sub> flux distributions north of 7°N on the 22°W meridian for each FOCAL cruise (fluxes are expressed in millimoles per square meter per day).

*Sea Surface Temperature and CO<sub>2</sub> Partial Pressure in Surface Seawater PCO<sub>2</sub>*

The tropical Atlantic Ocean is characterized by seasonal variations of SST [Merle, 1978]. These oscillations are greater in the east (Gulf of Guinea) than in the west [Merle, 1980]. During the cold season the temperatures are lower than the mean annual value. The cold season occurs from June to September, during the boreal summer. Figure 10 gives the interannual temperatures during summer and winter.

In many cases, low temperatures are associated with nutrient enrichments which characterize upwelling [Oudot, 1983].

Some mechanisms have been formulated to explain the seasonal variations of the SST in the equatorial Atlantic area: (1) zonal advection of cold waters upwelled along the western African coast [W. S. Broecker et al., 1978], (2) vertical mixing between the South Equatorial Current and the Equatorial Undercurrent [Voituriez, 1983a, b], (3) equatorial upwelling due to the surface water divergence induced by the trade winds, and (4) thermocline oscillations due to the seasonal variations of the wind in the west Atlantic Ocean. Voituriez et al. [1982] explain by these last two phenomena the preponderant seasonal oscillation of SST at 4°W south of the equator.

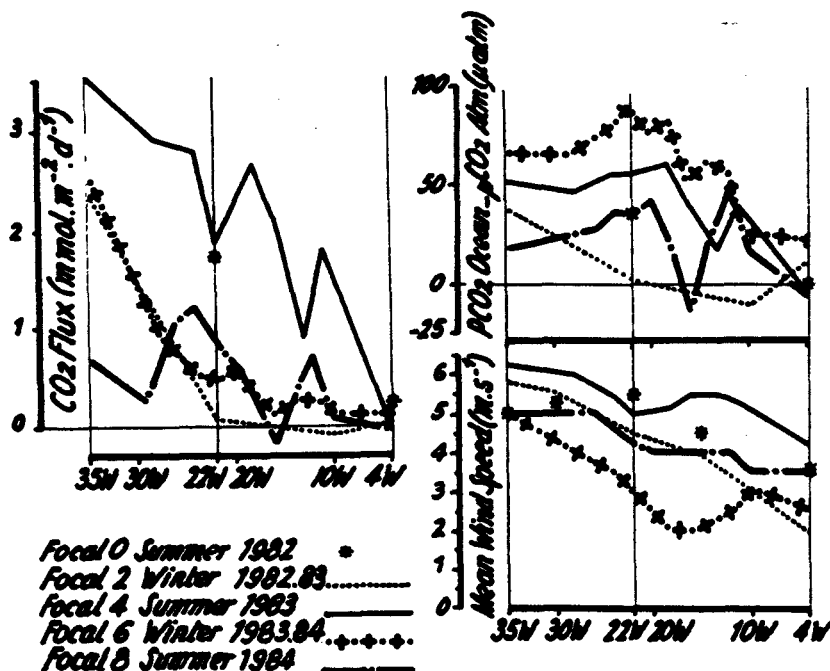


Fig. 7. Longitudinal distributions of CO<sub>2</sub> flux (in millimoles per square meter per day), PCO<sub>2</sub> in surface seawater minus pCO<sub>2</sub> in atmosphere ( $\Delta$ PCO<sub>2</sub> in microatmospheres), and wind speed (in meters per second) along the equator for each FOCAL cruise.



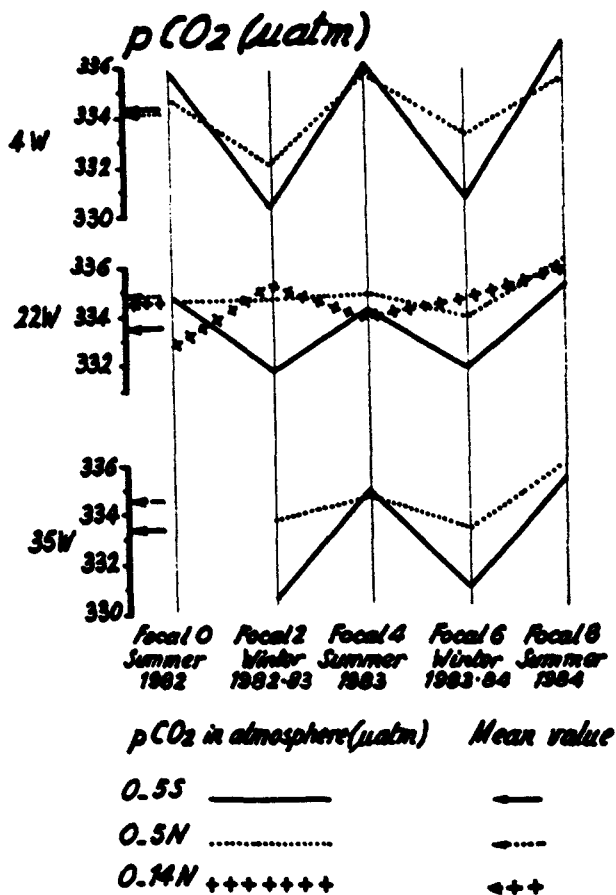


Fig. 8. CO<sub>2</sub> atmospheric partial pressure distributions (in microatmospheres) along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians, versus time. (Dotted lines denote the 0°-5°N area, solid lines denote the 0°-5°S area, and crosses denote the 0°-14°N area. "Winter" and "summer" situations refer to northern winter and summer situations).

Figure 11 gives the PCO<sub>2</sub> mean values for each meridional section in the 0°-5°S and 0°-5°N area for the five cruises. No systematic seasonal variability of the meridional PCO<sub>2</sub> distributions is observed. PCO<sub>2</sub> values in the south are, in general, greater than PCO<sub>2</sub> values in the north. Keeling [1968] has previously explained this phenomenon by the presence of equatorial upwelling in the south.

However, it appears that if the summer situations (FOCAL 0, 4, and 8) in the south are in fact characterized by lower sea surface temperature (Figure 10), except for FOCAL 0 they are also characterized by PCO<sub>2</sub> values smaller than the mean value over the five cruises (Figure 11).

In addition, we observe that the highest PCO<sub>2</sub> values are obtained for FOCAL 6 during a northern winter when it is known that equatorial upwelling is very weak or does not exist [Oudot, 1983; Voituriez, 1983a, b].

So, summer as well as winter PCO<sub>2</sub> data suggest that high CO<sub>2</sub> partial pressures in surface sea water are not the effect of the equatorial upwelling alone.

The other mechanism which must be involved to explain high PCO<sub>2</sub> values in seawater is the increase in temperature of the sea surface waters (responsible for the CO<sub>2</sub> solubility decrease).

Table 4 indicates an increase of SST from the east to the west associated with the zonal advection of the eastern surface waters by the westward equatorial currents.

DISCUSSION

High CO<sub>2</sub> Partial Pressures in Seawater: Influence of the Equatorial Upwelling and of the Westward Transport of the Atlantic Surface Water

Influence of the upwelling in the eastern equatorial Atlantic Ocean. Meridional sections of temperature, salinity, nutrients, and total dissolved CO<sub>2</sub> concentration ( $\Sigma$  CO<sub>2</sub>) data allow to consider that the northern summer situations for the 0°-5°S area in the east (along the 4°W meridian) are situations where upwelling is active. For such situations we have plotted in Figure 12 the total dissolved CO<sub>2</sub> concentration versus the associated concentration of a nutrient, NO<sub>3</sub>, for depths ranging between 500 m and the surface [Broecker and Peng, 1982]. The  $\Sigma$  CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> values are normalized to a constant salinity of 35‰ ( $\Sigma$  CO<sub>2</sub><sup>o</sup>, NO<sub>3</sub><sup>o</sup>). In this plot, data lie along a straight line with a slope close to the Redfield ratio ( $\approx$  7). This indicates that the samples have mainly been influenced by the photosynthesis-respiration cycle (Figure 12). For shallower waters a deviation from this trend is seen, with lower  $\Sigma$  CO<sub>2</sub><sup>o</sup> values for a given NO<sub>3</sub><sup>o</sup> concentration: the loss of CO<sub>2</sub> corresponds to the escape of CO<sub>2</sub> through the ocean-atmosphere interface. The difference  $\Delta \Sigma$  CO<sub>2</sub><sup>o</sup> between the total dis-

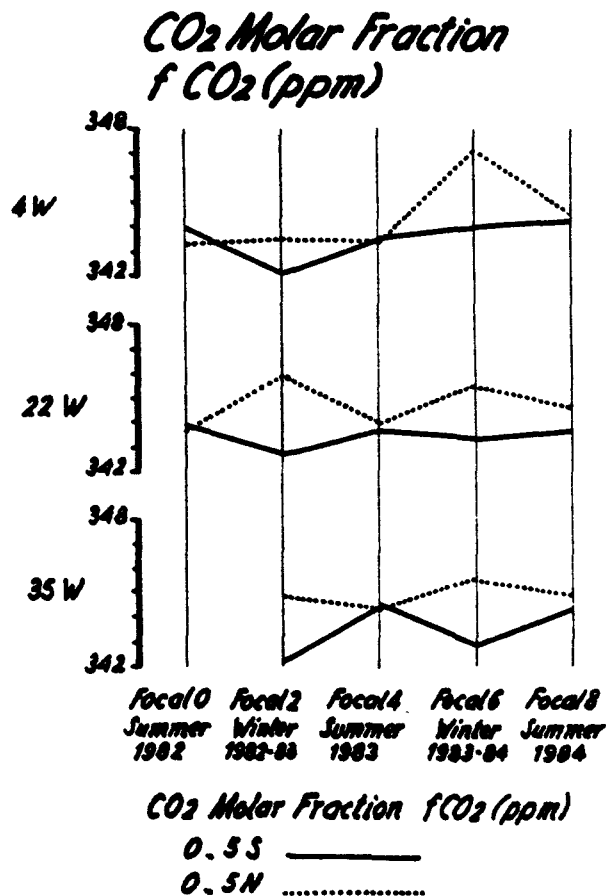
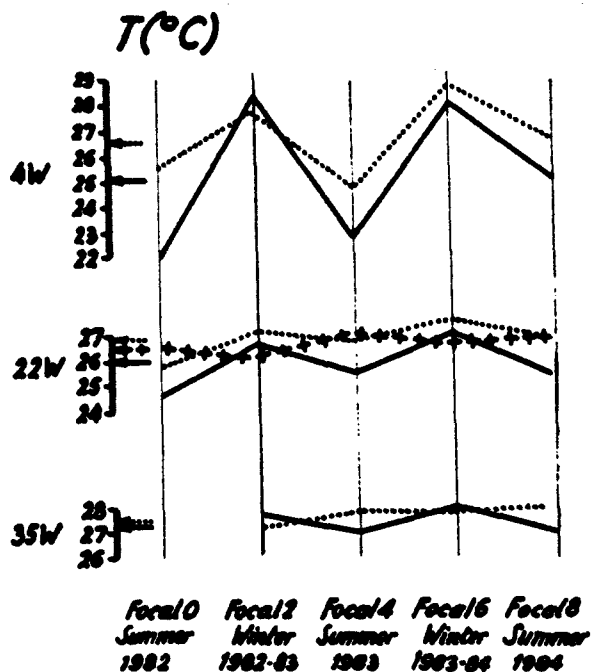


Fig. 9. CO<sub>2</sub> atmospheric molar fraction distributions (in parts per million) along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians versus time. ("Summer" and "winter" situations refer to northern winter and summer situations. Dotted lines denote the 0°-5°N area; solid lines denote the 0°-5°S area.)



*T (degree C)*                      *Mean Value*

0.5S —————                      ←

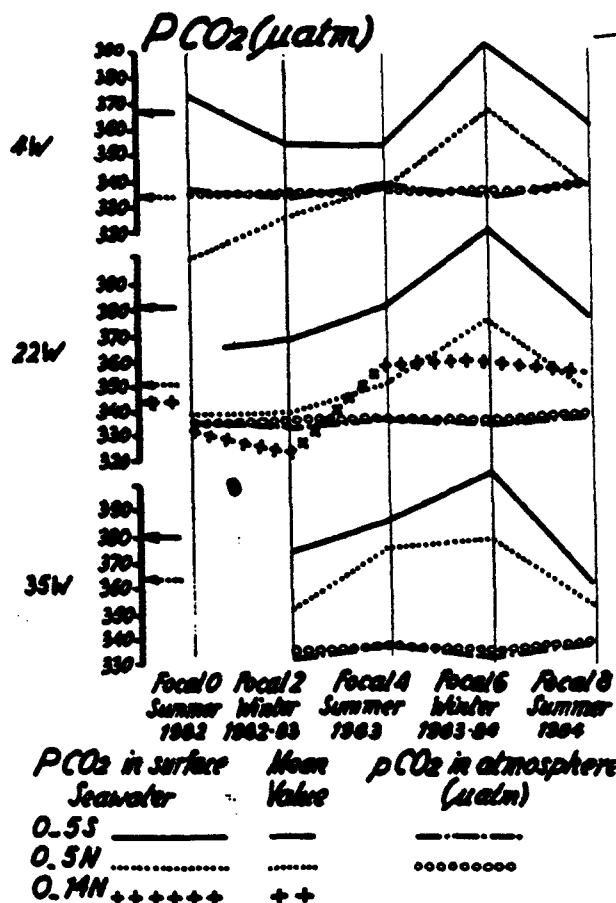
0.5N .....                              ←

0.4N +++++                              +

Fig. 10. Distributions of the sea surface temperature (in degrees Celsius) along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians versus time (symbols are the same as those in Figure 8).

solved carbon content observed at the sea surface (NO<sub>3</sub><sup>0</sup> concentration near zero) and the extrapolated total dissolved CO<sub>2</sub><sup>0</sup> content, assuming that biological processes alone were taking place, allows us to deduce the CO<sub>2</sub> amount escaping from the sea surface.

We do not observe low Σ CO<sub>2</sub><sup>0</sup> concentrations associated with the high-salinity subtropical subsurface water, and consequently Δ Σ CO<sub>2</sub><sup>0</sup> cannot be attributable to the subsurface waters themselves.



*pCO<sub>2</sub> in surface Seawater*                      *Mean Value*                      *pCO<sub>2</sub> in atmosphere (μatm)*

0.5S —————                      —                      —

0.5N .....                              .....                      .....

0.4N +++++                              +                      +

Fig. 11. Distributions of CO<sub>2</sub> partial pressure in surface seawater in microatmospheres along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians versus time. The CO<sub>2</sub> partial pressures in the atmosphere (see Figure 8) are also shown.

Assuming that Δ Σ CO<sub>2</sub><sup>0</sup> is due to the upwelling alone, we can compute the upwelling rate value following the method proposed by Broecker and Peng [1982]:

$$W = \frac{\Phi}{\Delta \Sigma \text{CO}_2^0}$$

TABLE 4. Sea Surface Temperature

	FOCAL 0, Summer 1982	FOCAL 2, Winter 1982	FOCAL 4, Summer 1983	FOCAL 6, Winter 1983	FOCAL 8, Summer 1984	Summer Mean Value	Winter Mean Value	Overall Mean Value
4°W								
5°S-0°	(22.0)	28.3	22.7	27.8	24.9	23.8(23.2)	28.1	25.9(25.6)
5°N-0°	(25.5)	27.7	24.7	28.6	26.5	25.6(25.55)	28.2	26.9(26.9)
22°W								
5°S-0°	(24.6)	26.6	25.4	27.0	25.3	25.35(25.1)	26.8	26.05(26.0)
5°N-0°	(25.8)	27.1	26.7	27.5	26.7	26.7(26.4)	27.3	27.0(26.9)
14°N-0°	(26.5)	26.1	27.0	26.5	26.7	26.85(26.7)	26.3	26.55(26.5)
35°W								
5°S-0°		27.6	26.8	27.8	26.7	26.8	27.7	27.2
5°N-0°		27.1	27.6	27.5	27.7	27.7	27.3	27.5
Mean value								
5°S-0°		27.5	25.0	27.5	25.6	25.3	27.5	26.4
5°N-0°		27.3	26.3	27.9	27.0	26.7	27.6	27.2
5°N-5°S		27.4	25.6	27.7	26.3	26.0	27.6	26.8

Temperatures are given in degrees Celsius. Values in parentheses include FOCAL 0 data.

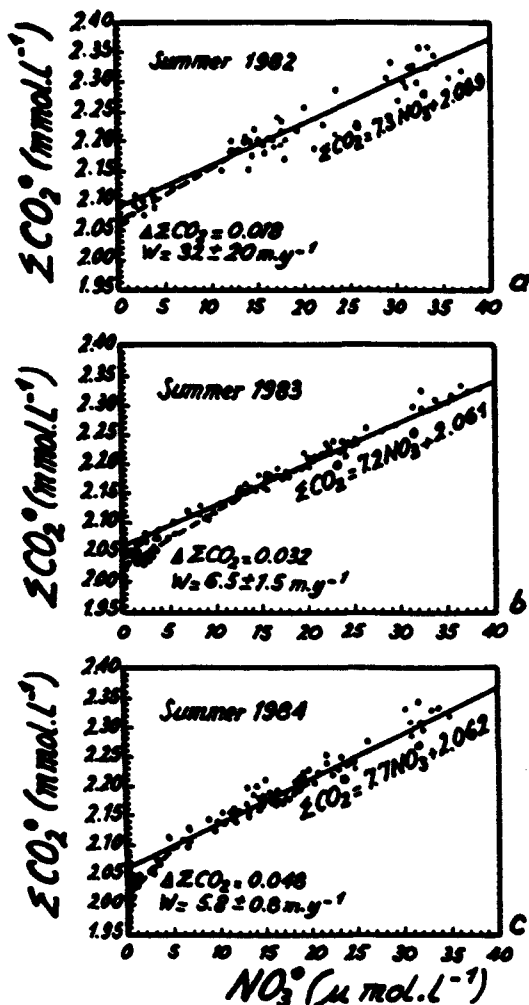


Fig. 12. Total dissolved CO<sub>2</sub> concentration (in millimoles per liter) from the surface to 500-m depth plotted versus the nitrate content of the same samples (in micromoles per liter) for the area 0°-5°S on the 4°W meridian during summer cruises (a) FOCAL 0, (b) FOCAL 4, and (c) FOCAL 8: Σ CO<sub>2</sub><sup>o</sup> and NO<sub>3</sub><sup>o</sup> values are normalized to a 35‰ salinity.

where Φ is the net CO<sub>2</sub> flux given in Table 3.

On the 4°W meridian, in the 0°-5°S area for the summer situations, we obtain upwelling rates of 32 ± 20, 6.5 ± 1.5, and 5.8 ± 0.8 m yr<sup>-1</sup> for FOCAL 0, FOCAL 4, and FOCAL 8, respectively (Figure 12).

Qualitatively, these results are supported by the hydrographic and chemical data which indicate that the equatorial upwelling was less intense during the 1984 summer than during the former ones (C. Hénin and P. Hisard, personal communication, 1985).

These evaluations can be compared with other reported values. From bomb radiocarbon data, W. S. Broecker et al. [1978] obtain a value of 34-40 m yr<sup>-1</sup> (deduced from an upwelling flux of 17-20 Sv for the 15°N to 15°S area). On the basis of <sup>14</sup>C data and hydrographic data, Wunsch [1984] reports a value of 14-20 m yr<sup>-1</sup> (7-10 Sv for the 15°N to 15°S area).

The values of the upwelling rate that we have computed lie on the lower side of the range of variation of the data which are reported. Moreover, it must be pointed out that they have to be considered as upper limits if we want to extrapolate them to the entire equatorial belt, as they are based on obser-

TABLE 5. Calculation of CO<sub>2</sub> Partial Pressure in Surface Seawater Using SST Increase and Biological NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Consumption From 4°W to 35°W for FOCAL 4

	Measured PCO <sub>2</sub> <sup>o</sup> , μatm	SST <sup>o</sup> , C	Surface NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , μmol L <sup>-1</sup>	Calculated PCO <sub>2</sub> <sup>o</sup> †, μatm	Calculated PCO <sub>2</sub> <sup>o</sup> ‡, μatm
4°W	352	22.7	1.145		
22°W	379	25.4	0.55	391§	383§
35°W	385	26.8	0.05	401	394

\*Mean value for the 0°-5°S area along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians.

†Calculated PCO<sub>2</sub> of sea surface water after warming during westward transport.

‡Calculated PCO<sub>2</sub> of sea surface water after warming during westward transport, taking into account biological consumption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

§Calculated after warming during transport from 4°W to 22°W.

||Calculated after warming during transport from 22°W to 35°W.

vations made in the 0°-5°S area at 4°W, where the upwelling is the most important [Voituriez, 1983a, b].

Influence of the warming of the sea surface waters and of the biological consumption during their westward transport. We consider the FOCAL 4 cruise (northern summer, 1983), in the 0°-5°S area. In such a situation we observe from 4°W to 35°W a regular increase of PCO<sub>2</sub> associated with a regular increase of the sea surface temperature. Moreover, the observed increase of the SST is associated with the South Equatorial Current responsible for the westward transport of the surface waters. Table 5 gives the respective mean values of the mea-

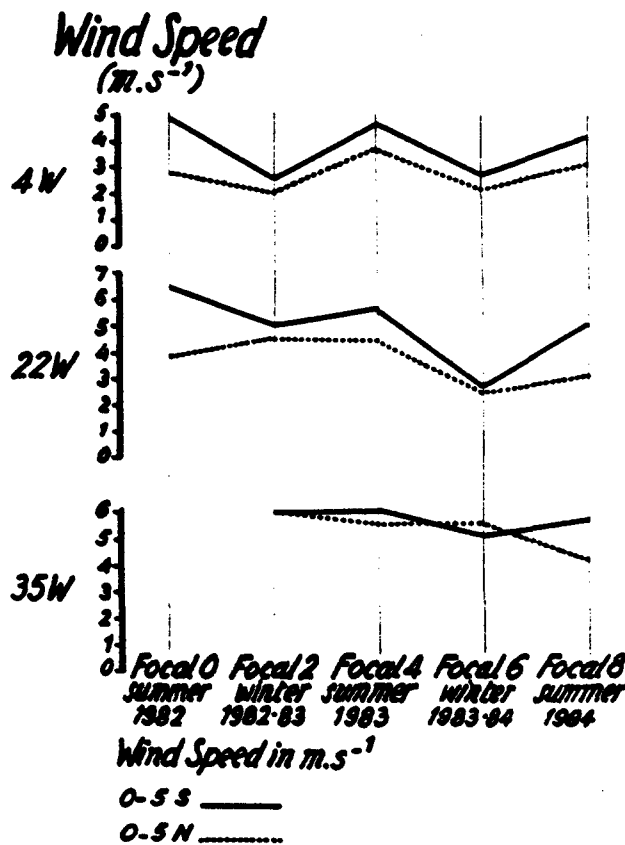


Fig. 13. Distributions of the mean wind speed in m s<sup>-1</sup> [Tourre et al., 1986] along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians versus time.

sured PCO<sub>2</sub>, SST, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> for the 0°–5°S area along the 4°W, 22°W, and 35°W meridians.

Using the temperature coefficient of 4.1% PCO<sub>2</sub>/°C (see equation (1) in the "methods" section), we can roughly evaluate the respective increase of PCO<sub>2</sub> at 22°W and 35°W (Table 5, second column from right) associated with the warming of the surface waters. This is done considering the SST increase from 4°W to 22°W and from 22°W to 35°W, respectively.

In addition, we use the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> consumption from 4°W to 22°W and from 22°W to 35°W in order to calculate the corresponding PCO<sub>2</sub> decrease due to the biological activity. In this evaluation we assume a Redfield C:N ratio of 106:16, a  $(\Delta PCO_2/PCO_2)/(\Delta \sum CO_2/\sum CO_2)$  ratio of approximately 10 for the temperature of the studied area [Broecker and Peng, 1982] and a mean  $\sum CO_2$  value of 2040  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  for the entire band 0°–5°S. We neglect the salinity effect (no more than 1% increase in salinity values from 4°W to 35°W).

We observe that the calculated values (Table 5, rightmost column) are in relatively good agreement with the measured PCO<sub>2</sub> values (Table 5, leftmost column), the gaps being 1% and 2.3% for 22°W and 35°W, respectively.

We can hope that this kind of estimation from relatively sparse PCO<sub>2</sub> measurements in seawater might be useful in future, with well resolved observations (satellite, and hydrological monitoring) being used to establish estimates of the CO<sub>2</sub> flux for the whole ocean.

Our observations are in good agreement with the general scenario previously described by Smethie *et al.* [1985]: in the equatorial Atlantic ocean the increasing PCO<sub>2</sub> in the west is

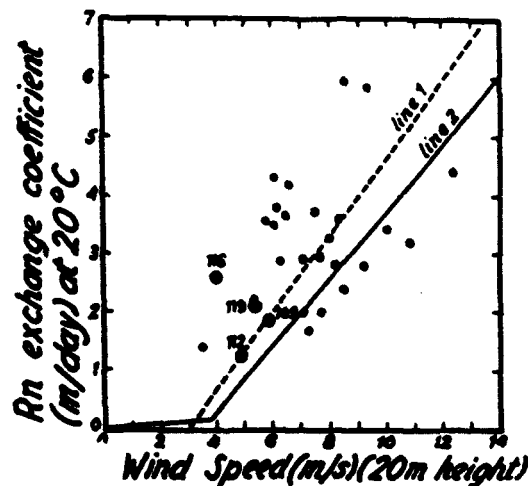


Fig. 15. Radon exchange coefficient (in meters per day) normalized to 20°C versus wind speed (in meters per second) at 20-m height. Results of Smethie *et al.* [1985] are plotted versus the 24-hour mean shipboard wind speed (stations 109, 112, 116, and 119 are on the 28°W meridian). The dashed line (line 1) is the linear regression line with  $U_0$  fixed at 3 m s<sup>-1</sup>; the solid line (line 2) is the relation used in this work (see Figures 1 and 2) converted to radon at 20°C for wind speed at 20-m height.

explained by the warming of the sea surface waters which upwell in the eastern area and flow westward along the South Equatorial Current.

**Combined effects.** The combined effects of the CO<sub>2</sub> enrichment from deep waters and of the sea surface temperature increase to explain high values in surface waters are well noticeable in the northern area of the 23°W meridian (8°N to 14°N) (Figure 6). This zone is alternatively a sink zone of CO<sub>2</sub> for the atmosphere in winter and a source zone in summer. In winter, low SST (23°C for 14°N) is responsible for low PCO<sub>2</sub> values owing to the solubility effect. On the other hand, higher PCO<sub>2</sub> values in summer are explained by the intensification of the Guinea dome effect (the thermocline is very close to the surface in summer) between 12°N and 14°N. In addition, the seasonal warming of the sea surface waters increases the CO<sub>2</sub> partial pressure in surface waters.

#### FOCAL 6 (February 1984): An Abnormal Situation

Based on the wind distribution (Figure 13), the position of the Intertropical Convergence Zone [Tourre *et al.*, 1986], and the description of the equatorial currents [Hénin *et al.*, 1986], FOCAL 6 appears to be an abnormal situation indicating an Atlantic equatorial signal linked to the last E1 Niño–Southern Oscillation (ENSO) event in the Pacific Ocean [Hisard, 1980; Merle, 1980; Gill and Rasmusson, 1983; Philander, 1983].

El Niño situations are characterized by a low Southern Oscillation index, low trade winds, weak upwelling, and high SST [Bacastow *et al.*, 1980; Komhyr *et al.*, 1985]. During the FOCAL 6 cruise, low trade wind values (Figure 13 at 22°N and 35°N) were associated with a positive anomaly of the SST. At 4°W the deepening of the 25°C and 20°C isotherms (Figure 14) indicates that the heat content of the surface and subsurface waters was the largest during FOCAL 6.

On the other hand, we observe that these anomalies are correlated with large values of PCO<sub>2</sub> in the surface waters (Figure 11) and low values of the nutrient content (mean value

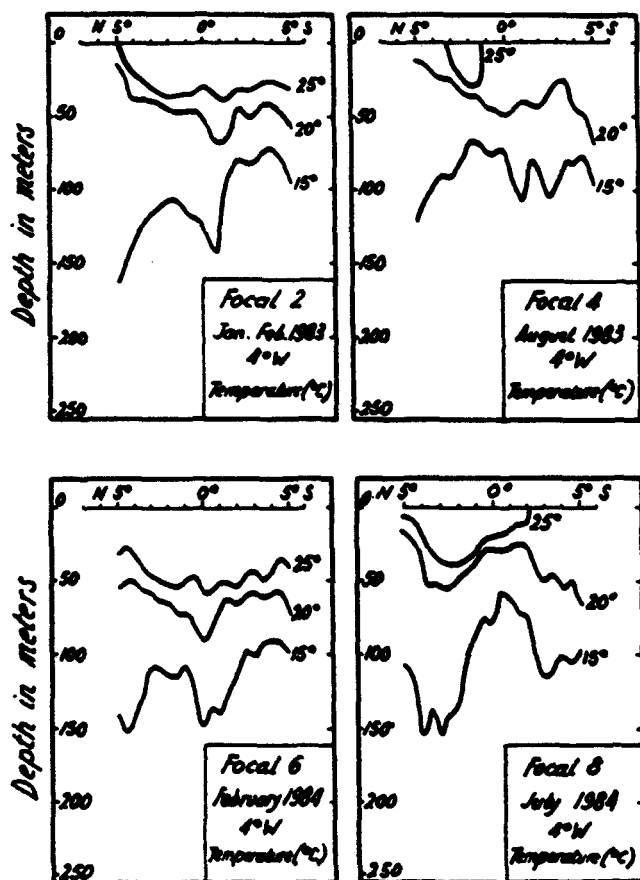


Fig. 14. Temperature sections from the surface to 250 m depth along the 4°W meridian for FOCAL cruises 2, 4, 6, and 8.

of 0.03  $\mu\text{mol L}^{-1}$  at 4°W) and thus with the absence of upwelling.

Another abnormal feature is noticeable in the distribution of the atmospheric CO<sub>2</sub> molar fraction in the east (Figure 9): in the north, we observe during FOCAL 6 the maximal value of 347 ppm associated with the maximal SST of 28.6°C (Table 4).

So if we refer to the observations proposed by several authors attributing CO<sub>2</sub> increases in the atmosphere to ENSO events [Bacastow, 1976, 1979; Machta et al., 1977; Bufton, 1984; Roos and Gravenhorst, 1984], we can assume that during the northern winter 1983–1984 an El Niño type situation was present in the eastern equatorial Atlantic.

#### CO<sub>2</sub> Flux Data: Comparison with Previous Measurements

The computed mean value of the flux between 5°N and 5°S for the 1982–1984 period is positive and equal to 1.05  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . From historical data [Keeling and Waterman, 1968; Takahashi et al., 1978], Roos and Gravenhorst [1984] compute a mean value of 0.56  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the 0°–10°N area of the Atlantic Ocean (from summer 1963 to October 1972); this value is in good agreement with our mean value of 0.59  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the 0°–5°N area (Table 1). It is also interesting to compare our data with the recent results of Smethie et al. [1985].

Using a 24-hour mean shipboard wind and the individual radon piston velocities for each station, they calculate for the 28°W meridian between 5°N and 5°S a mean value of 3.5  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for February 1983. For the same period, FOCAL 2 data allow us to calculate a mean value of 0.74  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  on the 22°W meridian and 1.96  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  on the 35°W meridian, in the same latitude band (Table 1). These results are significantly lower than the results of Smethie et al.

Their 24-hour mean shipboard wind speed values (4.0–5.9  $\text{m s}^{-1}$ ) are in the range of the mean wind speed values over the whole FOCAL 2 cruise (4.25–5.40  $\text{m s}^{-1}$  at 22°W and 6  $\text{m s}^{-1}$  at 35°W) [see Tourre et al., 1986]. The difference between the two data sets of the CO<sub>2</sub> fluxes can occur from the following two reasons.

**Difference in  $\Delta\text{PCO}_2$  values.** The mean value obtained by Smethie et al. [1985] on the 28°W meridian is 46.5  $\mu\text{atm}$  versus 30.1  $\mu\text{atm}$  (35°W) and 22  $\mu\text{atm}$  (22°W) in our study. The difference between these values may be explained in part by the fact that the two sets of data are not relative to exactly the same geographic area. In addition, our values are integrated over 10 stations along each meridian, while the Smethie et al. values are the mean of four measurements.

**Difference in the exchange coefficient evaluation.** We compare in Figure 15 the curve proposed by Smethie et al. to link the transfer velocity and the 24-hour mean shipboard wind speed (line 1), with the curve that we have used in our calculations (line 2), converted for the radon for 20-m-height wind speeds at 20°C.

At 5  $\text{m s}^{-1}$  wind speed, the deviation between the transfer velocities calculated using curve 1 or curve 2 is –35% (1.35  $\text{m d}^{-1}$  versus 0.88  $\text{m d}^{-1}$ ). We have recalculated flux values using Smethie et al.'s individual  $\Delta\text{PCO}_2$  data (stations 109, 112, 116, and 119 at 28°W), their 24-hour mean shipboard wind speed, and their mean transfer coefficient computed by linear regression with  $U_0$  fixed at 3  $\text{m s}^{-1}$  (line 1). We obtain a mean value of 2.3  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Another calculation using the same individual  $\Delta\text{PCO}_2$  data, the mean wind speed value of the Tourre et al. [1986] atlas and the transfer coefficient

given by line 2 gives a mean flux value of 1.85  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . This value is close to our mean data of 0.74 and 1.96  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  on the 22°W and 35°W meridians, respectively, and is significantly lower than the results computed when individual radon transfer velocities are taken into account (dots 109, 112, 116, and 119 in Figure 15).

These calculations emphasize the difficulty in flux evaluation when using the <sup>222</sup>Rn deficit method. Figure 15 clearly shows that the variability in the results of direct Rn method is very high (maximum deviation of 57% of individual measurements versus the linear regression of line 1).

This may be related to the half response time of 2–3 days of the method and to the assumed stationarity and horizontal homogeneity of the distribution of radon in the water [Roether and Kromer, 1984].

Thus it must be kept in mind that important problems in the CO<sub>2</sub> flux evaluation are the exchange coefficient determination and the acquisition of representative wind and wave fields.

#### CONCLUSION

This work emphasizes the importance in the CO<sub>2</sub> flux computation of the exchange coefficient evaluation. We propose a general relationship between the transfer coefficient and the wind speed, in good agreement with reported field data.

The data of CO<sub>2</sub> partial pressure in the atmosphere and the surface seawater collected during the period July 1982 to August 1984 confirm that the Atlantic equatorial belt (5°N to 5°S) is a source of CO<sub>2</sub> for the atmosphere (mean net flux of 1.05  $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) all the year long. We make the following observations.

1. The escaping flux from the ocean is higher in the south than it is in the north, and it increases from the east to the west. Our data corroborate that the high PCO<sub>2</sub> values observed in surface seawater along the equatorial Atlantic Ocean are mainly due to the warming of the waters which upwell in the southeastern area and then flow westward following the South Equatorial Current.

2. The single area where the ocean is able to uptake some CO<sub>2</sub> from the atmosphere is the region located north of 10°N; this exchange occurs in winter.

3. In February 1984 an abnormal situation occurs in the equatorial Atlantic Ocean.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM) and the Centre National de la Recherche Scientifique. We thank Yves Montel and Robert Gérard for CO<sub>2</sub> and chemical analyses and Roger Chiron for the figures. Discussions with Christian Hénin, Yves Tourre (ORSTOM) and Laurent Memery (Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie) were beneficial for the interpretation of the data. The authors would like to thank David Chipman and Taro Takahashi for their helpful comments in their review of an early form of the manuscript. Finally, many thanks to all the crew of the R/V *Capricorne*, Institut Français pour la Recherche et l'Exploitation de la Mer.

#### REFERENCES

- Bacastow, R. B., Modulation of atmospheric carbon dioxide by the Southern Oscillation, *Nature*, 261, 116–118, 1976.
- Bacastow, R. B., Dip in the atmospheric CO<sub>2</sub> level during the mid-1960s, *J. Geophys. Res.*, 84, 3108–3114, 1979.
- Bacastow, R. B., J. A. Adams, C. D. Keeling, D. J. Moss, T. P. Whorf, and C. S. Wong, Atmospheric carbon dioxide, the Southern Oscillation, and the weak 1975 El Niño, *Science*, 210, 66–68, 1980.
- Broecker, H.-C., and W. Siems, The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds, Experiments in the wind-

- wave facility in Hamburg, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, pp. 229–236, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- Broecker, H.-C., J. Petermann, and W. Siems, The influence of wind on CO<sub>2</sub> exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers, *J. Mar. Res.*, **36**, 595–610, 1978.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng, Gas exchange rates between air and sea, *Tellus*, **26**, 21–35, 1974.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng, *Tracers in the Sea*, 690 pp., Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, New York, 1982.
- Broecker, W. S., T.-H. Peng, and M. Stuiver, An estimate of the upwelling rate in the equatorial Atlantic based on the distribution of bomb radiocarbon, *J. Geophys. Res.*, **83**, 6179–6186, 1978.
- Buften, J. L., Evidence for atmospheric carbon dioxide variability over the Gulf Stream, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 1141–1143, 1984.
- Conway, T. J., L. S. Waterman, K. W. Thoning, and K. A. Masarie, Recent results from the NOAA/GMCC CO<sub>2</sub> flask sampling network, paper presented at Symposium on Atmospheric Carbon Dioxide: Its Sources, Sinks, and Global Transport, Int. Assoc. of Meteorol. and Atmos. Phys., Kandersteg, Switzerland, Sept. 2–6, 1985.
- Deacon, E. L., Gas transfer to and across an air-water interface, *Tellus*, **29**, 363–374, 1977.
- Gill, A. E., and E. M. Rasmusson, The 1982–83 climate anomaly in the equatorial Pacific, *Nature*, **306**, 229–234, 1983.
- Hénin, C., P. Hisard, and B. Piton, Programme Français Océan-Climat Atlantique Equatorial FOCAL, vol. 1, Observations hydrologiques dans l'Océan Atlantique équatorial (juillet 1982–août 1984), *Trar. Doc. ORSTOM*, **196**, 194 pp., 1986.
- Hisard, P., Observation de réponses de type "El Niño" dans l'Atlantique tropical oriental Golfe de Guinée, *Oceanol. Acta*, **3**, 69–78, 1980.
- Jähne, B., Zur Parameterisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten, Doctoral dissertation, 124 pp., Univ. of Heidelberg, Federal Republic of Germany, 1980.
- Jähne, B., K. O. Münich, and U. Siegenthaler, Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind water tunnel, *Tellus*, **31**, 321–329, 1979.
- Jähne, B., W. Huber, A. Dutzi, T. Wais, and J. Ilmberger, Wind/wave-tunnel experiment on the Schmidt number and wave field dependence of air-water exchange, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, pp. 303–309, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- Keeling, C. D., Carbon dioxide in surface ocean waters. 4, Global distribution, *J. Geophys. Res.*, **73**, 4543–4554, 1968.
- Keeling, C. D., and L. S. Waterman, Carbon dioxide in surface ocean waters. 3, Measurements on Lusiad Expedition 1962–1963, *J. Geophys. Res.*, **73**, 4529–4542, 1968.
- Komhyr, W. D., R. H. Gammon, T. B. Harris, L. S. Waterman, T. J. Conway, W. R. Taylor, and K. W. Thoning, Global atmospheric CO<sub>2</sub> distribution and variations from 1968–1982 NOAA/GMCC CO<sub>2</sub> flask sample data, *J. Geophys. Res.*, **90**, 5567–5596, 1985.
- Ledwell, J. R., The variation of the gas transfer coefficient with molecular diffusivity, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, pp. 293–302, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- Liss, P. S., Processes of gas exchange across an air-water interface, *Deep Sea Res.*, **20**, 221–238, 1973.
- Liss, P., and L. Merlivat, Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, *Adv. Sci. Inst. Ser.*, edited by P. Buat-Ménard, D. Reidel, Hingham, Mass., in press, 1986.
- Machta, L., K. Hanson, and C. D. Keeling, Atmospheric carbon dioxide and some interpretations, in *The Fate of Fossil Fuel CO<sub>2</sub> in the Oceans*, edited by N. R. Andersen and A. Malahoff, pp. 131–144, Plenum, New York, 1977.
- MacIntyre, F., On the temperature coefficient of PCO<sub>2</sub> in seawater, *Clim. Change*, **1**, 349–354, 1978.
- Merle, J., Seasonal variability of subsurface thermal structure in the tropical Atlantic ocean, in *Hydrodynamics of the Equatorial Ocean*, *Oceanogr. Ser.*, vol. 36, edited by J. C. J. Nihoul, pp. 31–49, Elsevier, New York, 1978.
- Merle, J., Variabilité thermique annuelle et interannuelle de l'océan Atlantique équatorial est. L'hypothèse d'un "El Niño" Atlantique, *Oceanol. Acta*, **3**, 209–220, 1980.
- Merlivat, L., and L. Memery, Gas exchange across an air-water interface: Experimental results and modeling of bubble contribution to transfer, *J. Geophys. Res.*, **88**, 707–724, 1983.
- Monahan, E. C., and I. O'Muircheartaigh, Optimal power-law description of oceanic whitecap coverage dependence on wind speed, *J. Phys. Oceanogr.*, **10**, 2094–2099, 1980.
- Oudot, C., La distribution des sels nutritifs (NO<sub>3</sub>·NO<sub>2</sub>·PO<sub>4</sub>·SiO<sub>3</sub>) dans l'océan Atlantique intertropical oriental (région du Golfe de Guinée), *Oceanogr. Trop.*, **18**, 223–248, 1983.
- Oudot, C., and C. Andrié, Pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans l'Atlantique tropical: Variabilité dans les eaux de surface et dans l'atmosphère en janvier et juillet 1983, *Oceanol. Acta*, **9**, 169–178, 1986.
- Oudot, C., and B. Wauthy, Adaptation d'un chromatographe en phase gazeuse pour le dosage en mer des gaz dissous: azote, oxygène et gaz carbonique total, *Cah. ORSTOM, Ser. Oceanogr.*, **16**, 89–102, 1978.
- Philander, S. G. H., El Niño Southern Oscillation phenomena, *Nature*, **302**, 295–301, 1983.
- Roether, W., Field measurements of gas exchange, in *Dynamic Processes in the Chemistry of the Upper Ocean*, edited by J. D. Burton et al., Plenum, New York, in press, 1986.
- Roether, W., and B. Kromer, Optimum application of the radon deficit method to obtain air-sea exchange rates, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, pp. 447–457, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- Roos, M., and G. Gravenhorst, The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO<sub>2</sub> flux into the north Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **89**, 8181–8193, 1984.
- Skirrow, G., The dissolved gases—Carbon dioxide, in *Chemical Oceanography*, vol. 2, edited by J. P. Riley and G. Skirrow, pp. 1–192, Academic, New York, 1975.
- Smethie, W. M., T. Takahashi, D. W. Chipman, and J. R. Ledwell, Gas exchange and CO<sub>2</sub> flux in the tropical Atlantic Ocean determined from <sup>222</sup>Rn and pCO<sub>2</sub> measurements, *J. Geophys. Res.*, **90**, 7005–7022, 1985.
- Takahashi, T., P. Kaizer, and W. S. Broecker, A method for ship-board measurement of CO<sub>2</sub> partial pressure in sea water, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 451–457, 1976.
- Takahashi, T., L. A. Prince, W. S. Broecker, and A. E. Bainbridge, Carbon dioxide in the surface waters of the Atlantic and Pacific oceans (abstract), *Trans. Eos Trans. AGU*, **59**, 1102, 1978.
- Tanaka, M., T. Nakazawa, and S. Aoki, Seasonal and meridional variations of atmospheric carbon dioxide in the lower troposphere of the northern and southern hemispheres, paper presented at Symposium on Atmospheric Carbon Dioxide: Its Sources, Sinks, and Global Transport, Int. Assoc. of Meteorol. and Atmos. Phys., Kandersteg, Switzerland, Sept. 2–6, 1985.
- Tourre, Y., P. Chavis, and V. Cardone, Programme Français Océan-Climat Atlantique Equatorial FOCAL, vol. 3, Mean surface winds during the FOCAL campaigns, Kinematic analyses, *Trar. Doc. ORSTOM*, in press, 1986.
- Voituriez, B., Les variations saisonnières des courants équatoriaux à 4°W et l'upwelling équatorial du Golfe de Guinée, I, Le sous-courant équatorial, *Oceanogr. Trop.*, **18**, 163–183, 1983a.
- Voituriez, B., Les variations saisonnières des courants équatoriaux à 4°W et l'upwelling équatorial du Golfe de Guinée, II, Le courant équatorial sud, *Oceanogr. Trop.*, **18**, 185–199, 1983b.
- Voituriez, B., A. Herbland, and R. Le Borgne, L'upwelling équatorial de l'Atlantique est pendant l'Expérience Météorologique Modiale (PEMG), *Oceanol. Acta*, **5**, 301–314, 1982.
- Wanninkhof, R., J. R. Ledwell, and W. S. Broecker, Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake, *Science*, **227**, 1224–1226, 1985.
- Weiss, R. F., Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, **2**, 203–215, 1974.
- Wunsch, C., An estimate of the upwelling rate in the equatorial Atlantic based on the distribution of bomb radiocarbon and quasigeostrophic dynamics, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7971–7978, 1984.

C. Andrié, C. Genthon, and L. Merlivat, Laboratoire Dynamique et de Climatologie, DPC, C. E. N. Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

C. Oudot, Centre ORSTOM, B. P. 1396, Dakar, Senegal.

(Received October 25, 1985;  
accepted May 1, 1986.)



## Evolution du CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique sur la période 1982–1984 dans l'Atlantique tropical

C. OUDOT,\* C. ANDRIET† and Y. MONTEL\*

(Received 9 June 1986; in revised form 1 November 1986; accepted 4 November 1986)

**Résumé**—Les distributions des pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer de surface et dans l'atmosphère sont présentées et analysées dans l'Atlantique tropical pour la période juillet 1982–août 1984 aux deux saisons extrêmes (été et hiver). La comparaison entre les résultats des années 1983 et 1984 met en lumière l'anomalie des conditions climatiques qui ont régné sur le secteur Atlantique en 1984. La variabilité de la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique P<sub>CO<sub>2</sub></sub> apparaît beaucoup plus proche de celle de la salinité que de celle de la température. La prépondérance de l'advection horizontale sur l'advection verticale comme mécanisme responsable des valeurs élevées de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> est soulignée.

Différentes approches sont proposées pour évaluer le flux de CO<sub>2</sub> à travers la surface de la mer et les résultats, parfois fort éloignés, sont discutés.

Un fort gradient méridien de concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique est relevé chaque année en hiver boréal au dessus de la ceinture équatoriale (5°N–5°S)—sa relation avec la Zone Intertropicale de Convergence est analysée. L'accroissement annuel moyen de CO<sub>2</sub> atmosphérique relevé pour la période 1982–1984 est moindre (0.6 ppm an<sup>-1</sup>) que la tendance séculaire admise pour les années 60–70 (1.2–1.5 ppm an<sup>-1</sup>).

**Abstract**—The distributions of the CO<sub>2</sub> partial pressures in surface seawater and in atmosphere are shown and analysed in the tropical Atlantic during the period from July 1982 to August 1984 for both extremal seasons (summer and winter). The comparison between the 1983 results and the 1984 results puts in light the anomaly of the atmospheric conditions which prevailed above the equatorial Atlantic area during 1984, and which induced anomalous hydrological features and surface oceanic circulation (HISARD *et al.*, 1986). The variability of the oceanic CO<sub>2</sub> partial pressure seems nearer the one of salinity than the one of temperature. The leading part of the lateral advection against the vertical motion as the main mechanism responsible for high P<sub>CO<sub>2</sub></sub> waters is underlined. In some places (north of the equatorial belt 5°N–5°S), nevertheless, it is possible to relate the P<sub>CO<sub>2</sub></sub> variations with the temperature variations of the surface layer.

Along the equator, in the surface layer, there is a loss of CO<sub>2</sub> corresponding to the CO<sub>2</sub> evasion through the ocean–atmosphere interface—this loss is larger in the western part than in the eastern part. The CO<sub>2</sub> evasion flux, which can be determined under some circumstances, is near the net CO<sub>2</sub> flux calculated by the gradient method for the same period. The results of CO<sub>2</sub> flux by the gradient method vary largely (ratio ~ 5) with the approach followed to determine the gaseous transfer coefficient through the interface. As the evaluations of the net CO<sub>2</sub> flux are approximate, we examine another approach based upon the empirical relationship found between P<sub>CO<sub>2</sub></sub> and salinity to determine the gradient of P<sub>CO<sub>2</sub></sub> through the interface and then the net CO<sub>2</sub> flux: this approach yields an acceptable uncertainty (±25%) for the net CO<sub>2</sub> flux.

A large north–south gradient of the atmospheric CO<sub>2</sub> is observed every year during boreal winter above the equatorial belt (5°N–5°S)—it is related to the Intertropical Convergence Zone of the trade winds. The mean atmospheric CO<sub>2</sub> growth rate calculated during the 1982–1984 period is less (0.6 ppm y<sup>-1</sup>) than the secular trend CO<sub>2</sub> levels (1.2–1.5 ppm y<sup>-1</sup>).

\* Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM), B.P. 1386, Dakar, Sénégal.

† LODYC (Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie), DPC, SPP, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91191-GIF Sur Yvette, France.



## INTRODUCTION

A la suite de la prise de conscience par la communauté scientifique internationale du rôle important que peut jouer l'océan dans le cycle atmosphérique du gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , les campagnes de mesures de  $\text{CO}_2$  à grande échelle (de temps et d'espace) se sont multipliées au cours des dix dernières années un peu partout à surface du globe, tant dans l'air que dans l'eau de mer de surface (KEELING *et al.*, 1976a,b; TAKAHASHI *et al.*, 1983; PEARMAN and BEARDSMORE, 1984; ROOS and GRAVENHORST, 1984; KEELING *et al.*, 1984; BACASTOW *et al.*, 1985; KEELING *et al.*, 1985; KOMIYR *et al.*, 1985; SMETHIE *et al.*, 1985). Toutes ces études ont pour objectif de suivre en temps réel l'augmentation de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère d'une part et dans l'océan de surface d'autre part pour contrôler la capacité de l'océan à fixer du  $\text{CO}_2$  ajouté par l'action de l'homme au cours des deux dernières décennies, et ainsi arriver à prévoir la teneur probable qu'affichera l'atmosphère dans le futur. Les premières tentatives de mise en évidence de l'accroissement du  $\text{CO}_2$  océanique étaient basées sur des modèles permettant de retrouver la composition initiale d'une masse d'eau (généralement l'Eau Antarctique Intermédiaire) en carbone inorganique dissous après correction des changements chimiques induits par la décomposition biologique (BREWER, 1978; CHEN and MILLERO, 1979; CHEN and PYTKOWICZ, 1979). SHILLER (1981) a montré les limites de ce raisonnement. Aujourd'hui les travaux cherchent plutôt à estimer le flux de  $\text{CO}_2$  à l'interface océan-atmosphère à partir de la connaissance du gradient de pression partielle de  $\text{CO}_2$  à ce niveau (ROOS and GRAVENHORST, 1984; SMETHIE *et al.*, 1985; GENDRON *et al.*, 1985). C'est dans ce but que nous avons entrepris en 1982 l'étude des variations saisonnières des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'air et dans l'eau océanique de surface en zone tropicale Atlantique (OUDOT et ANDRIE, 1986; ANDRIE *et al.*, 1986). Il importe en effet de préciser la variabilité temporelle de ces pressions tout en essayant d'en cerner les causes pour une évaluation la plus juste possible des échanges de  $\text{CO}_2$  entre l'océan et l'atmosphère. Les anomalies climatiques du type de phénomène El Niño-Oscillation Australe (ENSO) dans le Pacifique tropical oriental fournissent souvent l'occasion de mieux comprendre les facteurs régulant le couplage océan-atmosphère au niveau des échanges thermiques et gazeux. A ce titre, l'année 1984 constitue pour l'Atlantique tropical un exemple de circulation atmosphérique anormale avec des répercussions importantes sur les conditions océanographiques de surface. La comparaison des observations recueillies en 1984 par rapport à celles des deux années précédentes peut permettre de dégager les relations qui président à l'établissement du champ de pression partielle de  $\text{CO}_2$  à la surface de l'océan tropical et par là du mode d'échange de  $\text{CO}_2$  entre atmosphère et océan.

## ECHANTILLONNAGE ET METHODES DE MESURES

Le programme FOCAL avec ses campagnes océanographiques saisonnières (HENIN *et al.*, 1986) a constitué une excellente opportunité pour rechercher les variabilités géographiques et saisonnières de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique. La collecte des échantillons pour la mesure des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'air et dans l'eau et des autres paramètres physico-chimiques (carbone minéral dissous—sels nutritifs—oxygène dissous) a donc été assurée durant cinq campagnes (juillet 1982 à août 1984) à bord du N.O. *Capricorne* dans l'Atlantique tropical avec une attention particulière à la ceinture

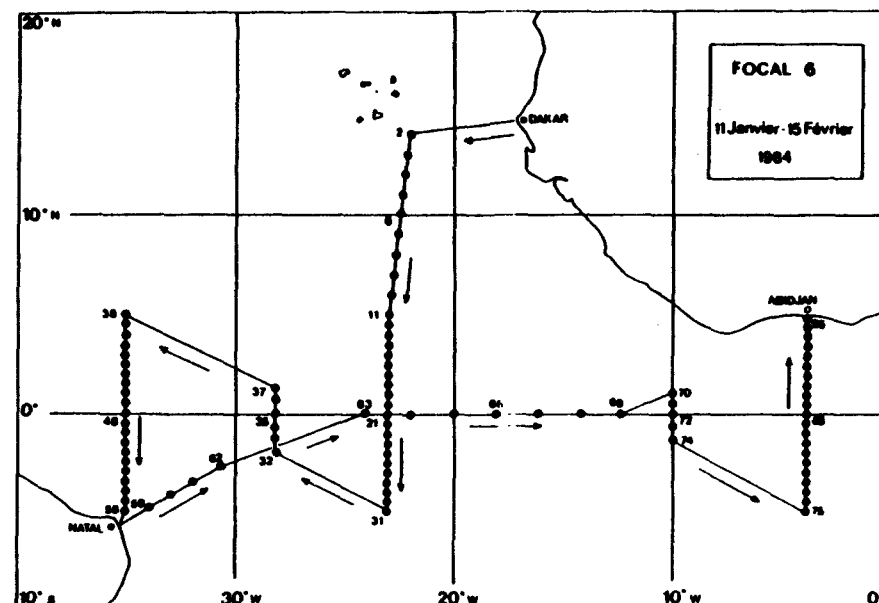


Fig. 1. Position des stations d'observations dans l'Atlantique tropical au cours de la campagne FOCAL 6 (11 janvier-15 février 1984) du N.O. *Capricorne*.

équatoriale 5°N-5°S. Chaque campagne d'observations chimiques s'est déroulée alternativement en été boréal (juillet-août) et en hiver boréal (janvier-février) en parcourant à chaque fois trois rails méridiens à 4°W (de 5°N à 5°S), 23°W (de 14°N à 5°S) et, sauf pour la première, 35°W (de 5°N à 5°S). La Fig. 1 reproduit à titre d'exemple l'emplacement des stations pour la campagne FOCAL 6 (janvier-février 1984).

La stratégie des prélèvements et les méthodes de mesures, décrites dans le rapport de présentation des résultats des campagnes sous forme de coupes de distributions verticales de paramètres (OUDOT, 1986), sont brièvement rappelées ci-après.

*Pressions partielles de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de mer et dans l'air*

Les échantillons d'eau pour la mesure de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) sont soutirés des bouteilles Niskin (5 l) de la rosette couplée à une bathysonde Niel Brown STD0 dans des flacons de 500 ml qui servent de vase d'équilibrage (OUDOT et ANDRIE, 1986; ANDRIE *et al.*, 1986). Un courant d'air de concentration connue en  $\text{CO}_2$  circule à travers l'échantillon thermostaté (25, 0°C) et une boucle d'échantillonnage. Au bout de 2 min d'équilibrage, l'air contenu dans la boucle est envoyé sur la cellule ANALYSE d'un analyseur infrarouge. Le signal enregistré est comparé avec ceux produits par une série de trois mélanges étalons dans l'air fourni par la société AIR LIQUIDE (France) et injectés dans les mêmes conditions que l'air équilibré avec l'eau de mer. De la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'air équilibré et saturé de vapeur d'eau, on déduit la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon d'eau de mer, qu'on ramène ensuite à la température

*in situ* de l'échantillon.  $P_{CO_2}$  est exprimé en microatmosphère ( $\mu\text{atm}$ ). Pour les mesures réalisées à bord du navire, la précision des mesures de  $P_{CO_2}$  est estimée à  $\pm 3,0 \mu\text{atm}$  (coefficient de variation =  $\pm 0,8\%$  en moyenne).

La mesure de la pression partielle de  $CO_2$  dans l'air ( $p_{CO_2}$ ) est assurée sur l'air troposphérique pompé à 10 m au dessus du niveau de la mer et desséché (piège à vapeur d'eau à  $-30^\circ\text{C}$  et colonne de  $P_2O_5$ ). Cet air balayé en permanence (sur une période de 30 min par station) la cellule ANALYSE de l'analyseur infra-rouge tandis que la cellule REFERENCE est parcourue par un courant d'air de composition connue en  $CO_2$ . Comme pour la détermination de  $P_{CO_2}$ , le signal produit par l'air à analyser est comparé avec ceux des trois mélanges étalons de  $CO_2$  dans l'air balayant dans les mêmes conditions la cellule ANALYSE alternativement avec l'air à analyser. De la concentration en  $CO_2$  de l'air ainsi déterminé, encore appelée fraction molaire de  $CO_2$  ( $f_{CO_2}$ ) et exprimée en parties par million (ppm), on déduit la pression partielle ( $p_{CO_2}$ ) exprimée en microatmosphères ( $\mu\text{atm}$ ) en tenant compte de la pression atmosphérique et de l'humidité relative.

#### Carbone minéral dissous

Le carbone minéral dissous ( $\Sigma CO_2$ ) est mesuré par chromatographie en phase gazeuse (OUDOT et WAUTHY, 1978) suivant la technique d'extraction en ligne des gaz dissous après acidification de l'échantillon d'eau de mer (WEISS and CRAIG, 1973). La précision des mesures est de  $\pm 0,004 \text{ mmol l}^{-1}$  (coefficient de variation  $\pm 0,2\%$ ).

#### Sels nutritifs

Les sels nutritifs (nitrate, phosphate) sont dosés simultanément avec un Auto-Analyseur TECHNICON II. Les précisions sont respectivement de  $\pm 0,02 \mu\text{mol l}^{-1}$  pour le phosphate, de  $\pm 0,02$  et  $\pm 0,1 \mu\text{mol l}^{-1}$  pour les valeurs de nitrate inférieures à  $1,00$  et celles supérieures à  $10,0 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

#### DISTRIBUTIONS DE LA PRESSION PARTIELLE DE $CO_2$ DISSOUS A LA SURFACE DE L'OCEAN TROPICAL : RELATIONS AVEC LA TEMPERATURE ET LA SALINITE

Le champ de pression partielle de  $CO_2$  océanique à la surface de la zone tropicale Atlantique est montré en hiver et en été (de l'hémisphère nord) au cours des deux années consécutives 1983 et 1984 (Fig. 2). La dissymétrie nord-sud par rapport à l'équateur dans la ceinture équatoriale  $5^\circ\text{N}$ - $5^\circ\text{S}$  se retrouve à chaque campagne quelque soit la saison. Les valeurs plus élevées de  $P_{CO_2}$  au sud de l'équateur qu'au nord sont confirmées par d'autres observations dans la même zone (ROOS and GRAVENHORST, 1984; SMETHEE *et al.*, 1985). L'augmentation zonale vers l'ouest, monotone de  $4^\circ\text{W}$  à  $35^\circ\text{W}$ , observée en 1983 (OUDOT et ANDRIE, 1986) n'apparaît plus en 1984. En janvier-février (FOCAL 6), les valeurs de  $P_{CO_2}$  sont supérieures à  $400 \mu\text{atm}$  au sud de l'équateur d'un bout à l'autre de la zone étudiée et en juillet-août (FOCAL 8) elles diminuent de  $23^\circ\text{W}$  à  $35^\circ\text{W}$ , ce que nous n'avions jamais observé au cours des campagnes précédentes. A l'extrémité nord de la radiale à  $4^\circ\text{W}$ , devant la côte africaine, apparaît toujours une augmentation de  $P_{CO_2}$ , concomitante d'un léger refroidissement de la surface de la mer, lié à l'upwelling côtier (Fig. 3). Par contre, le refroidissement qui apparaît à l'extrémité nord de la radiale  $22$ - $23^\circ\text{W}$  (région du dôme de Guinée) est accompagné tantôt d'un abaissement (en hiver boréal) tantôt d'un accroissement (en été boréal) de  $P_{CO_2}$  (Fig. 2)—cette différence tient

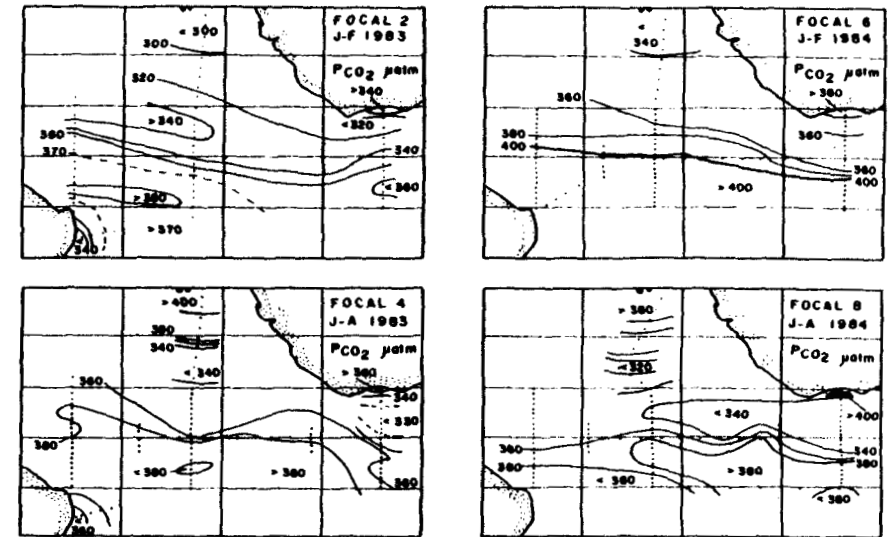


Fig. 2. Distribution de la pression partielle de  $CO_2$  à la surface de l'océan dans l'Atlantique tropical en janvier-février (en haut) et en juillet-août (en bas).

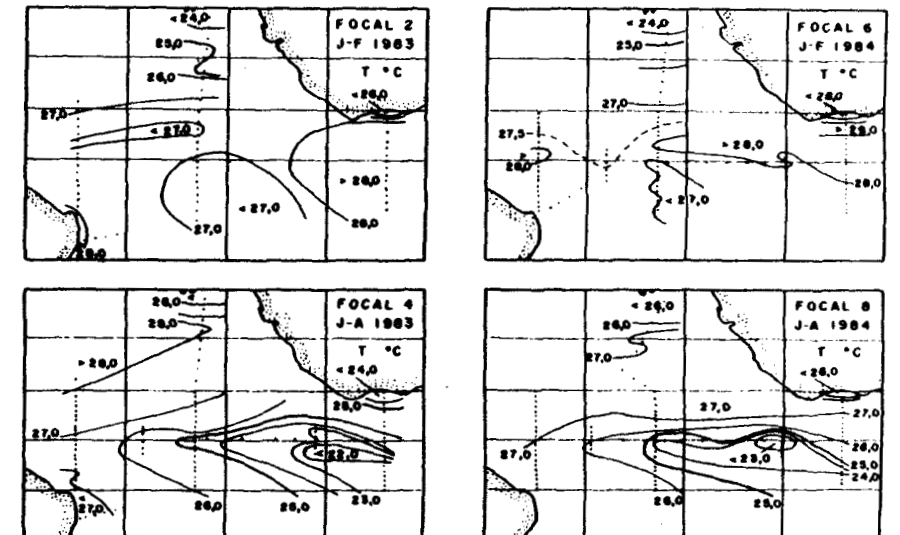


Fig. 3. Distribution de la température à la surface de l'océan dans l'Atlantique tropical en janvier-février (en haut) et en juillet-août (en bas).

à l'origine de ce refroidissement, atmosphérique en hiver et subsurface en été (OUDOT et ANDRIE, 1986).

Au vu des résultats de l'année 1983, il apparaît clairement que l'établissement de l'upwelling équatorial en été boréal dans les parties orientale et centrale (Fig. 3—FOCAL 4) n'est pas accompagné d'une augmentation importante de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique (Fig. 2) et que les plus fortes valeurs de  $P_{\text{CO}_2}$ , relevées dans la partie occidentale doivent avoir une autre explication que l'advection verticale d'eau subsurface sursaturée en  $\text{CO}_2$ . Cet accroissement vers l'ouest de  $P_{\text{CO}_2}$ , a été interprété comme le résultat du réchauffement de l'eau de mer de surface entraînée par la circulation zonale dans le Courant Equatorial Sud (SMETHIE *et al.*, 1985; OUDOT et ANDRIE, 1986). Mais en 1984, année qui passe pour être marquée par des conditions océanographiques anormales caractérisées notamment par un réchauffement prononcé dans le golfe de Guinée qui s'est prolongé jusqu'en juillet (HISARD *et al.*, 1986; COLIN, communication personnelle), il existe à priori une assez bonne concordance entre la zone de  $P_{\text{CO}_2}$ , élevé et la zone de refroidissement maximum au sud de l'équateur (Fig. 2, FOCAL 8: isoligne 380  $\mu\text{atm}$  et Fig. 3, FOCAL 8: isoligne 25,0°C). L'eau la plus froide ( $T < 23,0^\circ\text{C}$ ) enregistrée à l'équateur de 10°W à 12°W est vraisemblablement de l'eau subsurface remontée sur place, car elle n'apparaît pas plus à l'est (4°W): cette eau récemment remontée n'est pas un site de sursaturation particulier en  $\text{CO}_2$ .

En zone tropicale, contrairement à ce qu'a pu suggérer par le passé la carte de distribution globale du gradient de pression partielle de  $\text{CO}_2$  entre la mer et l'air de KEELING (1968), il n'existe pas de relation univoque entre la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et la température à la surface de l'océan. Il est évident dans un diagramme représentant la pression partielle de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température que pour l'ensemble de nos observations recueillies à la surface de l'océan (Fig. 4), il ne se dégage aucune corrélation significative entre  $P_{\text{CO}_2}$  et la température.

La grandeur de  $P_{\text{CO}_2}$  dans l'eau de surface dépend aussi de la salinité au même titre que la concentration de carbone inorganique dissous et l'alcalinité (SKIRROW, 1975). La distribution de la salinité à la surface de l'océan tropical Atlantique (Fig. 5) est marquée par l'affrontement de deux types de masses d'eau: l'eau salée originaire des zones anticycloniques nord et sud surtout et l'eau dessalée guinéenne (MERLE, 1978). La comparaison des distributions de  $P_{\text{CO}_2}$  (Fig. 2) et de la salinité (Fig. 5) met clairement en lumière l'association des valeurs élevées de  $P_{\text{CO}_2}$ , ( $P_{\text{CO}_2} > 380 \mu\text{atm}$ ) avec les fortes salinités ( $S > 36\%$ ) habituellement cantonnées au sud de l'équateur dans la partie occidentale. En janvier-février 1984, sur l'ensemble de la région, les salinités apparaissent plus élevées que d'habitude: l'eau salée originaire de l'ouest du bassin s'est étendue jusque dans le golfe de Guinée (HISARD *et al.*, 1986). L'augmentation des valeurs de  $P_{\text{CO}_2}$  durant FOCAL 6, surtout le long du méridien 4°W, pourrait être le reflet d'une plus grande salinité de l'eau de surface anormalement chaude cette année là—HISARD *et al.* (1986) montrent l'association de cette particularité hydrologique avec un courant est inhabituel au sud de l'équateur, qui pénètre dans le golfe de Guinée. En juillet-août 1984, la partie sud-ouest de la ceinture équatoriale est moins salée que d'habitude—la salinité n'atteint pas 36,2‰ (Fig. 5). La dessalure de cette zone pourrait être la conséquence des abondantes chutes de pluie sur le Nord-Est Brésilien engendrées par la migration anormale de la Zone Intertropicale de Convergence qui a occupé une position plus sud et plus longtemps que d'habitude au début de l'année 1984 (CITEAU *et al.*, 1986; PILLANDER, 1986; HOREL *et al.*, 1986). Cette dessalure de la bordure sud-ouest de la

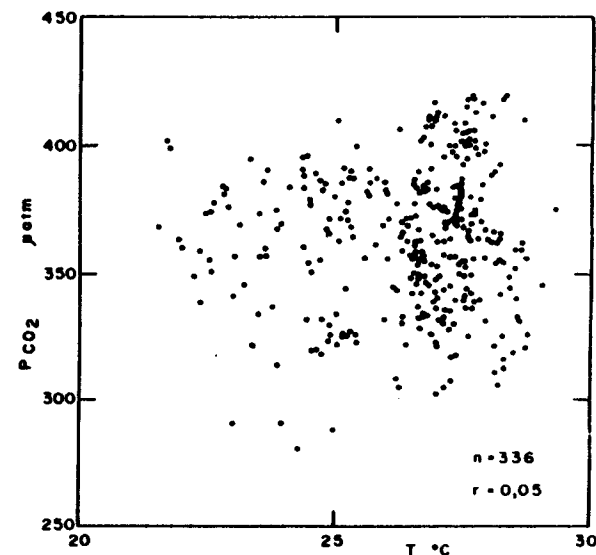


Fig. 4. Variation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique en fonction de la température à la surface de l'océan Atlantique tropical au cours des cinq campagnes FOCAL (juillet 1982-août 1984).

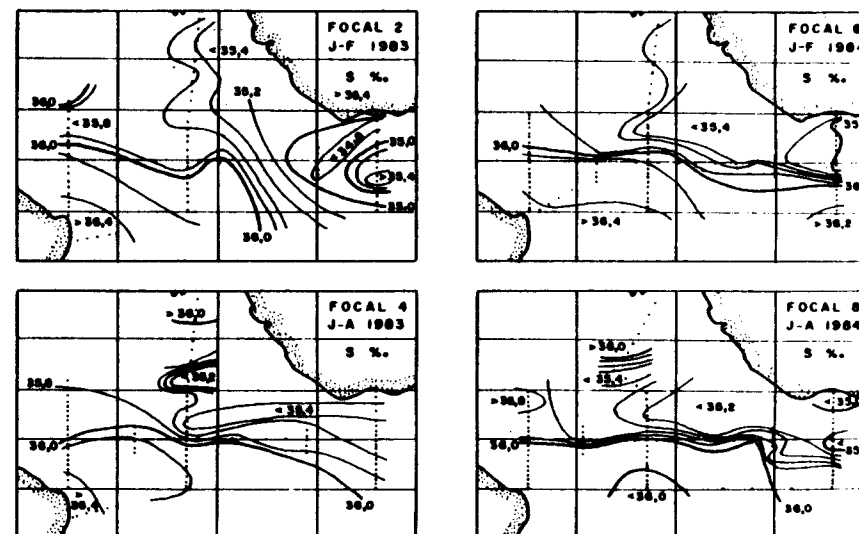


Fig. 5. Distribution de la salinité à la surface de l'océan dans l'Atlantique tropical en janvier-février (en haut) et en juillet-août (en bas).

région pourrait à son tour avoir entraîné l'abaissement des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  constatées à  $35^\circ\text{W}$  au sud de l'équateur. Cette étroite dépendance de  $P_{\text{CO}_2}$  de la salinité est très clairement illustrée par la corrélation hautement significative ( $r = 0,74$  pour  $n = 337$ ) reportée sur la Fig. 6 qui rassemble les observations de surface de toutes les campagnes FOCAL. La relation définie par la figure 6 ne reflète pas exactement la dépendance de  $P_{\text{CO}_2}$  de la salinité telle que l'ont définie Weiss *et al.* (1982). Selon ces auteurs, la dépendance de  $P_{\text{CO}_2}$  de la salinité, pour une alcalinité spécifique et une concentration de carbone minéral spécifique constantes, est d'environ 4% par unité de salinité. La relation présentée ici, avec une dépendance de 12 à 13% par unité de salinité, est une simple relation empirique qui montre que, dans les conditions océanographiques qui règnent habituellement à la surface de l'Atlantique tropical, la variabilité de  $P_{\text{CO}_2}$  peut-être expliquée à 55% près ( $r^2 = 0,55$ ) par la variabilité de la salinité et qu'il est possible de prédire une valeur approchée de  $P_{\text{CO}_2}$  connaissant la salinité. Les régressions linéaires sont souvent utilisées pour estimer un paramètre à partir d'un autre beaucoup plus facile à mesurer et dont on appréhende par conséquent beaucoup mieux la variabilité (HERBLAND and VOITURIEZ, 1979; ANDREAE, 1985). Cette relation sera

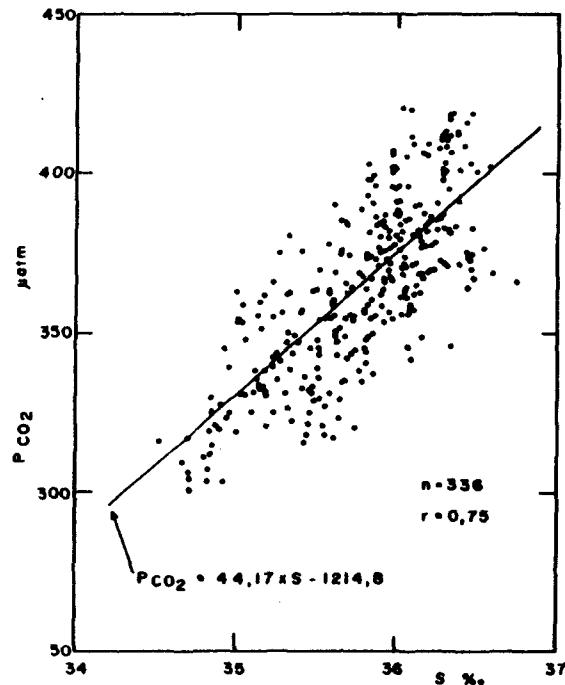


Fig. 6. Variation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique en fonction de la salinité à la surface de l'océan Atlantique tropical au cours des cinq campagnes FOCAL (juillet 1982-août 1984). La droite en trait plein représente la droite de régression.

exploitée plus loin pour proposer une estimation approximative du flux de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer dans la ceinture équatoriale.

Les variations de  $P_{\text{CO}_2}$ , de la température et de la salinité le long de l'équateur sont montrées sur la Fig. 7, pour les quatre campagnes 1983-1984 (on a représenté la valeur moyenne de chaque paramètre dans une étroite bande de latitude  $1^\circ30\text{N}$ - $1^\circ30\text{S}$ ). L'évolution de  $P_{\text{CO}_2}$  le long de l'équateur suit plus nettement celle de la salinité que celle de la température—la tendance générale à l'augmentation de  $P_{\text{CO}_2}$ , d'est en ouest suit celle de la salinité. Alors que la distribution zonale de la température le long de l'équateur est pratiquement identique en hiver boréal 1983 et 1984 (FOCAL 2 et FOCAL 6), la distribution de  $P_{\text{CO}_2}$ , à l'image de celle de la salinité, présente entre ces deux dates le plus grand changement temporel enregistré pendant notre période d'observation.

L'anomalie climatique de l'année 1984 nous empêche de confirmer les variations saisonnières avancées au vu des résultats de l'année 1983 (OUDOT et ANDRIE, 1986).

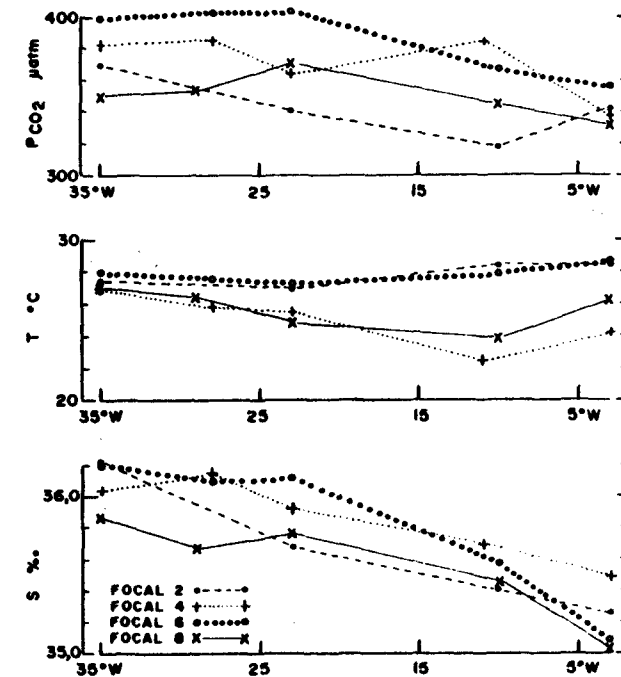


Fig. 7. Variations zonales le long l'équateur de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique, de la température et de la salinité à la surface de la mer (moyennées entre  $1^\circ30\text{N}$  et  $1^\circ30\text{S}$ ) en janvier-février 1983 (FOCAL 2), juillet-août 1983 (FOCAL 4), janvier-février 1984 (FOCAL 6) et juillet-août 1984 (FOCAL 8).

*Discussion sur le rôle des advections verticale et horizontale dans la variabilité de  $P_{CO_2}$  à la surface de l'océan tropical*

Les premières interprétations de la variabilité de  $P_{CO_2}$  océanique à la surface de l'océan ont souligné le rôle de la remontée d'eaux subsuperficielles sursaturées en  $CO_2$  dans l'observation des fortes valeurs de  $P_{CO_2}$ , sur les bordures orientales des océans tropicaux. Elles reposaient sur l'association des valeurs élevées de  $P_{CO_2}$  avec des températures basses et des fortes teneurs en phosphate, signes évidents de l'arrivée en surface d'eau profonde à travers le phénomène d'upwelling.

L'analyse du cycle annuel de l'année 1983 avait permis de montrer que cette interprétation était insuffisante pour expliquer la distribution de  $P_{CO_2}$  dans l'Atlantique équatorial (OUDOT et ANDRIE, 1986). L'anomalie climatique de l'été (boréal) 1984 apporte la confirmation que l'upwelling équatorial ne saurait être la seule cause de fortes valeurs de  $P_{CO_2}$ . En juillet 1984, dans le golfe de Guinée, l'eau de surface au sud de l'équateur (Fig. 8), habituellement refroidie et enrichie en nitrate par l'upwelling, est plus chaude que les années précédentes et totalement dépourvue de nitrate : elle n'en conserve pas moins des valeurs élevées de  $P_{CO_2}$ , qui ne peuvent être attribuées à l'upwelling absent cette année là.

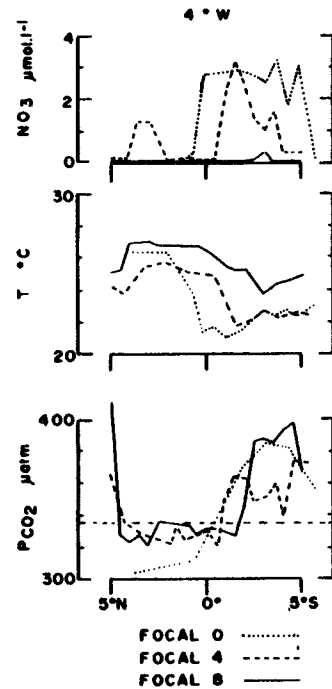


Fig. 8. Distribution méridienne de la pression partielle de  $CO_2$  océanique, de la température et du nitrate à la surface de la mer le long du méridien  $4^\circ W$  en été boréal 1982 (FOCAL 0), 1983 (FOCAL 2) et 1984 (FOCAL 8). La ligne horizontale en tirets représente le niveau moyen de la pression partielle de  $CO_2$  atmosphérique ( $335 \mu atm$ ).

SMETHE *et al.* (1985) dans leur discussion sur les causes possibles de variations de  $P_{CO_2}$  dans la même région analysent successivement les deux mécanismes capables de produire des valeurs élevées de  $P_{CO_2}$  : l'advection latérale accompagnée d'un réchauffement de l'eau de surface depuis l'Atlantique est et la remontée locale, le long de l'équateur, d'eau subsuperficielle riche en  $CO_2$ . Ils concluent que le transport zonal vers l'ouest de l'eau de surface de l'Atlantique oriental est le principal mécanisme responsable de l'anomalie équatoriale de  $P_{CO_2}$  élevé.

Nous partageons tout à fait ce point de vue, qui privilégie le rôle de l'accroissement de température et de salinité de l'eau de surface, lors de ses déplacements horizontaux, dans la production des fortes pressions partielles de  $CO_2$ . Considérant la situation de l'été boréal 1983 (campagne FOCAL 4), nous avons pu montrer comment, en tenant compte du réchauffement de l'eau de surface et de la consommation biologique de  $CO_2$  durant le transport de cette eau vers l'ouest, on peut expliquer l'augmentation de  $P_{CO_2}$  entre  $4^\circ W$  et  $35^\circ W$  (ANDRIE *et al.*, 1986). L'extension jusque dans le golfe de Guinée ( $4^\circ W$ ) des fortes valeurs de  $P_{CO_2}$ , en janvier-février 1984 (Fig. 2), due à la circulation anormale relevée au sud de l'équateur (flux est d'eau salée) cette année-là (HISARD *et al.*, 1986), fournit aujourd'hui un argument de plus en faveur du rôle de l'advection horizontale sur les variations de  $P_{CO_2}$  à la surface de l'océan équatorial.

*Cas du dôme de Guinée—influence du réchauffement saisonnier sur  $P_{CO_2}$  océanique*

Globalement, la distribution verticale de  $P_{CO_2}$  est caractérisée par une augmentation de  $P_{CO_2}$  lorsque la profondeur croît, les eaux profondes, où l'emporte la respiration, étant largement sursaturées en  $CO_2$ . La distribution verticale de  $CO_2$  apparaît donc du fait des processus biologiques (photosynthèse et respiration) comme l'opposé de celle d'oxygène.

Dans la région du dôme de Guinée ( $10^\circ N$ – $14^\circ N$ ,  $22^\circ W$ ), il existe cependant, en été boréal, un minimum subsuperficiel de  $P_{CO_2}$ , qui coïncide avec un maximum d'oxygène situé au sommet de la thermocline (OUDOT, 1986). Ce maximum d'oxygène, qui n'apparaît qu'en saison chaude, n'est pas un niveau de sursaturation et peut donc

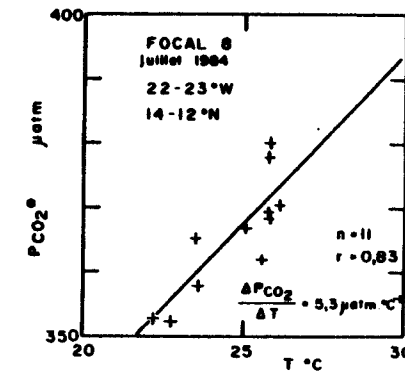


Fig. 9. Variation de la pression partielle de  $CO_2$  océanique (normalisée à  $S = 35,0\%$ ) en fonction de la température dans la couche de surface du dôme de Guinée ( $14$ – $12^\circ N$ ,  $22$ – $23^\circ W$ ) en été boréal. La pente de la droite de régression représente le coefficient de variation de  $P_{CO_2}$  en fonction de la température.

s'interpréter comme le résultat de l'évasion d'oxygène de la couche de surface avec le réchauffement saisonnier (REID, 1962; MINAS et COSTE, 1964; OUDOT, 1984). Simultanément, ce réchauffement saisonnier produirait un accroissement de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la couche de surface. Pour vérifier que l'augmentation de  $P_{\text{CO}_2}$  du sommet de la thermocline vers la surface pouvait être le résultat du réchauffement saisonnier de la couche de surface océanique, nous avons dressé pour trois stations caractéristiques du dôme de Guinée de la campagne FOCAL 8, réalisée en juillet-août 1984, un diagramme de corrélation de  $P_{\text{CO}_2}$  (normalisé à  $S = 35,0\%$ ) par rapport à la température (Fig. 9). Le traitement statistique des données conduit à une relation significative positive (coefficient de corrélation = 0,83 pour  $n = 11$ ) entre  $P_{\text{CO}_2}$  et la température. Le coefficient de  $P_{\text{CO}_2}$  en fonction de la température calculé par la droite des moindres carrés est  $5,3 \mu\text{atm}^\circ\text{C}^{-1}$ , c'est-à-dire  $1,5\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Dans une étude précédente (OUDOT et ANDRIE, 1986), il avait été montré que le coefficient de variation de  $P_{\text{CO}_2}$  en fonction de la température au cours du réchauffement de l'eau de surface du Courant Equatorial Sud s'écoulant vers l'ouest en été boréal était égal à  $1,3\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Ces résultats s'accordent parfaitement avec les conclusions d'autres auteurs pour des régions de latitudes voisines  $-1,2\%$  dans la mer des Sargasses et le courant des Antilles (TAKAHASHI *et al.*, 1983),  $1,3$  à  $1,6\%$  dans l'Atlantique nord ( $0^\circ$ - $25^\circ\text{N}$ ) (ROOS and GRAVENHORST, 1984).

*Comparaison des mesures de  $P_{\text{CO}_2}$  durant les expéditions FOCAL et TTO/TAS: variabilité à court terme de  $P_{\text{CO}_2}$*

Des mesures de  $P_{\text{CO}_2}$  océanique dans la même zone de l'Atlantique tropical ( $10^\circ\text{N}$ - $8^\circ\text{S}$ ,  $22^\circ\text{W}$ - $35^\circ\text{W}$ ) ont été réalisées en 1983 à quinze jours d'intervalle environ, pendant les expéditions FOCAL 2 (13-29 janvier) et TTO/TAS (3-16 février) (SMETHIE *et al.*, 1985).

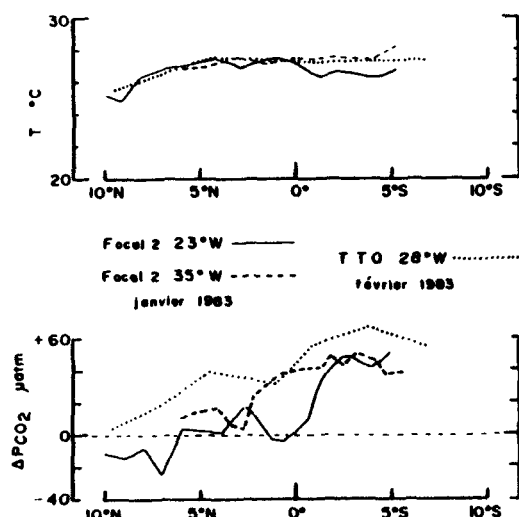


Fig. 10. Comparaison des mesures du gradient de pression partielle de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer et de la température de surface de la mer au cours des campagnes FOCAL 2 (13-29 janvier 1983) et TTO/TAS (3-16 Février 1983).

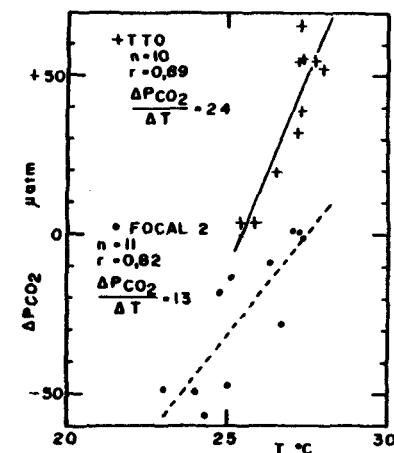


Fig. 11. Variation du gradient de pression partielle de  $\text{CO}_2$  à l'interface air-mer en fonction de la température de surface de la mer entre  $5^\circ\text{N}$  et  $14^\circ\text{N}$  le long des méridiens  $23^\circ\text{W}$  (FOCAL 2) et  $28^\circ\text{W}$  (TTO/TAS). Les pentes des droites de régression représentent les coefficients de variation de  $P_{\text{CO}_2}$  en fonction de la température ( $\mu\text{atm}^\circ\text{C}^{-1}$ ).

La Fig. 10 présente la distribution méridienne du gradient de  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta P_{\text{CO}_2}$ , à l'interface air-mer et de la température le long des transects  $23^\circ\text{W}$  et  $35^\circ\text{W}$  (campagne FOCAL 2) et  $28^\circ\text{W}$  (expédition TTO/TAS). Les deux études montrent la décroissance plus ou moins continue de  $P_{\text{CO}_2}$  du sud au nord. Les mesures de  $P_{\text{CO}_2}$  durant TTO/TAS semblent un peu plus élevées que celles durant FOCAL, alors que la température de surface n'apparaît pas modifiée entre les deux périodes d'observations. Le puits de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta P_{\text{CO}_2} < 0$ ) entre  $6$  et  $10^\circ\text{N}$  relevé durant FOCAL n'est plus observé durant TTO/TAS : il peut avoir été repoussé au nord de  $10^\circ\text{N}$  (au voisinage de  $15^\circ\text{N}$ ) comme le suggèrent les observations de TTO/TAS plus à l'ouest ( $50^\circ\text{W}$ ). SMETHIE *et al.* (1985) font remarquer que cette zone de  $P_{\text{CO}_2}$  faible ne peut pas être dérivée de l'écoulement vers le nord de l'eau équatoriale ouest Atlantique car la réduction de  $P_{\text{CO}_2}$  est trop forte pour le refroidissement observé de l'eau de surface (Fig. 11 :  $\Delta P_{\text{CO}_2}/\Delta T = 24 \mu\text{atm}^\circ\text{C}^{-1}$ ). Nos observations cependant montrent que la diminution de  $P_{\text{CO}_2}$  de  $5^\circ\text{N}$  à  $14^\circ\text{N}$  le long du méridien  $23^\circ\text{W}$  est tout à fait compatible avec le refroidissement observé de la surface de la mer—le coefficient de variation de  $P_{\text{CO}_2}$  avec la température est de  $13 \mu\text{atm}^\circ\text{C}^{-1}$  (Fig. 11), soit une valeur proche de celle attendue selon MACINTYRE (1978)— $15 \mu\text{atm}^\circ\text{C}^{-1}$ .

#### DEFICIT DE $\text{CO}_2$ DANS LA COUCHE DE SURFACE

L'océan est, au sens thermodynamique, un système ouvert, car à travers l'interface air-mer, de nombreux échanges gazeux peuvent se produire, dans le sens d'un retour à l'équilibre des pressions partielles de ces gaz dans l'eau de mer et dans l'atmosphère. Les pressions partielles des divers gaz présents dans l'atmosphère ne varient pas (pour les gaz majeurs tels que  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar) ou relativement peu (pour les gaz traces tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...) comparées à leurs pressions partielles dans l'eau de mer, où les processus

physiques et biologiques altèrent en permanence leurs concentrations. Les premières études visant à interpréter les échanges gazeux océan-atmosphère ont porté sur l'oxygène (REDFIELD, 1948; REID, 1962; PYTKOWICZ, 1964; MINAS, 1970), mettant en lumière la compétition des processus physique (réchauffement saisonnier) et biologique (photosynthèse) dans l'évasion d'oxygène à la surface de l'océan. Depuis, les recherches se sont portées sur divers constituants gazeux, mais elles se focalisent aujourd'hui sur les échanges de  $\text{CO}_2$  à travers la surface océanique avec l'espoir d'accéder à une plus juste évaluation des flux de  $\text{CO}_2$  à la surface de l'océan. L'évasion de  $\text{CO}_2$  à la surface de l'océan est généralement invoquée pour expliquer l'écart constaté entre le coefficient de variation de  $P_{\text{CO}_2}$ , en fonction de la température relevé à la surface de l'océan (système ouvert sur l'atmosphère) (TAKAHASHI *et al.*, 1983; ROOS and GRAVENHORST, 1984; OUDOT et ANDRIE, 1986) et celui attendu pour un système fermé dans lequel la concentration de  $\text{CO}_2$  total dissous resterait constante (MACINTYRE, 1978). BROECKER and PENG (1982) ont proposé d'utiliser la comparaison des concentrations de carbone minéral total ( $\Sigma \text{CO}_2$ ) et de nitrate ( $\text{NO}_3$ ) dans une masse d'eau remontée à la surface de l'océan équatorial par upwelling pour évaluer une vitesse d'upwelling. Leur raisonnement repose sur l'hypothèse que l'évasion de  $\text{CO}_2$  dans la couche de surface doit être compensée par l'arrivée en surface d'une eau nouvelle subsurface chargée en  $\text{CO}_2$ . Cette méthode a été appliquée dernièrement aux situations d'upwelling rencontrées à 4°W successivement en été boréal 1982, 1983 et 1984 (ANDRIE *et al.*, 1986). Nous présentons ici (Fig. 12) l'évolution de la relation  $\Sigma \text{CO}_2/\text{NO}_3$  ( $\Sigma \text{CO}_2$  et  $\text{NO}_3$  représentant les valeurs de  $\Sigma \text{CO}_2$  et  $\text{NO}_3$  normalisées à salinité constante  $S = 35,0\%$ ) de 4°W à 35°W le long de l'équateur (stations comprises dans la bande 1°30N-1°30S) en hiver boréal, c'est-à-dire en absence d'upwelling équatorial. Le diagramme  $\Sigma \text{CO}_2/\text{NO}_3$  indique que les variations de carbone minéral total et de nitrate se font conformément au rapport de Redfield (proche de 7) caractéristique du cycle photosynthèse-respiration pour les échantillons pris dans la thermocline et plus profondément. Les échantillons moins profonds, du sommet de la thermocline et de la couche de surface, indiquent au contraire une déviation par rapport à cette tendance : cette déviation est interprétée comme la manifestation de la perte de  $\text{CO}_2$  dans la couche de surface consécutivement à l'évasion de  $\text{CO}_2$  à travers l'interface air-mer. La Fig. 12 révèle que le déficit de  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta \Sigma \text{CO}_2$ , augmente lorsqu'on se déplace d'est en ouest le long de l'équateur, à une époque où en raison de l'absence d'upwelling il n'y a pas de renouvellement de la couche de surface par l'eau subsurface chargée en  $\text{CO}_2$ . Dans un environnement hydrologique marqué par une forte advection latérale, la diminution de  $\text{CO}_2$  pourrait être due à l'intrusion d'eau à basse concentration de carbone minéral total—cela ne peut être le cas, puisque le déficit de  $\text{CO}_2$  est le plus élevé à l'ouest, là où la masse d'eau de surface est la plus salée (Fig. 5) donc la plus alcaline. L'augmentation du déficit dans le sens de l'écoulement de la masse d'eau de surface peut donc être interprétée comme le résultat de l'évasion de  $\text{CO}_2$  océanique dans l'atmosphère et par conséquent utilisée pour évaluer un flux net moyen de  $\text{CO}_2$  le long de l'équateur entre 4°W et 35°W (Tableau 1). Dans ce tableau, le déficit  $\Delta \Sigma \text{CO}_2$  (colonnes 1 et 5) est déterminé à l'aide des diagrammes  $\Sigma \text{CO}_2/\text{NO}_3$  (Fig. 12), Z et V (colonnes 2, 3, 6, 7) représentent l'épaisseur et la vitesse de la couche de surface se déplaçant à l'ouest (limitée à 1°30N et 1°30S) déduites des mesures directes de courant. Lors de FOCAL 2, les mesures de courant n'ont eu lieu qu'à 4°W; en l'absence de résultats d'observations, nous avons donc adopté, pour le calcul du déficit de  $\Sigma \text{CO}_2$  dans la couche de flux ouest, des valeurs moyennes de Z (inscrites entre parenthèses dans le Tableau 1) choisies par

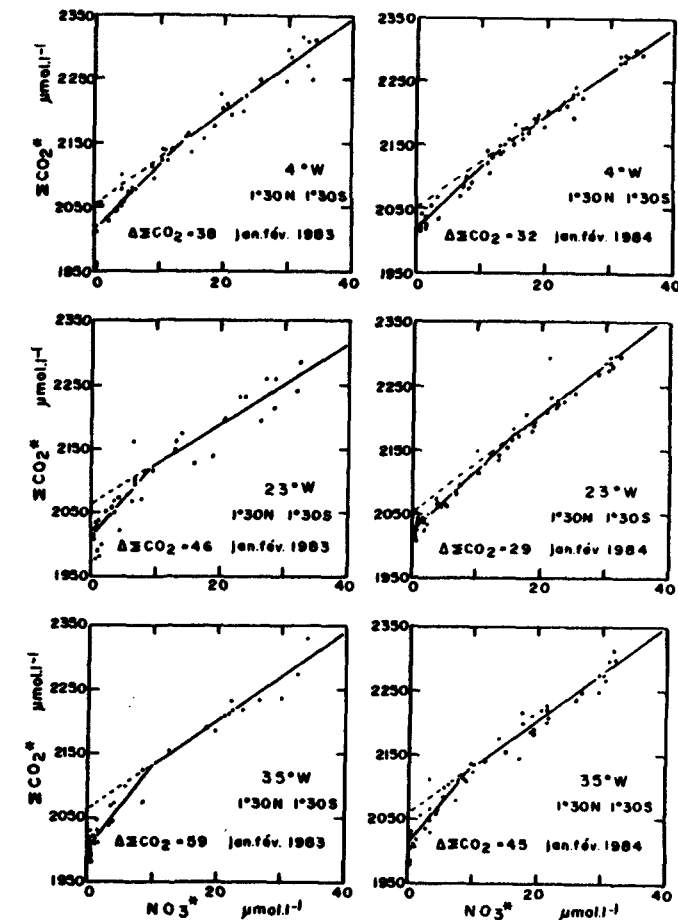


Fig. 12. Relation entre les concentrations de carbone minéral total et de nitrate de la surface à 500 m de profondeur dans l'Atlantique équatorial (1°30N-1°30S) à 4°W, 23°W et 35°W.  $\Delta \Sigma \text{CO}_2$  représente la perte de  $\text{CO}_2$  océanique (exprimée en  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) par évasion dans l'atmosphère.

comparaison avec les observations de FOCAL 6. Une vitesse zonale moyenne ( $16 \text{ cm s}^{-1}$ ) est adoptée pour les deux exemples (FOCAL 2 et FOCAL 6) en tenant compte des résultats d'observations (colonnes 3 et 7 du tableau). On en déduit une évasion moyenne de  $\text{CO}_2$  entre 4°W et 35°W:  $5,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  en janvier-février 1983 et  $3,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  en 1984. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes d'évaluation des flux nets de  $\text{CO}_2$  à l'interface dans le même région ou dans des régions voisines.

Tableau 1. Evason de CO<sub>2</sub> le long de l'équateur (1°30'N-1°30'S)

	FOCAL 2 janvier-février 1983				FOCAL 6 janvier-février 1984			
	$\Delta\text{CO}_2$	Z	V	$\sum \Delta\text{CO}_2$	$\Delta\text{CO}_2$	Z	V	$\sum \Delta\text{CO}_2$
4°W	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
10°W	38	25	17	950	32	33	15	1056
21°W	38	(30)		1140	35	31	21	1085
28°W	46	(30)		1380	29	65	12	1885
35°W	59	(39)		2301	45	39	17	1755

	FOCAL 2 janvier-février 1983	FOCAL 6 janvier-février 1984
Accroissement zonal moyen de $\sum \Delta\text{CO}_2$ (mmol m <sup>2</sup> mille <sup>-1</sup> ) entre 4°W et 35°W	0,69	0,50
Vitesse zonale moyenne (cm s <sup>-1</sup> ) entre 4°W et 35°W	16*	16*
Flux d'évasion (mmol m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup> ) moyen entre 4°W et 35°W	5,1	3,7

\* Valeur moyenne des mesures de courant reportées en colonnes 3 et 7.  
 (1) et (5)  $\Delta\text{CO}_2$  (mmol m<sup>-3</sup>) = déficit de CO<sub>2</sub> total.  
 (2) et (6) Z (m) = épaisseur de la couche de flux ouest (les valeurs entre parenthèses représentent les valeurs adoptées, en absence de mesures directes de courants).  
 (3) et (7) V (cm s<sup>-1</sup>) = vitesse moyenne de flux ouest (mesure de courant).  
 (4) et (8)  $\sum \Delta\text{CO}_2$  (mmol m<sup>-2</sup>) = déficit de CO<sub>2</sub> total intégré sur l'épaisseur de la couche de flux ouest (col. 1 x col. 2 et col. 5 x col. 6).

COMPARAISON DE DIVERSES METHODES D'EVALUATION DU FLUX DE CO<sub>2</sub>

Le flux net de CO<sub>2</sub> à l'interface océan-atmosphère est généralement évalué par la méthode du gradient. Selon cette approche, le flux net de CO<sub>2</sub> par mètre carré de surface est proportionnel à la différence des pressions partielles de CO<sub>2</sub>  $\Delta P_{\text{CO}_2}$  à travers l'interface

$$F = k_t \times \alpha \times \Delta P_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

où  $k_t$ , représente le coefficient de transfert à l'interface, encore appelé vitesse de piston et  $\alpha$ , la solubilité de CO<sub>2</sub>. La plus grande incertitude de cette méthode réside dans la détermination de ce coefficient de transfert et elle constitue la source de la grande dispersion des résultats d'estimation du flux net de CO<sub>2</sub> à la surface de l'océan. Généralement, le coefficient de transfert est apprécié à partir de la connaissance de la vitesse du vent. La relation liant le coefficient de transfert à la vitesse du vent a été établie dans diverses situations, soit expérimentalement au laboratoire dans un tunnel à vent (BROECKER *et al.*, 1978; MERLIVAT and MEMERY, 1983; BROECKER and SIEMS, 1984; JAINE *et al.*, 1984), soit *in situ* dans l'océan du large par la méthode du radon (PENG *et al.*, 1979; ROETHIER and KROMER, 1978; SMETHE *et al.*, 1985) ou dans un lac par l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> (WANNINKHOF *et al.*, 1985). Toutes ces tentatives ont conduit à énoncer des relations linéaires entre le coefficient de transfert et la vitesse du vent, entre certaines limites de cette dernière, alors que des études précédentes avaient révélé que la vitesse

de piston semblait plutôt croître proportionnellement au carré ou au cube de la vitesse du vent (KANWISHER, 1963; BROECKER and PENG, 1974; PENG *et al.*, 1974; TSUNOGAI and TANAKA, 1980).

Un premier essai d'évaluation du flux de CO<sub>2</sub> à partir des résultats de mesures de CO<sub>2</sub> recueillis au cours des campagnes FOCAL réalisées en 1983 (OUDOT et ANDRIE, 1986) à été tenté en utilisant la relation linéaire de BROECKER *et al.* (1978) basée sur les résultats d'expérimentation en soufflerie. La distribution de flux net de CO<sub>2</sub>, calculé selon ce procédé pour toutes les campagnes FOCAL, est montrée sur la Fig. 13 sous la forme de valeurs moyennées par bandes de latitudes de 5° (5°S-0°; 0°-5°N; 5°N-10°N; 10°N-14°N); dans l'encadré en haut à gauche est représentée la variation zonale du flux net moyen de CO<sub>2</sub> dans la ceinture équatoriale 5°N-5°S (le flux s'échappant de la mer est compté positivement et le flux entrant dans l'océan négativement). Le flux net moyen entre 4°W

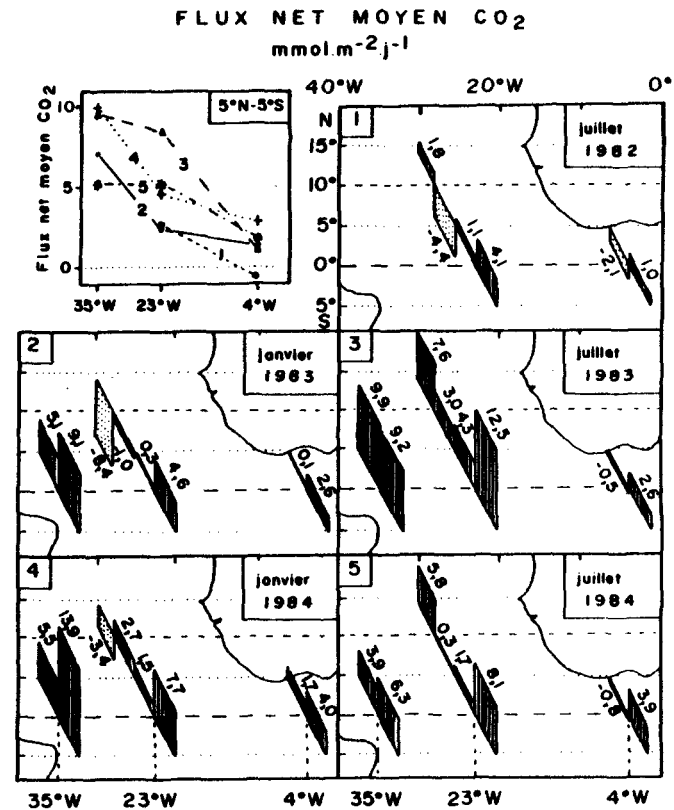


Fig. 13. Distribution du flux net moyen de CO<sub>2</sub> par bande de 5° de latitude (exprimée en mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) à la surface de l'océan Atlantique tropical (estimé selon OUDOT et ANDRIE, 1986). En haut à gauche est représentée la variation zonale du flux net moyen dans la ceinture équatoriale 5°N-5°S pour chacune de cinq campagnes FOCAL. Le flux s'échappant de la mer est compté positivement et le flux entrant négativement.



et 35°W dans la ceinture équatoriale 5°N–5°S serait donc de 3,0 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en janvier–février 1983, 6,5 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en juillet–août 1983; 5,1 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en janvier–février 1984 et 5,8 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en juillet–août 1984, c'est-à-dire en moyenne annuelle 1,7 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> pour l'année 1983 et 2,0 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> pour l'année 1984. Dans une récente revue des données de flux net de CO<sub>2</sub> par région océanique, TAKAHASHI (1985) rapporte une valeur de 1,85 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> pour la ceinture équatoriale 10°N–20°S.

Parallèlement, une autre approche a été essayée pour évaluer le flux net de CO<sub>2</sub> en adoptant un coefficient de transfert basé sur une compilation de résultats d'observations *in situ* et en laboratoire (ANDRIE *et al.*, 1986). Cette nouvelle méthode d'appréciation du coefficient de transfert conduit à des résultats de flux net de CO<sub>2</sub> plus faibles (en moyenne 5 fois environ) que ceux obtenus par la méthode précédente (Tableau 2) : le flux net annuel moyen entre 5°N et 5°S pour la période 1982–1984 est de 1,05 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, soit 0,4 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> contre une valeur de 1,85 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> précédemment. A noter que les résultats de cette nouvelle méthode sont en bon accord avec la valeur moyenne rapportée par ROOS and GRAVENHORST (1984) pour la zone 0°–10°N de l'océan Atlantique (ANDRIE *et al.*, 1986). La différence entre les résultats des deux méthodes tient à deux raisons qui ont trait à l'estimation du coefficient de transfert : (1) Tout le monde s'accorde pour reconnaître que la dépendance du coefficient de transfert de la vitesse du vent pour des petits lacs est moindre que pour l'océan de large, et bien moindre que pour un tunnel à vent. (2) Le vent moyen tiré de l'Atlas de TOURRE *et al.* (1986), qui sert au calcul de flux de CO<sub>2</sub> dans la seconde méthode, est établie à partir des données de vents par satellite du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques Moyen Terme à Reading, Angleterre. Ce vent moyen est plus faible que le vent mesuré à chaque station comme en témoignent les comparaisons pour les campagnes FOCAL 6 et 8 (Fig. 14). Cependant, le vent mesuré à chaque station, qui est celui adopté dans la première méthode, est suffisamment stable et représentatif, comme le prouve la corrélation hautement significative entre la mesure du vent instantané (enregistrée pendant la durée d'une station, OUDOT et ANDRIE, 1986) et le vent moyen observé à bord pendant les 24 h qui ont précédé la station (Fig. 15). La validité d'utilisation du vent moyen sur 24 h est reconnue par SMETIHE *et al.* (1985).

Tableau 2. Flux net moyen de CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>)

		35°W		23°W		4°W		Moyenne
		5°N–0°	0°–5°S	5°N–0°	0°–5°S	5°N–0°	0°–5°S	
FOCAL 0	(*)			1,1	4,1	-2,1	1,01	
juillet 1982	(†)			0,43	2,13	0,05	1,58	
FOCAL 2	(*)	5,1	9,1	0,3	4,6	0,1	2,6	3,0
janvier–février 1983	(†)	1,26	2,67	0,07	1,42	-0,02	0,11	0,92
FOCAL 4	(*)	9,9	9,2	4,3	12,5	-0,5	2,6	6,5
juillet–août 1983	(†)	2,24	3,20	0,41	2,57	-0,04	0,56	1,49
FOCAL 6	(*)	5,5	13,9	1,5	7,7	1,7	4,0	5,1
janvier–février 1984	(†)	2,32	3,19	0,21	0,42	0,14	0,34	1,10
FOCAL 8	(*)	3,9	6,3	1,7	8,1	-0,8	3,9	5,8
juillet–août 1984	(†)	0,25	1,27	0,16	1,58	-0,004	0,76	0,67

\* Flux calculé selon la relation linéaire de BROECKER *et al.* (1978).

† Flux selon ANDRIE *et al.* (1986).

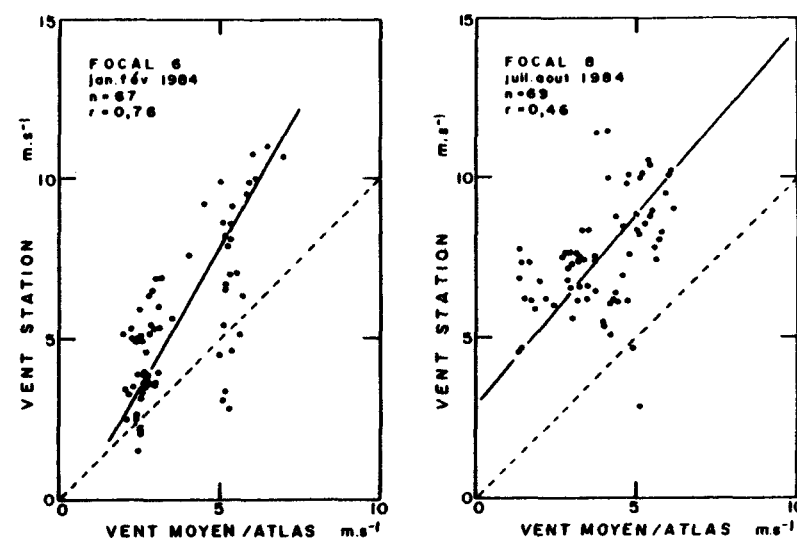


Fig. 14. Relation entre le vent mesuré à chaque station (à une hauteur de 10 m) et le vent de l'Atlas de TOURRE *et al.* (1986) (Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques Moyen Terme à Reading, Angleterre). La droite en trait plein est la droite de régression et la droite en tirets, la droite  $y = x$ .

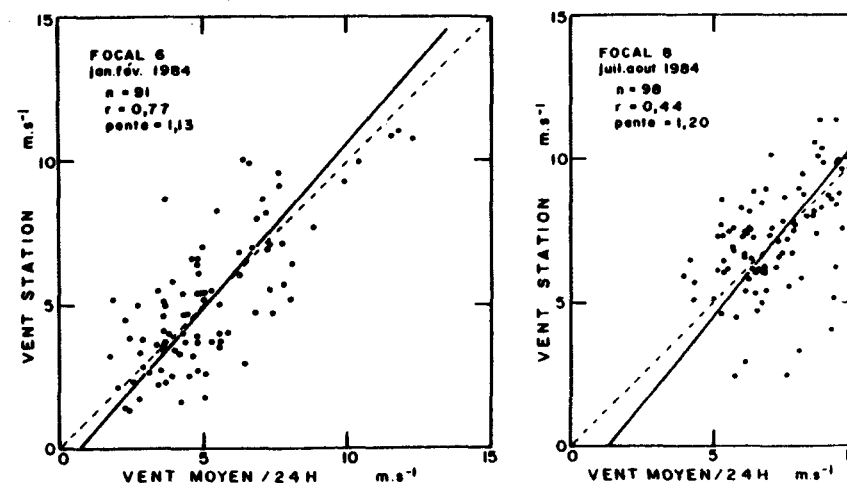


Fig. 15. Relation entre le vent mesuré à chaque station (à une hauteur de 10 m) et le vent (communiqué par la passerelle du navire) moyenné pendant les 24 h qui ont précédé la station. La droite en trait plein est la droite de régression et la droite en tirets, la droite  $y = x$ .

Le flux d'évasion de CO<sub>2</sub> estimé précédemment à partir du déficit de CO<sub>2</sub> dans la couche de surface océanique en période hivernale (5,1 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en 1983 et 3,7 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> en 1984) est plus proche des résultats obtenus avec la première méthode (3,0 et 5,1 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) que de ceux de la seconde (0,92 et 1,10 mmol m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>) (Tableau 2). Il peut paraître surprenant qu'en janvier-février 1984, le flux d'évasion soit plus faible que l'année précédente alors que la pression partielle de CO<sub>2</sub> océanique n'a jamais été aussi élevée. Cette diminution peut cependant être tout à fait plausible quand on sait que durant toute cette période d'observation, le vent est resté beaucoup plus faible que d'habitude (Tableau 3): un vent faible soufflant à la surface de l'océan entraîne une moindre perte de CO<sub>2</sub> dans la couche homogène de surface qui garde alors une valeur élevée de P<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

Toutes les évaluations du flux net de CO<sub>2</sub> restent très approximatives et la grande dispersion des résultats montre que les estimations de flux peuvent être facilement en erreur d'un facteur deux ou plus. Cela tient d'une part à l'incertitude sur la détermination du coefficient de transfert et à la grande variabilité saisonnière et interannuelle de P<sub>CO<sub>2</sub></sub>. La surveillance de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> à la station Papa (50°N, 14°W) (WONG *et al.*, 1984) et par les navires marchands entre 45°N–35°S le long du trajet Canada–Australie dans l'Océan Pacifique (GAMMON *et al.*, 1986) montre la grande variabilité qui règne pour une même région. Le développement des programmes de surveillance de la surface de la mer par satellite devrait apporter dans les prochaines années des informations (vent-température) nécessaires à une meilleure connaissance des variabilités du coefficient d'échange de CO<sub>2</sub>. Reste à évaluer la variabilité spatiotemporelle de la distribution de P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, celle de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> étant négligeable pour le calcul de l'échange de CO<sub>2</sub> entre océan et atmosphère. Nous proposons d'utiliser la salinité de surface, paramètre sur lequel les informations sont nombreuses et bien documentées car facilement accessibles avec les réseaux de navires marchands, pour accéder à une détermination approximative de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> océanique et ainsi calculer un flux net de CO<sub>2</sub> à partir de la mesure de la salinité. A titre d'exemple, nous avons utilisé la relation définie à la Fig. 6.

$$P_{CO_2} = 44,17 S - 1214,8 \quad (2)$$

pour calculer P<sub>CO<sub>2</sub></sub> à partir de la salinité de surface mesurée à chaque station. Le calcul des autres termes ( $k_r$ ,  $u$ ) de la relation (1) reste inchangé (OUDOT et ANDRIE, 1986). La pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'air P<sub>CO<sub>2</sub></sub> varie peu ( $\pm 1\%$ ) rapport à P<sub>CO<sub>2</sub></sub>—on a donc adopté une valeur moyenne par campagne, valeur qui augmente chaque année de 1 µatm compte tenu de la tendance séculaire, et qui varie suivant la saison avec la pression

Tableau 3. Vent moyen (m s<sup>-1</sup>) dans la bande équatoriale 1°30'N–1°30'S

Campagne	35°W	28°W	23°W	10°W	4°W	Moyenne
FOCAL 2 janvier-février 1983	8,8		5,4	4,8	4,4	5,9
FOCAL 4 juillet-août 1983	8,1	7,4	9,2	6,1	6,1	7,4
FOCAL 6 janvier-février 1984	4,9	2,6	3,5	2,7	3,6	3,5
FOCAL 8 juillet-août 1984	9,5	6,7	6,3	4,1	7,1	6,7

Le vent a été mesuré à une hauteur de 10 m.

atmosphérique (OUDOT et ANDRIE, 1986: 332 µatm en janvier-février 1983 et 335 µatm en juillet-août 1983). La comparaison entre les résultats du flux net de CO<sub>2</sub> calculé à partir de la relation (2) et celui calculé à partir des mesures de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (Fig. 13) pour la ceinture équatoriale 5°N–5°S est montrée sur la Fig. 16. La corrélation est hautement significative ( $r = 0,87$  pour  $n = 28$ ) et la droite de régression a une pente proche de l'unité et une ordonnée à l'origine proche de zéro. L'écart entre les résultats des deux modes de calculs est très acceptable compte tenu de l'incertitude attachée aux estimations du flux net de CO<sub>2</sub>. Le Tableau 4 compare les résultats des flux nets de CO<sub>2</sub> estimés pour la ceinture équatoriale à chaque campagne—l'erreur commise sur le flux net de CO<sub>2</sub> calculé à partir de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> déduit de la salinité varie entre 55 et -32%, et au niveau de la moyenne pour la période 1983–1984 elle est de  $\pm 25\%$ , soit une imprécision raisonn-

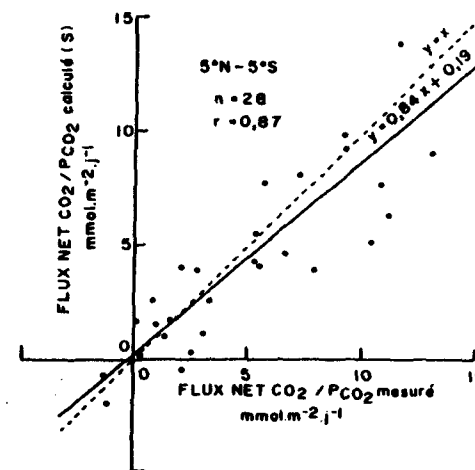


Fig. 16. Relation entre le flux net de CO<sub>2</sub> calculé à partir de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> déduit de la mesure de salinité (relation 2) et le flux net de CO<sub>2</sub> calculé à partir de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> mesuré. La droite en trait plein est la droite de régression et la droite en tirets, la droite  $y = x$ .

Tableau 4. Comparaison du flux net de CO<sub>2</sub> (mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>) dans la ceinture équatoriale 5°N–5°S estimé soit à partir de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> mesuré, soit à partir de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> déduit de la salinité (relation 2)

	FOCAL 2 janvier-février 1983	FOCAL 4 juillet-août 1983	FOCAL 6 janvier-février 1984	FOCAL 8 juillet-août 1984	Moyenne 1983	Moyenne 1984
Flux net CO <sub>2</sub> (P <sub>CO<sub>2</sub></sub> mesuré) (mol m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	1,1	2,4	1,9	2,1	1,7	2,0
Flux net CO <sub>2</sub> (Salinité) (mol m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	1,7	2,4	1,3	1,6	2,1	1,5

Pour comparaison, le flux d'évasion de CO<sub>2</sub> (Tableau 1) est de 1,9 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> en janvier-février 1983 et 1,4 mol m<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> en janvier-février 1984.

able eu égard à la gamme des résultats d'estimation du flux net de CO<sub>2</sub> océanique. Nous relevons également du Tableau 4 que le flux déduit de la salinité montre la même variation interannuelle que le flux de CO<sub>2</sub> évadé de la couche de surface.

#### VARIABILITE DU CO<sub>2</sub> ATMOSPHERIQUE

##### Distributions méridiennes de $f_{CO_2}$

Comme nous l'avons déjà signalé au vu des premiers résultats des campagnes FOCAL (OUDOT et ANDRIE, 1986), les variations de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique  $f_{CO_2}$  (fraction molaire de CO<sub>2</sub>) sont importantes au dessus de la ceinture équatoriale Atlantique. La Fig. 17 montre les distributions de  $f_{CO_2}$  le long des méridiens 4°W, 23°W et 35°W en hiver et en été de l'hémisphère nord au cours des années 1983 et 1984 (on a représenté également la distribution en été boréal 1982 pour le méridien 23°W). Le trait dominant qui se dégage de cette figure est constitué par la décroissance importante de  $f_{CO_2}$ , de 5°N à 5°S le long de chaque méridien en hiver boréal. L'amplitude de variation méridienne la plus élevée est enregistrée en janvier-février 1984 le long de 35°W : elle est de l'ordre de 1 ppm par degré de latitude (6,6 ppm entre 1°30N et 4°30S). En moyenne, entre 5°N et 5°S, la décroissance est de 0,4 ppm par degré (Tableau 5) en janvier-février 1983 aussi bien que 1984. En été boréal 1983, le gradient méridien de  $f_{CO_2}$  disparaît tandis qu'il persiste, très affaibli, en été 1984, avec une valeur de 0,1 ppm par degré (Tableau 5). La disparition du gradient méridien en été est due à une diminution

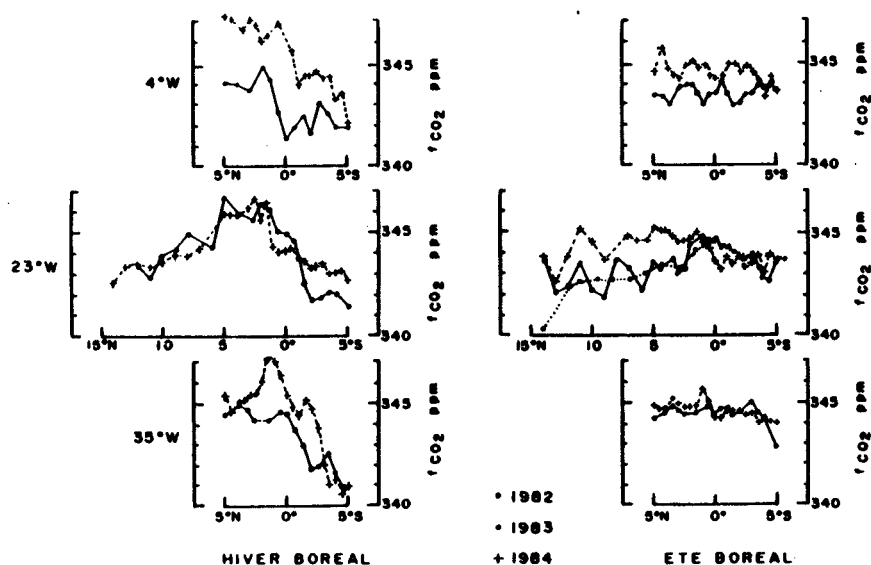


Fig. 17. Distribution de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> atmosphérique le long des méridiens 4°W, 23°W et 35°W en hiver boréal (à gauche) et en été boréal (à droite).

Tableau 5. Gradient méridien moyen de  $f_{CO_2}$  (ppm degré<sup>-1</sup>) entre 5°N et 5°S

		35°W	23°W	4°W	Moyenne
FOCAL 2	$\Delta$	0,42	0,61	0,24	0,42
janvier-février	$r$	0,90	0,93	0,68	
1983	$n$	16	15	14	
FOCAL 6	$\Delta$	0,49	0,39	0,45	0,44
janvier-février	$r$	0,76	0,91	0,93	
1984	$n$	21	21	21	
FOCAL 4	$\Delta$	0,02	0,04	-0,04	—
juillet-août	$r$	0,11 (NS)	0,17 (NS)	0,29 (NS)	
1983	$n$	20	21	19	
FOCAL 6	$\Delta$	0,09	0,18	0,08	0,12
juillet-août	$r$	0,69	0,83	0,52	
1984	$n$	21	21	21	

$\Delta$  : Gradient moyen de  $f_{CO_2}$  = pente de la droite de régression de  $f_{CO_2}$  en fonction de la latitude.

$r$  : Coefficient de corrélation (NS équivaut à une corrélation non significative au risque de 5%).

$n$  : Nombre de stations.

de  $f_{CO_2}$  au nord de l'équateur et une augmentation au sud (Fig. 17). A noter également d'après la distribution le long du méridien 23°W, que  $f_{CO_2}$  diminue également vers le nord, au nord de 5°N. La distribution méridienne de  $f_{CO_2}$  en zone tropicale Atlantique présente donc un maximum nord équatorial en hiver boréal, plus proche de l'équateur en 1984 qu'en 1983. Ce maximum est à rapprocher du pic de CO<sub>2</sub> que KOMIYR *et al.* (1985) situent entre 10°N et 5°N et que KEELING (1983) centre sur l'équateur. Pour ces auteurs, ce pic de CO<sub>2</sub> serait la combinaison de CO<sub>2</sub> d'origine océanique équatoriale et de CO<sub>2</sub> d'origine anthropogénique dérivé de l'hémisphère nord. Le déplacement méridien de ce pic pourrait être dû à la migration saisonnière de la Zone Intertropicale de Convergence (Z.I.T.C.).

Le gradient méridien de  $f_{CO_2}$  au dessus de la ceinture équatoriale Atlantique peut donc atteindre des valeurs très élevées (0,4 ppm par degré en moyenne) comparativement aux observations de KEELING *et al.* (1984) dans le Pacifique oriental et central qui rapportent une diminution de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique de 2,2 ppm entre 3°N et 15°S, soit un gradient moyen de 0,1 ppm degré<sup>-1</sup>. Mais CONWAY *et al.* (1985b) de leur côté, signalent dans la même région Pacifique des gradients méridiens un peu plus élevés : +2,3 ppm entre 9°N et 20°N et même une brutale augmentation de 1,2 ppm entre 8°N et 9°N lors de la traversée de la Z.I.T.C. TANAKA *et al.* (1985) montrent également que dans le Pacifique occidental, la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique change brutalement au voisinage de la Z.I.T.C. Toutes ces observations illustrent le rôle de barrière joué par la Z.I.T.C. qui s'oppose au mélange des signaux de CO<sub>2</sub> de l'hémisphère nord et de l'hémisphère sud. Aux latitudes plus élevées, les gradients méridiens de CO<sub>2</sub> sont beaucoup plus faibles : +0,8 ppm entre 71°N et 50°N et 0,9 ppm entre 50°N et 19°N (KEELING *et al.*, 1985).

L'augmentation d'est en ouest de  $f_{CO_2}$ , signalée pour la période juillet-août 1983 (OUDOT et ANDRIE, 1986) n'a pu être confirmée par les observations de 1984 (Fig. 17 à droite) : en été 1984  $f_{CO_2}$  est aussi élevé le long de 4°W que le long de 35°W, contrairement à ce que nous avons pu relever l'été précédent.

Les plus faibles valeurs de  $f_{CO_2}$  sont relevées en hiver près de la côte brésilienne (5°S, 35°W), au dessus de la zone océanique la plus salée.

#### Variations saisonnières et annuelles

Le gradient méridien de  $f_{CO_2}$  dans la ceinture équatoriale Atlantique décrit précédemment se retrouve à chaque hiver boréal. L'analogie entre les distributions méridiennes de  $f_{CO_2}$  le long de 23°W (Fig. 17 à gauche) au cours des deux hivers successifs 1983 et 1984 est assez remarquable, avec un maximum de  $f_{CO_2}$  entre 2° et 5°N. Mais le long des deux radiales extrêmes (4°W et 35°W), on note un accroissement important entre les hivers 1983 et 1984. En été au contraire, la concentration de  $CO_2$  est relativement uniforme entre 14°N et 5°S (Fig. 17 à droite). Cette différence saisonnière dans la distribution méridienne de  $f_{CO_2}$  a été récemment interprétée comme le résultat de la présence de la Zone Intertropicale de Convergence des alizés (Z.I.T.C.) qui sépare les masses d'air boréale et australe (OUDOT et ANDRIE, 1986). La Z.I.T.C. se déplace avec la saison de 0°C, au dessus de l'Atlantique occidental, en janvier-février à 10°N en juillet-août (HASTENRATH and LAMB, 1977; TOURRE *et al.*, 1986). Il est bien connu qu'en janvier-février la concentration de  $CO_2$  atmosphérique est plus élevée dans l'hémisphère nord (où c'est l'hiver) que dans l'hémisphère sud (où c'est l'été), car l'activité photosynthétique y est alors réduite et la libération de  $CO_2$  anthropogénique accrue. En juillet-août la situation est inversée. Si cette interprétation permet bien d'expliquer le balancement saisonnier observé dans les parties occidentales (35°W) et centrale (23°W) elle ne convient pas à la situation rencontrée dans l'est (4°W) où toute l'année les vents soufflent du secteur sud jusqu'à 5°N (la Z.I.T.C. est continuellement au dessus du continent africain à cette longitude). Le gradient observé le long de 4°W en hiver boréal reste donc à interpréter.

L'écart enregistré entre les valeurs de  $f_{CO_2}$  des mois de janvier et juillet pendant les campagnes FOCAL est comparable à celui relevé par KOMIYR *et al.* (1985) en un point très voisin de la zone équatoriale, à l'île d'Ascension (Tableau 6).

Parmi les facteurs météorologiques qui varient avec la saison en zone équatoriale, on note la pression atmosphérique, nettement plus élevée en juillet qu'en janvier (HASTENRATH and LAMB, 1977). Ceci nous a amené à comparer la variation saisonnière de  $CO_2$  atmosphérique avec celle de la pression atmosphérique. Les variations de  $f_{CO_2}$  semblent être en corrélation inverse avec celles de la pression atmosphérique  $P_A$  (Fig. 18). C'est ainsi que le maximum de  $f_{CO_2}$  observé en hiver boréal le long de 23°W (Fig. 17 à gauche) coïncide chaque année avec le minimum de  $P_A$  (Fig. 18 à gauche), dont la valeur est

Tableau 6. Comparaison des résultats de  $f_{CO_2}$  (ppm) recueillis durant les campagnes FOCAL avec les mesures faites à l'île d'Ascension

	1982 1	1983 2	1984 3
Janvier-février	339,7	341,7	342,4
Juillet-août	341,3	343,5	343,8
Ecart janvier/juillet	1,6	1,8	1,4

Colonne 1 : observations à l'île d'Ascension (8°S, 14°W), (KOMIYR *et al.*, 1985).

Colonnes 2 et 3 : observations durant les campagnes FOCAL (moyenne des mesures à 5°S, 4°W et 5°S, 23°W).

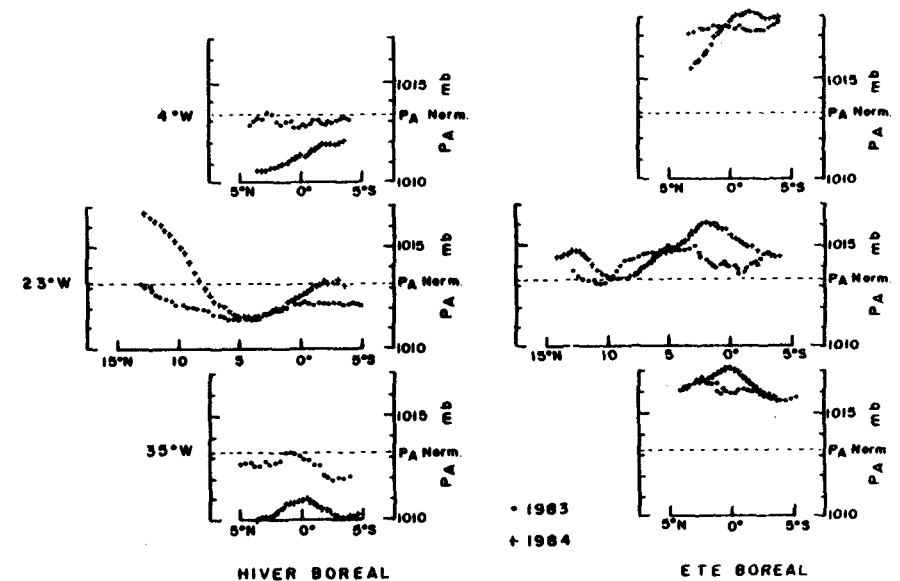


Fig. 18. Distribution de la pression atmosphérique (moyenne mobile sur 24 h) le long des méridiens 4°W, 23°W et 35°W en hiver boréal (à gauche) et en été boréal (à droite). La ligne horizontale en tirets représente la pression atmosphérique normale (1013,25 mb).

inférieure à la pression atmosphérique normale, et qui représente l'axe de convergence des alizés. De même lorsqu'on compare les distributions de  $f_{CO_2}$  le long des deux méridiens extrêmes de la ceinture équatoriale (4°W et 35°W), l'augmentation de  $f_{CO_2}$  entre les hivers 1983 et 1984, coïncide avec un affaiblissement de  $P_A$ . En été, la corrélation entre  $f_{CO_2}$  et  $P_A$  paraît moins évidente.

Dans leur analyse des déplacements méridiens de la Z.I.T.C. le long du méridien 28°W, CITEAU *et al.* (1986) font remarquer qu'en 1984, la Z.I.T.C. est remontée plus tard (en avril) et moins haut vers le nord (9°N) que l'année précédente où elle était remontée dès février et jusqu'à 12°N comme elle le fait habituellement. Cette anomalie des conditions atmosphériques sur le secteur Atlantique en 1984, déjà évoquée précédemment (HOREL *et al.*, 1986), peut expliquer que sur la bordure nord de la ceinture équatoriale et au delà, la concentration de  $CO_2$  atmosphérique soit plus élevée durant l'été boréal 1984 que durant les étés précédents (Fig. 17 à droite).

#### Variation temporelle de $f_{CO_2}$ et tendance séculaire

Une certaine oscillation nyctémérale semble se dégager de la distribution méridienne des teneurs de  $CO_2$  atmosphérique (Fig. 17), apparent surtout en juillet-août (à 4°W et 23°W principalement) quand les gradients méridiens sont plus faibles. En effet environ deux fois sur trois, les maxima de  $CO_2$  sont relevés entre 12 et 18 h et les minima entre 0 et 6 h. Ce cycle nyctéméral est différent de celui mentionné pour les données de l'Observatoire de Mauna Loa (KEELING *et al.*, 1976a; BACASTOW *et al.*, 1985) et qui est dû

à des effets locaux liés à la périodicité de l'activité des végétaux terrestres. D'autres mesures, doré et déjà envisagées au cours des prochaines campagnes d'observation en point fixe de longue durée (10 à 12 j), sont nécessaires pour confirmer cette oscillation nyctémérale au dessus de l'océan et avancer une interprétation. Le réchauffement diurne de la surface de la mer et le renforcement du vent durant le jour sont deux facteurs qui pourraient accroître l'évasion de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère dans la journée par rapport à la nuit.

La Fig. 19 montre l'évolution entre juillet 1982 et août 1984 de  $f_{CO_2}$ , moyenné par bande de latitude (14°N-5°N, 5°N-0°, 0°-5°S) le long des trois méridiens 4°W, 23°W et 35°W pour tenter de dégager si faire se peut un "accroissement annuel moyen" de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique au dessus de l'Atlantique tropical pour cette courte période de temps. Pour chacune des 7 zones géographiques considérées, on a déterminé l'accroissement annuel moyen comme la pente de la droite de régression de  $f_{CO_2}$  en fonction du temps : elle est chiffrée par le nombre (ppm an<sup>-1</sup>) affecté à chaque ligne

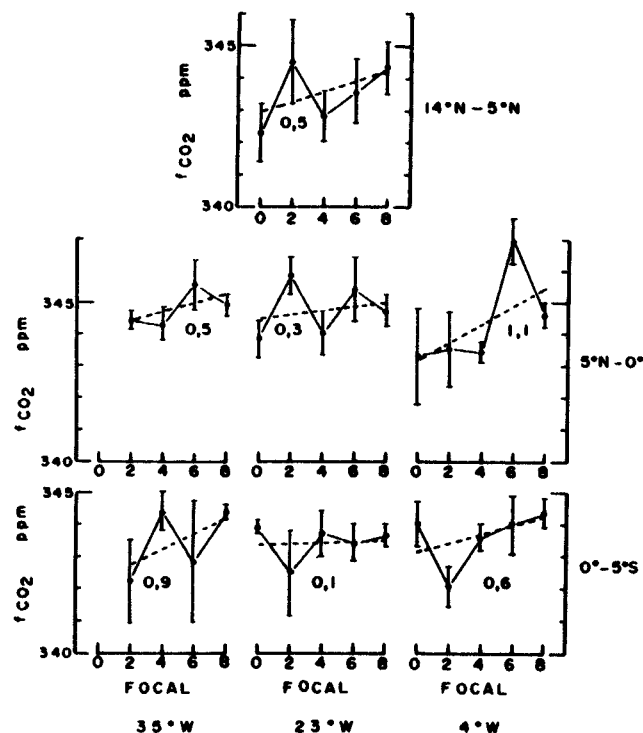


Fig. 19. Variation temporelle de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> atmosphérique moyennée par bande de latitude (14°N-5°N, 5°N-0°, 0°-5°S) entre juillet 1982 (FOCAL 0) et juillet-août 1984 (FOCAL 8). Les barres verticales représentent les écart-types autour des valeurs moyennes. Les droites en tirets représentent la tendance séculaire et les nombres, l'accroissement moyen annuel (en ppm an<sup>-1</sup>).

droite en tirets. Cet "accroissement annuel" varie entre les valeurs extrêmes 1,1 et 0,1 ppm an<sup>-1</sup>, et la moyenne pour l'ensemble de la zone tropicale étudiée est de 0,6 ± 0,3 ppm an<sup>-1</sup>.

Cet "accroissement" observé est moindre que la tendance séculaire mise en évidence jusqu'à présent par KEELING entre 1959 et 1971 à HAWAII (KEELING *et al.*, 1976a : 3,4%) et au Pôle Sud (KEELING *et al.*, 1976b : 3,1%) et PEARMAN and BEARSMORE (1984) dans la région australienne entre 1972 et 1981 (1,3 ppm an<sup>-1</sup>). D'après les mesures de MOOK *et al.* (1983) à l'île Fanning (4°N, 153°W), la variation moyenne de CO<sub>2</sub> entre 1977 et 1981 est de 1,5 ppm an<sup>-1</sup>, soit une valeur proche de celle mentionnée par WONG *et al.* (1984) pour la Sta. P (1,4 ppm an<sup>-1</sup>) entre 1975 et 1981. Les observations à l'île d'Ascension (8°S, 14°W), soit à une station très proche de notre zone d'étude, indiquent une tendance séculaire de 1,2 ppm an<sup>-1</sup> de 1979 à 1982 (KOMHYR *et al.*, 1985). Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce ralentissement de l'augmentation annuelle de CO<sub>2</sub> atmosphérique que nous avons observé pour la période 1982-1984. La première tient à l'anomalie des conditions atmosphériques en 1984 dans l'Atlantique qui peut produire les mêmes effets que le phénomène El Niño-Oscillation Australe dans le Pacifique. Il a été constaté en effet à plusieurs reprises durant la phase initiale de ce phénomène (1972 et 1976) une dépression dans la tendance annuelle du CO<sub>2</sub> atmosphérique (BACASTOW, 1976; BACASTOW *et al.*, 1980; WONG *et al.*, 1984; CONWAY *et al.*, 1985a; KOMHYR *et al.*, 1985; TANAKA *et al.*, 1985). Les causes des anomalies de CO<sub>2</sub> atmosphérique consécutives au déclenchement du phénomène El Niño ne sont pas claires. Pour certains auteurs, le changement de température de la surface de la mer dans les zones équatoriales pourraient constituer une explication (NEWELL and WEARE, 1977; BACASTOW, 1979) : mais un réchauffement de la température de surface océanique peut aussi bien entraîner une augmentation de la libération de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (diminution de la solubilité et accroissement de P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) qu'une diminution de CO<sub>2</sub> par suppression de la remontée en surface d'eaux froides sursaturées en CO<sub>2</sub> (GAMMON and KOMHYR, 1983). D'autres explications suggèrent une relation avec un changement dans l'intensité des alizés, qui affecterait la vitesse d'échange de CO<sub>2</sub> entre océan et atmosphère (BACASTOW, 1976) et l'activité de la biosphère marine à travers l'upwelling (BACASTOW *et al.*, 1980). Le relâchement de la force des alizés au dessus de la ceinture équatoriale Atlantique au début de 1984 (Tableau 3) pourrait donc expliquer cette faible augmentation annuelle de CO<sub>2</sub> atmosphérique. D'autre part, il est établi que depuis le second choc pétrolier en 1979, l'émission de CO<sub>2</sub> d'origine fossile dans l'atmosphère a diminué (MARLAND and ROTT, 1984) et KOMHYR *et al.* (1985) constatent que ce renversement de tendance de la production de CO<sub>2</sub> anthropogénique correspond à la baisse enregistrée entre 1980 et 1982 dans les taux de croissance moyen du CO<sub>2</sub> atmosphérique global (de 2,0 à 0,7 ppm an<sup>-1</sup>). L'augmentation annuelle du CO<sub>2</sub> atmosphérique que nous avons déterminée (0,6 ppm an<sup>-1</sup>) sur la période 1982-1984 au dessus de l'Atlantique tropical apparaît donc plausible car comparable au taux de 0,6 ppm an<sup>-1</sup> déterminé en 1982 par KOMHYR *et al.* (1985).

#### CONCLUSIONS

La distribution des pressions partielles de CO<sub>2</sub> à la surface de l'océan Atlantique tropical au cours de l'année 1984 diffère de celle décrite pour l'année précédente (OUDOY et ANDRIE, 1986). Cette différence s'explique par les conditions atmosphériques inhabi-

tuelles qui ont régné sur cette région océanique en 1984 et qui ont entraîné une circulation de surface anormale et des caractéristiques hydrologiques particulières, notamment au niveau de la salinité. Le champ de pression partielle de  $\text{CO}_2$  océanique apparaît être beaucoup plus le reflet du champ de salinité que de celui de la température. L'anomalie climatique de l'été boréal 1984 apporte la confirmation que l'upwelling équatorial (absent à  $4^\circ\text{W}$ ) ne saurait être la seule cause des fortes valeurs de  $P_{\text{CO}_2}$  en zone équatoriale. L'advection horizontale semble à plusieurs reprises être le principal mécanisme responsable de la distribution des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  à la surface de l'océan Atlantique tropical.

Dans certaines conditions, très localisées (au nord de l'équateur), il est cependant possible de relier les variations de  $P_{\text{CO}_2}$  à des variations de température.

Le long de l'équateur, il existe un déficit de carbone minéral total par rapport à l'azote minéral dans la couche de surface, entretenu par l'évasion de  $\text{CO}_2$  de l'océan vers l'atmosphère. Ce déficit s'accroît d'est en ouest au cours du trajet du Courant Equatorial de surface portant à l'ouest. Le flux d'évasion moyen ainsi déterminé est comparable au flux net de  $\text{CO}_2$  à travers la surface calculé par la méthode du gradient pour la même époque (janvier-février 1984).

Les résultats d'estimation du flux net de  $\text{CO}_2$  par la méthode du gradient différent grandement selon le procédé suivi pour déterminer le coefficient de transfert gazeux à l'interface : ils varient dans un rapport proche de 5. Les évaluations du flux net de  $\text{CO}_2$  restant très approximatives, nous proposons donc une approche basée sur la relation empirique liant  $P_{\text{CO}_2}$  à la salinité pour estimer le flux net de  $\text{CO}_2$  avec une précision raisonnable en regard de la grande dispersion des résultats rapportés dans la littérature.

Le fort gradient méridien de concentration de  $\text{CO}_2$  atmosphérique observé au cours de l'hiver boréal 1983 est confirmé l'année suivante. Il est lié à la traversée de la Zone Intertropicale de Convergence (Z.I.T.C.) qui sépare les masses d'air boréale et australe de concentrations très différentes en  $\text{CO}_2$ . Les conditions atmosphériques anormales sur le secteur Atlantique en 1984 semblent affecter la distribution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

L'accroissement annuel moyen de  $\text{CO}_2$  atmosphérique noté pour la période 1982-1984 ( $0,6 \text{ ppm an}^{-1}$ ) est moindre que la tendance séculaire rapportée jusqu'à présent pour la période couvrant les deux décennies précédentes ( $1,2-1,5 \text{ ppm an}^{-1}$ ). Il confirme cependant le taux relevé par KOMIYR *et al.* (1985) pour la période 1980-1982.

*Remerciements*—Ce travail a pu être réalisé grâce au soutien financier de l'ORSTOM (Programme PIRAL) et du CNRS (PIREN/ATP "Cycle du Carbone"). Les auteurs remercient C. Henin, J. Grelet et F. Masin pour les mesures d'hydrologie (Programme FOCAL) et R. Gerard pour les mesures de sels nutritifs et d'oxygène, ainsi que les officiers et l'équipage du N.O. *Capricorne* pour leur coopération.

#### REFERENCES

- ANDRIAL M. O. (1985) The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. NATO Advanced Study Institute: The role of air-sea exchange in geochemical cycling. Bombannes, France, September 1985.
- ANDRIAL C., C. OUDOT, C. GENTHON and L. MERLIVAT (1986)  $\text{CO}_2$  fluxes in the tropical Atlantic ocean during FOCAL cruises. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 11741-11755.
- BACASTOW R. B. (1976) Modulation of atmospheric carbon dioxide by the southern oscillation. *Nature*, **261**, 116-118.
- BACASTOW R. B. (1979) Dip in the atmospheric  $\text{CO}_2$  level during the mid-1960's. *Journal of Geophysical Research*, **84**, 3108-3114.

- BACASTOW R. B., J. A. ADAMS, C. D. KEELING, D. J. MOSS, T. P. WHORF and C. S. WONG (1980) Atmospheric carbon dioxide, the Southern Oscillation, and the weak 1975 El Niño. *Science*, **20**, 66-68.
- BACASTOW R. B., C. D. KEELING and T. P. WHORF (1985) Seasonal amplitude increase in atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration at Mauna Loa, Hawaii, 1959-1982. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 10,529-10,540.
- BREWER P. G. (1978) Direct observation of the oceanic  $\text{CO}_2$  increase. *Geophysical Research Letters*, **5**, 997-1000.
- BROECKER W. S. and T. H. PENG (1974) Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, **26**, 21-35.
- BROECKER W. S. and T. H. PENG (1982) *Tracers in the sea*, Eldigio Press, Palisades, New York, 690 pp.
- BROECKER H. C. and W. SIEMS (1984) The roles of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg. In: *Gas transfer at water surfaces*, W. BRUTSAERT and G. H. JIRKA, editors, Reidel, Dordrecht, Holland, pp. 229-236.
- BROECKER H. C., J. PETERMANN and W. SIEMS (1978) The influence of wind on  $\text{CO}_2$  exchange in a wind-wave tunnel including the effects of monolayers. *Journal of Marine Research*, **36**, 595-610.
- CHEN C. T. and F. J. MILLERO (1979) Gradual increase of oceanic  $\text{CO}_2$ . *Nature*, **277**, 205-206.
- CHEN C. T. and R. M. PYTKOWICZ (1979) On the total  $\text{CO}_2$ -titration alkalinity-oxygen system in the Pacific Ocean. *Nature*, **281**, 363-365.
- CITEAU J., J. P. CAMMAS, Y. GOURIOU et B. GUILLOT (1986) Remarques sur la migration de la zone intertropicale de convergence en Atlantique, les températures de surface du Golfe de Guinée, et la pluviométrie en Afrique de l'ouest sahélienne et au nord-est du Brésil. *Oceanologica Acta* (soumis).
- CONWAY T. J., L. S. WATERMAN, K. W. THONING and K. A. MASARIE (1985a) Recent results from the NOAA/GMCC  $\text{CO}_2$  flask sampling network. In: *Atmospheric carbon dioxide: Its sources, sinks, and global transport*, Kandersteg Symposium, Switzerland, 2-6 September 1985, pp. 2-9.
- CONWAY T. J., L. S. WATERMAN, R. H. GAMMON and R. F. WEISS (1985b) Measurements of atmospheric  $\text{CO}_2$  from the Akademik Korolev Cruise, October-November, 1983. *EOS*, **66**, 829.
- GAMMON R. H. and W. D. KOMHYR (1983) Response of the atmospheric  $\text{CO}_2$  distribution to atmospheric/oceanic circulation perturbation in 1982. IUGG Interdisciplinary Symposium Program and Abstracts, Vol. 2, p. 828, International Union of Geod. and Geophysics, Hamburg, W. Germany.
- GAMMON R. H., P. BREWER, J. MCCARTHY, L. MERLIVAT, R. REVELLE and C. S. WONG (1986) Global Ocean Carbon Research Program. 7th Session C.C.C.O., Paris, 14-21 January, 1986.
- GENDRON J. F., R. A. FEELY, R. H. GAMMON, B. A. TAFT, P. E. PULLEN, L. S. WATERMAN and T. C. CONWAY (1985) Distributions of chemical tracers in the eastern equatorial Pacific during and after the El Niño-Southern Oscillation event. *EOS*, **66**, 828.
- HASTENRATH S. and P. LAMB (1977) *Climatic atlas of the tropical Atlantic and Eastern Pacific oceans*. University of Wisconsin Press, Madison, U.S.A., 113 pp.
- HENIN C., P. HISARD et B. PITON (1986) Observations hydrologiques dans l'océan Atlantique équatorial (juillet 1982-août 1984). FOCAL, Vol. 1. Travaux Doc. ORSTOM No. 196, Paris 1986.
- HERBLAND A. and B. VOUTURIEZ (1979) Hydrological structure analysis for estimating the primary production in the tropical Atlantic Ocean. *Journal of Marine Research*, **37**, 87-101.
- HISARD P., C. HENIN, R. HOUGHTON, B. PITON and P. RUAL (1986) Oceanographic conditions in the tropical Atlantic Ocean during 1983 and 1984. *Nature*, **322**, 243-245.
- HOREL J. D., V. E. KOUSTY and M. T. KAGANO (1986) Atmospheric conditions in the Atlantic sector during 1983-1984. *Nature*, **322**, 248-251.
- JAHNE B., W. HUBER, A. DUTZI, T. WAIS and J. ILMBERGER (1984) Wind/wave-tunnel experiment on the Schmidt number and wave field dependence of air/water exchange. In: *Gas transfer at water surfaces*, W. BRUTSAERT and G. H. JIRKA, editors, Reidel, Dordrecht, Holland, pp. 303-309.
- KANWISHER J. (1963) On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep-Sea Research*, **10**, 195-208.
- KEELING C. D. (1968) Carbon dioxide in surface ocean waters. 4. Global distribution. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 4543-4553.
- KEELING C. D. (1983) The global carbon cycle: what we know and could know from atmospheric, biospheric, and oceanic observations. *Proceedings: Carbon Cycle Research Conference: Carbon Dioxide Science and Consensus*, pp. 11-3-11-62, Nat. Tech. Inform. Serv., Springfield, VA.
- KEELING C. D., R. B. BACASTOW, A. E. BAINBRIDGE, C. A. EKDAHL, P. R. GUENTHER and L. S. WATERMAN (1976a) Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 438-551.
- KEELING C. D., J. A. ADAMS, C. A. EKDAHL and P. R. GUENTHER (1976b) Atmospheric carbon dioxide variations at the South Pole. *Tellus*, **28**, 552-564.
- KEELING C. D., A. F. CARTER and W. G. MOOK (1984) Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric  $\text{CO}_2$ . Results from oceanographic cruises in the tropical Pacific ocean. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4615-4628.
- KEELING C. D., T. P. WHORF, C. S. WONG and R. D. BELLAGAY (1985) The concentration of atmospheric carbon dioxide at Ocean Weather Station P from 1969 to 1981. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 10,511-10,528.

- KUMHYR W. D., R. H. GAMMON, T. B. HARRIS and L. S. WATERMAN (1985) Global atmospheric CO<sub>2</sub> distribution and variations from 1968–1982 NOAA/GMCC CO<sub>2</sub> flask sample data. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 5567–5596.
- MACINTYRE F. (1978) On the temperature coefficient of  $p_{\text{CO}_2}$  in seawater. *Climatic Change*, **1**, 349–345.
- MARIAND G. and R. M. RUTTY (1984) Carbon dioxide emission from fossil fuels: a procedure for estimation and results for 1950–1982. *Tellus*, **36**, 232–261.
- MERIE J. (1978) Atlas Hydrologique Saisonnier de l'Océan Atlantique Intertropical. Travaux Doc. ORSTOM, No. 82, 182 pp., 153 cartes.
- MERLIVAT L. and L. MEMERY (1983) Gas exchange across an air-water interface: experimental results and modelling of bubble contribution to transfer. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 707–724.
- MINAS H. J. (1970) La distribution de l'oxygène en relation avec la production primaire en Méditerranée Nord-Occidentale. *Marine Biology*, **7**, 181–204.
- MINAS H. J. et B. COSTE (1964) Etude de la structure hydrologique et de quelques aspects de la productivité de la zone euphotique en fin d'été au niveau d'une station fixe (Bouée-Laboratoire du COMEXO) en rade de Villefranche-sur-Mer. *Recueil des Travaux de la Station Marine d'Endoume-Marseille Fascicule Hors Serie Supplement*, **34**, 133–155.
- MOOK W. G., M. KOOPMANS, A. F. CARTER and C. D. KEELING (1983) Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. I. Results from land stations. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 10,915–10,933.
- NEWELL R. E. and B. C. WEARE (1977) A relationship between atmospheric carbon dioxide and Pacific sea surface temperature. *Geophysical Research Letters*, **4**, 1–2.
- OUIDOT C. (1984) Echange physique d'oxygène et production primaire dans la couche homogène en zone équatoriale de l'Océan Atlantique Est. *Océanogr. Trop.*, **19**, 95–109.
- OUIDOT C. (1986) Distributions verticales des propriétés physico-chimiques et de la biomasse végétale dans l'Océan Atlantique tropical. FOCAL, Vol. 2. *Travaux Doc. ORSTOM* (sous presse).
- OUIDOT C. et B. WAUTHY (1978) Adaptation d'un chromatographe en phase gazeuse pour le dosage en mer des gaz dissous: azote, oxygène et gaz carbonique total. *Cahiers ORSTOM, Sér. Océanographie*, **16**, 89–102.
- OUIDOT C. et C. ANDRIE (1986) Variabilité des pressions partielles de CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique dans l'Atlantique tropical. *Oceanologica Acta*, **9**, 169–177.
- PEARMAN G. I. and D. J. BEARDSMORE (1984) Atmospheric carbon dioxide measurements in the Australian region: ten years of aircraft data. *Tellus*, **36**, 1–24.
- PENG T. H., T. TAKAHASHI and W. S. BROECKER (1974) Surface radon measurements in the North Pacific Ocean Station Papa. *Journal of Geophysical Research*, **79**, 1772–1780.
- PENG T. H., W. S. BROECKER, G. G. MATHIEU and Y. H. LI (1979) Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during GEOSECS Program. *Journal of Geophysical Research*, **84**, 2471–2486.
- PHILANDER S. G. H. (1986) Unusual conditions in the tropical Atlantic Ocean in 1984. *Nature*, **322**, 236–238.
- PYTKOWICZ R. M. (1964) Oxygen exchange rates off the Oregon Coast. *Deep-Sea Research*, **11**, 381–389.
- RIDFELD A. C. (1948) The exchange of oxygen across the sea surface. *Journal of Marine Research*, **7**, 347–361.
- REID J. L. (1962) Distribution of dissolved oxygen in the summer thermocline. *Journal of Marine Research*, **20**, 138–148.
- ROETHNER W. and B. KROMER (1978) Field determination of air-sea gas exchange by continuous measurement of radon-222. *Pure and Applied Geophysics*, **116**, 476–485.
- ROOS M. and G. GRAVENHORST (1984) The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO<sub>2</sub> flux into the north Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 8181–8193.
- SHILLER A. M. (1981) Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: a need for caution. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 11,083–11,088.
- SKIRROW G. (1975) The dissolved gases—carbon dioxide. In: *Chemical oceanography*, Vol. 2, J. P. RILEY and G. SKIRROW, editors, Academic Press, London, pp. 1–192.
- SMEETH W. M. Jr., T. TAKAHASHI, D. W. CHIPMAN and J. R. LEDWELL (1985) Gas exchange and CO<sub>2</sub> flux in the tropical Atlantic ocean determined from <sup>222</sup>Rn and  $p_{\text{CO}_2}$  measurements. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 7005–7022.
- TAKAHASHI T. (1985) Carbon dioxide Information Center: CO<sub>2</sub> Newsletter, U.S. Department of Energy.
- TAKAHASHI T., D. CHIPMAN and T. VOLK (1983) Geographical, seasonal, and secular variations of the partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the North Atlantic ocean: the results of the North Atlantic TTO Program. *Proceedings of Carbon dioxide Research Conference*, September 19–23 1982, Berkeley Springs, W.V., report, CONF-820970, U.S. Department of Energy, Washington, D.C.
- TANAKA M., T. NAKAZAWA and S. AOKI (1985) Seasonal and meridional variations of atmospheric carbon dioxide in the lower troposphere of the northern and southern hemispheres. In: *Atmospheric carbon dioxide: its sinks, and global transport*, Kandersteg Symposium, Switzerland, 2–6 September 1985, pp. 54–61.

- TOURRE Y., P. CHAVY et V. CARDONE (1986) Vents de surface moyens pendant les campagnes "FOCAL". *Analyses cinématiques. Travaux Doc. ORSTOM* (sous presse).
- TSUNOGAI S. and N. TANAKA (1980) Flux of oxygen across the air-sea interface as determined by the analysis of dissolved components in seawater. *Geochemical Journal*, **14**, 227–234.
- WANNINKHOF R., J. R. LEDWELL and W. S. BROECKER (1985) Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, **227**, 1224–1226.
- WEISS R. F. and H. CRAIG (1973) Precise shipboard determination of dissolved nitrogen, argon and total inorganic carbon by gas chromatography. *Deep-Sea Research*, **20**, 291–303.
- WEISS R. F., R. A. JAHNKE and C. D. KEELING (1982) Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater. *Nature*, **300**, 511–513.
- WONG C. S., Y. H. CHAN, J. S. PAGE and R. D. BELLEGAY (1984) Trends of atmospheric CO<sub>2</sub> over Canadian WMO background stations at Ocean Weather Station P, Sable Island, and Alert. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 9527–9539.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE  
- Paris 6 -

Thèse de DOCTORAT d'ETAT ès SCIENCES  
Sciences Physiques

présentée par *Chantal ANDRIE*

sous la direction de *Mme L. MERLIVAT*

Sujet : Utilisation des traceurs hélium-3 et tritium en  
océanographie.

Ce travail est une synthèse des informations  
apportées par le couple tritium/hélium-3 au plan de la  
circulation océanique de trois bassins particuliers : la Mer  
Rouge, la Méditerranée Occidentale, l'Atlantique Nord-Est.  
Les données utilisées ont été obtenues par spectrométrie de  
masse. La paire de ces traceurs constitue un outil  
performant tant au plan de l'étude qualitative des masses  
d'eau qu'au plan de l'évaluation de leurs temps de transit  
ou de ventilation.

Mots-clés :

traceurs transitoires, tritium, hélium-3, circulation  
océanique, Mer Rouge, Méditerranée Occidentale, Atlantique  
Nord-Est, spectrométrie de masse.