

UNIVERSITE FRANCAISE DU PACIFIQUE

D . E . A .

Diplôme d'Etudes Approfondies

**"Connaissances et Gestion des Milieux Coralliens Littoraux et Océaniques"
"C.G.M.I.C.L.O."**

Présenté par **Yves MONTEL**

**MISE AU POINT D'UNE METHODE AUTOMATIQUE
DE MESURE EN CONTINU
DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂
DANS L'EAU DE MER ET DANS L'ATMOSPHERE,
EMBARQUABLE SUR UN NAVIRE**

Sous la direction scientifique de :

Monsieur Yves DANDONNEAU,
Directeur de recherche, ORSTOM - Paris.

Soutenu le 20 juillet 1992 à Papeete (Tahiti), devant le jury composé de :

Président : Raymond BAGNIS, Professeur associé,
Membres : Jean-Pierre BIANCHINI, Maître de conférence,
Christian HERBAUT, Professeur,
Claude PAYRI, Maître de conférence,
Antoine PEYRE, Professeur.

Centre ORSTOM de Nouvelle Calédonie - B.P. A5, NOUMEA.



CGM RABELAIS.

Navire porte-conteneur de la Compagnie Générale Maritime, 226 m. de long, 33 m. de large.
Ligne de navigation "Tour du monde" : Le Havre - Panama - Nouméa - Singapour - Le Havre.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS	p. 1
INTRODUCTION	p. 2
1- L'effet de serre	p. 2
2- Situation actuelle	p. 3
3- Mise en place du programme ECOA	p. 4
GENERALITES	p. 6
1- Le CO ₂ dans l'atmosphère	p. 6
2- Le transfert de CO ₂ à l'interface atmosphère/océan	p. 6
3- le CO ₂ dans l'océan	p. 7
3-1- Le système CO ₂	p. 7
3-2- La photosynthèse	p. 8
OBJECTIFS	p. 9
LES MESURES	p.10
1- Pressions partielles de CO ₂	p.10
2 Les températures et les paramètres atmosphériques	p.10
3- Les paramètres océanographiques	p.10
METHODOLOGIE	p.11
1- Principe de la mesure	p.11
2- Circuit d'analyse	p.11
2-1- Voie "air"	p.11
2-2- Voie "mer"	p.11
3- Mode opératoire pour l'acquisition automatique des paramètres	p.12
4- Méthode d'exploitation des résultats	p.12
MATERIELS UTILISES	p.16
1- Micro-ordinateur et programme d'acquisition	p.16
2- Analyseur de gaz ULTRAMAT	p.16
3- Equilibrateur de pCO ₂	p.18
3-1- Trompe à eau	p.18
3-2- Circuit d'air	p.18
3-3- Circuit d'eau	p.18
4- Thermistances	p.20
5- Les autres capteurs	p.20
5-1- Capteur de pression atmosphérique	p.20
5-2- Capteur d'humidité relative	p.20
6- L'électronique de mesure	p.20
6-1- Boîtier de commande des vannes	p.20
6-2- Carte de conversion A/N	p.20
6-3- Boîtier électronique	p.20
7- Pièges à vapeur d'eau	p.21
7-1- Piège à glace	p.22
7-2- Gel de silice	p.22
7-3- Pentoxyde de phosphore	p.22

ETALONNAGES ET PRECISION DES MESURES	p.23
1- Etalonnage de l'analyseur IR	p.23
2- Etalonnages des thermistances	p.24
2-1- Matériels utilisés	p.24
2-2- Mode opératoire	p.24
2-3- Mesure à l'équilibre à la température du laboratoire	p.24
2-4- Etalonnage avec la correction trouvée	p.24
2-5- Précision dans les mesures de températures	p.25
3- Calcul du rendement de l'équilibre	p.25
3-1- Principe	p.25
3-2- Mode opératoire	p.25
3-3- Formules de calcul	p.25
3-4- Calculs	p.26
3-5- Commentaires	p.26
4- Influences des pièges à vapeur d'eau	p.27
5- Autres tests	p.28
5-1- Les débits	p.28
5-2- Les aspirations d'air atmosphérique	p.28
RESULTATS ET DISCUSSION	p.29
METHODES DE CALCUL	p.29
1- Les paramètres océanographiques	p.29
2- Calcul de pCO ₂ dans l'air	p.29
3- Calcul de pCO ₂ dans l'océan	p.30
4- Calcul du flux de CO ₂ à l'interface atmosphère/ocean	p.30
DISCUSSION	p.31
1- Les paramètres océanographiques et pCO ₂	p.31
2- Répartition de la ΔpCO ₂	p.35
3- Flux de CO ₂ : influence de SST et de la vitesse du vent	p.35
CONCLUSION	p.38
TABLEAU DES RESULTATS	p.39
BIBLIOGRAPHIE	p.40
ANNEXES	pp. 42 à 45
REMERCIEMENTS	p.46

LISTE DES FIGURES

Photographie du CGM RABELAIS (2^{ème} de couverture).

Figure 1 : Augmentation sur les 200 dernières années de la concentration en CO₂ atmosphérique (p. 2).

Figure 2 : Changement annuel moyen du CO₂ atmosphérique au cours de la dernière décennie (p. 3).

Figure 3 : Ligne de navigation le long de laquelle sont faites les mesures de pCO₂ (p.5).

Figure 4 : Distribution de pCO₂ entre l'eau de mer de surface et l'atmosphère (p. 7).

Figure 5 : pCO₂ dans l'océan et l'atmosphère entre Vancouver et Sydney en 1986 et 1987 (p. 9).

Figure 6 : Circuit d'analyse et branchements des divers capteurs (p. 13).

Figure 7 : Chaîne d'acquisition synoptique (p. 14).

Vue d'ensemble de l'installation en cours de fonctionnement (p.15).

Figure 8 : Schéma de principe de mesure de l'analyseur infrarouge (p. 16).

Figure 9 : Equilibreur de pCO₂ air atmosphérique/eau de mer (p. 19).

Figure 10 : Pièges à vapeur d'eau (p. 21).

Figure 11 : Droite d'étalonnage de l'analyseur infrarouge (p.23).

Figure 12 : Carte de surface de l'upwelling équatorial (p. 32).

Figure 13 : Coupe de température Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 33).

Figure 14 : SST et SSS de Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 33).

Figure 15 : Sels nutritifs de surface Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 34).

Figure 16 : SST et pCO₂ Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 34).

Figure 17 : ΔpCO_2 Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 36).

Figure 18 : ΔpCO_2 dans la divergence équatoriale 7°N - 15°S (p. 36).

Figure 19 : Flux de CO₂ et SST Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 37).

Figure 20 : Flux de CO₂ et vitesse du vent Panama-Nouméa du 11/8 au 31/8/91 (p. 37).

Figure 21 : Système de mesure de la température de la mer de 0 à 750 m. par sondes XBT (p. 44).

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition moyenne de l'air atmosphérique (p. 6).

Tableau 2 : Résultats de l'étalonnage de l'analyseur IR (p. 23).

Tableau 3 : Mesures de températures à l'équilibre à la température du laboratoire (p. 24).

Tableau 4 : Contrôle des thermistances avec la correction trouvée (p.24).

Tableau 5 : Mesures pour le calcul du rendement de l'équilibrateur (p. 26).

Tableau 6 : Mesures sur les gaz étalons avec ou sans pièges à eau (p. 27).

Tableau 7 : Mesures sur l'air avec ou sans pièges à eau (p. 27).

Tableau 8 : Nombres de SCHMIDT (p. 31).

Tableau 9 : Résultats de la campagne ECOA01 (p. 39).

PROPOSITION DE STAGE DE D.E.A.

Responsable du stage : Yves DANDONNEAU, Directeur de Recherche à l'ORSTOM (LODYC).

Lieu du stage : Centre ORSTOM de Nouméa (Nouvelle Calédonie) ; Embarquement sur le RABELAIS, navire de la CGM, sur la ligne Le Havre - Nouméa pour la mise au point de la méthode.

Intitulé : Mise au point d'une méthode automatique de mesure en continue de la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer et dans l'atmosphère embarquable sur un navire de commerce.

Cadre général : Les échanges de gaz carbonique à l'interface air/océan mettent en jeu des quantités très importantes de CO₂ : les flux de dégazage ou d'absorption par l'océan sont environ cinquante fois supérieurs à la quantité de CO₂ qui s'accumule chaque année dans l'atmosphère du fait de l'activité humaine. Les risques d'un changement du climat, dû à cette modification de l'atmosphère, ont suscité un gros effort de recherche visant à mieux connaître les échanges de gaz carbonique et les mécanismes qui les contrôlent. Au premier plan de ceux-ci figure la différence de pression partielle de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère, que ces échanges réduisent peu à peu pour tendre vers un équilibre. Cette différence de pression partielle est très variable d'un point à l'autre de l'océan, et varie aussi beaucoup avec le temps. Elle est très mal connue, car peu mesurée jusqu'à présent, et ce stage contribuera à améliorer les connaissances sur la variabilité de Δp_{CO_2} le long de la ligne de navigation commerciale Le Havre - Panama - Tahiti - Nouméa (programme ECOA : ORSTOM/PNEDC).

Objectif : La mesure de la pression partielle de CO₂ dans l'air utilise en général la propriété que possède ce gaz d'absorber le rayonnement infrarouge, d'où résulte l'effet de serre causé par son accumulation dans l'atmosphère. L'appareil utilisé est un analyseur SIEMENS ULTRAMAT 5E, qui fonctionne en continu avec un débit d'air compris entre 0,5 et 1 litre par minute. Cet air doit être sec (la vapeur d'eau absorbe l'infrarouge et serait une cause d'erreur importante). On cherche à mesurer la pression partielle de CO₂ dans l'eau de mer, il faut que l'air qui transite dans l'analyseur ait la même pression partielle que celle de l'eau. Cet équilibre s'obtient en forçant les échanges entre l'air et l'eau, au sein d'un équilibreur. Dans la nature, ces échanges sont très lents, et s'intensifient si le vent est très fort et la mer agitée. L'équilibreur doit simuler ces conditions. Pour calculer le flux de CO₂ à l'interface il faut connaître Δp_{CO_2} ; une voie de mesure doit être balayée par de l'air atmosphérique sec.

Ce stage a pour objectif la conception d'un système de mesure de pression partielle de CO₂ dans l'air et dans l'eau, basé sur un analyseur ULTRAMAT 5E et sur un équilibreur eau/air. Un soin particulier sera apporté à la réalisation de l'équilibreur dont le rendement conditionne la qualité des mesures. Un circuit pour chaque voie air et eau, ainsi qu'un circuit d'étalonnage, devront être étudiés et mis en application (pompes, desséchants, prises d'air et d'eau...). Un ensemble de capteurs de pression atmosphérique, d'humidité de l'air et surtout des différentes températures (la solubilité du CO₂ dans l'eau varie beaucoup avec la température) devra être mis en place afin de fournir les paramètres nécessaires aux diverses corrections et de permettre le calcul de la pression partielle et le flux de CO₂ à l'interface air/océan, dans les conditions où a lieu l'échange.

A V A N T - P R O P O S

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre du Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) "Connaissance et Gestion des Milieux Coralliens Littoraux et Océaniques" de l'Université du Pacifique Sud à Papeete (Tahiti).

Le programme ECOA (Echanges de Carbone Océan Atmosphère), qui a pour but principal de mesurer les pressions partielles de CO₂ de surface dans l'océan et l'atmosphère et le flux de CO₂ à l'interface, à partir d'un navire effectuant la ligne Le Havre - Panama - Nouméa, a été accepté par le programme "gaz carbonique" du PNEDC en novembre 1989. Le PNEDC a financé une grande partie de l'équipement, l'ORSTOM en assurant le fonctionnement.

J'ai réalisé la conception de l'appareillage, la fabrication des divers éléments (équilibreur, pièges à vapeur d'eau, dispositifs d'étalonnage) et la mise au point de la méthode dans les laboratoires du Centre ORSTOM de Nouméa (BP A5 Nouvelle-Calédonie) de juillet 1990 à juin 1991.

J'ai préparé le laboratoire à bord du navire (réparation de l'arrivée d'eau de mer, installation électrique...) pendant une escale à Nouméa les 3 et 4 juin 1991. Au début de la première mission ECOA01 - qui s'est déroulée du 22 juillet au 31 août 1991 à bord du porte-conteneur RABELAIS de la Compagnie Générale Maritime (photo en deuxième de couverture).- j'ai installé tous les appareils de mesures et les différents capteurs. Tout en effectuant les premières mesures dès le départ du Havre, j'ai effectué les tests de calibration et de contrôle nécessaires à la validation de cette méthode.

Ce travail a été réalisé à la demande de Monsieur Yves DANDONNEAU, Directeur de recherche à l'ORSTOM (LODYC, Université Pierre et Marie CURIE, Tour 14, 2^{ème} étage, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cédex 05) qui en assure la direction scientifique.

REMARQUE :

Les définitions des différents sigles et abréviations utilisés dans ce mémoire sont regroupées en annexe II.

INTRODUCTION

1- L'EFFET DE SERRE

C'est le mathématicien français Jean FOURIER qui en 1822 compara le premier la Terre à une serre d'horticulteur, qui à la fois laisse entrer les rayons visibles du soleil et empêche la chaleur de s'échapper. Environ 50% de l'énergie solaire est convertie en chaleur. Cette énergie maintient notre planète à une température moyenne de 15°C. Sans son atmosphère la Terre serait une planète glacée où la vie serait impossible. D'un autre côté l'atmosphère filtre les rayons nocifs émis par le soleil et le cosmos (RX, UV, IR). Il y a 20.000 ans la température moyenne de la Terre était de 9°C inférieure à ce qu'elle est actuellement. La concentration en CO₂ de l'air (prélevé dans des carottes de calottes glaciaires) était de 190 à 200 ppmv. Cette concentration a lentement évolué jusqu'à 280 ppmv au début de l'ère industrielle. A partir de cette époque la teneur en CO₂ de l'air atmosphérique croît régulièrement (fig.1). Elle est actuellement aux environs de 360 ppmv en dehors des zones industrielles et des grandes villes. Déjà, en 1938, G.S. CALLENDAR (météorologue britannique) signalait les dangers que les activités humaines faisaient apparaître pour notre environnement.

Plusieurs gaz entrent en jeu dans l'effet de serre :

- La vapeur d'eau qui joue le rôle le plus important car elle absorbe le rayonnement infrarouge et elle est présente en grande quantité dans l'atmosphère, mais sa présence est indispensable. De plus son augmentation ne peut être que bénéfique. Son rôle est pris en compte par les modèles de circulation atmosphérique. Sa teneur globale dans l'atmosphère dépend de la température moyenne de l'air.

- Le gaz carbonique (CO₂), le plus important en quantité après la vapeur d'eau (environ 0,035%). Notre étude sera uniquement axée sur le gaz carbonique.

- Le méthane (CH₄), absorbe 20 à 30 fois plus d'infrarouge que le CO₂. Il contribue pour 15 à 20% à l'augmentation de l'effet de serre.

- L'oxyde nitreux (N₂O), 200 fois plus absorbant que le CO₂. Il contribue pour 5% à l'augmentation de l'effet de serre.

- Les fréons (CFCs), apparaissent en 1930, 16 000 fois plus absorbant que le CO₂. Ils contribuent pour 20% à l'augmentation de l'effet de serre.

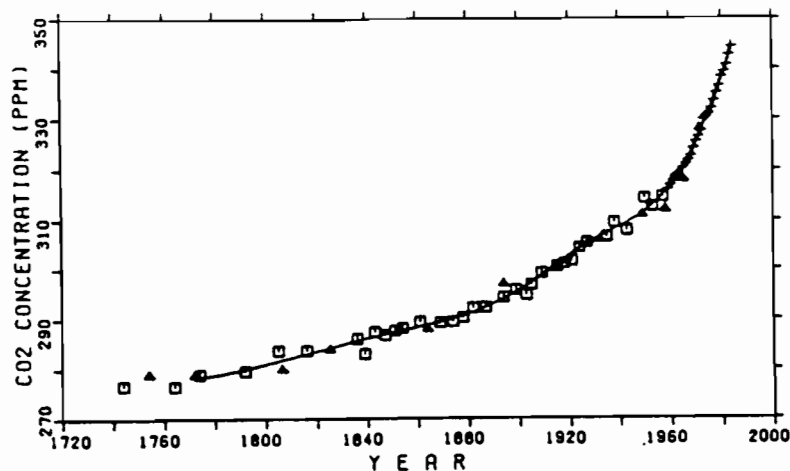


Figure 1 : Augmentation sur les 200 dernières années de la concentration en CO₂ atmosphérique, révélée par les mesures sur l'air piégé dans la glace (Station Siple, Antarctique) (*triangles et carrés*) et les moyennes annuelles observées à l'Observatoire de Mauna Loa (Hawaï) (*croix*). D'après Siegenthaler and Oeschger, 1987. (in Oudot, 1991).

2- SITUATION ACTUELLE

Depuis l'Année Internationale de Géophysique en 1958, la communauté scientifique a pris conscience du problème de l'augmentation de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère. En ce qui concerne le gaz carbonique, cette augmentation est essentiellement due à la combustion des réserves fossiles de carbone (charbon, tourbe, pétrole...). L'augmentation des concentrations des autres gaz contribuant à l'effet de serre est aussi le fait du développement industriel (CFCs) et agricole (CH_4 , N_2O) de ce siècle. Les rejets de CO_2 sont estimés à vingt milliards de tonnes par an, soit 0.7% de la teneur de l'atmosphère (DUPLESSY, 1990). La concentration du CO_2 atmosphérique aurait augmenté d'environ 1,4 ppmv par an pendant la dernière décennie (GAMMON *et al.* 1985) (fig.2). D'après le modèle de circulation générale de l'atmosphère développé par MANABE, l'augmentation de température de l'air serait de 2 à 3°C pour une teneur de 600 ppmv de CO_2 .

La première conséquence de cette augmentation de température (qui serait plus importante aux pôles qu'aux régions tropicales) serait une élévation du niveau marin par expansion thermique des océans et fonte des glaces de mer. Ce processus est déjà commencé car on observe actuellement une augmentation du niveau moyen des océans de 1,2 mm par an. Les deux réunions du PROE sur les changements climatiques et l'élévation du niveau de la mer dans le Pacifique sud (Majuro 1989 et Nouméa 1992) montrent que la prise de conscience d'un tel problème est effective.

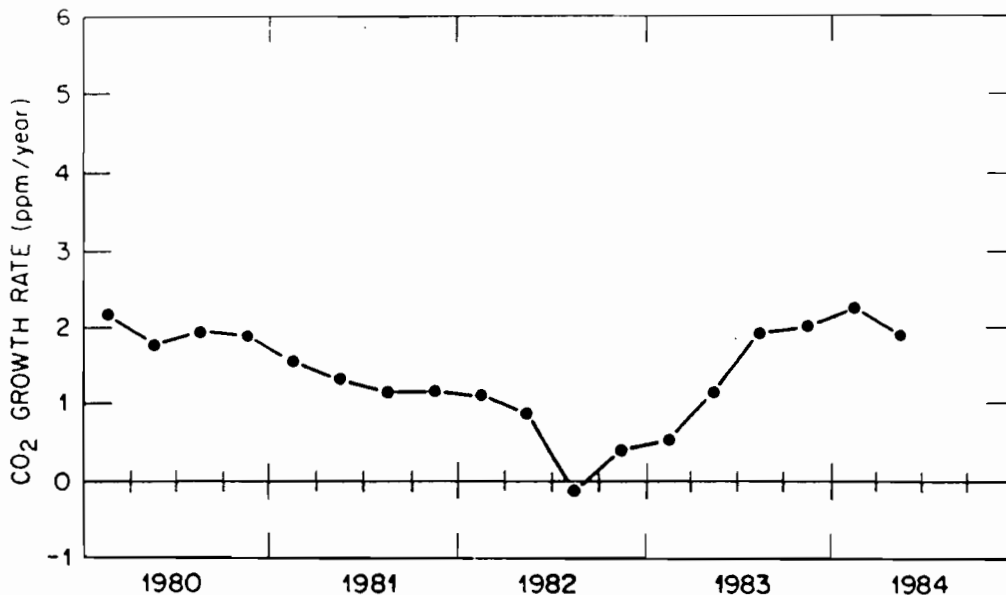


Figure 2 : Changement annuel moyen du CO_2 atmosphérique enregistré au cours de l'année précédente. Les données proviennent des stations du réseau GMCC/NOAA-Boulder, Colorado. La croissance de CO_2 moyenne sur la décennie est d'environ $1,4 \text{ ppmv.an}^{-1}$. (D'après GAMMON *et al.*, 1985)

Les échanges de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère se situeraient au niveau de 100 GT/an (valeur théorique)!! L'océan absorberait la moitié du CO_2 produit par l'homme, ce qui représente 2 à 3% des échanges de CO_2 soit 2 à 3 GT/an. Ce carbone est ensuite piégé dans l'océan profond qui est un réservoir énorme de CO_2 Il est indispensable de connaître l'évolution de la capacité d'absorption du CO_2 par les océans pour pouvoir prédire les conséquences de l'effet de serre sur le climat des prochaines années. BROECKER *et al.* (campagnes océanographiques GEOSECS, 1974) ont montré que $52 \pm 4\%$ du CO_2 produit par les combustibles fossiles sont absorbés par l'océan et passe dans l'océan profond, alors que $37 \pm 4\%$ restent dans l'atmosphère et que 2% sont assimilés par les plantes. Les océanographes rendent donc compte de $91 \pm 8\%$ du CO_2 produits par

les activités anthropiques. Le reste passe dans la biosphère (DUPLESSY, 1990). Ces chiffres sont des évaluations qui font l'objet de débats (TANS *et al.*, 1990).

L'océan Pacifique intertropical serait à lui seul responsable de la moitié de l'émission totale de gaz carbonique par tous les océans, du fait des upwellings équatorial et côtier à l'Est. Ces upwellings font remonter en surface des eaux froides riches en CO₂. Au cours du réchauffement de ces eaux en surface, la solubilité du CO₂ diminue et il y a dégazage vers l'atmosphère.

3- MISE EN PLACE DU PROGRAMME ECOA

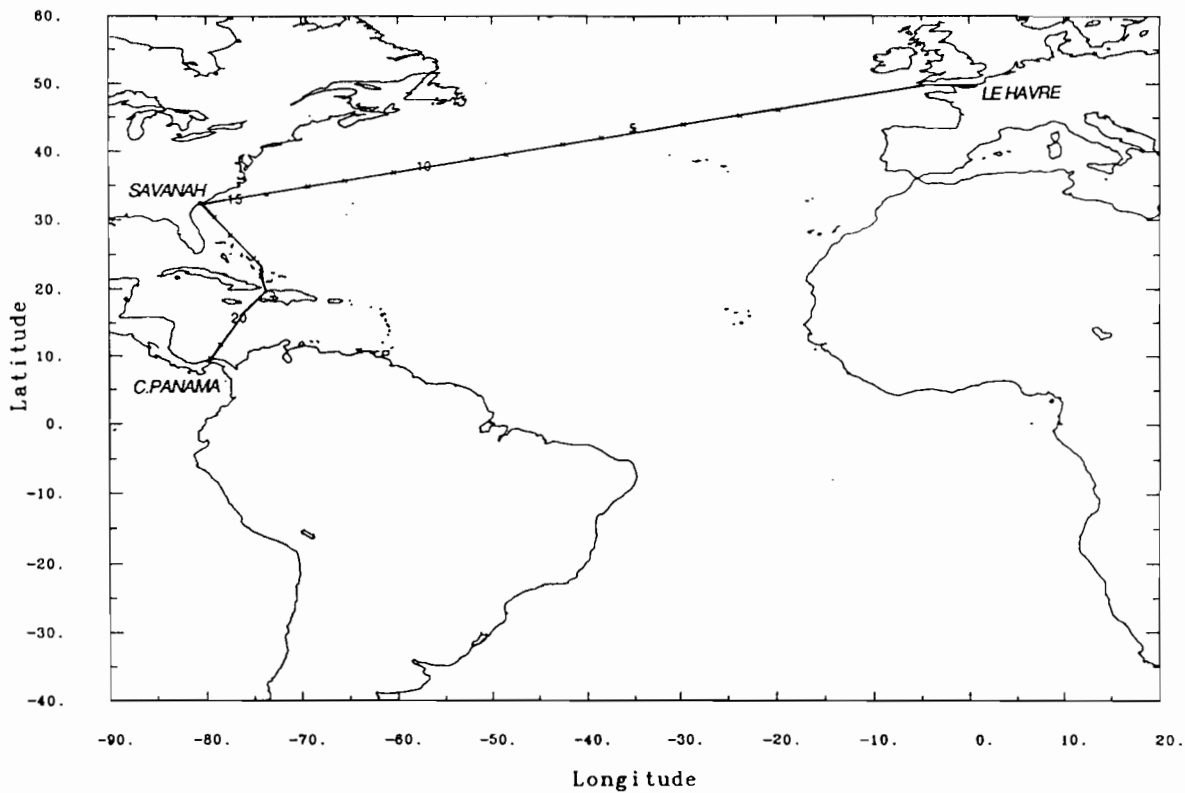
L'ORSTOM regroupe au sein de l'Unité de Recherche "Environnement- Climat" des programmes qui ont pour but de comprendre les transferts d'énergie et les interactions entre les océans et l'atmosphère. Le Pacifique intertropical est soumis à des événements climatiques très intenses (phénomène El-Niño, pluies, sécheresses...). Les pays de la zone Pacifique (îles et pays côtiers) sont très concernés par ces variations climatiques car leurs économies sont essentiellement basées sur l'agriculture, l'élevage ou le tourisme. De plus ces pays qui sont pour la plupart des îles basses, sont sensibilisés au problème des échanges du CO₂ entre l'océan et l'atmosphère car ils sont directement menacés par l'élévation du niveau des océans (cf. réunions du PROE 1989, 1992). L'ORSTOM a, depuis quatre décennies, une place prépondérante dans le Pacifique et mène de front plusieurs programmes de recherche sur ces problèmes liés aux changements climatiques à l'échelle planétaire.

Le programme SURTROPAC à Nouméa utilise plusieurs lignes de navigation commerciale pour des observations de surface (température, salinité et observations météorologiques depuis 1969) et pour des mesures de températures de l'océan, de la surface à 750 mètres de profondeur (au moyen de sondes à tête perdue XBT depuis 1979)(*annexe I*). Une de ces lignes traverse le Pacifique intertropical d'Est en Ouest (de Panama à Nouméa). J'ai choisi, pour cette étude, d'utiliser un navire de commerce du réseau SURTROPAC, ce qui est un moyen peu onéreux, au regard du coût d'un navire océanographique. De plus la régularité des voyages est à prendre en compte. Cette ligne coupe la divergence équatoriale vers 100° Est en passant assez près de l'upwelling côtier. Les eaux y sont assez froides et riches en CO₂. C'est une région où le flux de CO₂ de l'océan vers l'atmosphère est le plus important. L'ORSTOM à Nouméa est donc bien placé pour entreprendre dans cette région un programme très intéressant sur les flux de gaz carbonique entre l'océan et l'atmosphère. Nouméa est le nœud des lignes de navigation commerciales du réseau d'observations du programme SURTROPAC. C'est à partir de cette implantation que le programme ECOA a été lancé. Toute la chaîne d'acquisition de données utilisée pour cette opération a été développée et assemblée dans le laboratoire d'océanographie physique du centre ORSTOM de Nouméa.

Le but de cette chaîne d'acquisition est la mesure des pressions partielles de CO₂ dans l'océan de surface et l'atmosphère. Cette méthode automatique fonctionne en continu nuit et jour et une surveillance doit être assurée à intervalle régulier. Un technicien embarque à chaque voyage pour assurer le fonctionnement de l'appareillage et les échantillonnages d'eau de mer de surface.

J'ai sélectionné le RABELAIS, navire porte-conteneur de la CGM, qui emprunte la ligne Le Havre - Panama - Nouméa (fig.3). Ce navire effectue un tour du monde à chaque voyage, mais les mesures sont faites seulement sur la partie Le Havre - Nouméa pour le moment. Le CGM RABELAIS effectue en moyenne 4 voyages par an. Ce navire, sous le nom de PAD LILLOOET, avait été utilisé auparavant par C.S.WONG (Institute of Ocean Sciences, île de Vancouver - Canada) pour effectuer les mêmes mesures, sur la ligne Côte Ouest USA - Australie, avec une méthode différente (chromatographie). C'est ce qui a déterminé notre choix, parmi trois autres navires, car nous avons utilisé des installations restant à bord (prise d'eau de mer à la machine, laboratoire...).

Des mesures complémentaires nécessaires aux calculs des flux de CO₂ et à l'interprétation des résultats sont faites par l'opérateur. Les programmes TOGA-TAO et BODEGA dans le Pacifique fournissent des mesures de courant, de vent, et de température de l'océan subsuperficiel. Les mesures satellitaires du vent pourront être utilisées pour le calcul des flux.



Mission ECOA - Route du GMM RABELAIS du 25/7 au 31/8/92

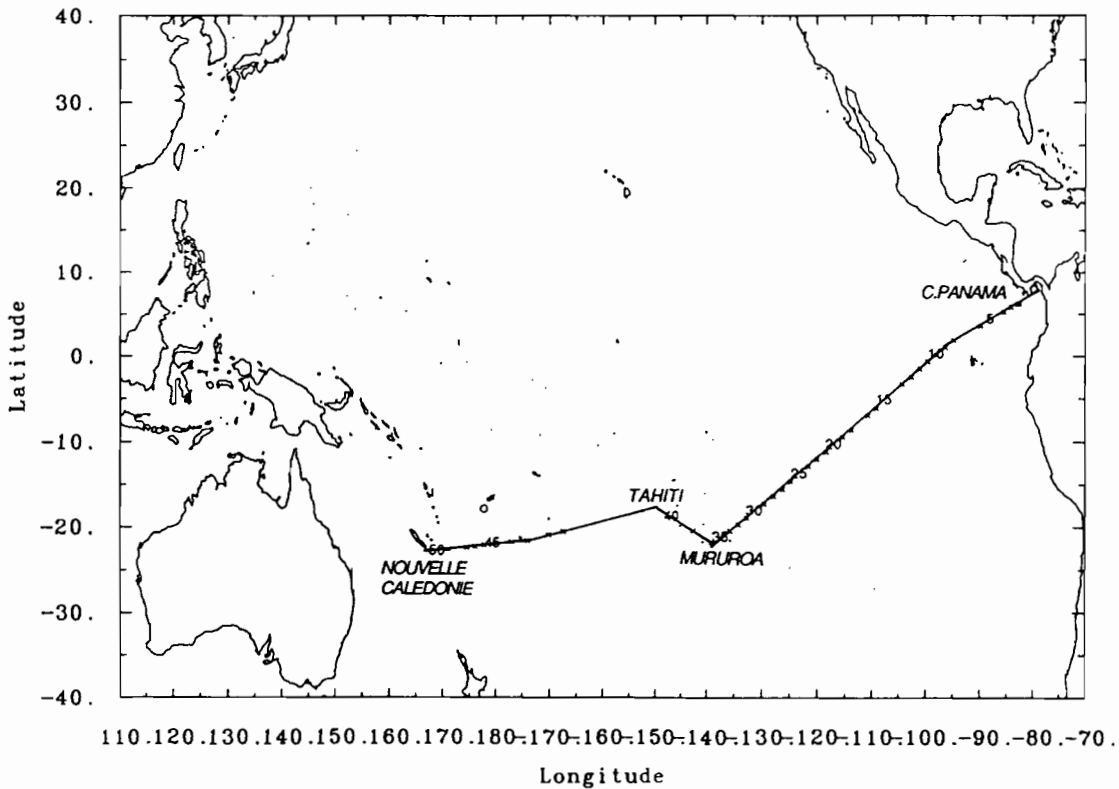


Figure 3 : Ligne de navigation le long de laquelle les mesures de pCO₂ sont effectuées 4 fois par an.

GENERALITES

1 - LE GAZ CARBONIQUE DANS L'ATMOSPHERE

L'air atmosphérique est un mélange de gaz et de particules solides. Le gaz carbonique est le 4^{ème} composant en volume (environ 0.035% ou 350 ppmv - WATERMAN *et al.* 1988) (tab. 1).

Tableau 1 : Composition moyenne de l'air atmosphérique (*Encyclopedia Universalis*, 1989)

gaz constituants de l'air sec	volumes en p. 100	masses molaires
azote (N ₂)	78,09	28,016
oxygène (O ₂) . . .	20,95	32,000
argon (A)	0,93	39,944
anhydride carbonique (CO ₂)	0,03	44,010
néon (Ne)	1,8 • 10 ⁻³	20,183
hélium (He)	5,24 • 10 ⁻⁴	4,003
krypton (Kr)	1,0 • 10 ⁻⁴	83,07
hydrogène (H ₂)	5,0 • 10 ⁻⁵	2,016
xénon (Xe)	8,0 • 10 ⁻⁶	131,3
ozone (O ₃)	1,0 • 10 ⁻⁶	48,000
radon (Rn)	6,0 • 10 ⁻¹⁸	222,000

2- LE TRANSFERT DE GAZ CARBONIQUE A L'INTERFACE ATMOSPHERE/OCEAN

Les différentes zones océaniques (zone tropicale, zones des hautes latitudes) peuvent être soit des puits (absorption) soit des sources (évasion) de CO₂ (fig. 4). Le CO₂ est peu soluble dans l'eau de mer, c'est donc la vitesse de transfert dans l'eau qui va contrôler les échanges océan/atmosphère (OUDOT, 1991). On peut estimer le flux de CO₂ à l'interface si on connaît sa pression partielle dans l'atmosphère, sa pression partielle dans l'océan et la vitesse du vent :

$$(1) \quad \Phi = K_t \cdot s \cdot \Delta p \text{CO}_2$$

K_t est le coefficient d'échange gazeux, dépend de la vitesse du vent et de la houle (état de la surface de la mer).

s est la solubilité du CO₂.

$\Delta p \text{CO}_2$ est la différence de pression partielle entre l'océan et l'atmosphère.

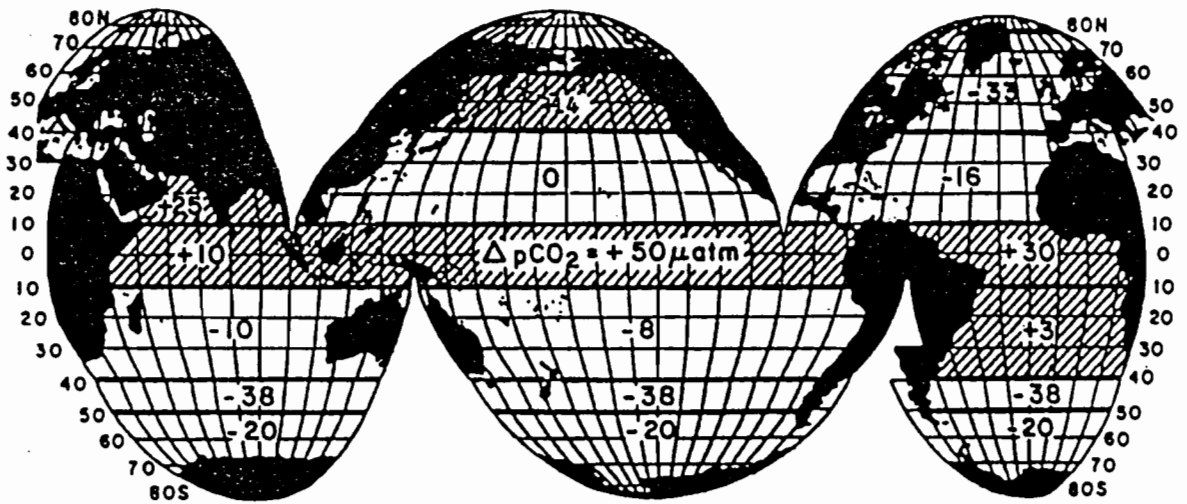


Figure 4 : Distribution de la différence de pression partielle de CO₂ entre l'eau de mer de surface et l'atmosphère exprimée en μatm. Les valeurs positives et les zones hachurées indiquent une évaporation de l'océan vers l'atmosphère (d'après une compilation récente parue dans BROECKER *et al.* 1986). Les valeurs représentent une moyenne annuelle et zonale. La valeur globale est d'environ -9 μatm. Tiré de OUDOT (1991).

3- LE GAZ CARBONIQUE DANS L'OCEAN

Dans l'océan, le CO₂ provient essentiellement de l'atmosphère. Il se trouve sous forme dissoute et sous forme hydratée. Il joue un rôle très important dans l'équilibre des carbonates. La concentration en volume du CO₂ dans l'eau de mer est variable ; à l'équilibre à 20°C elle est moitié moindre que celle dans l'air (WEISS 1974).

3-1- LE SYSTEME CO₂

Pour des gaz biologiquement réactifs comme le CO₂, la concentration va dépendre de processus chimiques et biologiques et plus particulièrement du système d'équilibres complexes du CO₂ et des carbonates. Equilibres du CO₂ dans l'eau de mer (d'après PICHON, cours de DEA CGMICLO, 1992) :

- (2) $\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{CO}_3\text{H}_2] + [\text{CO}_2\text{H}^-] + [\text{CO}_3^{--}]$
- (3) $\text{CO}_2(\text{gazeux}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{dissous})$
- (4) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ Constante de dissociation K_0
- (5) $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ Constante de dissociation K_1
- (6) $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{--} + \text{H}^+$ Constante de dissociation K_2
- (7) $\text{CO}_3^{--} + \text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$
- (8) $\text{CO}_3\text{H}^- + \text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$

Il ne reste en moyenne que 1% du CO₂ sous forme gazeuse dans l'eau de mer, 94% sont sous forme de bicarbonate et 5% sous forme de carbonate (OUDOT, 1991).

On peut connaître les différentes combinaisons de CO_2 par dosage de l'alcalinité totale AT et mesure du pH.

$$(9) \quad \text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{SA} \quad (\text{GRASSOF})$$

L'équilibre des borates est indépendant de l'activité biologique de l'eau de mer, il est déterminé par la salinité et la température. Cette concentration est tirée de tables de données océanographiques. SA est l'alcalinité de surplus, elle prend en compte tous les autres ions d'acides faibles autres que ceux de l'acide carbonique et de l'acide borique. SA peut être considérée comme négligeable (PICHON, 1992). Les autres éléments de l'équation sont mesurés (pH et dosage de l'AT). On peut donc calculer l'alcalinité des carbonates $\text{AC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{--}]$ à partir de l'AT après correction des contributions des borates $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}^+]$. SOURNIA et al. (1981) précise que l'AT est modifiée par les processus de calcification ou de précipitation des carbonates à raison d'un équivalent pour deux moles de CaCO_3 . De plus pour chaque mole de CaCO_3 qui précipite (ou se dissout), une mole de CO_2 passe en solution (ou s'évapore) dans l'eau de mer.

$$(10) \quad \Sigma\text{CO}_2 = \left[\text{TA} - \frac{K_w}{a_h} - \frac{K'_b \cdot S \cdot 1,243 \cdot 10^{-5}}{a_h + K'_b} \right] \times \left[\frac{a_h^2 + K_1 a_h + K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot a_h + 2K_1 \cdot K_2} \right] \quad (\text{OVIATT } et \text{ al., } 1986)$$

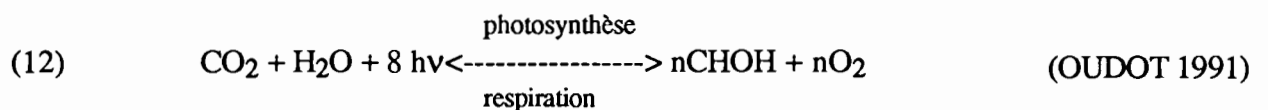
$$(11) \quad p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{s}$$

où : ΣCO_2 = carbone inorganique total contenu dans l'eau de mer,
 K_1, K_2 = 1^{ère} et 2^{ème} constantes de dissociation de l'acide carbonique (formules 5 et 6),
 s = solubilité du CO_2 dans l'eau de mer,
 $[\text{CO}_2]$ = concentration du CO_2 minéral dissous dans l'eau de mer,
 $a_h = 10^{-\text{pH}}$.

3-2- LA PHOTOSYNTHESE

C'est la capacité des végétaux chlorophylliens à assimiler le CO_2 à la lumière. Il y a utilisation de l'énergie lumineuse pour réduire le CO_2 par l'eau, avec synthèse de glucides et libération d'oxygène.

Ce processus peut se décrire par l'équation ci-dessous:



Selon le modèle stœchiométrique de REDFIELD *et al.* (1963), le quotient photosynthétique (O_2 libéré par rapport à CO_2 consommé) serait de 138/116 soit 1,3 (dans une couche homogène productrice en zone tempérée).

La photosynthèse est contrôlée par plusieurs facteurs principaux :

- cycle diurne de l'éclairement,
- ensoleillement (saisons, latitude)
- fertilité des eaux (upwelling, zone oligotrophe).

OBJECTIFS

La pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère est bien connue (grâce aux observatoires mis en place lors de l'Année Géophysique Internationale en 1958) et sa variabilité spatiale est faible. Au contraire la pression partielle de CO_2 dans les océans a été peu mesurée ; elle est soumise à de fortes variabilités spatiales et saisonnières (fig. 5). Toutes les données des campagnes océanographiques (GEOSECS 1972-78, TTO, AJAX, PIRAL 1982-86, INDIGO, ALIZE2 1991) font ressortir une forte variabilité spatiale suivant les zones océaniques. La bande intertropicale, dont les eaux sont chaudes, rejette du CO_2 alors que les zones des hautes latitudes en absorbent.

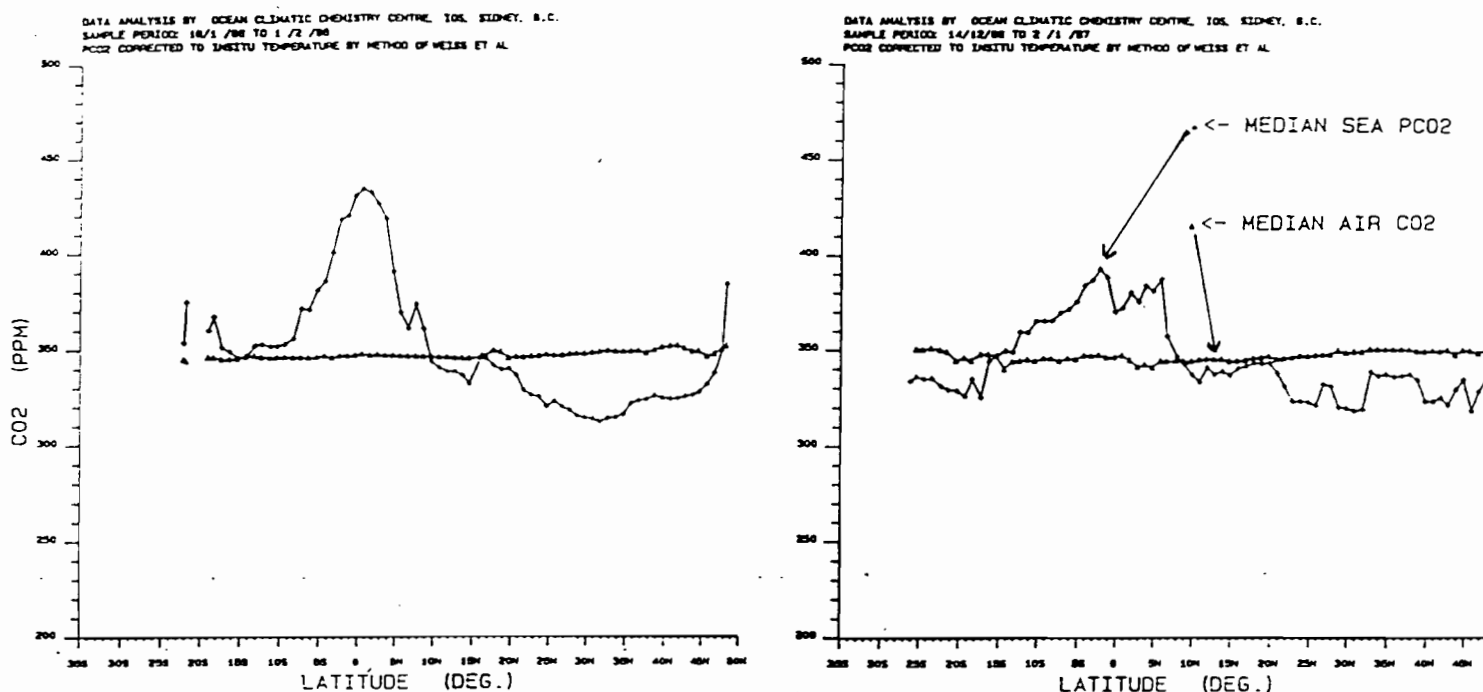


Figure 5 : Pressions partielles de CO_2 dans l'océan et dans l'atmosphère entre Vancouver (Canada) et Sydney (Australie). Coupes réalisées à partir d'un navire de commerce à un an d'intervalle (1986, 1987) (C.S.WONG, communication personnelle).

Les objectifs de ce programme sont :

1) constituer une base de données de pressions partielles de CO_2 dans l'océan et dans l'atmosphère, couvrant des zones d'émission et d'absorption de CO_2 dans l'océan intertropical. La durée des observations à la mer est prévue de 1991 à 1994. Ceci permettra de mettre en évidence des variations saisonnières et une tendance annuelle.

2) constituer une base de données océanographiques de surface (salinité et température, sels nutritifs, pigments chlorophylliens, observations météorologiques). Ces paramètres seront acquis simultanément aux données de CO_2 .

3) étudier les phénomènes océanographiques qui peuvent avoir une influence sur la pression partielle de CO_2 dans l'océan.

4) relier les valeurs de pCO_2 dans l'océan avec le contenu thermique. Ce dernier paramètre est obtenu par les sondages XBT (*annexe III*).

5) modéliser les échanges de pCO_2 entre l'océan et l'atmosphère en relation avec les conditions océanographiques et prévoir l'évolution de ces échanges.

LES MESURES

1- PRESSIONS PARTIELLES DE CO₂:

C'est le but de l'opération. L'appareil choisi est un analyseur ULTRAMAT 5E[®] fabriqué par la société SIEMENS. Cet appareil a été adapté suivant mes recommandations (la longueur des cellules dépend de la gamme de concentrations à mesurer). En fait l'appareil donne la fraction molaire du gaz carbonique dans le mélange gazeux analysé (*annexe II*). Devant être embarqué sur un navire, il a été choisi pour sa faible sensibilité aux vibrations (ce qui est le point sensible des analyseurs infrarouge classiques). Sa conception spéciale lui assure une grande stabilité et une souplesse d'emploi très appréciables.

2- LES TEMPERATURES ET LES PARAMETRES ATMOSPHERIQUES:

- température de l'air,
- humidité relative de l'air,
- pression atmosphérique,
- température de l'eau dans l'équilibre de pCO₂,
- température de l'air dans l'équilibre de pCO₂,
- pression barométrique dans l'équilibre,
- vitesse et direction du vent.

Les températures seront mesurées avec une précision supérieure à 0.1°C (*Voir "Etalonnage des thermistances"*).

3- LES PARAMETRES OCEANOGRAPHIQUES:

- salinité et température de surface de la mer (SSS et SST),
- sels nutritifs de surface [NO₃+NO₂, Si(OH)₄],
- pigments chlorophylliens (Chl a),
- profils de température de l'océan de 0 à 750 m de profondeur par sondes thermiques à tête perdue XBT (eXpandable BathyThermograph),
- observations météorologiques,

Les observations météorologiques et les sondages XBT sont faits toutes les six heures (00H, 06H, 12H, 18H TU) par les Officiers du navire.

Les échantillons d'eau de mer, prélevés 4 fois par jour aux mêmes heures que les observations météorologiques, sont analysés au laboratoire de chimie du centre ORSTOM de Nouméa. Les échantillons pour les analyses des sels nutritifs (100 ml d'eau de mer) et pour les mesures de Chl a (50 ml d'eau filtrée sur filtre WATMAN 0,45 µm en nitrate de cellulose) sont conservés au congélateur à -20°C. Au préalable les échantillons pour les sels nutritifs sont empoisonnés avec 50µl/100ml d'une solution saturée de HgCl₂.

Tous les autres paramètres sont mesurés automatiquement toutes les minutes et enregistrés dans un fichier sur support informatique..

METHODOLOGIE

1- PRINCIPE DE LA MESURE :

- mesurer la $p\text{CO}_2$ dans l'air atmosphérique à l'interface air/eau,
- équilibrer sa $p\text{CO}_2$ avec celle de l'eau de mer de surface et mesurer la pression partielle équilibrée,
- mesurer tous les paramètres nécessaires aux calculs des pressions partielles et des flux de CO_2

Le principe de mesure est basé sur une des propriétés de l'équilibre des pressions partielles des gaz entre une phase liquide et une phase gazeuse en contact. A l'équilibre la pression partielle de chaque constituant gazeux est la même dans les deux phases (liquide et gazeuse) (OUDOT, 1991). Plusieurs méthodes de mesures en continu de la pression partielle du CO_2 ont été développées. La détermination par analyseur infrarouge (IR) sur de l'air équilibré en pression partielle avec l'eau à analyser est la plus utilisée actuellement (KANWISHER, 1960; LI, 1967; LI *et al.*, 1969; TAKAHASHI et KAITERIS, 1976; COPIN-MONTEGUT, 1985).

La méthode originale que j'ai mis au point, quant à l'équilibrage des pressions partielles air/eau, est présentée ci-après. L'eau de mer passe à travers une trompe à eau dont l'entrée est reliée à la prise d'air atmosphérique sur le pont du navire. L'effet de venturie dans la trompe à eau provoque une fragmentation de l'air en micro-bulles qui sont intimement mélangées à l'eau de mer. Dans ces conditions les pressions partielles des gaz dissous s'équilibrent. La prise d'air extérieur est située dans les super-structures du navire (25 mètres au dessus du niveau de la mer), loin des émissions de gaz polluants (cheminées, évacuations des cuisines...), et la prise d'eau de mer à 8 mètres sous la surface. Ce montage a deux voies de mesures : une voie "air" pour déterminer la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère et une voie "mer" pour la même mesure dans l'océan.

2- CIRCUIT D'ANALYSE (fig. 6)

2-1- Voie "air" (analyse de l'air atmosphérique)

L'air est desséché en traversant des pièges à vapeur d'eau (fig.10). Une électrovanne, ouverte (ou fermée), laisse passer (ou ne laisse pas passer) l'air desséché vers une pompe d'où il est ensuite expédié vers l'analyseur ULTRAMAT.

2-2- Voie "mer" (analyse de l'air équilibré en pression partielle avec l'eau de mer)

D'autres gaz présents dans l'air contribuent à l'effet de serre (page 2). Dans les conditions de l'analyse, seule la vapeur d'eau joue un rôle non négligeable. Il faut l'éliminer du mélange à analyser avant son passage dans l'analyseur infrarouge. La vapeur d'eau est surtout présente dans l'air équilibré qui est saturé d'humidité après son passage dans l'équilibreur.

L'air, prélevé dans les super-structures du navire, est injecté dans le circuit d'aspiration d'une trompe à eau alimentée avec l'eau de mer à équilibrer. L'air à équilibrer passe environ 20 fois dans la trompe à eau (d'où un équilibrage parfait en pression partielle) avant d'être envoyé vers l'analyseur, après avoir été desséché dans des pièges à vapeur d'eau. L'électrovanne envoie alternativement vers l'analyseur ULTRAMAT l'air atmosphérique ou l'air équilibré.

La chaîne d'acquisition (fig.7) est pilotée par un micro-ordinateur qui enregistre aussi tous les autres paramètres mesurés. L'étalonnage de l'analyseur infrarouge est fait avec des gaz étalons contenus dans des bouteilles métalliques sous-pression. Les températures nécessaires aux déterminations des pressions partielles sont mesurées et enregistrées. L'équilibreur n'est pas thermostaté (dans cette version) mais la température d'équilibre est mesurée à chaque acquisition. La pression dans l'équilibreur est aussi mesurée. Toutes les données, ainsi que la date et l'heure sont enregistrées dans un fichier ASCII sur l'ordinateur. La position du navire est entrée

manuellement quatre fois par jour à chaque prélèvement d'échantillon ou à chaque changement de route. Les concentrations en CO₂ de l'air atmosphérique et équilibré (fractions molaires) permettent de calculer la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère et dans l'océan. La différence entre ces deux quantités entre, avec la vitesse du vent, dans le calcul du flux de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère (*formule 1*).

La fixation photosynthétique du carbone dans les océans joue un rôle important du fait de l'enfouissement dans les eaux profondes ou dans les sédiments des débris de carbone organique produit en surface. On mesure la concentration en Chl_a, qui fournit un indice de l'activité biologique de la couche superficielle (DANDONNEAU, 1991), avec un fluorimètre TURNER 112.

Des mesures de sels nutritifs sont faites pour caractériser les masses d'eaux traversées. La salinité et la température de l'eau sont aussi mesurées. Elles sont nécessaires au calcul de la tension saturante de vapeur d'eau à la surface et à la solubilité du gaz carbonique dans l'eau de mer.

3- MODE OPERATOIRE POUR L'ACQUISITION AUTOMATIQUE DES PARAMETRES

Le principe d'acquisition des données est le suivant :

- toutes les minutes une lecture des différents capteurs et de l'analyseur infrarouge est commandée par programme. Cet intervalle de temps est fixé par l'opérateur dans le fichier de configuration du programme d'acquisition. Les valeurs lues sont enregistrés dans un fichier ASCII (*annexe I*). Ceci représente une mesure tous les 0,3 mile (environ 600 m) pour une vitesse moyenne du navire de 18 noeuds.

- toutes les 10 minutes le programme commande la bascule de l'électrovanne qui permet de passer de l'analyse de la voie "air" (air atmosphérique) à l'analyse de la voie "mer" (air équilibré en pression partielle avec l'eau de mer) et réciproquement.

4- METHODE D'EXPLOITATION DES RESULTATS

Les fichiers de données acquises lors de cette mission sont très gros (30 jours de mesure toutes les minutes représentent environ 3 Mo). Seul un traitement informatique peut donner des résultats rapides et exhaustifs. Ce traitement n'est pas encore mis en place par manque de personnel qualifié affecté au programme ECOA. Seule une première étude "visuelle" des fichiers est actuellement faite. Bien que sommaire cette étude aboutit quand même à des résultats intéressants qui nous ont encouragés à poursuivre ce programme.

Pour cette étude une mesure de pression partielle de CO₂ dans l'air et dans l'eau sera extraite des fichiers 4 fois par jour aux heures de prélèvements des échantillons d'eau de mer. C'est à ce moment que la position du navire est entrée manuellement au clavier par l'opérateur. Ces prélèvements sont faits en même temps que les observations météorologiques et les sondages thermiques de l'océan (de 0 à 750 mètres de profondeur, faits par les Officiers du navire avec des sondes XBT).

Tous ces paramètres sont nécessaires aux calculs des pressions partielles et pour caractériser le milieu océanique de surface et de subsurface (contenu thermique).

Pour ce rapport seul l'océan Pacifique sera étudié. En effet dans l'océan Atlantique nord la pression partielle de CO₂ dans l'océan varie peu alors que la zone intertropicale Est de l'océan Pacifique présente de fortes variations liées aux upwellings équatorial et côtier.

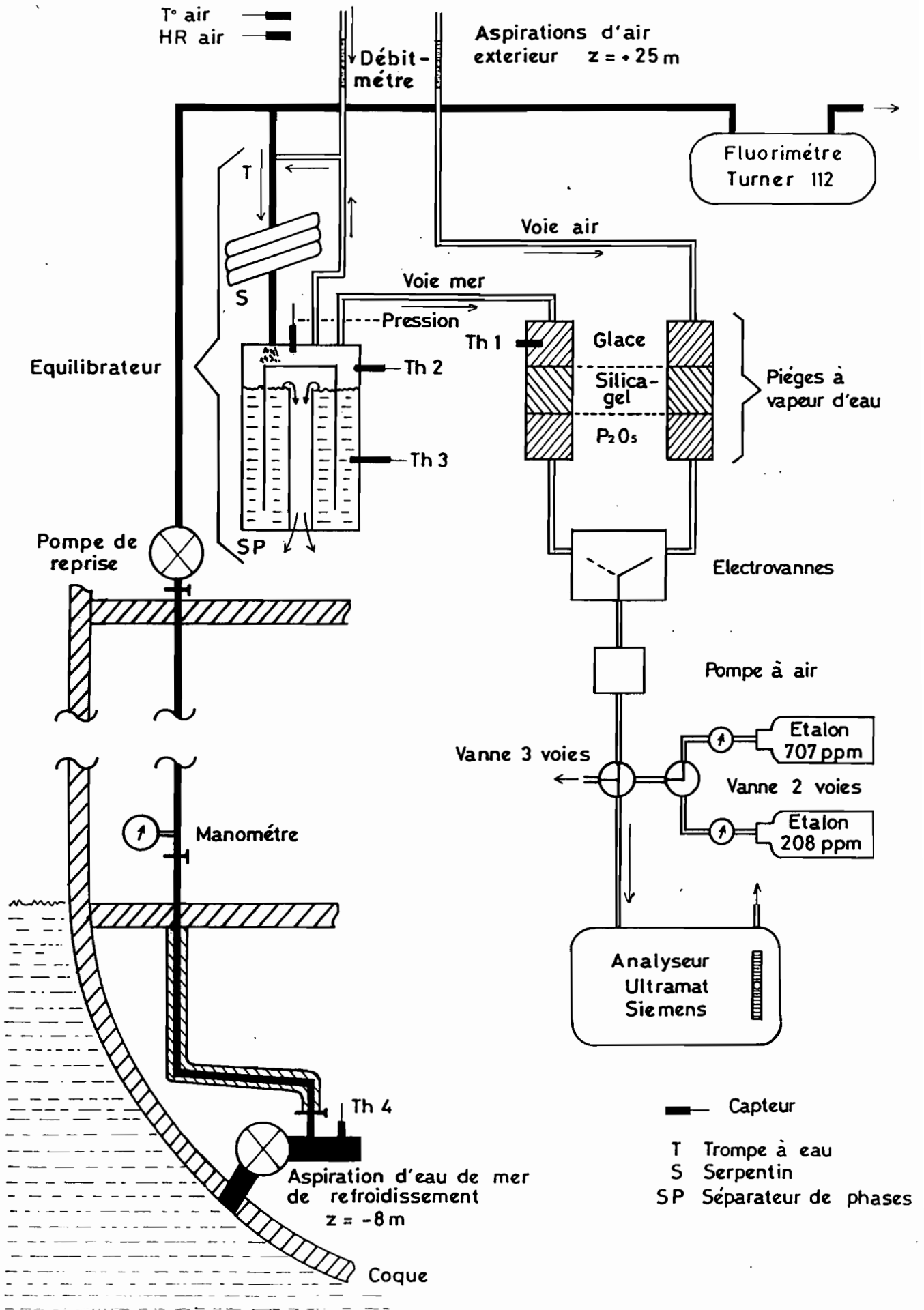


Figure 6 : Circuit d'analyse et branchements des divers capteurs.

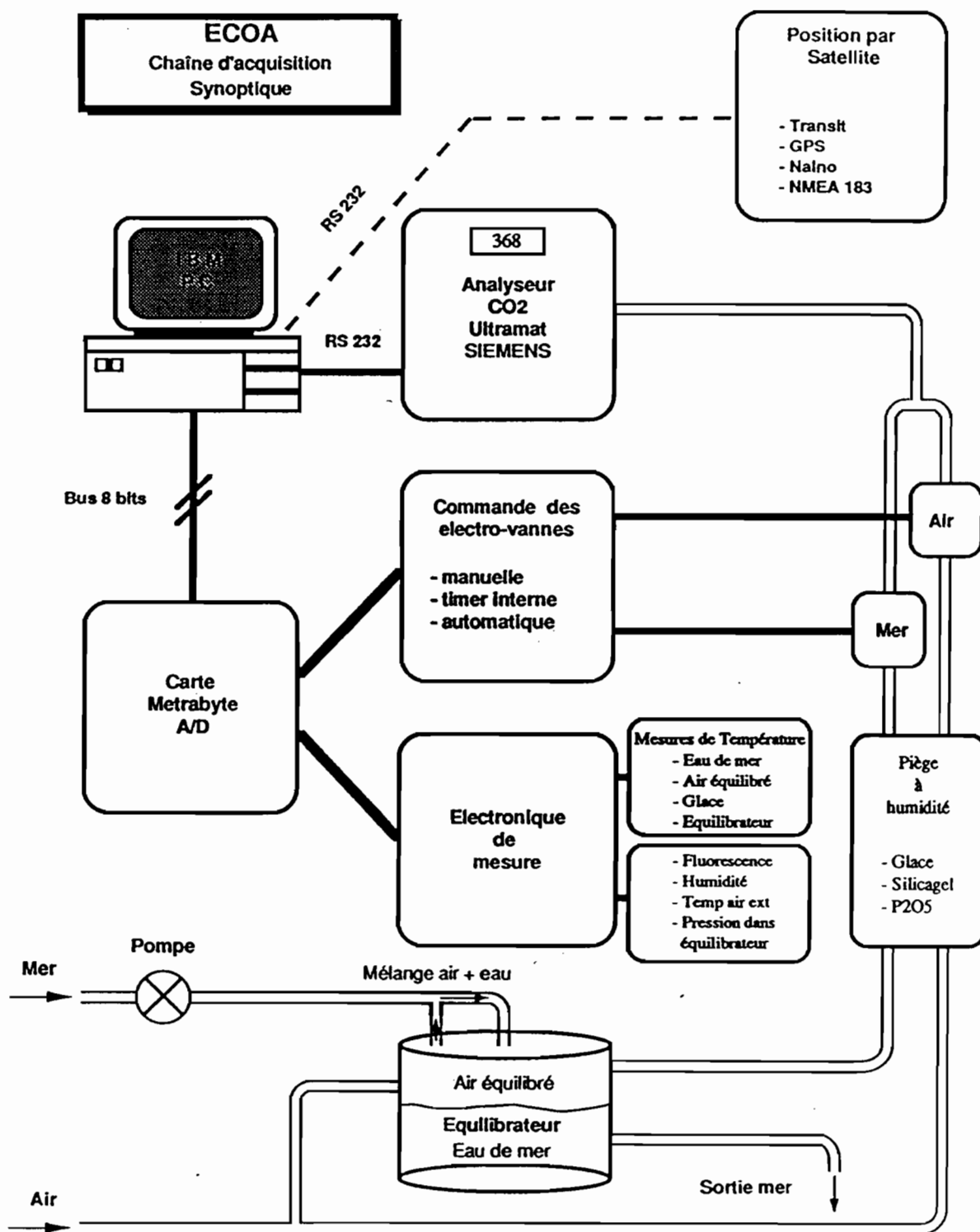


Figure 7 : Chaîne d'acquisition synoptique. Description du système de mesure (GRELET, 1991).



Vue d'ensemble, à bord du navire, de l'installation en cours de fonctionnement.

MATERIELS UTILISES

Tout l'équipement (photographie page 15) est embarqué sur un navire et doit fonctionner en continu pendant plus d'un mois sans entretien. J'ai privilégié la robustesse et la fiabilité du matériel utilisé. De plus, après ma première mission de mise au point, le technicien embarqué pourra ne pas être spécialiste en analyses des gaz dissous ; il faut donc que la mise en oeuvre de cette analyse soit simple, ce qui paradoxalement complique la mise au point (automatisation des acquisitions). De plus j'ai rédigé des documentations techniques et un mode opératoire pour la partie analyses et mesures. Les documentations techniques pour la partie électronique ont été rédigées par J. GRELET (ORSTOM Nouméa). Enfin une bonne connaissance du système d'exploitation MS-DOS pour micro-ordinateur PC compatible est indispensable.

1 - MICRO-ORDINATEUR ET PROGRAMME D'ACQUISITION

C'est un AT, compatible IBM[®], avec un disque dur de 40 Mo, un lecteur 5["]1/4 de 1,2 Mo et un lecteur 3["]1/2 de 1,4 Mo. Il est équipé d'un microprocesseur 80286 et de 640 Ko de RAM. Il commande par programme toutes les étapes de la chaîne d'acquisition et enregistre les données sur disquettes et sur le disque dur.

Le programme d'acquisition des données a été écrit en langage C (Compilateur Turbo C 2.0 de BORLAND) par B. BUISSON et J. GRELET (ORSTOM Nouméa). Le logiciel comprend un menu principal permettant de lancer l'acquisition des données ou de modifier les paramètres de configuration. L'acquisition des différents paramètres mesurés est automatique, le temps entre deux acquisitions et la durée d'analyse sur une voie sont réglables dans le fichier de configuration. La position du navire doit être saisie manuellement au clavier dans cette version du logiciel. Toutes les commandes du logiciel sont entrées dans différents masques d'écran (*annexe IV*).

2- ANALYSEUR DE GAZ ULTRAMAT 5E (7MB1120) SIEMENS (fig. 8)

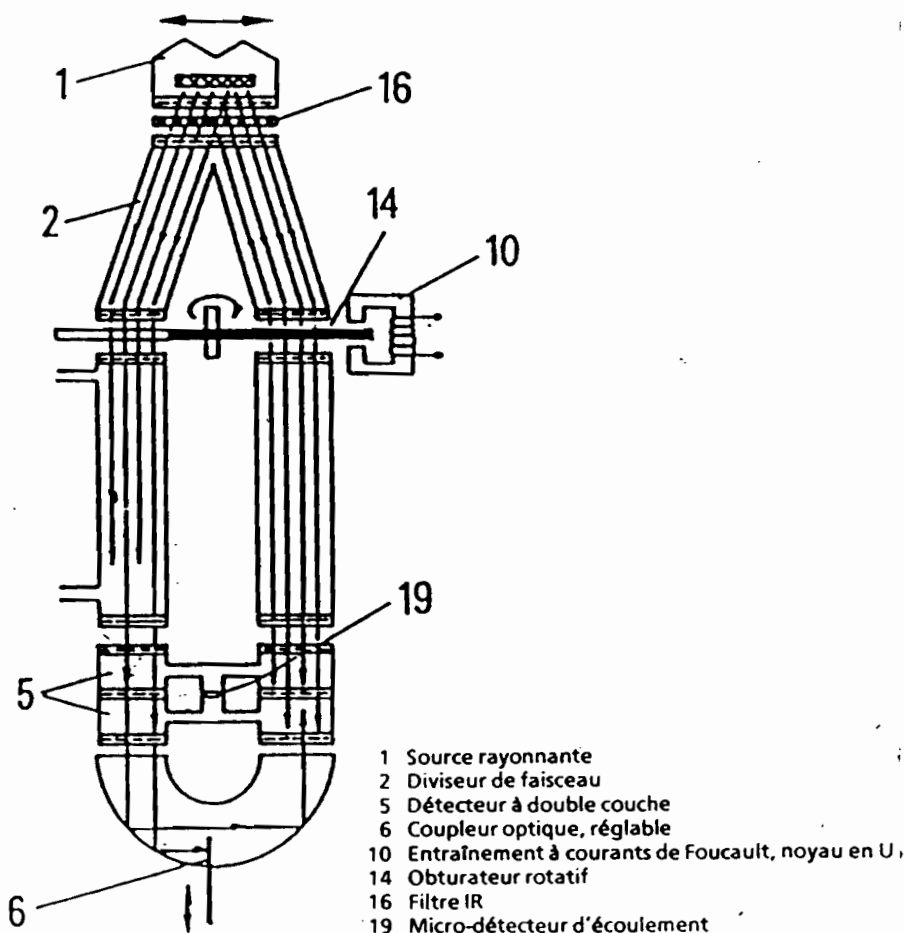


Figure 8 : Schéma de principe de mesure de l'analyseur infrarouge ULTRAMAT 5E

C'est un analyseur de gaz à haute sélectivité. Il opère selon le principe du double faisceau infrarouge. Il est adapté à la mesure des gaz dont les bandes d'absorption sont comprises dans la plage de longueurs d'onde 1 à 10 μm . Le CO_2 en fait partie. Les molécules de CO_2 en raison de leur moment dipolaire électrique absorbent le rayonnement infrarouge.

Une source rayonnante (1), chauffée à environ 700°C et déplaçable afin d'assurer la symétrisation du système, émet un rayonnement qui est divisé en deux faisceaux identiques (mesure et référence) au niveau du diviseur de faisceau (2), qui sert en même temps de cellule de filtrage. Tandis que le faisceau de référence traverse la cellule de référence remplie de N_2 (gaz inactif aux IR) et apparaît sans pratiquement le moindre affaiblissement du côté droit de la cellule réceptrice (5), le faisceau de mesure traverse la cellule de mesure balayée par le gaz à analyser et se trouve affaibli - suivant la concentration en CO_2 du gaz à analyser - du côté gauche de la cellule réceptrice. Les cellules réceptrices sont généralement remplies avec une certaine concentration du gaz à détecter. Du fait de la différence d'intensité du rayonnement, le gaz s'échauffe différemment dans les deux côtés de la cellule réceptrice, ce qui crée une différence de pression et donc un écoulement de compensation dans le canal de liaison (19). Par la présence d'un obturateur (14), disposé entre le diviseur de faisceau (2) et la cellule d'analyse, qui tourne et interrompt alternativement et périodiquement les deux faisceaux, l'écoulement devient impulsionnel.

Monté dans le canal de liaison, un détecteur de micro-écoulement (19) composé de deux grilles en nickel de faible résistance chauffées à une température de l'ordre de 100°C et disposées très près l'une de l'autre, est à même de mesurer cet écoulement. Les deux grilles en nickel sont montées en pont ; sous l'effet de l'écoulement pulsé, la diagonale du pont délivre une tension qui sera amplifiée et transmise en vue de l'analyse. Le détecteur est un modèle à deux couches. Le coefficient d'absorption d'une bande d'absorption est fonction de la longueur d'ondes ; la première couche absorbe déjà une grande part du rayonnement de milieu de bande, tandis que le rayonnement de bord de bande est mieux réparti sur les deux couches. Les deux couches étant montées pneumatiquement en opposition, le rayonnement de bord de bande peut se compenser largement. Le système présente une bande plus réduite et est donc plus sélectif. Pour des raisons de symétrie, les deux couches présentent généralement la même épaisseur. Dans ces conditions, une compensation ne peut donc jamais être parfaite. Un prolongement optique variable de la deuxième couche au moyen du coupleur optique (6) permet, dans de nombreux cas, d'atteindre une compensation totale et donc d'obtenir une sélectivité optimale pour le problème de mesure considéré. Le redressement synchrone du signal permet d'obtenir une réjection électrique et pneumatique efficace du niveau de bruit. Du fait du détecteur à basse impédance, le niveau de bruit électrique n'intervient qu'en ce qui concerne le bruit électronique. Le signal de référence pour le redressement synchrone est obtenu à partir d'un dispositif photoélectrique au niveau du hacheur.

L'appareil doit être raccordé à la source du gaz à analyser par un tuyau en plastique de diamètre aussi petit que possible pour éviter les mélanges entre deux mélanges successifs. La sortie peut être libre, mais il faut la fermer lorsque l'appareil est éteint, afin d'éviter que l'air humide pénètre dans la cellule de mesure. L'analyseur est raccordé à l'ordinateur par un câble RS 232 (liaison série).

Le temps de chauffage est d'environ 30 minutes ; le débit d'air dans la cellule de mesure doit être supérieur à 0,5 l/mn (le débit optimum est de 0,8 l/mn). Ce débit se contrôle grâce au débit-mètre (tube de verre gradué avec une bille mobile) sur la face avant de l'appareil. Ce débit-mètre a une précision suffisante pour contrôler aussi les débits des gaz étalons et des gaz à analyser. En principe, l'appareil est programmé de telle sorte qu'il change de gamme de mesure dès que cela est nécessaire. Il faut étalonner l'appareil tous les jours, c'est à dire qu'il faut régler le point bas et le point haut des gammes de mesure avec des gaz étalons. Ensuite l'analyse est automatique.

3- EQUILIBREUR DE PRESSION PARTIELLE DE CO₂ (fig. 9)

Ce terme va désigner l'ensemble trompe à eau, serpentin et séparateur de phases. Ce dernier appareil est souvent désigné à lui seul sous le terme d'équilibreur. C'est, en gros, un carrefour où l'eau de surface, avec un fort débit (de 12 à 15 l/mn), est équilibrée en pression partielle de CO₂ avec de l'air qui s'écoule à 0,8 l/mn.

L'équilibreur comprend :

- une trompe à eau, dans laquelle l'air est aspiré, puis intimement mélangé en fines bulles avec l'eau à analyser,
- un serpentin dans lequel le temps de contact air/eau est prolongé,
- une enceinte où se fait la séparation de l'eau et de l'air équilibré. L'excédent d'eau s'écoule par un siphon qui empêche l'air équilibré de partir.

3-1- Trompe à eau

C'est l'élément essentiel dans le mélange air/eau. Elle permet, par fractionnement de l'air aspiré en micro-bulles, un contact avec l'eau sur une très grande surface. Si elle fonctionne bien, elle aspire beaucoup d'air et l'eau sort avec un aspect laiteux, comme de l'écume. Si l'eau sort claire, la trompe à eau ne fonctionne pas.

Les causes peuvent-être:

- un débit d'eau insuffisant,
- une charge de sortie trop importante.

3-2- Circuit d'air

L'arrivée d'air extérieur est branchée directement sur le tuyau d'aspiration d'air de la trompe à eau. Le mélange est de ce fait plus complet. La quasi totalité de l'air est aspiré par la trompe à eau où il se mélange intimement au flux d'eau. Le débit d'air dans la trompe à eau est du même ordre de grandeur que celui de l'eau (12 à 15 l/mn) donc très supérieur à celui de l'air extérieur (réglé à 0.8 l/mn par une pompe à air). Ce flux d'air n'est donc pas en série sur le circuit d'équilibrage mais constitue une boucle, dont l'entrée et la sortie sont situées dans l'enceinte de séparation air/eau de l'équilibreur. La durée de contact air/eau est prolongée par un serpentin (tuyau plastique de même diamètre intérieur que la sortie de la trompe à eau et de 2,50 m de longueur). L'équilibrage se fait au cours du transit dans le tube de sortie de la trompe à eau et dans le serpentin. La séparation de l'air et de l'eau a lieu dans l'enceinte munie de chicanes qui favorisent le débullage avant évacuation de l'eau. L'air surnageant est repris par l'aspiration de la trompe à eau. L'air passe en moyenne une dizaine de fois dans la trompe à eau, ce qui l'amène à l'équilibre de pression de CO₂ avec l'eau.

3-3- Circuit d'eau

L'eau de mer est prise directement sur l'aspiration pour le refroidissement des moteurs du navire. Le piquage est fait juste après les pompes pour éviter toute pollution et tout réchauffement. Un tuyau en PVC amène l'eau au laboratoire où une pompe de reprise assure un débit suffisant pour amorcer la trompe à eau. Ce tuyau est calorifugé dans sa traversée du compartiment machine pour éviter tout réchauffement de l'eau. L'eau de mer arrive par la trompe à eau où l'air est injecté en fines bulles. Les pressions de gaz dans l'eau et l'air s'équilibrent au passage dans le serpentin. Dans l'enceinte de séparation de l'équilibreur, muni de chicanes, l'eau est débarrassée de l'air et évacuée par un siphon qui retient l'air équilibré. On vérifie que l'eau qui s'évacue dans l'évier ne contient pas de bulle d'air, ce qui ferait décroître le rendement de l'équilibreur.

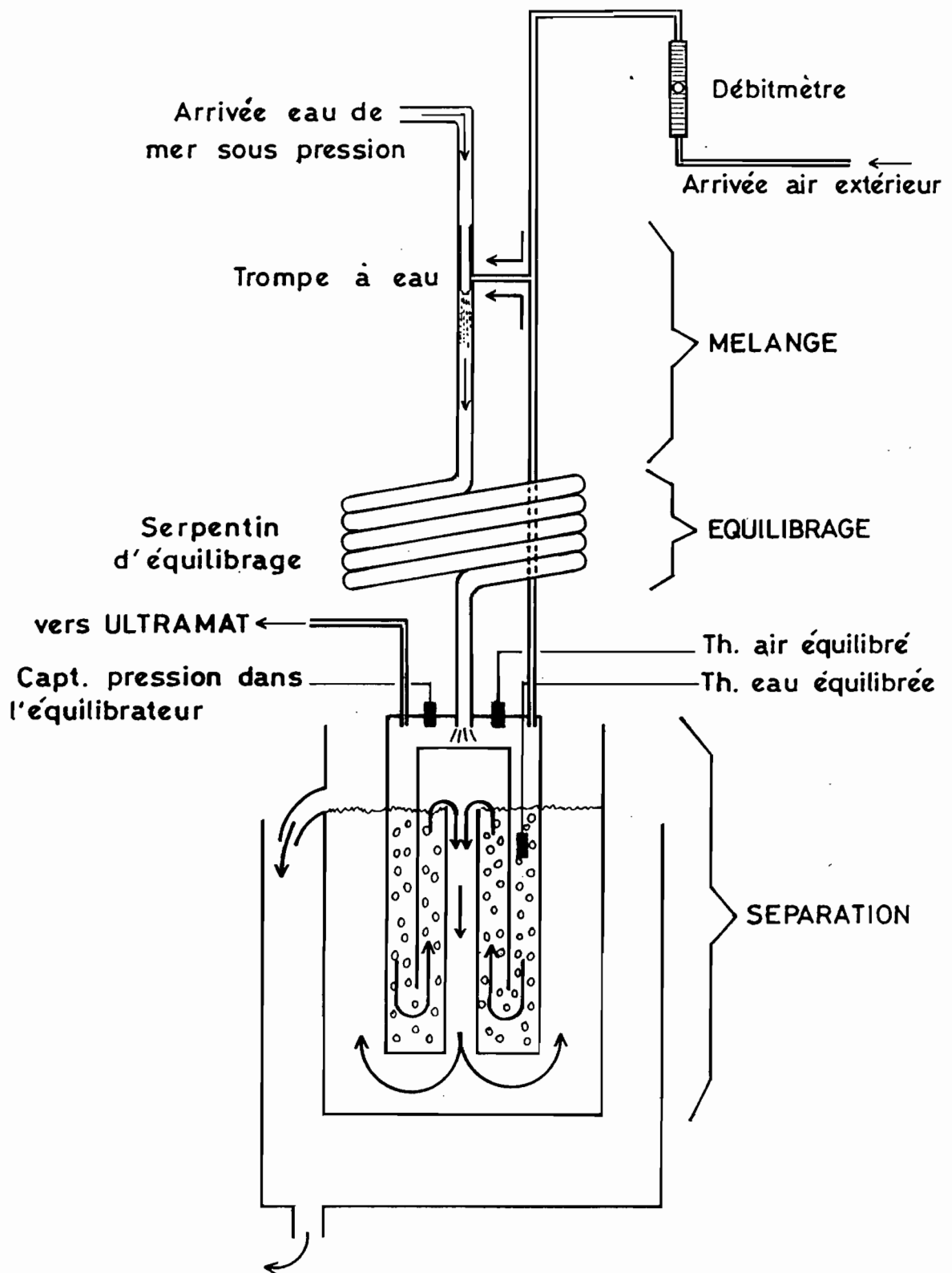


Figure 9 : Equilibreur de pression partielle de CO₂ air atmosphérique / eau de mer.

4- THERMISTANCES

Toutes les mesures de température sont réalisées à l'aide de thermistances BETATHERM (modèle BetaCurve 5K3A1) de résistance 5000 ohms à 25°C. Les thermistances sont interchangeables (tolérance $\pm 0.2^\circ\text{C}$). La précision est de $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Chaque thermistance est contrôlée par un boîtier électronique analogique délivrant une tension continue comprise entre +5 volts et -5 volts. Cette tension, proportionnelle à la température, est appliquée à l'entrée différentielle d'un convertisseur analogique/numérique 12 bits (GRELET, 1991). (Voir "Etalonnage des thermistances").

5- LES AUTRES CAPTEURS

5-1- Capteur de pression atmosphérique

C'est un capteur KELLER PAA2 associé à une électronique PROGRESS. Sa gamme de mesure est : 800 hP à 1200 hP pour une température comprise entre -10°C et $+50^\circ\text{C}$.

5-2- Capteur d'humidité relative

C'est une thermohygrosonde THALAMUS. Les gammes de mesures sont:
 -humidité relative : 3 à 100% (capteur RTC 691 90001 capacitif),
 -température de l'air: 1°C à 70°C (capteur LM 35CZ à semi-conducteur).

6- L'ELECTRONIQUE DE MESURE

6-1- Boîtier de commande des vannes

Ce boîtier contient une alimentation 24V DC (pour les électrovannes), une alimentation 12V DC (pour la temporisation des vannes) et un oscillateur. L'oscillateur permet de régler le temps de bascule des vannes indépendamment de la commande par programme.

Un sélecteur permet :

- de choisir le mode de fonctionnement des vannes (oscillateur, programme ou manuel)
- de sélectionner manuellement une voie d'analyse pour les étalonnages ou les tests.

6-2- Carte de conversion analogique/numérique

C'est une carte convertisseur A/N 12 bits de marque METRABYTE (modèle DAS-8-PGA) qui se branche sur une extension 8 bits de l'ordinateur.

Caractéristiques de cette carte :

- 8 entrées analogiques, soit en mode différentiel ($\pm 0.5\text{V}$) soit en mode simple tension (0-1V), utilisées pour les différents capteurs.
- 3 entrées et 4 sorties numériques. Une sortie numérique est utilisée pour commander les électrovannes par logiciel.

6-3- Boîtier électronique

Il contient les ponts de mesures des thermistances. Les différents capteurs (thermistances, pression, humidité) et le fluorimètre sont branchés sur ce boîtier qui est directement connecté à la carte METRABYTE. L'analyseur infrarouge ULTRAMAT est relié à l'ordinateur directement par une liaison RS232.

7- PIEGES A VAPEUR D'EAU (fig. 10)

La vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Elle est donc susceptible d'introduire une erreur dans la mesure de la concentration en CO_2 , qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR. L'air prélevé à l'extérieur du navire, au dessus de l'océan, est très humide. Il l'est encore plus après passage dans l'équilibre. Il faut débarrasser cet air de la vapeur d'eau. On utilise trois pièges en série sur chaque voie de mesure.

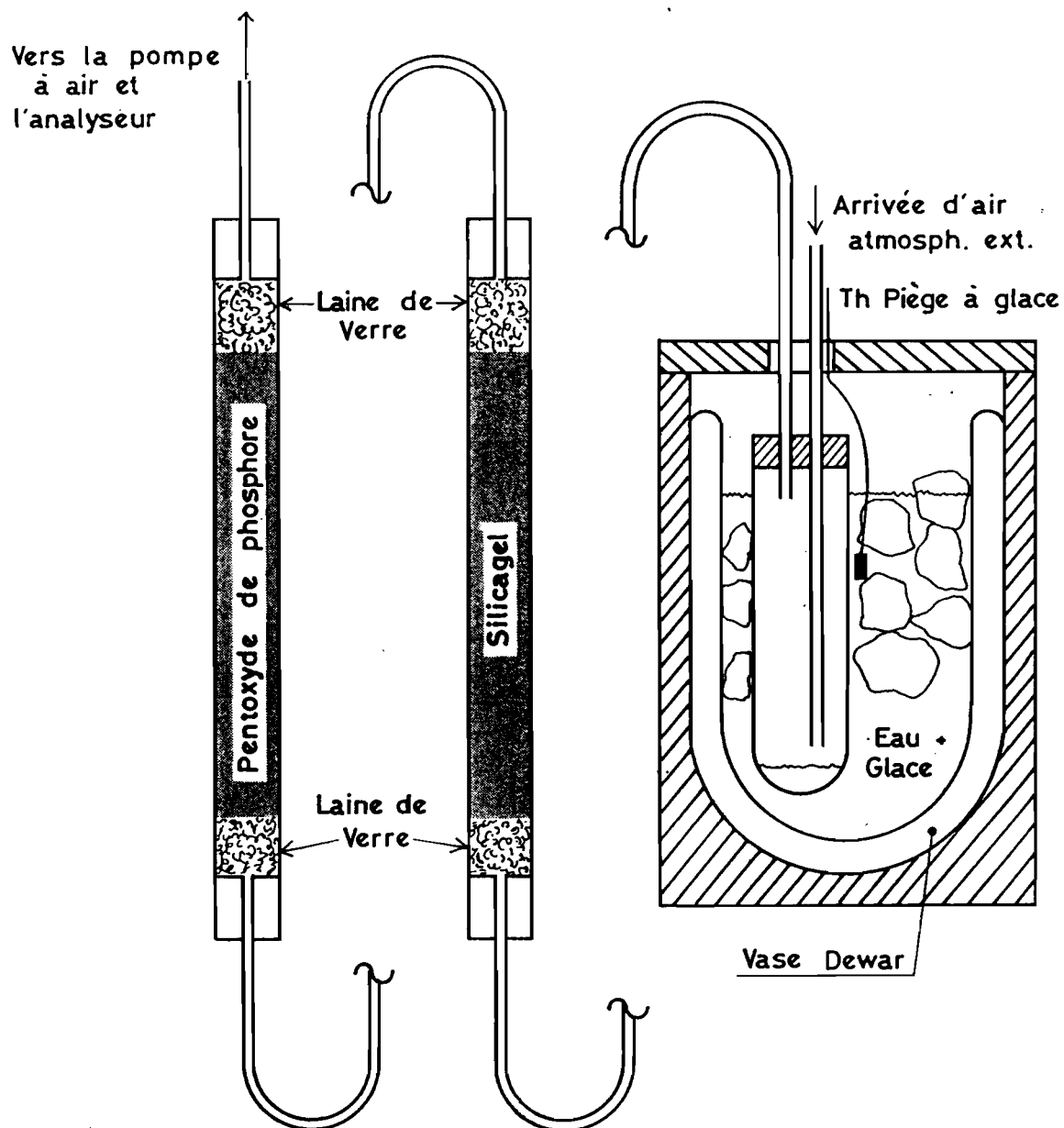


Figure 10 : Pièges à vapeur d'eau.

7-1- Piège à glace

L'air passe dans deux tubes, type tube à essai, plongés dans un vase Dewar rempli d'un mélange d'eau et de glace. Une thermistance affiche toutes les minutes sur l'écran de l'ordinateur la température du piège à eau ("T glace"), qui doit être inférieure à 4°C pour une bonne efficacité. La plus grande partie de la vapeur d'eau se condense sur les parois des tubes et descend au fond. Il faut changer le mélange glace/eau du vase Dewar quatre à six fois par jour et vider les tubes de l'eau de condensation. Afin de vider les tubes (un par voie) il faut les ouvrir. On prendra les précautions suivantes pour limiter la pollution des circuits:

- on intervient sur la voie qui n'est pas en service (contrôler la position des électrovannes).
- avant d'ouvrir un tube on obture les tuyaux en amont et en aval avec des pinces de Mohr.

7-2- Gel de silice ou SILICAGEL®

Ensuite l'air est aspiré au travers de deux tubes en verre ou en PVC Cristal (L = 20 cm, Ø int. = 8 mm), ouverts aux deux bouts, remplis de gel de silice (bleu quand il est déshydraté et rose quand il est saturé en eau). Le Silicagel absorbe une grande partie de l'humidité restante. On change les tubes quand le Silicagel est rose en prenant les mêmes précautions que ci-dessus pour éviter les pollutions. Un tube plein de Silicagel bleu, balayé par un débit d'air de 0,8 l/mn (desséché d'abord par le piège à glace), est efficace environ 3 heures. Le Silicagel saturé d'eau est déshydraté par chauffage à 100°C pendant quelques minutes.

7-3- Pentoxyde de phosphore (P₂O₅) ou SICAPEN®

Les tubes, remplis de pentoxyde de phosphore, sont placés en bout de circuit, car ce produit corrosif, très hygroscopique, est difficile à manipuler et coûte cher. Après passage au travers de ce troisième piège, l'air à analyser est pratiquement débarrassé de toute trace de vapeur d'eau. On utilisera uniquement des tubes en verre (L = 20 cm, Ø int. = 8 mm). Le P₂O₅ est versé dans ces tubes au moyen d'un petit entonnoir. Il doit tomber en poudre et ne doit pas être tassé, sinon le tube se colmate et l'air ne passe plus. Le pentoxyde de phosphore, blanc neige quand il est anhydre, devient normalement bleu quand il est saturé d'eau ; mais cela n'est pas très évident avec certains produits. Il vaut mieux surveiller son aspect qui devient granuleux. Quand le pentoxyde de phosphore est saturé d'eau il faut le renouveler, il n'est pas réutilisable.

ETALONNAGES ET PRECISION DES MESURES

1- ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR IR

Pour réaliser ces étalonnages j'ai utilisé deux bouteilles de gaz étalons fabriqués sur commande par ALPHAGAZ. L'étalon "haut" contient 707 ± 14 ppmv de CO_2 ($\pm 1.99\%$), l'étalon "bas" 208 ± 4 ppmv de CO_2 ($\pm 1.92\%$). Grâce à un "diluteur" de gaz de marque ADC, nous pouvons obtenir à partir de l'étalon 707 ppmv, des mélanges de concentration allant de 203 à 707 ppmv. Nous allons donc étalonner la réponse de l'ULTRAMAT 5E en fonction des gaz étalons fournis par la bouteille à 707 ppmv et le "diluteur" de gaz. Le point haut de l'analyseur a été calibré sur 707 ppmv et le point bas sur 208 ppmv avec les deux étalons primaires (tab. 2).

Tableau n° 2: Résultats de l'étalonnage de l'analyseur IR.

Concentrations théoriques (ppmv CO_2)	Concentrations mesurées (ppmv CO_2)
707	706
655	655
616	617
563	564
504	504
452	452
413	414
361	361
346	344
294	292
255	255
203	203

Résultats (fig.11) : On constate que la corrélation est excellente entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées par l'ULTRAMAT. La pente de la droite est pratiquement égale à 1, ce qui prouve que les valeurs trouvées par l'analyseur sont très proches de celles attendues.

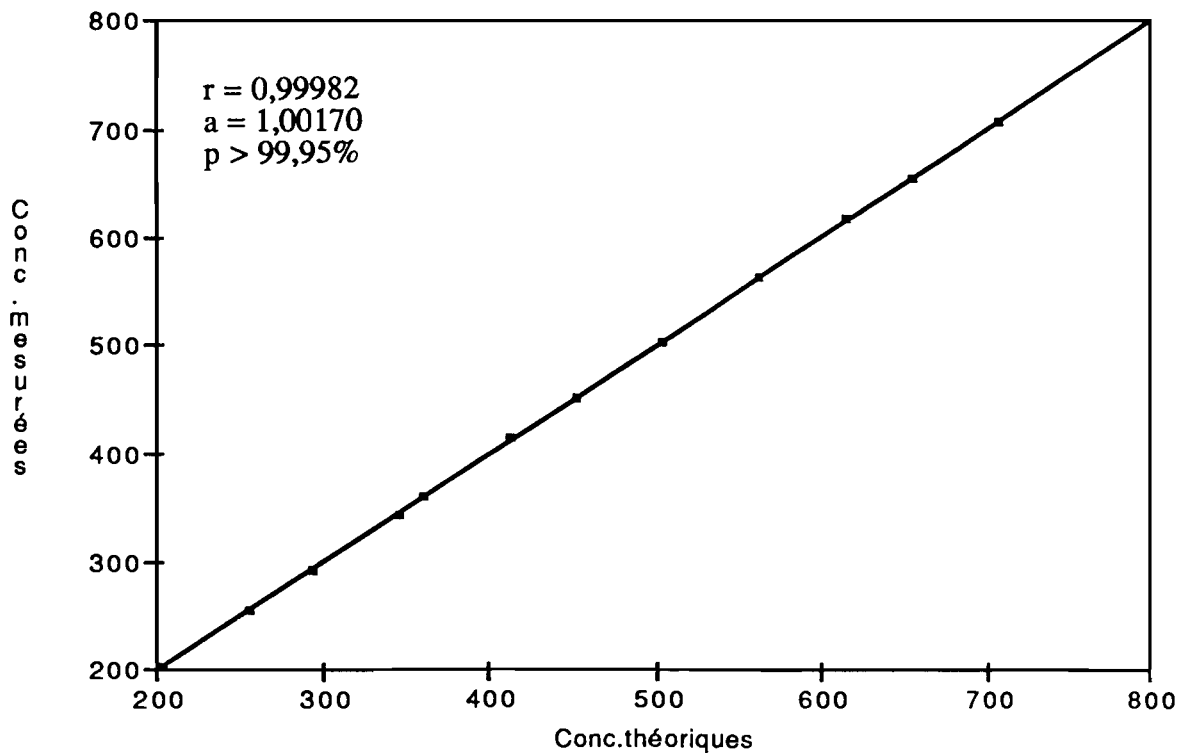


Figure 11 : Droite d'étalonnage de l'analyseur infrarouge ULTRAMAT 5E.

Précision des mesures avec l'analyseur infrarouge

La résolution de l'affichage numérique est de 0,5% de la gamme de mesure (200 à 750 ppmv). La reproductibilité des mesures est de 0,1 à 1% de la pleine échelle, soit 0,75 à 7,5 ppmv (valeurs données par le constructeur). Au cours de toute la mission, nous avons observé une variabilité des mesures, pendant dix minutes d'analyse sur une même voie, inférieure à 2 ppmv.

2- ETALONNAGES DES THERMISTANCES

L'étalonnage a été réalisé au laboratoire d'océanographie physique de l'ORSTOM à Nouméa.

2-1- Matériels utilisés

- 2 résistances étalons ($R_h = 2730 \Omega$ et $R_b = 14962 \Omega$),
- bain thermostaté HAAKE modèle F3,
- capteur de température au $1/1000^\circ\text{C}$ SEA-BIRD, étalonné auparavant chez le fabricant, qui sert de référence,
- électronique de mesure SEA-BIRD SBE9 pour la lecture du capteur de référence.

2-2- Mode opératoire (GRELET, 1991)

Il est d'abord nécessaire d'étalonner le pont de mesures des thermistances (contenu dans le boîtier électronique) avec deux résistances étalons (R_h et R_b). Ensuite on peut étalonner les thermistances. Elles sont plongées ensemble dans le bain thermostaté. Le décalage à l'origine de la droite d'étalonnage est calculé à température ambiante après équilibrage du bain thermostaté pendant 24 heures. Dans ces conditions la température est considérée constante pendant toute la durée de la calibration (tab.3). Les paramètres d'étalonnage du pont de mesures et des thermistances sont écrits dans un fichier d'étalonnage utilisé par le programme d'acquisition sur le micro-ordinateur (GRELET, 1991).

2-3- Mesures à l'équilibre à la température du laboratoire

Tableau n° 3 : Comparaison des thermistances et corrections à appliquer.

Sea-Bird	Th0	Corr.0	Th5	Corr.5	Th2	Corr.2	Th3	Corr.3	Th4	Corr.4
24,67	24,59	+ 0,08	24,65	+ 0,02	24,75	- 0,08	24,65	+ 0,02	24,69	- 0,02

La correction à appliquer est l'opposée de l'erreur de chaque thermistance par rapport à la référence du capteur Sea-Bird (tab.3).

2-4- Etalonnage avec la correction trouvée (tab.4)

On rentre la correction trouvée dans le fichier d'étalonnage du programme d'acquisition. On vérifie que le fichier d'étalonnage est correct en refaisant une mesure de contrôle avec toutes les thermistances.

Tableau n° 4 : Contrôle des thermistances avec le capteur Sea-Bird et la correction trouvée.

SEA-BIRD	Th0	Th5	Th2	Th3	Th4
24,60	24,61	24,61	24,60	24,61	24,63

2-5- Précision dans les mesures de températures

Le cahier des charges demande une précision supérieure à 0,1°C. L'écart maximum est de 0,03°C. De plus, deux étalonnages à quatre mois d'intervalle montrent une excellente stabilité des mesures dans le temps et une faible dérive du pont de mesure et des thermistances.

La tension aux bornes du pont de mesures des thermistances est de $\pm 0,5$ volts pour une variation de température de 0° à 50°C. La résolution est de 0,01°C avec un convertisseur 8 bits. Nous avons vu ci-dessus que la précision demandée (0,1°C) est très inférieure à celle délivrée. La dispersion est inférieure à 0,02°C.

3- CALCUL DU RENDEMENT DE L'EQUILIBREUR

Il faut le faire au moins une fois au début de chaque mission. Ensuite on veillera à ne plus toucher aux réglages (débits d'air et d'eau de mer).

3-1-Principe

Si le rendement est de 100%, le résultat d'analyse de l'eau de mer est indépendant de la concentration en CO₂ de l'air d'équilibrage. Pour déterminer ce rendement on doit disposer de deux sources d'air S₁ et S₂ de pCO₂ connues et différentes (les deux sources de gaz étalon à 707 et 208 ppmv). On peut aussi utiliser l'air extérieur comme troisième source. On mesure les concentrations des deux étalons et de l'air extérieur directement (sur la voie "air") et après équilibrage (sur la voie "mer"). Si l'on obtient un résultat identique après équilibrage sur la voie "mer" pour les deux étalons et l'air extérieur, alors le rendement est de 100%. Si un écart existe, on fait l'hypothèse que le rendement de l'équilibreur est le même quelle que soit la source d'air, et que cet écart subsistant est lié directement au manque de rendement. On a alors:

$$(13) \quad r = 100 \left(1 - \frac{e_s}{e}\right)$$

Soit: S₁ et S₂ les concentrations de deux sources d'air utilisées,
 Se₁ et Se₂ les mesures des sources S₁ et S₂ équilibrées sur la voie "mer",
 e_s = Se₁ - Se₂
 e = S₁ - S₂
 r est le rendement de l'équilibreur en %

Le calcul du rendement doit être fait dès qu'il y a un doute sur l'efficacité de l'équilibreur.

3-2-Mode opératoire

Nous analyserons successivement les deux gaz étalons (707 ppmv et 208 ppmv) et l'air atmosphérique extérieur comme sources d'air de concentration différentes en CO₂. (tab.5) Le rendement sera calculé en prenant comme sources, l'air extérieur et un étalon. On peut donc faire deux mesures du rendement avec trois sources d'air différentes.

3-3- Formules de calcul

$$(14) \quad \frac{\text{Air extérieur}(\text{équil.}) - \text{Air extérieur}}{p - \text{Air extérieur}} = r$$

$$(15) \quad \frac{\text{Etalon} - \text{Etalon}(\text{équil.})}{\text{Etalon} - p} = r$$

où:

r = rendement de l'équilibreur,

p = valeur théorique de l'air ou de l'étalon équilibré (p doit être indépendant de la source d'air si $r = 100\%$).

Les formules sont identiques pour les deux étalons (707 ppmv et 208 ppmv de CO_2). Pour la mesure du rendement on se placera dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'analyse de l'air et de l'eau de mer (débits d'air et d'eau constants et identiques à ceux utilisés pour les mesures en continu).

3-4- Calculs : (formules 13, 14 et 15)

Tableau n° 5 : Mesures pour le calcul du rendement de l'équilibreur.

HEURE	SOURCE	VOIE	ppmv CO_2
1000	air extérieur équilibré	mer	370
1010	air extérieur direct	air	364
1020	air extérieur équilibré	mer	372
1030	707 ppmv direct	air	709
1035	air extérieur direct		363
1040	707 ppmv équilibré	mer	383
1050	208 ppmv direct	air	208
1055	air extérieur direct		363
1100	208 ppmv équilibré	mer	373
1110	air extérieur direct	air	365
1120	air extérieur équilibré	mer	375

Avec l'étalon 707 ppmv et l'air extérieur: $p = 372$ ppmv $r = 97\%$

Avec l'étalon 208 ppmv et l'air extérieur: $p = 372$ ppmv $r = 100\%$

3-5- Commentaires

Avec l'air extérieur et l'étalon 208 ppmv CO_2 , la valeur théorique p est identique aux valeurs trouvées par analyse. Ce qui donne un rendement de 100%. Avec l'étalon 707 ppmv CO_2 (dont la concentration est très éloignée de la valeur théorique p) et l'air extérieur, on trouve un rendement légèrement inférieur à 100%. Les concentrations de l'air équilibré mesurées avec l'étalon 707 ppmv et avec l'étalon 208 ppmv, sont respectivement 383 et 372 ppmv. On voit que la valeur trouvée avec l'étalon 707 ppmv est plus élevée que la valeur théorique ($p = 372$ ppmv CO_2). Le rendement est plus faible car les concentrations de l'étalon utilisé et de l'eau de mer sont très différentes. L'équilibre n'est pas parfait dans les conditions de l'analyse (il faudrait un mélange plus poussé et un temps de contact entre phases plus long). Pour ce situer dans des conditions optimales d'analyse et avoir un rendement proche de 100% il faut que les $p\text{CO}_2$ de l'eau de mer et de l'air soient proches, ce qui est le cas avec l'étalon à 208 ppmv et l'air atmosphérique.

En conclusion, on adoptera un rendement de 100%, car dans la situation d'analyse en routine l'air extérieur et l'eau de mer ont des pressions partielles de CO_2 qui ne sont pas très différentes (365 ppmv pour l'air et de 315 à 500 ppmv pour l'eau de mer au cours de cette campagne). Une autre détermination du rendement faite quand la concentration en CO_2 de l'eau de mer était plus élevée (450 ppmv CO_2) a donné des résultats similaires. On ne fera donc pas de correction de rendement pour les calculs de la $p\text{CO}_2$ de l'eau de mer.

4- INFLUENCE DES PIEGES A VAPEUR D'EAU SUR LA DETERMINATION DU CO₂

La question que l'on peut se poser est la suivante : les pièges à vapeur (surtout le pentoxyde de phosphore) ont-ils une influence sur la détermination de la concentration en CO₂ ? A savoir :

- une absorption de CO₂,
- une pollution en CO₂,
- qu'elle est l'influence de la vapeur d'eau (air non desséché)?

J'ai procédé aux deux tests ci-après :

TEST N°1 : Le but de ce test est de chercher s'il y a une influence des pièges à vapeur d'eau sur l'analyse de l'air sec. Pour cela on utilisera les étalons qui ne contiennent pas de vapeur d'eau. On va analyser les étalons sur les deux voies de mesure avec et sans pièges à vapeur d'eau (tab.6).

Tableau n°6 : Mesures sur les gaz étalons avec ou sans pièges à eau

SOURCE	PIEGES A EAU	MESURE
Etalon 707 ppmv	sans	708 ppmv
Etalon 707 ppmv	avec sur voie "air"	707 ppmv
Etalon 707 ppmv	avec sur voie "mer"	707 ppmv
Etalon 208 ppmv	sans	208 ppmv
Etalon 208 ppmv	avec sur voie "air"	209 ppmv
Etalon 208 ppmv	avec sur voie "mer"	209 ppmv

TEST N°2 : Dans ce test on va mettre en évidence l'influence des pièges à vapeur d'eau sur l'analyse de l'air humide sur les deux voies de mesure (air extérieur et air équilibré) (tab.7).

Tableau n°7 : Mesures sur l'air avec ou sans pièges à eau

SOURCE	PIEGES A EAU	MESURE
air extérieur (voie "air")	avec	355.9 ppmv
air extérieur (voie "air")	sans	350.6 ppmv
air équilibré (voie "mer")	avec	359.1 ppmv
air équilibré (voie "mer")	sans	353.3 ppmv

Commentaires

TEST N°1 : Aucune influence des pièges à vapeur d'eau sur les mesures de pCO₂ sur un gaz sec (ce qui est le cas avec les étalons). Ils n'ont aucun effet d'absorption ou de pollution. Ce que l'on savait déjà, mais qu'il est rassurant de contrôler dans ce type d'appareillage.

TEST N°2 : La détermination sans piège à vapeur d'eau est toujours plus élevée qu'avec les trois pièges en série sur les circuits d'air. Ces résultats semblent paradoxaux, car la vapeur d'eau absorbe les infrarouges. Donc la présence de vapeur d'eau dans la cellule de l'analyseur devrait être comprise comme un surplus de CO₂. En fait on a découvert que l'analyseur ULTRAMAT 5E possède son propre système électronique qui corrige plus ou moins bien la présence de vapeur d'eau. En pratique, une mesure sur de l'air sec va donner une indication plus élevée que sur de l'air chargé de vapeur d'eau. En effet dans ce dernier cas, la pression partielle de CO₂ dans l'air sec est plus importante que dans l'air humide.

On a :

$$(16) \quad \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{CO}_2]} < \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2] + [\text{CO}_2]}$$

On a mis ici en évidence l'importance des pièges à vapeur d'eau. Ceux-ci doivent impérativement être régénérés avant saturation (vider l'eau du piège à glace et vérifier l'indicateur coloré de saturation du Silicagel et du P₂O₅).

5- AUTRES TESTS

5-1- Les débits

Le débit d'air est fixé par la conception de l'analyseur infrarouge. Sa valeur optimale est 0,8 l/mn. On s'attachera à conserver ce débit constant tout au long des analyses. Cela est possible en réglant la pompe à air à un débit supérieur et en "étranglant" avec une pince à vis le tuyau d'arrivée d'air. Le débit d'air peut varier de 0,6 à 1 l/mn. En dessous de 0,5 l/mn l'analyseur ne fonctionne plus. Le réglage du débit d'eau est très important. Un débit trop faible n'amorce pas la trompe à eau et le mélange air/eau n'a pas lieu. De plus les variations de débits influent directement sur le rendement de l'équilibreur. En effet une baisse du débit revient à diminuer la quantité d'air en contact avec l'eau d'où une chute du rendement. Par contre un débit d'eau trop fort n'a aucune influence sur le rendement mais est dangereux pour l'appareillage (risque de rupture de canalisations). Le débit d'eau optimal est de 10 à 15 l/mn. Le débit est réglé avec le variateur électronique de la pompe de reprise située dans le laboratoire.

5-2- Les aspirations d'air atmosphérique

L'air extérieur est aspiré par deux tuyaux séparés pour éviter les pollutions d'une voie sur l'autre. J'ai testé l'influence de la voie d'aspiration d'air sur la détermination de la pression partielle de CO₂ de l'air atmosphérique et ceci régulièrement pour détecter une éventuelle fuite sur une des voies. On entend par fuite un trou dans un des tuyaux par lequel serait aspiré de l'air pollué (refoulement de l'air intérieur du navire, fumées...). En fait l'apparition d'une fuite sur la voie "air" est visible lors de l'analyse ; dans ce cas la valeur en pCO₂ ne peut qu'augmenter. Sur la voie "mer" une fuite ne devrait avoir aucune importance (si l'air aspiré n'est pas trop chargé en CO₂) car la concentration de l'air équilibré ne doit pas dépendre de sa concentration avant l'équilibre dans le cas où le rendement de l'équilibreur est égal à 100 %.

Enfin plusieurs tests ont été faits pour trouver la meilleure position pour les aspirations d'air extérieur en fonction des différentes allures du navire par rapport au vent, ceci pour éviter d'aspirer des fumées des moteurs. La meilleure position est celle qui donne la détermination en pCO₂ la plus faible pour l'air atmosphérique.

RESULTATS ET DISCUSSION

METHODES DE CALCUL

J'ai effectué la première mission ECOA01 à bord du CGM RABELAIS de Dunkerque à Nouméa. Pendant la première partie du voyage (Dunkerque - Le Havre) j'ai installé tout le matériel (laboratoire, chaîne d'acquisition, capteurs, pompes...). A Nouméa j'ai archivé les données et effectués tous les traitements informatiques nécessaires à cette première interprétation. Les calculs et les tracés des graphiques ont été faits sur ordinateur SUN® et McINTOSH®.

Tous les résultats de cette mission sont disponibles sous forme de fichiers ASCII sur disquette 3"1/4, auprès de Yves DANDONNEAU ou de Yves MONTEL.

1- LES PARAMETRES OCEANOGRAPHIQUES

La salinité est mesurée sur les échantillons prélevés pendant la mission, avec un salinomètre à induction AUTOSAL®, au centre ORSTOM de Nouméa. Elle est exprimée en UPS.

Les sels nutritifs sont analysés après décongélation avec un AutoAnalyser II Technicon® (OUDOT, MONTEL, 1988). Les concentrations sont données en $\mu\text{mole/litre}$.

Les analyses des filtres pour la mesure de la chlorophylle n'ont pas encore pu être faites par manque de personnel. De plus les indications du fluorimètre, en l'absence de calibration, étant sujettes à caution, aucune interprétation de ces mesures ne sera faite dans ce rapport.

Précision des paramètres océanographiques

La salinité est mesurée avec une précision de $\pm 0,01$ UPS. Les sels nutritifs sont analysés à $\pm 0,01$ $\mu\text{mol/l}$.

2- CALCUL DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂ DANS L'AIR

L'échange se fait à l'interface atmosphère/océan entre l'eau de mer à $p\text{CO}_{2\text{mer}}$ (à t°_{mer}) et l'air à $p\text{CO}_{2\text{air}}$ (à t°_{mer} et 100% d'humidité). La pression partielle d'un gaz dans de l'air humide est calculée en tenant compte de la pression atmosphérique et de la tension de vapeur d'eau. Elle s'exprime par la formule :

$$(17) \quad p\text{CO}_{2\text{air}} = x\text{CO}_{2\text{air}} \left(\frac{P_{\text{atm}}}{1013,25} - P_{\text{H}_2\text{O}} \right)$$

où : $x\text{CO}_{2\text{air}}$ est la fraction molaire du CO₂ dans l'air, donnée par l'analyseur infrarouge,
 P_{atm} est la pression atmosphérique en millibars,
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est la tension de vapeur d'eau à la surface de la mer (formule 18).

La tension saturante de vapeur d'eau (en millibar) à l'interface air/eau et donnée par la formule suivante :

$$(18) \quad \text{Ln}(P_{\text{H}_2\text{O}}) = 24,4543 - 67,4509 \left(\frac{100}{T} \right) + 4,8489 \cdot \text{Ln} \left(\frac{100}{T} \right) - 0,000544 \cdot S$$

où : T est la température absolue (°K) de l'eau de mer de surface ($T = t^\circ_{\text{mer}} \text{°C} + 273,15$)
 S est la salinité de surface de la mer en UPS

3- CALCUL DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂ DANS L'OCEAN

Le rendement de l'équilibre, mesuré plusieurs au cours de la mission, est égal à 100%. Il n'y aura pas de correction due au rendement. La pression barométrique dans l'équilibre est mesurée toutes les minutes (à chaque acquisition). Elle est égale à la pression atmosphérique extérieure, donc il n'y a pas de correction à apporter.

On calcule d'abord la pression partielle dans l'air de l'équilibre, dans les conditions d'échange, c'est à dire : humidité saturante à la température de l'équilibre. Pour calculer la tension de vapeur d'eau saturante dans l'équilibre il suffit de remplacer dans la formule (18) la température absolue de la surface de la mer par la température absolue dans l'équilibre. On calcule ensuite la pCO₂ dans l'eau de l'équilibre à la température de l'échange :

$$(19) \quad p\text{CO}_{2\text{mer}} = x\text{CO}_{2\text{mer}} \left(\frac{P_{\text{atm}}}{1013,25} - P_{\text{H}_2\text{O}} \right)$$

où : $x\text{CO}_{2\text{mer}}$ est la fraction molaire du CO₂ dans l'eau, donnée par l'analyseur infrarouge,
 P_{atm} est la pression atmosphérique en millibars,
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est la tension de vapeur d'eau dans l'équilibre (formule 19)
 T est la température absolue (°K) de l'équilibre ($T = t^{\circ}\text{équil} + 273,15$).

La pression partielle, déterminée à la température de l'équilibre, est ensuite ramenée à la température "in situ" de l'eau de mer de surface à l'aide de la relation suivante (OUDOT et MONTEL, 1985) :

$$(20) \quad \text{Ln}(p\text{CO}_{2\text{mer}}^{\text{situ}}) = \text{Ln}(p\text{CO}_{2\text{mer}}^{\text{mes}}) + (T_{\text{situ}} - T_{\text{mes}}) \cdot (4,17 \cdot 10^{-2} - 3,78 \cdot 10^{-6} \cdot p\text{CO}_{2\text{mer}}^{\text{mes}})$$

C. COPIN-MONTEGUT (1989) propose une formule faisant intervenir la fugacité du gaz carbonique, mais les différences trouvées sont minimes (0,3 %) (OUDOT, 1991).

4- CALCUL DU FLUX DE CO₂ A L'INTERFACE ATMOSPHERE/OCEAN

Le flux de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère est donné par la relation 1 (page 6) :

$$(1) \quad \Phi = K_t \cdot s \cdot \Delta p\text{CO}_2 = E \cdot \Delta p\text{CO}_2$$

Le flux sera compté positivement de l'océan vers l'atmosphère (soit une évaporation de CO₂). K_t est dépendant de la vitesse du vent, de l'état et de la température de la surface de la mer. K_t varie avec la température suivant sa relation avec le nombre de SCHMIDT : $Sc = \nu/d$ (ν et d sont respectivement la viscosité moléculaire de l'eau et la diffusion moléculaire du gaz dans l'eau). Cette relation a été proposée par JÄHNE *et al.* (1984) et LEDWELL (1984). LISS et MERLIVAT (1986) ont déterminé expérimentalement en soufflerie et par des mesures sur des lacs trois relations pour K_t en fonction de la vitesse du vent et de la température :

$$(21a) \quad K_t = 0,17 \cdot U_{10} \cdot (600/Sc)^{2/3} \quad 0 \leq U_{10} \leq 3,6 \text{ m/s}$$

$$(21b) \quad K_t = (2,85 U_{10} - 9,65) \cdot (600/Sc)^{1/2} \quad 3,6 < U_{10} \leq 13 \text{ m/s}$$

$$(21c) \quad K_t = (5,9 U_{10} - 49,3) \cdot (600/Sc)^{1/2} \quad U_{10} > 13 \text{ m/s}$$

où : K_t est exprimé en centimètre par heure,
 U_{10} est la vitesse du vent à 10 mètres au dessus du niveau de la mer en mètre par seconde,
 Sc est interpolé linéairement, en fonction de la température, du tableau 8.

Tableau 8 : Nombres de SCHMIDT Sc pour He, O₂, CO₂ et Rn entre 0° et 40°C (d'après JÄHNE, 1980).

Température °C	Sc He	Sc O ₂	Sc CO ₂	Sc Rn
0	510	1450	1860	3150
10		850	1010	1600
20	140	470	595	870
30			360	500
40	65	200	240	300

La solubilité s est calculée à partir de la relation polynomiale de WEISS (1974), elle dépend de la température et de la salinité de l'eau de mer.

$$(22) \quad \ln(s) = -60,2409 + 93,4517\left(\frac{100}{T}\right) + 23,3585\ln\left(\frac{T}{100}\right) \\ + S[0,023517 - 0,023656\left(\frac{T}{100}\right) + 0,0047036\left(\frac{T}{100}\right)^2]$$

où : T est la température absolue (°K) de l'eau de mer de surface,
 S est la salinité de surface en UPS,
 s est exprimée en mol.kg⁻¹.atm⁻¹.

TANS *et al.* (1990) proposent une relation de dépendance du coefficient d'échange E et du vent, basée sur des mesures en tunnel et calibrée par des mesures d'échanges de ¹⁴CO₂ entre l'atmosphère et l'océan :

$$(23a) \quad E = 0,016 (U - 3) \quad U \geq 3 \text{ m/s} \quad (U : \text{Vitesse du vent}) \\ (23b) \quad E = 0 \quad U < 3 \text{ m/s}$$

Dans ce cas E est exprimé en mole de CO₂ m⁻².an⁻¹.µatm⁻¹. Dans cette étude les résultats de flux seront exprimés en mmol.m⁻².j⁻¹.

Selon que l'on utilisera les relations de LISS et MERLIVAT (21) ou de TANS (23), pour calculer le coefficient d'échange E et donc le flux, on fera intervenir ou non la solubilité du gaz carbonique. En fait s dépend principalement de la température de l'eau, la salinité a une influence mineure. Les relations de TANS utilisent une solubilité standard de 33,22 mmol.kg⁻¹.atm⁻¹, selon la formule de WEISS, où la température est 20°C et la salinité 35 UPS. On voit que la dépendance du coefficient d'échange E avec la température est beaucoup plus faible qu'avec le vent (relations 21), ce qui permet l'approximation de TANS. Certains auteurs ne prennent pas en compte la variation du coefficient d'échange E avec la température (MURPHY *et al.* 1991). Dans cette étude les flux ont été calculés avec les deux formulations de E .

DISCUSSION

Les résultats utilisés pour ce rapport sont présentés au tableau 9 page 39.

1- PARAMETRES OCEANOGRAPHIQUES ET PRESSIONS PARTIELLES DE CO₂

La route du navire, le long de laquelle sont faites toutes les mesures, coupe la divergence équatoriale vers 100°W, dans une zone qui est aussi sous l'influence de l'upwelling côtier du

Pérou. La figure 12 montre la répartition spatiale de ces deux upwellings. Le traceur est ici le nitrate de surface.

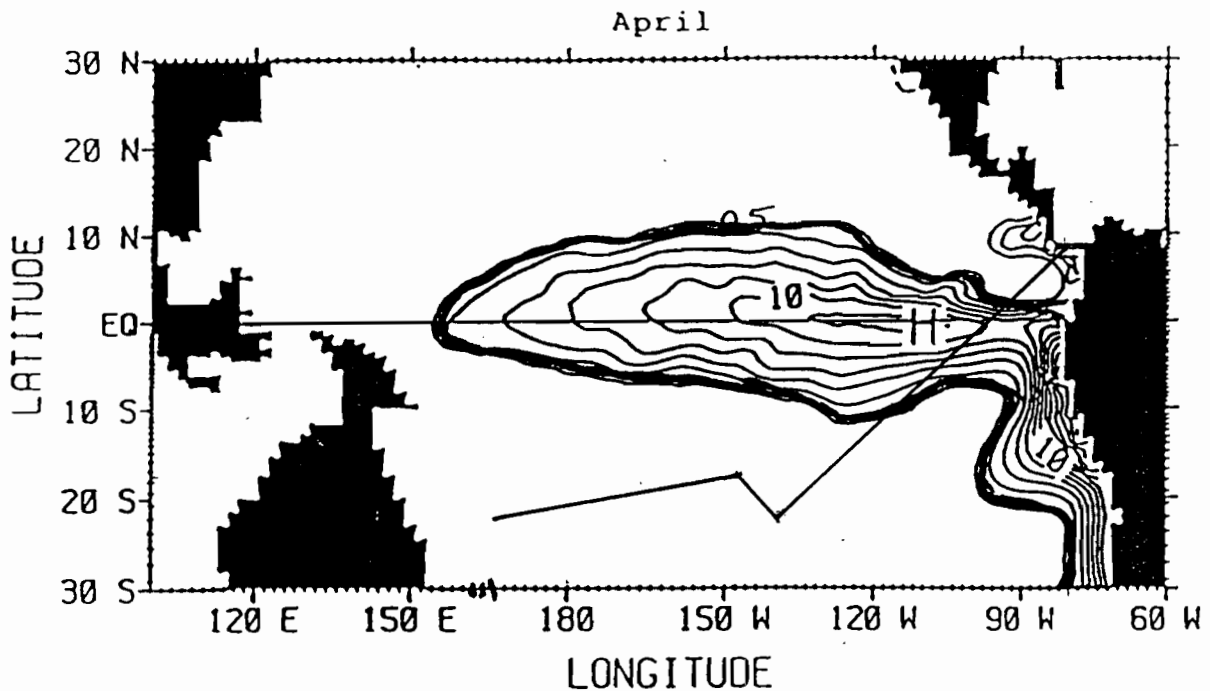


Figure 12 : Carte de surface du nitrate ($\mu\text{mol.l}^{-1}$) dans l'océan Pacifique équatorial montrant la répartition spatiale des upwellings côtier du Pérou et de l'équateur (modèle pour le mois d'avril 1992 produit par PRINCETON/GFDL). La route du navire est représentée par la ligne brisée.

La zone comprise entre 90°W et 110°W est caractérisée par une remontée des eaux provenant du sommet de la thermocline qui est située entre 50 et 100 mètres de profondeur dans cette région (fig.13). Ces eaux sont relativement dessalées ($S < 35$ UPS) et froide ($t^{\circ} < 25^{\circ}\text{C}$) (fig.14). Vers le sud-est de cette zone, l'évaporation est intense et les précipitations sont très faibles (moins de 200 mm/an). Sous l'effet de cette très forte évaporation, la salinité de surface augmente jusqu'à des valeurs proches de 37 UPS vers Mururoa alors que la température moyenne de surface est de 25°C (fig.14).

La distribution des sels nutritifs de surface, $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$ (fig.15) est caractéristique des zones traversées. L'upwelling équatorial est marqué par de fortes concentrations en surface (jusqu'à $8 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$). En dehors de cette zone la concentration est inférieure à $0,1 \mu\text{mol.l}^{-1}$, ce qui est caractéristique de l'océan Pacifique oligotrophe.

La distribution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère est très monotone pendant tout le voyage (fig.16), même pendant la traversée de l'upwelling équatorial, ce qui démontre la bonne régulation de l'atmosphère. Sa valeur moyenne est 354,2 ppmv. Cette valeur est en concordance avec les valeurs trouvées par les 20 observatoires du GMCC et de la NOAA depuis 1980 (TANS *et al.* Science, 1988). En effet la valeur moyenne pour la Terre en 1987 est de 348,1 ppmv avec une augmentation annuelle de 1,35 ppmv depuis 1980. En extrapolant ces valeurs de la tendance annuelle d'augmentation de 1987 à 1991, on trouve une pression partielle théorique de 353,44 ppmv.

La pression partielle de CO_2 dans l'océan est du même ordre de grandeur que celle de l'air de Panama à 96°W . Dans la zone de l'upwelling équatorial, elle est très supérieure à celle de l'air (+ 120 ppmv au maximum) (fig. 17). Elle décroît rapidement en dessous de la valeur moyenne de l'air (vers 125°W), pour ensuite diminuer de façon quasi monotone jusqu'en Nouvelle Calédonie (167°E , 22°S).

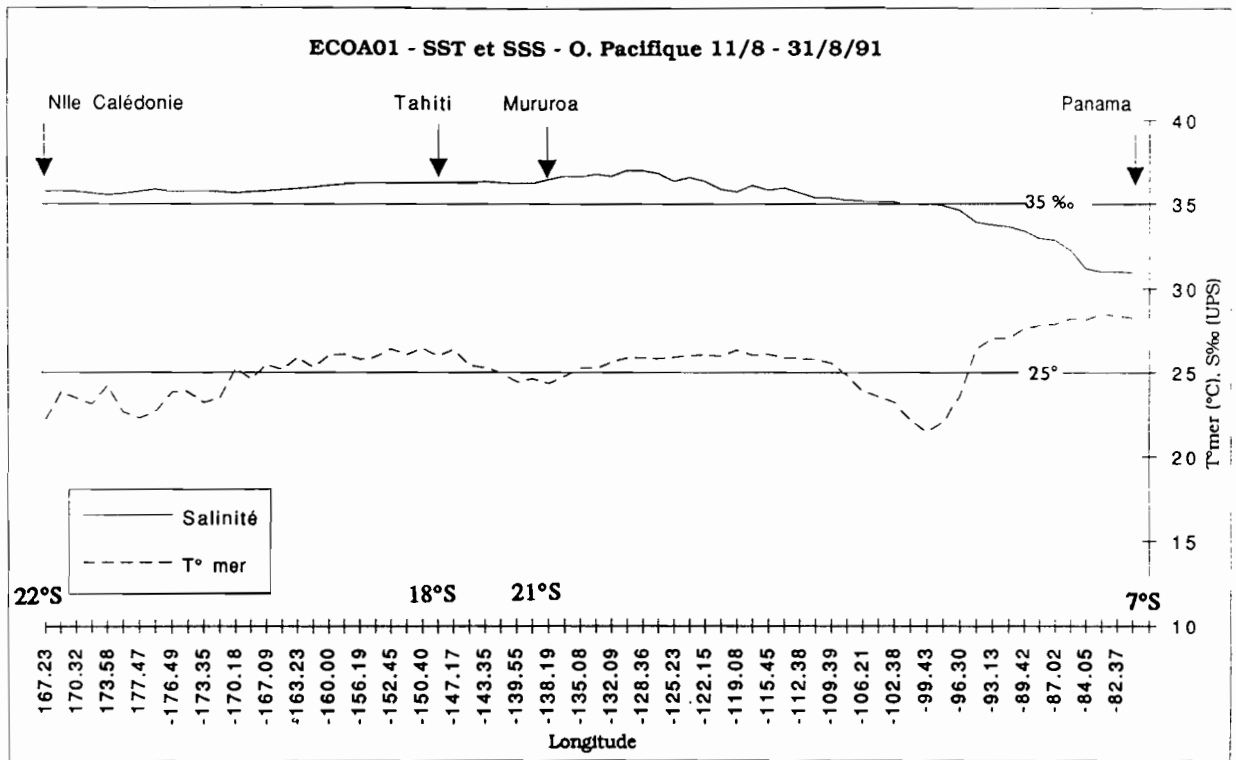


Figure 14 : Salinité et température de surface le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

Voyage : rabe08 du 11/ 8/91 au 31/ 8/91 . Temperature

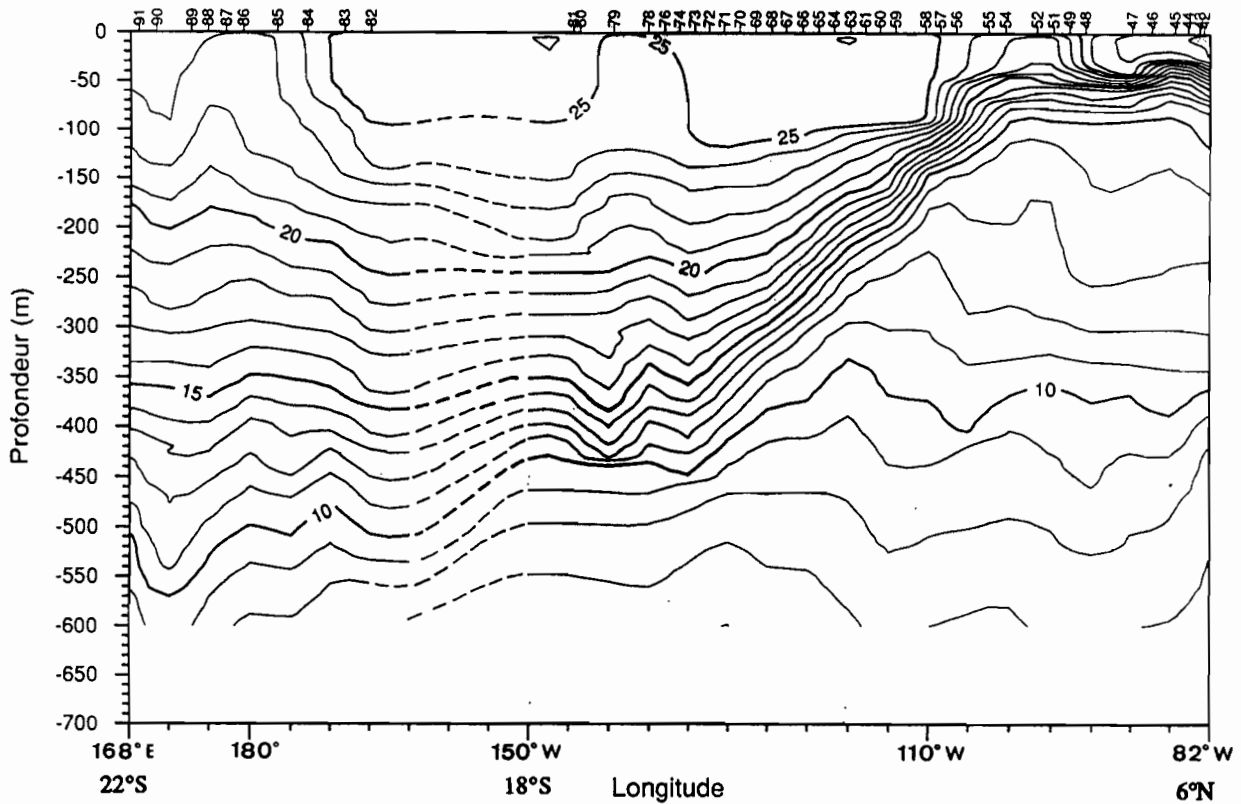


Figure 13 : Coupe de température le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Mesures par sondes XBT. Projection suivant les longitudes.

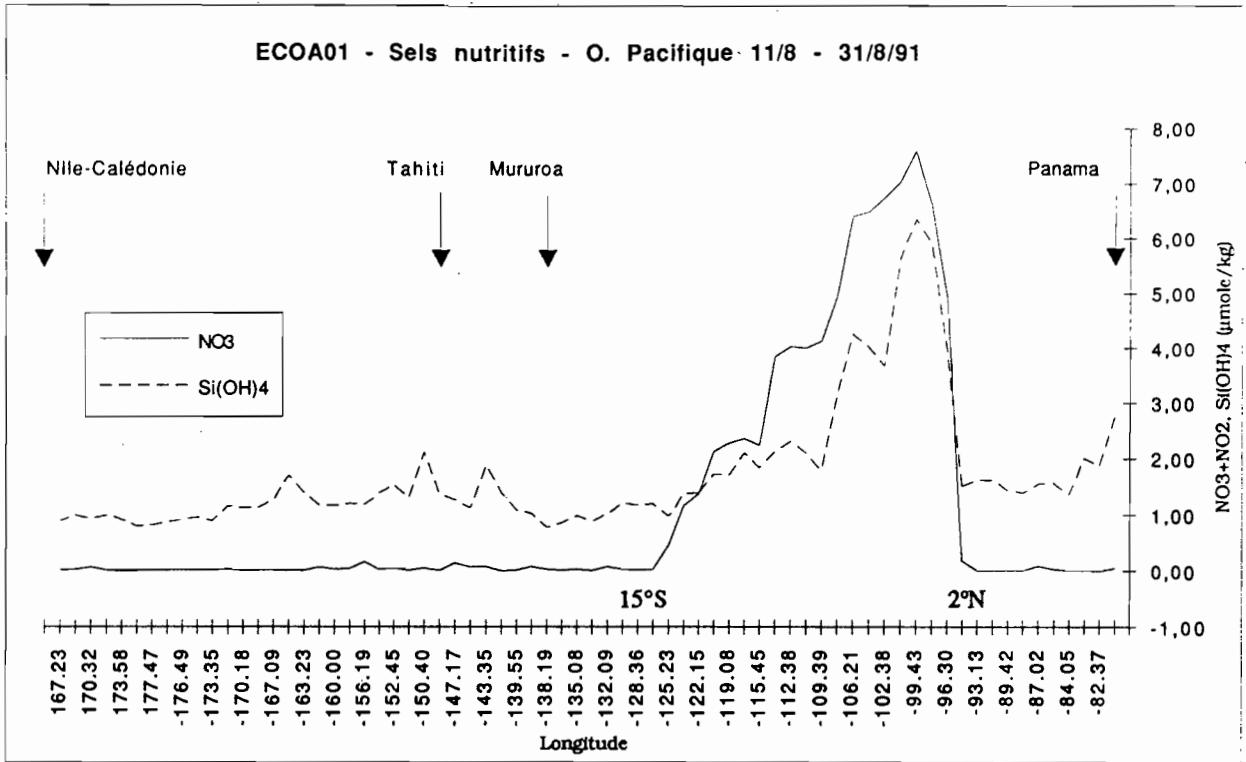


Figure 15 : Nitrates et silicates de surface le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

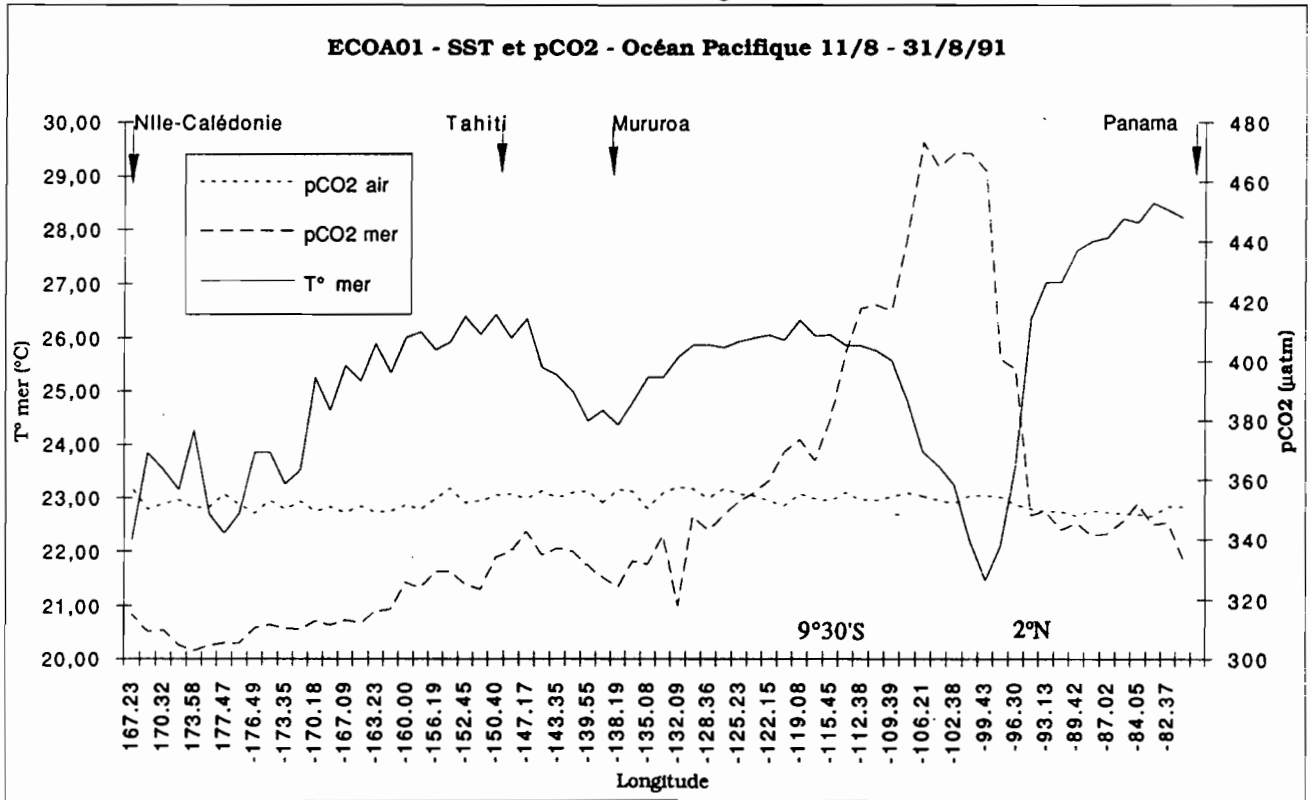


Figure 16 : Température de surface et pCO₂ de la mer et de l'atmosphère le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

2- REPARTITION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION PARTIELLE DE CO₂ ($\Delta p\text{CO}_2$)

La différence de pression partielle de gaz carbonique, $\Delta p\text{CO}_2$, est définie comme la différence de pression partielle entre l'océan et l'atmosphère. Elle est positive pour un flux sortant de l'océan. La traversée de l'upwelling équatorial (fig. 17) se traduit par une $\Delta p\text{CO}_2 > 0$. C'est une zone de dégazage potentiel. A l'ouest de 125° W, $\Delta p\text{CO}_2 < 0$, c'est une zone d'absorption potentielle de CO₂. Nous verrons plus loin lors de l'étude des flux de gaz carbonique que, si le signe de $\Delta p\text{CO}_2$ détermine le sens du flux de CO₂, sortant ou entrant dans l'océan, la vitesse du vent est le facteur le plus important dans les échanges (voir les relations liant le coefficient d'échange et la vitesse du vent). On peut voir, dans certaines régions, une forte $\Delta p\text{CO}_2$ (en valeur absolue) alors que le flux de CO₂ est faible ou nul si la vitesse du vent est < 3 m/s.

$\Delta p\text{CO}_2$ est fortement positive dans la zone de l'upwelling équatorial entre 94°W et 123°W. Nous avons projeté la route du navire sur l'axe des latitudes entre 7°N et 15°S afin de montrer la répartition méridienne de $\Delta p\text{CO}_2$ (fig. 18). Le maximum se situe vers 4°S. Ces valeurs sont en concordance avec celles trouvées lors de la mission ALISE 2 dans la même zone entre janvier et mars 1991 (LEFEVRE et DANDONNEAU, 1991). L'étendue zonale où $\Delta p\text{CO}_2$ est positive, est très limitée. En fait, en dehors de la zone de la divergence équatoriale, $\Delta p\text{CO}_2$ est négative et il n'y a plus dégazage de CO₂.

3- FLUX DE CO₂ : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE SURFACE ET DU VENT

Nous avons vu que le coefficient de transfert est principalement fonction de la vitesse du vent (relations 21 et 23). Ces formulations présentent toutes les deux un effet de seuil qui peut quelques fois ne pas traduire la réalité pour des vitesses de vent très faibles ($< 3,6$ m/s) ou très fortes (> 13 m/s). La figure 19 montre la distribution des flux CO₂ (calculés selon LISS et MERLIVAT et selon TANS) et de la température de surface le long de la route du navire (projetée suivant les longitudes). Comme attendu la corrélation entre la température de surface et le flux de CO₂ est peu évidente, à part dans la zone de l'upwelling. La baisse de la température est le signe de remontée d'eaux de subsurface riches en CO₂. Ceci correspond à un flux sortant important, ce qui s'explique par le réchauffement des eaux arrivant en surface, donc par une diminution de la solubilité du CO₂ dans ces conditions.

On remarquera sur cette figure, que le flux calculé selon TANS est environ deux fois plus important que celui calculé selon LISS et MERLIVAT. Cette constatation avait déjà été faite par plusieurs auteurs : MURPHY *et al.* 1991, WONG *et al.* 1991, INOUE *et al.* 1992.

Sur la figure 20, seul le flux calculé selon LISS et MERLIVAT a été représenté ainsi que la vitesse du vent, pour une meilleure lisibilité du graphique. Les constatations sont les mêmes avec le flux calculé selon TANS. On remarque ici la forte corrélation entre la vitesse du vent et l'importance du flux en valeur absolue. Un accroissement de la vitesse du vent correspond à une augmentation du flux (rentrant ou sortant selon le signe de $\Delta p\text{CO}_2$).

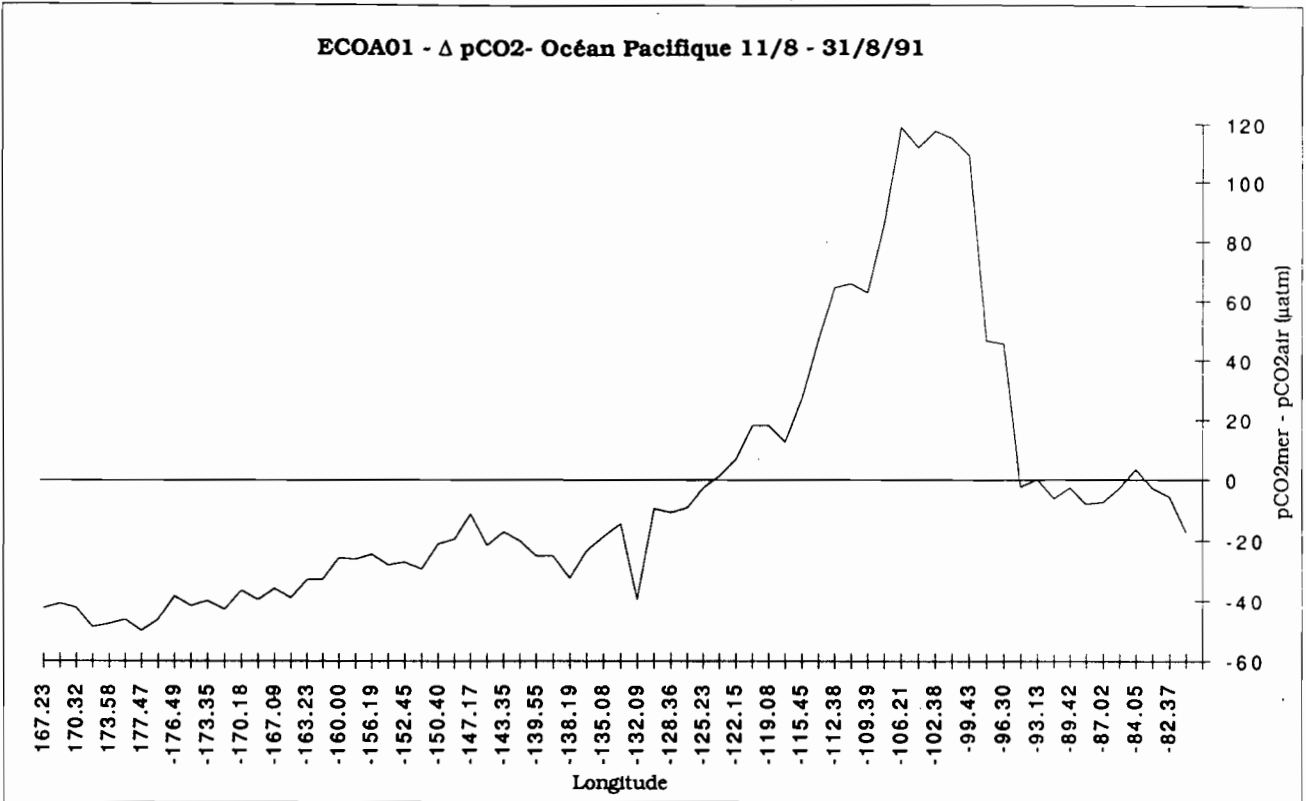


Figure 17 : ΔpCO₂ le long de la route du navire projection de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

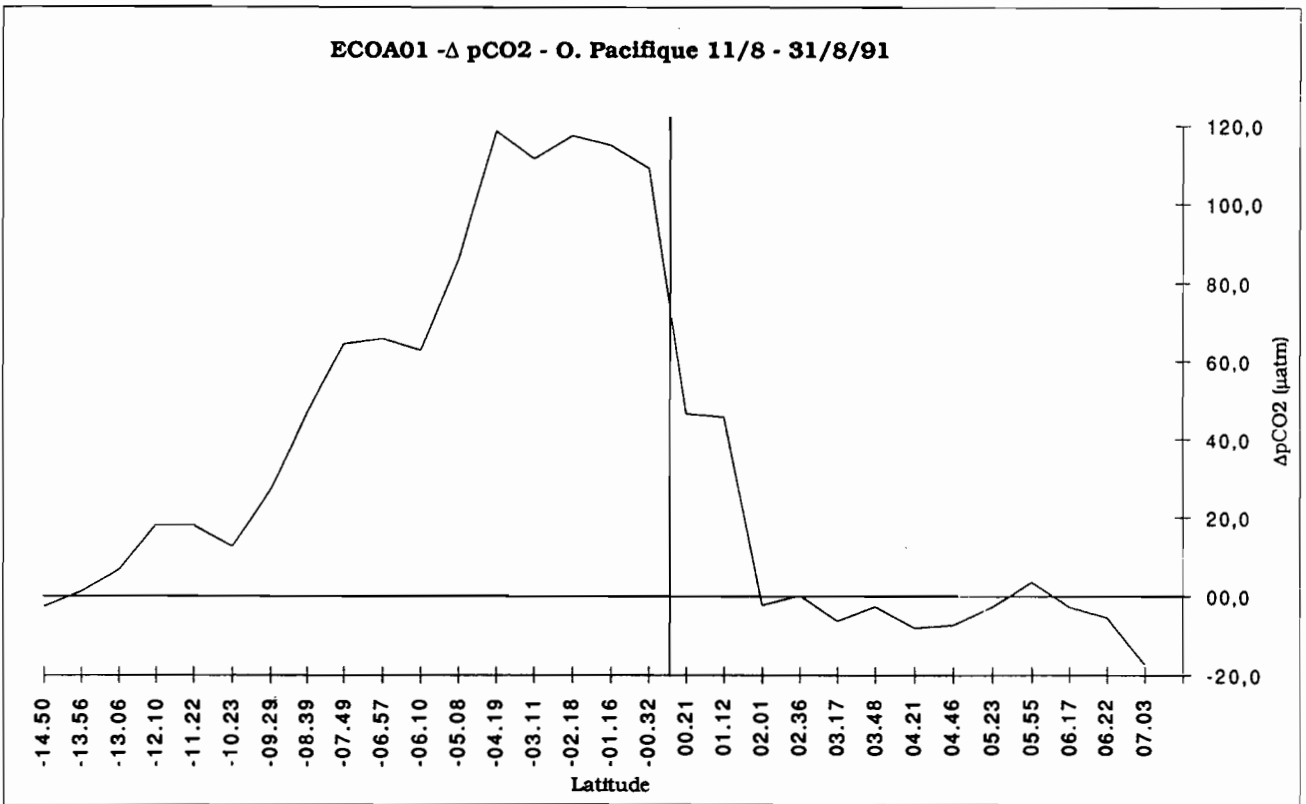


Figure 18 : ΔpCO₂ dans la divergence équatoriale, de 7°N à 15°S. Projection suivant les latitudes

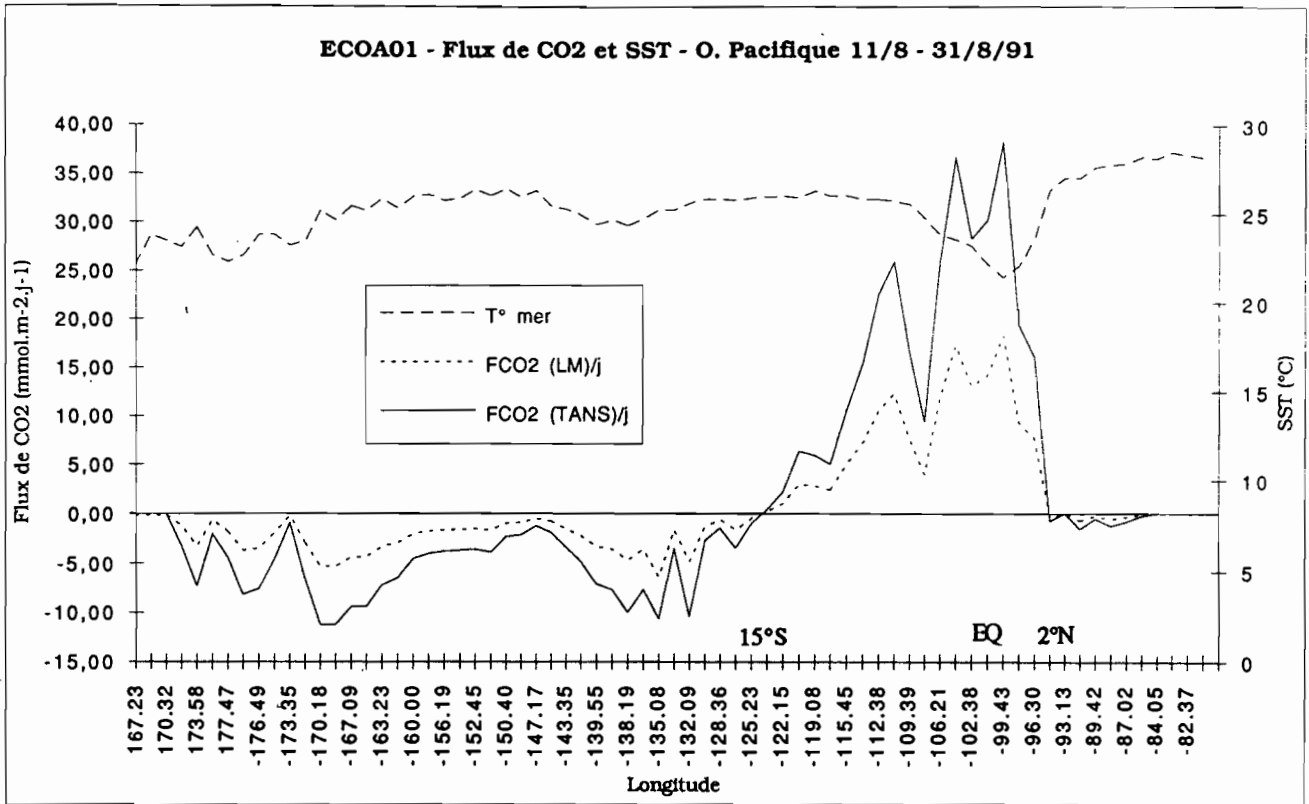


Figure 19 : Flux de CO₂ et température de surface le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

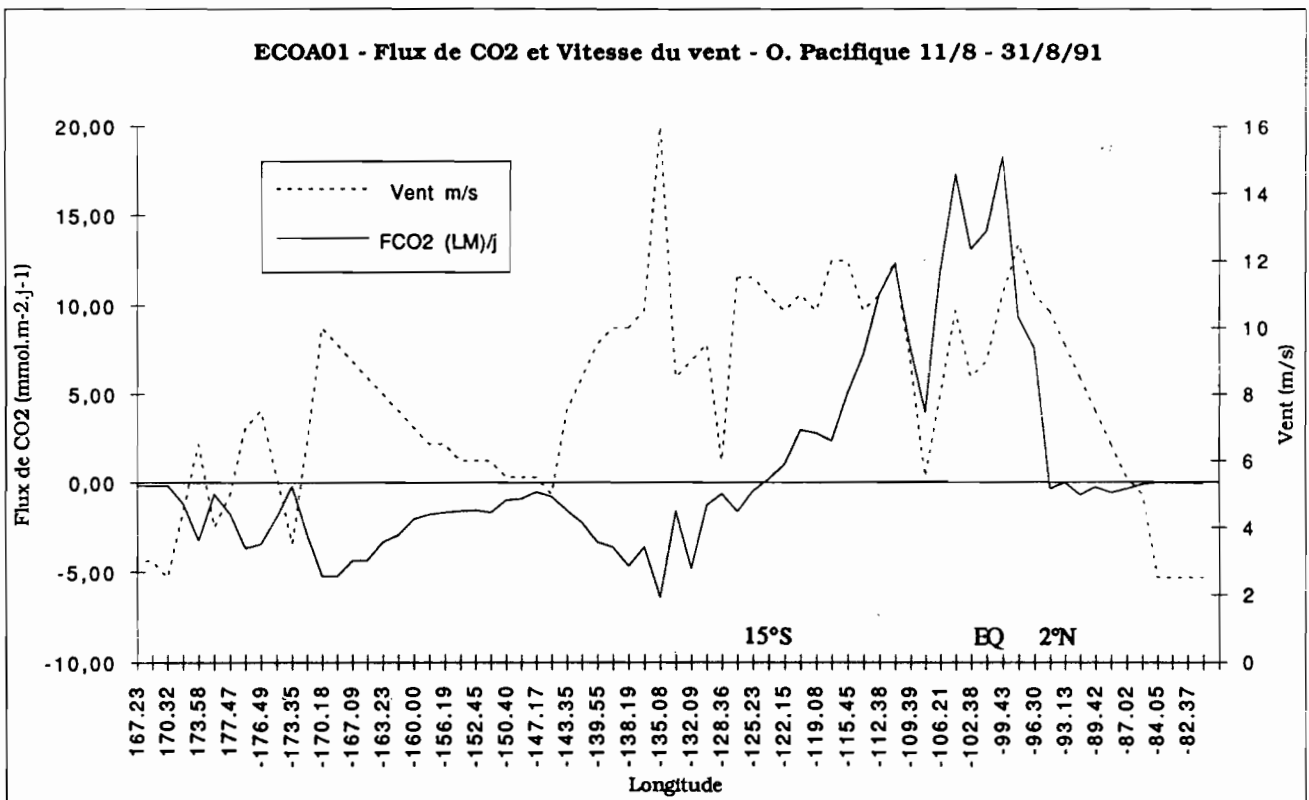


Figure 20 : Flux de CO₂ et vitesse du vent le long de la route du navire de Panama à Nouméa. Projection suivant les longitudes.

CONCLUSION

Cette méthode originale de mesure de la pression partielle du gaz carbonique dans l'eau de mer donne des résultats comparables à ceux d'autres auteurs (MURPHY *et al.* 1991, WONG *et al.* 1991, INOUE *et al.* 1992). Bien que les résultats présentés (une mesure toutes les six heures) sont représentatifs de ceux acquis (une mesure par minute), une étude plus fine doit être envisagée avec des moyens informatiques appropriés. Le RABELAIS a déjà effectué quatre voyages autour du monde avec un technicien embarqué pour ces mesures. Toutes les missions ont donné des résultats préliminaires satisfaisants. Un traitement informatique plus complet permettra de mettre en évidence des structures plus fines et les variations saisonnières.

L'intérêt international, pour les problèmes liés aux changements climatiques, est très important (conférences du PROE, de Rio sur l'environnement). Ce programme apportera des informations sur les flux de gaz carbonique dans la zone intertropicale de l'océan Pacifique, jusqu'ici peu étudiée. Les résultats, acquis pendant les trois années durant lesquelles doit se poursuivre le programme ECOA, seront intégrés dans des banques de données océanographiques, qui permettront, en corrélation avec les autres paramètres mesurés (SST, SSS, sels nutritifs...), de proposer des modèles mathématiques de prédiction de l'augmentation de la concentration du gaz carbonique dans l'atmosphère.

Cette méthode mise au point pour un navire peut être facilement adaptée à des mesures sur de petites embarcations travaillant sur les lagons. Actuellement un équilibreur miniaturisé est en essai sur le RABELAIS (ses performances sont tout à fait comparables avec celles de l'équilibreur décrit dans cette étude) et il existe des analyseurs infrarouge portatifs du type de celui utilisé par FRANKIGNOULLE à Mooréa (1991). Au cours du troisième voyage du RABELAIS cette méthode a servi de calibration pour la mise au point d'une méthode optique de mesure de la pression partielle de CO₂ (LEFEVRE *et al.* 1992). Cette méthode optique (spectrophotométrie) doit équiper des bouées océanographiques mouillées sur grands fonds pour la mesure en continu de pCO₂ à des points fixes (observateurs lagrangiens).

Cette méthode a suscité un vif intérêt de la part de scientifiques du CSIRO de Hobart (Tasmanie), qui désirent que les mesures soient poursuivies au-delà de NOUMEA dans la mer du CORAIL et dans l'océan Indien. Cette demande est à l'étude et des financements sont actuellement recherchés.

Enfin il sera intéressant de comparer nos mesures dans l'océan ouvert entourant les récifs coralliens, avec celle faites actuellement dans les lagons d'îles hautes et d'atolls (FRANKIGNOULLE et GATUZO, 1991).

Tableau 9 : Campagne ECOA01 - Résultats des mesures des paramètres océanographiques et des pressions partielles de CO₂ le long de la route du RABELAIS, de PANAMA à NOUMEA, du 11/8 au 31/8/91. (pCO₂ et ΔpCO₂ sont en μatm. LM : flux calculé avec les relations de LISS et MERLIVAT. TANS : flux calculé avec les relations de TANS).

JJ	Longi- tude	latitude	Vent m/s	T° mer	S‰	pCO ₂ air	pCO ₂ mer	Δ pCO ₂	FCO ₂ (LM) mmol CO ₂ . m ⁻² .j ⁻¹	FCO ₂ (LM) mol CO ₂ . m ⁻² .an ⁻¹	FCO ₂ (TANS) mmol CO ₂ . m ⁻² .j ⁻¹	FCO ₂ (TANS) mol CO ₂ . m ⁻² .an ⁻¹
223	-80.26	07.03	2,5	28,23	30,964	350,9	333,7	-17,2	-0,06	-0,02	0,00	0,00
223	-82.37	06.22	2,5	28,37	31,027	351,2	345,7	-05,5	-0,02	-0,01	0,00	0,00
223	-83.02	06.17	2,5	28,50	31,001	347,8	345,1	-02,7	-0,01	0,00	0,00	0,00
223	-84.05	05.55	2,5	28,14	31,217	348,5	352,1	03,6	0,01	0,00	0,00	0,00
224	-85.32	05.23	5,0	28,21	32,274	348,7	346,1	-02,7	-0,10	-0,03	-0,23	-0,09
224	-87.02	04.46	5,5	27,86	32,844	349,1	341,9	-07,3	-0,34	-0,12	-0,80	-0,29
224	-88.05	04.21	6,5	27,79	32,947	349,6	341,6	-08,0	-0,55	-0,20	-1,23	-0,45
224	-89.42	03.48	7,5	27,62	33,383	348,1	345,5	-02,6	-0,24	-0,09	-0,51	-0,19
225	-91.19	03.17	8,5	27,03	33,638	349,5	343,3	-06,2	-0,69	-0,25	-1,49	-0,54
225	-93.13	02.36	9,5	27,04	33,757	349,4	349,6	00,2	0,03	0,01	0,06	0,02
225	-94.51	02.01	10,5	26,37	33,903	350,4	348,1	-02,3	-0,36	-0,13	-0,76	-0,28
226	-96.30	01.12	11,0	23,59	34,635	351,8	397,5	45,7	7,62	2,78	16,04	5,86
226	-98.04	00.21	12,5	22,10	34,889	354,4	401,0	46,6	9,33	3,41	19,40	7,08
226	-99.43	-00.32	11,0	21,47	35,006	354,8	464,0	109,2	18,31	6,68	38,28	13,97
226	-101.10	-01.16	9,0	22,20	34,947	354,8	469,9	115,0	14,18	5,17	30,25	11,04
227	-102.38	-02.18	8,5	23,24	35,118	352,1	469,6	117,6	13,13	4,79	28,34	10,35
227	-104.23	-03.11	10,5	23,60	35,136	353,3	465,0	111,7	17,33	6,33	36,73	13,41
227	-106.21	-04.19	8,0	23,87	35,167	354,6	473,3	118,7	11,93	4,35	26,01	9,49
227	-107.47	-05.08	5,5	24,83	35,212	355,7	441,9	86,1	3,96	1,45	9,44	3,45
228	-109.39	-06.10	9,0	25,57	35,354	354,5	417,3	62,8	7,66	2,80	16,51	6,03
228	-111.02	-06.57	12,0	25,76	35,360	353,1	418,9	65,9	12,33	4,50	25,99	9,48
228	-112.38	-07.49	11,0	25,85	35,650	353,4	417,8	64,4	10,64	3,88	22,59	8,25
228	-114.10	-08.39	10,5	25,86	35,940	355,9	402,8	47,0	7,24	2,64	15,44	5,64
229	-115.45	-09.29	12,0	26,06	35,820	353,0	380,2	27,2	5,07	1,85	10,71	3,91
229	-117.19	-10.23	12,0	26,03	36,080	353,7	366,5	12,8	2,39	0,87	5,04	1,84
229	-119.08	-11.22	10,5	26,33	35,700	355,5	373,6	18,1	2,80	1,02	5,96	2,17
229	-120.33	-12.10	11,0	25,96	35,860	351,2	369,4	18,2	3,00	1,09	6,37	2,33
230	-122.15	-13.06	10,5	26,05	36,360	353,0	359,8	06,8	1,05	0,38	2,24	0,82
230	-123.46	-13.56	11,0	26,00	36,580	354,6	355,9	01,3	0,21	0,08	0,45	0,16
230	-125.23	-14.50	11,5	25,93	36,360	355,4	352,8	-02,6	-0,46	-0,17	-0,98	-0,36
230	-126.51	-15.38	11,5	25,82	36,840	357,1	347,9	-09,2	-1,61	-0,59	-3,44	-1,25
231	-128.36	-16.34	6,0	25,87	36,990	353,8	343,1	-10,7	-0,60	-0,22	-1,41	-0,51
231	-130.32	-17.34	9,5	25,86	37,020	357,2	347,7	-09,4	-1,24	-0,45	-2,69	-0,98
231	-132.09	-18.24	9,0	25,63	36,650	357,6	318,1	-39,6	-4,80	-1,75	-10,41	-3,80
231	-133.33	-19.07	8,5	25,25	36,780	355,7	341,3	-14,4	-1,59	-0,58	-3,47	-1,27
232	-135.08	-19.51	16,0	25,25	36,640	350,3	331,7	-18,7	-6,38	-2,33	-10,65	-3,89
232	-136.45	-20.41	10,5	24,79	36,680	356,1	332,8	-23,3	-3,58	-1,31	-7,68	-2,80
232	-138.19	-21.27	10,0	24,36	36,450	356,8	324,3	-32,5	-4,64	-1,69	-9,96	-3,64
233	-139.02	-21.50	10,0	24,64	36,220	352,4	327,4	-25,0	-3,58	-1,31	-7,68	-2,80
233	-139.55	-20.32	9,5	24,44	36,220	356,3	331,4	-24,9	-3,29	-1,20	-7,09	-2,59
234	-141.53	-20.38	8,5	24,99	36,280	355,9	336,0	-19,9	-2,20	-0,80	-4,81	-1,75
234	-143.35	-19.55	7,5	25,30	36,350	354,2	337,1	-17,1	-1,52	-0,56	-3,38	-1,23
234	-145.40	-19.02	5,0	25,44	36,250	356,4	334,8	-21,6	-0,75	-0,27	-1,89	-0,69
234	-147.17	-18.19	5,5	26,36	36,250	353,9	342,6	-11,2	-0,51	-0,19	-1,23	-0,45
235	-149.01	-17.37	5,5	26,00	36,250	355,4	335,9	-19,5	-0,89	-0,33	-2,13	-0,78
237	-150.40	-19.37	5,5	26,44	36,250	355,0	334,0	-21,0	-0,96	-0,35	-2,30	-0,84
237	-150.53	-17.49	6,0	26,07	36,250	353,0	323,6	-29,4	-1,66	-0,61	-3,86	-1,41
237	-152.45	-18.04	6,0	26,40	36,250	352,4	325,3	-27,1	-1,53	-0,56	-3,56	-1,30
237	-154.16	-18.20	6,0	25,92	36,250	357,3	329,3	-28,0	-1,58	-0,58	-3,69	-1,35
238	-156.19	-18.35	6,5	25,78	36,240	353,7	329,2	-24,5	-1,65	-0,60	-3,76	-1,37
238	-158.04	-18.53	6,5	26,11	36,160	350,1	324,0	-26,1	-1,76	-0,64	-4,01	-1,46
238	-160.00	-19.11	7,0	26,01	36,080	351,5	325,9	-25,7	-2,01	-0,73	-4,50	-1,64
238	-161.31	-19.26	7,5	25,34	36,000	349,6	316,9	-32,7	-2,91	-1,06	-6,45	-2,35
239	-163.23	-19.44	8,0	25,89	35,920	349,1	316,2	-32,9	-3,29	-1,20	-7,22	-2,63
239	-164.59	-19.57	8,5	25,19	35,840	351,2	312,2	-39,0	-4,32	-1,58	-9,39	-3,43
239	-167.09	-20.16	9,0	25,48	35,760	348,9	313,2	-35,8	-4,35	-1,59	-9,41	-3,43
239	-168.40	-20.35	9,5	24,64	35,700	351,0	311,5	-39,5	-5,24	-1,91	-11,26	-4,11
240	-170.18	-20.47	10,0	25,25	35,630	349,4	312,9	-36,5	-5,24	-1,91	-11,20	-4,09
240	-171.51	-21.06	6,5	23,53	35,710	352,9	310,1	-42,8	-2,90	-1,06	-6,56	-2,40
240	-173.35	-21.20	3,5	23,26	35,790	350,3	310,5	-39,8	-0,19	-0,07	-0,87	-0,32
240	-175.06	-21.31	5,5	23,85	35,750	353,2	311,6	-41,6	-1,91	-0,70	-4,56	-1,66
241	-176.49	-21.33	7,5	23,86	35,720	348,9	310,5	-38,4	-3,43	-1,25	-7,57	-2,76
241	179.16	-21.49	7,0	22,70	35,860	351,7	305,3	-46,4	-3,65	-1,33	-8,13	-2,97
241	177.47	-21.57	5,0	22,34	35,730	355,5	305,5	-49,9	-1,76	-0,64	-4,38	-1,60
242	175.49	-22.07	4,0	22,69	35,610	351,0	304,8	-46,2	-0,62	-0,23	-2,03	-0,74
242	173.58	-22.16	6,5	24,26	35,520	350,5	302,9	-47,6	-3,22	-1,18	-7,30	-2,66
242	171.57	-22.25	4,5	23,16	35,620	353,4	304,7	-48,7	-1,18	-0,43	-3,20	-1,17
243	170.32	-22.28	2,5	23,53	35,730	352,0	309,8	-42,2	-0,14	-0,05	0,00	0,00
243	168.49	-22.44	3,0	23,85	35,730	350,2	309,4	-40,8	-0,16	-0,06	0,00	0,00
243	167.23	-23.07	3,0	22,21	35,730	357,5	315,3	-42,3	-0,17	-0,06	0,00	0,00

BIBLIOGRAPHIE

ENCYCLOPÆDIA UNIVERSALIS : Edition 1989.

ANDRIE C. *et al.* : CO₂ fluxes in the tropical Atlantic during FOCAL cruises. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, N°. C10, pp 11741-11755, october 15, 1986.

BROECKER W.S. *et al.* : Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes : a serious conflict. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, N°. C9, pp 10517-10527, september 15, 1986.

CHAVEZ F.P., BARBER R.T. : An estimate of new production in the equatorial Pacific. *Deep-Sea Research*. Vol.34, No. 7, pp. 1229-1243, 1987.

CIABRINI J.-P., *et al.* : Etude d'un indicateur permettant la mesure colorimétrique du pH et de la pression partielle de dioxyde de carbone de l'eau de mer : la thymolsulfonephthaléine. *C.R. Académie des Sciences, PARIS*, tome 313, série II, pp.629-633, 1991.

COPIN-MONTEGUT C. : A method for the continuous determination of the partial (pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Marine Chemistry*, 17, pp 13-21, 1985.

COPIN-MONTEGUT C. : Physico-chimie de l'eau de mer. Cours d'océanographie. OCEANIS 15/HS 1989. Institut Océanographique, PARIS.

ETCHETO J. et MERLIVAT L. : Satellite determination of the carbon dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface : a first step. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 93, N°. C12, pp 15669-15678, december 15, 1987.

FEELY *et al.* : Distribution of chemical tracers in the eastern equatorial Pacific during and after the 1982-1983 El-Niño / Southern oscillation. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 92, N°. C6, pp 6545-6558, june 15, 1987.

GARCON V. *et al.* : Kinematics of CO₂ fluxes in the tropical Atlantic ocean during the 1983 northern summer. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 94, N°. C1, pp 855-870, january 15, 1989.

GARRIGUE C. *et al.* : Flux d'oxygène et de gaz carbonique à l'interface eau-sédiment dans le lagon sud-ouest de Nouvelle Calédonie. Méthodes et recueil de données. Rapports scientifiques et techniques. *Sciences de la mer. Biologie marine*, N° 62. ORSTOM-NOUMEA, 1992.

GRELET J. *et al.* : Installation et utilisation d'un thermosalinographe à bord d'un navire marchand. Notes techniques. *Sciences de la mer. Océanographie physique*, N° 7. ORSTOM-NOUMEA, 1992.

GRELET J. *et al.* : Mesure de température et commande de processus pour analyseur de CO₂ (programme ECOA). Notes techniques. *Sciences de la mer. Océanographie physique*, N° 6. ORSTOM-NOUMEA, 1992.

HAUSKNECHT P., WHITBOURN L.B. : CO₂ laser active remote sensing from 9 to 11 μm airborne and laboratory application. *Proceedings of the 5th International Colloquium - Physical Measurements and Signatures in Remote Sensing*, COURCHEVEL, France, 14-18 janvier 1991 (ESA SP-319, May 1991).

HISAYUKI YOSHIKAWA INOUE *et al.* : Variations and distributions of CO₂ in and over the equatorial Pacific during the period from the 1986-1987 El-Niño event to the 1988-1989 La Niña event. *Tellus* (1992). 44B. pp 1-22.

HULM P. : A climate of crisis. *Global Warming and the Island South Pacific*. United Nation Environment Programme. Association of South Pacific Environmental Institutions. PORT MORESBY, 1989.

HUMBERT L. : Géodynamique de systèmes carbonatés récifaux. Cours de D.E.A. C.G.M.I.C.L.O., 1991-1992.

- LEFEVRE A. : Les récifs coralliens dans le cycle du CO₂. La Recherche 235, vol.22 pp 1098-99, 1991.
- LEFEVRE N. *et al.* : A new optical sensor for pCO₂ measurements in seawater. (à paraître). 1992.
- LEFEVRE N., DANDONNEAU Y. : Air-sea fluxes in the equatorial Pacific in January - March 1991. (soumis à Geophysical Research Letters, 1992).
- MACKEY D.J., *et al.* : Continuous Measurements of pH and fluorescence in seawater. (communication personnelle 1988).
- MONTEL Y. : Campagne ECOA01 à bord du CGM RABELAIS. Le Havre - Nouméa. 27 juillet - 31 août 1991. Rapport de mission. (non publié). ORSTOM NOUMEA 1991.
- MONTEL Y. : Mesures des pressions partielles de CO₂ dans l'air et dans l'eau de mer par analyse infrarouge. Méthode d'analyse. Programme FOCAL-PIRAL, DAKAR (Sénégal), 1983.
- MONTEL Y. : Utilisation des systèmes XBT embarqués sur des navires marchands. Documentation technique (français et anglais). ORSTOM-NOUMEA 1987, 1988.
- MURPHY P. *et al.* : Assessment of the Air-Sea Exchange of CO₂ in the South Pacific During Austral Autumn. Journal of Geophysical Research, Vol. 96, N°. C11, pp 20455-20465, November 15, 1991.
- OUDOT C. : Contribution à l'étude des processus affectant la distribution des gaz dissous dans l'océan : exemple de l'Atlantique tropical. Thèse de Doctorat d'état en sciences physiques. Université PARIS VI. 1991.
- OUDOT C., C. ANDRIE, Y. MONTEL : Evolution du CO₂ océanique et atmosphérique sur la période 1982-1984 dans l'Atlantique tropical. Deep-Sea Research. Vol.34, pp. 1107-1137, 1987.
- OUDOT C., Y. MONTEL : A high sensitivity method for determination of nanomolar concentrations of Nitrate and Nitrite in sea water with a Technicon AutoAnalyser II. Marine Chemistry. Vol. 24, pp. 239-252, 1988.
- POISSON A., B. SCHAUER, C. BRUNET : MD 49 / INDIGO 2 à bord du "MARION DUFRESNE" 29 mars - 3 mai 1986. Les rapports des campagnes à la mer 86-02. Terres Australes et Antarctiques Françaises.
- PROE (Programme Régional Océanien de l'Environnement) : RAPPORT. Conférence intergouvernementale CPS/PNUE/GOIAVE sur les changements climatiques et l'élévation du niveau de la mer dans le Pacifique sud. Majuro, Iles Marshall, 17-20 juillet 1989. Nouméa, Nouvelle Calédonie, avril 1992.
- REVERDIN G., A. MORLIERE, G. ELDIN : (présenté par) ALIZE 2 CAMPAGNE Océanographique TRANS-PACIFIQUE (Janvier - Mars 1991) RECUEIL DES DONNEES. Rapport interne LODYC 91/13. Octobre 1991. Université P. et M. CURIE.
- STUART D.S. *et al.* : Isotopic and micrometeorological ocean CO₂ fluxes : Different time and space scales. Journal of Geophysical Research, Vol. 91, N°. C9, pp 10529-10532, September 15, 1986.
- TANS P. *et al.* : Observational Constraints on the Global Atmospheric CO₂ budget. Science, Vol. 247 pp 1431-1438, 1990.
- WESELY M.L. : Response to "Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes : a serious conflict" by W. Broecker *et al.* Journal of Geophysical Research, Vol. 91, N°. C9, pp 10533-10535, September 15, 1986.
- WONG C.S. *et al.* : Changes in equatorial CO₂ flux and new production estimated from CO₂ and nutrient levels in Pacific surface waters before and during the 1986-1987 El-Niño. Tellus 1991.
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION : The Global Climate System (Climate System Monitoring). A contribution to the Global Environmental Monitoring System. 1985.

ANNEXE I

FORMAT DES DONNEES DANS LE FICHIER ASCII CREE PAR LE PROGRAMME D'ACQUISITION

1 ^{ère} colonne : code	0 : Début d'acquisition (date et heure), 1 : Heure et position saisies par l'opérateur, 2 : Acquisition automatique des données, 6 : Fin d'acquisition, 7 : Nombre et températures mesurées.
2 ^{ème} colonne :	jour julien.
3 ^{ème} colonne :	heure.minute.
4 ^{ème} colonne :	voie de mesure sélectionnée (0 = mer, 1 = air).
5 ^{ème} colonne :	nombre de thermistances en service.
6 ^{ème} colonne :	température du vase Dewar (piège à vapeur d'eau).
7 ^{ème} colonne :	température de l'air dans l'équilibre.
8 ^{ème} colonne :	température de l'eau dans l'équilibre.
9 ^{ème} colonne :	température de l'eau de mer à la prise à la machine.
10 ^{ème} colonne :	pression de l'air équilibré dans l'équilibre.
11 ^{ème} colonne :	donnée du fluorimètre.
12 ^{ème} colonne :	fraction molaire en ppmv CO2 (donnée par l'ULTRAMAT).
13 ^{ème} colonne :	humidité relative de l'air extérieur.
14 ^{ème} colonne :	température de l'air extérieur.

EXEMPLE DE LISTING DES DONNEES POUR LE CALCUL DU RENDEMENT DE L'EQUILIBREUR

```

0 91 214 9.59
7 4  Tglace  T equ air  T equ mer  T mer
2 214 09.59 0 4 0.89 26.80 26.40 26.41 1015.1 25.9 0 85.0 26.05
2 214 10.00 0 4 0.89 26.80 26.42 26.43 1015.6 23.5 369 84.9 26.10
2 214 10.01 0 4 0.89 26.81 26.44 26.45 1015.3 21.0 369 84.9 26.08
2 214 10.02 0 4 0.89 26.81 26.46 26.47 1014.9 24.4 369 84.8 26.10
2 214 10.03 0 4 0.89 26.82 26.48 26.48 1015.0 21.7 370 84.7 26.03
2 214 10.04 0 4 0.89 26.82 26.48 26.52 1015.2 22.0 370 84.8 26.08
2 214 10.05 0 4 0.89 26.83 26.50 26.52 1015.3 26.3 370 84.8 26.08
2 214 10.06 0 4 0.89 26.83 26.52 26.54 1015.1 27.7 370 84.7 26.13
2 214 10.07 0 4 0.89 26.84 26.53 26.53 1015.2 27.2 370 84.6 26.20
2 214 10.08 0 4 0.89 26.84 26.53 26.53 1015.0 25.5 371 84.6 26.15
2 214 10.09 0 4 0.89 26.84 26.53 26.54 1015.4 25.3 371 84.6 26.20
2 214 10.10 1 4 0.89 26.84 26.54 26.55 1016.2 24.4 364 84.5 26.20
2 214 10.11 1 4 0.89 26.86 26.55 26.58 1016.3 22.6 364 84.4 26.20
2 214 10.12 1 4 0.89 26.87 26.56 26.57 1016.3 20.5 364 84.5 26.23
2 214 10.13 1 4 0.89 26.87 26.57 26.59 1015.7 26.3 364 84.5 26.20
2 214 10.14 1 4 0.89 26.87 26.58 26.58 1016.1 29.8 364 84.4 26.18
2 214 10.15 1 4 0.89 26.88 26.58 26.59 1016.1 25.7 363 84.4 26.15
2 214 10.16 1 4 0.89 26.88 26.60 26.61 1016.4 24.2 364 84.4 26.20
2 214 10.17 1 4 0.89 26.88 26.61 26.63 1016.4 24.1 364 84.5 26.20
2 214 10.18 1 4 0.89 26.89 26.60 26.63 1016.2 23.5 364 84.5 26.20
2 214 10.19 1 4 0.89 26.90 26.61 26.60 1015.1 20.2 364 84.4 26.18
2 214 10.20 0 4 0.89 26.90 26.59 26.61 1014.6 21.9 371 84.5 26.18
2 214 10.21 0 4 0.89 26.90 26.58 26.60 1015.0 25.9 373 84.5 26.18

```


ANNEXE II

QUELQUES DEFINITIONS

Pression partielle d'un gaz (loi de DALTON) : Dans un mélange, c'est la pression qu'aurait un gaz s'il était seul dans le volume considéré. La somme des pressions partielles de tous les constituants d'un mélange gazeux est la pression nominale du mélange.

Fugacité d'un gaz : "La fugacité d'un gaz réel à l'état pur est la pression g sous laquelle devrait se trouver ce gaz s'il était parfait pour posséder la même énergie libre qu'il possède effectivement sous la pression p , la température étant la même". (WEISS 1970, 1974 in OUDOT, 1991).

Fraction molaire d'un gaz : Dans un mélange gazeux, c'est le rapport du nombre de moles de ce gaz au nombre de moles total de tous les constituants du mélange ($f_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$).

ppmv : partie par million en volume

Alcalinité Totale (AT) : C'est la quantité d'ions H^+ en millimole nécessaire pour neutraliser toutes les bases faibles dans un kilogramme d'eau de mer. Ces bases sont formées à partir d'acides faibles de $pK > 4,5$ (DICKSON, 1981).

SIGLES

BODEGA	BOuées DERivantes de TOGA.
CPS	Commission du Pacifique Sud
CSIRO	Commonwealth Science Industrial Research Organization - Division of Oceanography (AUSTRALIE).
EOCA	Programme d'étude des Echanges de Carbone Océan/Atmosphère.
FOCAL	Programme Français dans l'Océan Atlantique tropical.
GEOSECS	GEochemical Ocean SECTion Study.
GMCC	Geophysical Monitoring for Climatic Change.
GTS	Global Telecommunication Service (SMT en français).
JGOFS	Join Glogal Ocean Fluxes Study.
LODYC	Laboratoire d'Océanographie DYnamique et Climatique.
NOAA	National Oceanographic and Atmosphere Administration.
ORSTOM	Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ex Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer).
PIRAL	Programme PIREN dans FOCAL.
PIREN	Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENVironnement.
PNEDC	Programme National d'Etude Dynamique du Climat.
PROE	Programme Régional Océanien pour l'Environnement.
SMT	Système Mondial des Télécommunications.
SURTROPAC	SURveillance TRans-Océanique du PACifique.
TAO	Thermal Array Observation.
TOGA	Tropical Ocean and Global Atmosphere.
XBT	sonde thermique à tête perdue (eXpandable BathyThermograph).

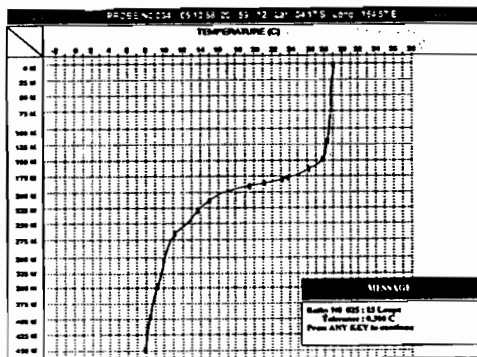
ANNEXE III

MESURES DU CONTENU THERMIQUE DE LA COUCHE SUBSUPERFICIELLE DES OCEANS (0 - 750M) PAR DES SONDÉS XBT - PROGRAMME SURTROPAC

Ce programme a pour but l'observation de la température des couches subsuperficielles de l'océan Pacifique. La mesure s'effectue avec une sonde thermique à tête perdue XBT lancée depuis la passerelle d'un navire faisant route à vitesse normale. En général c'est un navire de commerce sélectionné par le programme TOGA et le matériel est utilisé par l'Officier de quart.

Le système embarqué est constitué par un lanceur de sonde, un boîtier interface et un micro-ordinateur.

Le signal électrique analogique du capteur de la thermistance de la sonde est numérisé par l'interface qui l'envoie au micro-ordinateur qui le traite, l'enregistre et génère un bathymessage. Ce bathymessage représentatif du profil de température est envoyé, par un émetteur situé dans le boîtier interface, à un satellite ARGOS qui le relaie au SMT de l'Office de la Météorologie. Ce bathymessage est ensuite envoyé dans les banques de données océaniques internationales et sert entre autre à alimenter les modèles mathématiques de prévision.



XBT EXPLODED VIEW

- ① AFTERBODY
- ② PROBE SPOOL
- ③ SEA ELECTRODE
- ④ THERMISTOR
- ⑤ ZINC NOSE
- ⑥ LABEL
- ⑦ SHIPBOARD SPOOL
- ⑧ SIGNAL WIRE
- ⑨ CANISTER
- ⑩ RETAINING PIN
- ⑪ SHIPPING CAP

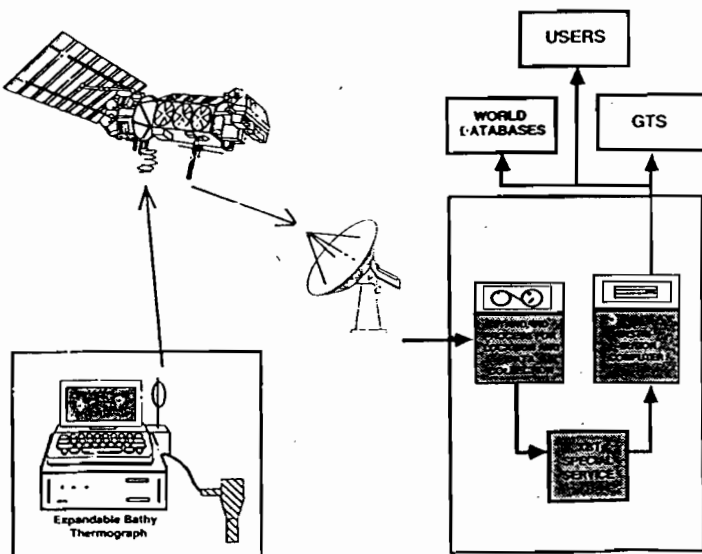
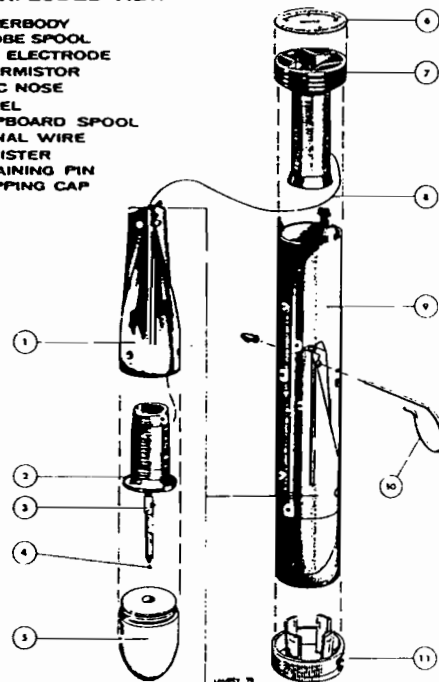


Figure 21: En haut à gauche, un profil thermique affiché sur l'écran de l'ordinateur. Les carrés noirs représentent les points du bathymessage. En bas à gauche, synoptique du système d'acquisition et de distribution des données. A droite, vue éclatée d'une sonde XBT.

ANNEXE IV

U 1.4 ECOA (Analyse CO2) 14 Fevrier 91
ORSTOM NOUNEA SURTROPAC J Grelet == LABO INFORMATIQUE B Buisson

MENU

F1 : ACQUISITION TEMPERATURE
F2 : CONFIGURATION LOGICIEL

ESC : Fin de programme

↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
ESC : Abandon Saisie

Menu Principal

U 1.4 ECOA (Analyse CO2) 14 Fevrier 91
ORSTOM NOUNEA SURTROPAC J Grelet == LABO INFORMATIQUE B Buisson

EOA (Mesure CO2) Configuration logiciel

Acquisition manuelle :
Acquisition Ultranat :
Stockage sur disque 0-1 :
Nom du fichier : c:\essai
Acquisition temperature : 18 en secondes
Conversion air/mer : 25 en secondes
Imprimante : n

Pgup : Précédent, Pgdh : Suivant, Ctpgup : Premier, Ctpgdh : Dernier
F3 : Insertion, F4 : Ajout, F5 : Suppression, F7 : 5
↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
F2 : Ecr. & Sortie, F9 : Ecr. Disque, ESC : Sortie

Masque configuration logiciel

U 1.4 ECOA (Analyse CO2) 14 Fevrier 91
ORSTOM NOUNEA SURTROPAC J Grelet == LABO INFORMATIQUE B Buisson

EOA Coefficients d'étalonnage mesure tension analogique

Captteur Pression barométrique
offset : 0.00000000 Pente : 0.0976562

Fluorimetre
offset : 0.70000000 Pente : 0.0244140

Captteur Humidité
offset : 0.00000000 Pente : 0.0244140

Captteur Temperature air extérieur
offset : -30.00000000 Pente : 0.0244140

Pgup : Précédent, Pgdh : Suivant, Ctpgup : Premier, Ctpgdh : Dernier
F3 : Insertion, F4 : Ajout, F5 : Suppression, F7 : 5
↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
F2 : Ecr. & Sortie, F9 : Ecr. Disque, ESC : Sortie

Masque Coefficients d'étalonnage mesure analogique

U 1.4 ECOA (Analyse CO2) 14 Fevrier 91
ORSTOM NOUNEA SURTROPAC J Grelet == LABO INFORMATIQUE B Buisson

EOA (Analyse CO2) Configuration RS232

Analyseur Siemens	Manuel
COM : <input checked="" type="checkbox"/>	COM :
Vitesse : 9600 bauds	Vitesse : bauds
STOP BIT : 1	STOP BIT :
PARITE : e	PARITE :
NOT : 7 bits	NOT : bits

Nb capteurs de temperature : 2 Adresse MSB : 768 Hexa

Pgup : Précédent, Pgdh : Suivant, Ctpgup : Premier, Ctpgdh : Dernier
F3 : Insertion, F4 : Ajout, F5 : Suppression, F7 : 5
↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
F2 : Ecr. & Sortie, F9 : Ecr. Disque, ESC : Sortie

Configuration RS232.

U 1.4 ECOA (Analyse CO2) 14 Fevrier 91
ORSTOM NOUNEA SURTROPAC J Grelet == LABO INFORMATIQUE B Buisson

EOA Constantes d'étalonnage mesure temperature

Commentaire : Tempair

Rb : 14962.0 Resistance d'étalonnage, temperature basse
Rh : 2730.0 Resistance d'étalonnage, temperature haute
Rb : 04 valeur de la mesure pour Rb
Rh : 4081 valeur de la mesure pour Rh
B : 4734.0 resistance haute du pont de mesure
offset : 0.18

Pgup : Précédent, Pgdh : Suivant, Ctpgup : Premier, Ctpgdh : Dernier
F3 : Insertion, F4 : Ajout, F5 : Suppression, F7 : 5
↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
F2 : Ecr. & Sortie, F9 : Ecr. Disque, ESC : Sortie

Masque Constante d'étalonnage mesure de température

EOA Mesures de températures

T0 : 1.81 T1 : 39.58 T2 : 26.12 T3 : 26.09 T4 : 26.11

Vanne : MER Concentration de CO2 en ppm : 426

Fluorimetre : 95.19 Pression atmospherique : 1014.00

Etalonnage

Vole 0 : 85	Vole 1 : 4068	Vole 2 : 2698	Vole 3 : 2665
R0 : 14970.00	R1 : 2731.00	R2 : 4750.00	R3 : 4765.00
Vole 4 : 2694	Vole 5 :	Vole 6 : 2200	Vole 7 : 3899
R4 : 4753.00	Uman :	Uatn : 1014.00	Ufluo : 95.19

Sortie : Ctrl-F1, Position : Ctrl-F10, Heure : 09:59:12, ImprIn : OFF

Masque étalonnage

EOA Mesures de températures

T glace : T eau : T air : T mer :

Vanne : CO2 (ppm) : Fluorimetre :

Patno : Hum rel : AIB :

Position du navire à saisir manuellement
Latitude : 1 38 N
Longitude : 168 35 W
Jour Julien : 333
Heure (GMT) : 09 35
Validation F2

↓ : Champ SUIVANT, ↑ : Champ PRÉCÉDENT
ESC : Abandon Saisie

Position du navire à saisir manuellement

EOA Mesures de températures

T glace : 20.24 T eau : 20.67 T air : T mer :

Vanne : AIB CO2 (ppm) : 400 Fluorimetre : 51.06

Patno : 1000.98 Hum rel : 50.39 AIB : 19.05

Derniere position de navire

Jour : 333 Heure GMT : 9.25
Jour système : 333 Heure GMT système : 9.02
Latitude : 1.38 Longitude : -168.35

Statut

Reste : 0132 Mo
sur disque C:
Fichier : ESSAI
25 x 11bre

saisie par l'opérateur

Sortie : Ctrl-F1, Position : Ctrl-F10, Heure : 09:03:10, ImprIn : OFF
Temp : 0000 sec, CO2 : 0015 sec, Reep : ON

Acquisition des données

Figure 22 : Différents masques d'écran du programme d'acquisition ECOA.EXE (Grelet 1991).

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier d'abord : Yves DANDONNEAU (Directeur de recherche à l'ORSTOM - Paris), qui a bien voulu m'accorder sa confiance en me confiant la réalisation de cette méthode d'analyse et superviser ce stage malgré ses nombreuses occupations.

Merci à Claude OUDOT (Directeur de recherche à l'ORSTOM - Brest) qui m'a fait parvenir ses conseils et recommandations pour les calculs des pressions partielles et des flux de CO₂.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'équipage du CGM RABELAIS pour ce demi-tour du monde du Havre à Nouméa (27/7 - 31/8/91) et plus particulièrement au Commandant WARNERY et au Chef Mécanicien OLLARD qui m'ont facilité la tâche pour ce premier voyage. A travers eux je remercie aussi la Compagnie Générale Maritime qui nous a permis d'installer cette réalisation sur un de ses navires et avec qui l'ORSTOM coopère depuis plusieurs années. Je pense en particulier au Commandant DAVENNE (Le Havre), à Mrs HEIDRICH et DAIDE (Nouméa).

Merci à Jacques GRELET et à Bruno BUISSON (ORSTOM - Nouméa) qui ont participé activement à l'élaboration de cette méthode (partie électronique et informatique).

Merci à Pierre WAIGNA et à Henri WALLICO Techniciens de recherche à l'ORSTOM - Nouméa, respectivement pour les dessins et les analyses de salinité.

Merci à Martine RODIER (Chargée de recherche à l'ORSTOM) pour les analyses des sels nutritifs et ses conseils avisés.

Je suis très reconnaissant envers tout le groupe SURTROPAC (ORSTOM - Nouméa) qui a assuré mon remplacement pendant mes cinq mois de cours à Papeete, et à René GRANDPERRIN (Directeur de recherche à l'ORSTOM - Nouméa) qui m'a encouragé à présenter ce D.E.A.

Enfin je tiens à remercier Bernard BOCCAS, Directeur du centre ORSTOM de Papeete pour son accueil et son assistance, ainsi que Jean-Louis CREMOUX (Assistant Ingénieur ORSTOM - Papeete) pour son aide.

MISE AU POINT D'UNE METHODE AUTOMATIQUE
DE MESURE EN CONTINU
DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂
DANS L'EAU DE MER ET DANS L'ATMOSPHERE,
EMBARQUABLE SUR UN NAVIRE.

Yves MONTEL
Ingénieur d'Etude (ORSTOM - Nouméa)

Résumé

Depuis quelques années la surveillance continue de l'environnement est l'objet de nombreux programmes scientifiques. L'effet de serre, principalement dû à l'augmentation de la concentration en CO₂ de l'atmosphère, est une des principales préoccupations des scientifiques. Cette méthode a pour but d'évaluer la régulation de l'océan sur la teneur en CO₂ de l'atmosphère. Le principe de cette méthode, qui est embarquée sur un navire, est basé sur la propriété d'équilibre des pressions partielles des gaz dissous entre deux phases liquide et gazeuse. L'équilibre est réalisé dans un équilibreur de conception originale, qui recrée les conditions réelles d'échange gazeux à l'interface océan/atmosphère. L'air équilibré avec l'eau de mer de surface et l'air atmosphérique sont analysés en continu avec un analyseur infrarouge. D'autres paramètres océanographiques et météorologiques, nécessaires aux calculs des flux de CO₂ à l'interface, sont simultanément mesurés. La chaîne d'acquisition automatique est pilotée par un micro-ordinateur et les données enregistrées sur support informatique. Des résultats de pression partielle et de flux de CO₂ sont présentés dans l'océan Pacifique tropical, de Panama à Nouméa.

Abstract

During recent years, continuous monitoring of the environment is the objective of main scientific programmes. The green house effect, mainly due of the increase of CO₂ concentration in the atmosphere, is one of the main preoccupation of scientists. The aim of this method is to asses the ocean regulation on the atmosphere CO₂ concentration. This method, which is fitted aboard a ship, is based on the property of the equilibrium of partial pressure of dissolved gases between two phasis liquid and gaseous. The equilibrium is reached in an equilibrator, which recreate the gas exchange conditions at the interface ocean/atmosphere. The air equilibrated with sea water and the atmospheric air are analysed in an infrared analyser. Others oceanographic and meteorologic data are collected to allow CO₂ fluxes calculation. The whole data acquisition system is controled by a computer. The data are logged on diskettes. Some results of partial pressure and fluxes of CO₂ are given in the tropical Pacific ocean from Panama to Noumea.

Mots-clé

Mesures de pression partielle de CO₂ - Equilibreur - pCO₂ et flux de CO₂ - Interface océan/atmosphère - Effet de serre - Régulation de l'atmosphère par les océans - Elévation du niveau des océans.