

# Les chlorofluorométhanes : traceurs de la circulation océanique

Chantal ANDRIÉ

Laboratoire d'Océanographie Dynamique et de Climatologie, UMR 7617,  
CNRS-ORSTOM-Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 PARIS cedex 05.

## **I. LES TRACEURS OCÉANIQUES TRANSITOIRES**

### **2. NATURE ET ORIGINE DES CFM OU CFC**

### **3. FONCTIONS D'ENTRÉE DES FRÉONS DANS L'OCÉAN. DATATION DES MASSES D'EAUX**

3.1 Injection dans l'océan des fréons F-12 et F-11

3.2 Âge apparent et taux de dilution

### **4. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

### **5. UTILISATION DES FRÉONS F-12 ET F-11 COMME TRACEURS DE LA CIRCULATION OCÉANIQUE**

5.1 Un exemple de distribution océanique des fréons dans les eaux  
de surface : Campagne ALIZE 2 dans le Pacifique équatorial

5.2 Étude de la circulation à grande échelle - le suivi de l'Eau Profonde  
Nord Atlantique : Campagne CITHER 1 en Atlantique tropical

### **6. PERSPECTIVES**

6.1 Halons autres que les F-11 et F-12 : F-113 et F-10(CCl4)

6.2 Vers l'utilisation de certains des substituts des fréons comme  
traceurs océaniques ?

### **7. CONCLUSION**

### **BIBLIOGRAPHIE**

# Les chlorofluorométhane : traceurs de la circulation océanique

Chantal ANDRIÉ

## I. LES TRACEURS OCÉANIQUES TRANSITOIRES

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

Leur pénétration dans l'océan est comparable à celle d'un colorant qui aurait été répandu à la surface de l'océan de façon non continue. Le suivi de leur concentration au cours du temps, dans des zones particulières de l'océan, permet de tracer la circulation océanique comme le ferait de l'encre dans la mer (mais dans l'hypothèse de l'injection de quantités prohibitives... tant au plan économique qu'écologique). Ils constituent un ensemble de flotteurs passifs, associés aux mouvements des masses d'eau, qui tracent les courants océaniques sur des grandes échelles de temps et permettent ainsi une approche de la dynamique de l'océan.

En outre, certains traceurs représentent une opportunité unique pour observer l'évolution du signal de CO<sub>2</sub> anthropique. L'étude de l'absorption du CO<sub>2</sub> par l'océan est délicate par les seules analyses de CO<sub>2</sub> car il n'est pas conservatif du fait de son implication dans les processus de photosynthèse, respiration, dégradation... Certains traceurs correspondent parfaitement aux échelles de temps des mélanges dans l'océan et fournissent une calibration indispensable des modèles de circulation susceptibles de prévoir la capacité de l'océan à absorber une partie du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

Parmi eux, les chlorofluorométhane constituent sans doute les traceurs de la circulation océanique les plus adaptés. Nous examinerons successivement leur nature et leur origine, leur fonction d'entrée dans l'océan et quelques exemples d'utilisation indiquant leur utilité en océanographie.

Il est important de rappeler que les *fréons*, outils de choix dans l'étude de la circulation océanique, sont néanmoins indissociables de l'étude conjointe des traceurs «classiques» que constituent la température, la salinité, l'oxygène dissous et les éléments nutritifs (nitrates, phosphates, silicates).

Lors des campagnes océanographiques, plusieurs types de traceurs sont échantillonnés simultanément afin de multiplier les contraintes lors de l'exploitation des

données ou de leur utilisation dans des modèles (Peng et Broecker, 1985 ; Thiele *et al.*, 1986 ; Smethie *et al.*, 1986).

## 2. NATURE ET ORIGINE DES CFM OU CFC

Les chlorofluorométhanés (CFM ou CFC du terme anglo-saxon *chlorofluorocarbons*) ou *fréons* (nom donné par leur principal fabricant Dupont de Nemours) sont des composés organiques halogénés (chlorés ou/et fluorés). Dans la nomenclature Dupont de Nemours des *fréons*, la structure d'une molécule est donnée par la formule  $F_{xyz}$  avec :

$$\begin{aligned} x &= \text{nombre d'atomes de carbone} - 1 \\ y &= \text{nombre d'atomes d'hydrogène} + 1 \quad \text{dans la molécule} \\ z &= \text{nombre d'atomes de fluor} \end{aligned}$$

À titre d'exemple, la correspondance entre les formules dans la nomenclature officielle de certains composés halogénés (halogénoalcane ou chlorofluoroalcane) et leurs synonymes dans la nomenclature *fréons* est donnée dans le tableau ci-dessous.

Parmi ces composés, les trois principaux sont les F-12, F-11 et F-113 ; ils sont synthétisés industriellement depuis 1928 et utilisés à l'état pur en tant que :

- fluides dans les appareils de réfrigération, de climatisation,
- gaz propulseurs dans les bombes-aérosols,
- agents gonflants de mousses d'isolation et plastiques expansés,
- nettoyeurs industriels et solvants pour électronique.

Tous trois sont fortement adsorbés par les matières plastiques.

halon ou fréon	halogéno-alcane	formule
F-12	dichlorodifluorométhane	$CCl_2F_2$
F-11	trichlorofluorométhane	$CCl_3F$
F-113	trichlorotrifluoroéthane	$CCl_2FCClF_2$
F-20	chloroforme	$CHCl_3$
F-140	methylchloroforme	$CH_3CCl_3$
F-10	tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone	$CCl_4$

Les chlorofluorométhanés sont des composés totalement anthropiques. On ne leur connaît pas d'origine naturelle. Ils sont produits et émis majoritairement dans l'hémisphère Nord puis sont rapidement redistribués dans l'atmosphère suivant une distribution latitudinale quasiment uniforme.

Ils sont stables et chimiquement inertes dans la troposphère et dans l'océan.

Cependant ces molécules halogénées perdent leur stabilité dans la basse strato-

sphère où ils subissent une photolyse induite par les rayons ultraviolets. Cette réaction en chaîne est responsable pour partie de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique (Lovelock, 1971 ; Molina et Rowland, 1974). Ce sont les graves conséquences de ce processus qui ont conduit 60 nations à délibérer sur le Protocole de Montréal en 1987 ; ce Traité, entré en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 1989, impose une limitation sur la production et l'emploi des CFC devant conduire à une réduction d'environ 50 % de leur production en l'an 2000 par rapport aux taux de 1986.

En résumé, l'ensemble des caractéristiques ci-dessous confère aux *fréons* de remarquables qualités de traceurs :

- unique origine anthropique relativement bien déterminée
- stabilité chimique dans la basse atmosphère et la colonne d'eau
- distribution atmosphérique homogène latitudinalement,

auquelles il faut ajouter une méthode d'analyse relativement simple qui peut être implantée à bord même des navires océanographiques.

### 3. FONCTIONS D'ENTRÉE DES FRÉONS DANS L'OcéAN. DATATION DES MASSES D'EAUX

#### 3.1 Injection dans l'océan des fréons F-12 et F-11

La première étape de la pénétration des *fréons* dans la colonne d'eau est l'échange de gaz à l'interface atmosphère-océan avec un temps d'équilibrage d'environ un mois.

La figure 1 indique les courbes de variation des teneurs atmosphériques en F-11, et F-12 (entre 1931 et 1991) pour l'hémisphère Nord ; à noter, l'ordre de grandeur des concentrations « actuelles », 400 ppt en F-12 et 200 ppt en F-11. Malgré leur importance au plan de l'environnement, les *fréons* sont considérés comme « gaz traces » à cause de leurs très faibles teneurs atmosphériques (1ppt = une partie par trillion =  $10^{-12}$ ).

Ces distributions temporelles ont été obtenues, à partir de 1975, en utilisant des mesures directes relativement nombreuses ; avant 1975 ce sont des estimations des taux d'émission des CFC qui sont utilisées.

Depuis 1975, plus de 10 ans avant le protocole de Montréal, la prise de conscience du danger que constituent les *fréons* pour l'environnement a conduit à un boycott des bombes-aérosols par les consommateurs (essentiellement aux États-Unis) : ceci est bien visible dans le changement de pente de la courbe représentative de l'évolution du rapport F-11/F-12 atmosphérique (figure 1) ; ce rapport devient constant, voisin de 0,57, à partir de 1978. L'évolution temporelle des teneurs atmosphériques des *fréons* à moyen terme est difficile à chiffrer : les modèles de prédiction doivent prendre en compte les taux d'émissions fournis par les industriels (pas toujours respectés, notamment dans les pays en voie de développement non encore concernés par le protocole de Montréal), les émissions secondaires (vieux réfrigérateurs, mousses isolantes en cours de destruction...) et le temps de vie des *fréons* dans la troposphère encore assez

mal défini. La durée de vie stratosphérique des *fréons* (liée à la réaction de photolyse qu'ils subissent sous l'action des rayons ultraviolets) est évaluée à la centaine d'années (57-105 ans pour F-11 et 67-333 ans pour F-12 ; Cunnold *et al*, 1986 ).

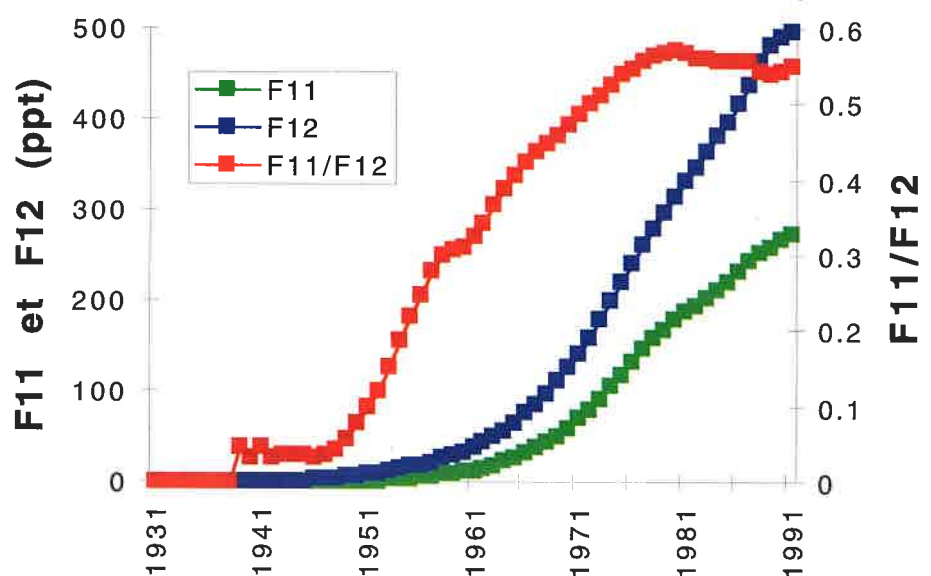


Figure 1 : Évolution temporelle des teneurs atmosphériques de F-11, F-12 (en ppt) et du rapport F-11/F-12

En première approximation, il est généralement admis que la concentration en *fréons* d'un échantillon d'eau de mer de surface correspond à l'équilibre de solubilité : durant les quelques semaines nécessaires à l'équilibrage des *fréons* dans la couche mélangée (Broecker et Peng, 1974) les variations de température et/ou de salinité sont faibles et trop lentes pour affecter de façon significative les concentrations en *fréons*. On considère donc que les concentrations en *fréons* dans l'océan de surface sont données par la loi de Henry :

$$C \text{ (en pmol/kg)} = x \cdot F$$

où :

- $x$  (en ppt) est la fraction molaire atmosphérique du fréon considéré dans l'air sec,
- $F$  (en mol/kg/atm) est la fonction de solubilité du fréon considéré, dépendante de la salinité et de la température (Warner et Weiss, 1985).

La figure 2 donne les distributions des concentrations en F-11 dans l'océan entre 1940 et 1990 ainsi que celle du rapport F-11/F-12, pour différentes gammes de températures océaniques.

De par sa plus grande masse moléculaire, la molécule de F-11 ( $\text{CFCl}_3$ ) est plus soluble dans l'eau de mer que celle de F-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ). Le rapport F-11/F-12 océanique (compris entre 1,9 et 2,3) diffère notablement du rapport atmosphérique «actuel», (voisin de 0,57), à cause de cet effet de solubilité.

### 3.2 Âge apparent et taux de dilution

Le rapport F-11/F-12 est utilisé pour dater les masses d'eau (Fine *et al.*, 1988). On peut en effet remonter à «l'âge» d'une masse d'eau en attribuant la valeur du rapport F-11/F-12 qui la caractérise à la date à laquelle elle a quitté l'interface atmosphère-océan pour pénétrer dans l'océan ; on évalue ainsi directement à partir d'une courbe telle que celle de la figure 2 (courbe F11/F12, 5°C par exemple), l'**âge apparent** d'une masse d'eau. Cet âge ne doit pas être considéré comme un âge réel car il est soumis aux mélanges de la masse d'eau lors de son histoire depuis qu'elle a quitté la surface. Une autre limitation non négligeable de la méthode est le palier de la courbe F11/F12 depuis 1978 qui limite l'emploi de cette méthode à des «datations» antérieures à 1978.

La détermination de l'**âge apparent** permet la détermination ultérieure de la concentration en F-11 (ou F-12) théorique que devait avoir la masse d'eau à la date où elle a quitté la surface (figure 2, courbe F-11 5°C, par exemple). On en déduit le **taux de dilution** c'est-à-dire le rapport de cette concentration théorique à celle effectivement mesurée lors du prélèvement.

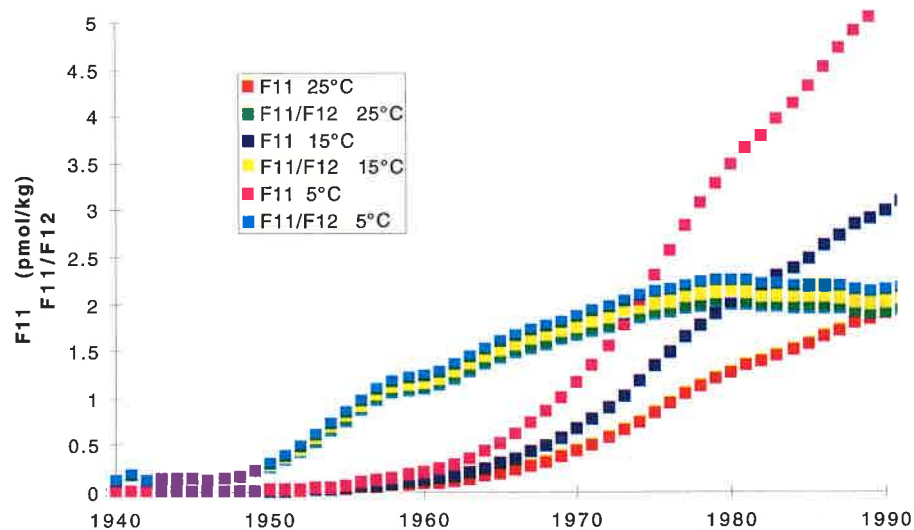


Figure 2 : Évolution temporelle des concentrations en F-11, F-12 (en pmol/kg) et du rapport F-11/F-12 de l'eau de mer (l'effet de la solubilité est bien visualisé pour les trois différentes gammes de température 25°C, 15 °C et 5°C).

## 4. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'un des intérêts des *fréons* en océanographie est que leurs concentrations sont mesurables à bord même des navires océanographiques. Cependant il serait injustifié de les décrire comme des traceurs aussi faciles à analyser que l'oxygène ou les sels nutritifs ; si leur échantillonnage peut être aussi « serré » que celui des paramètres chimiques classiques, les précautions à prendre sont draconiennes :

- les bouteilles de prélèvement (en PVC), joints d'étanchéité, doivent être décontaminés avant la campagne,
- à bord, une très grande attention doit être apportée à la non utilisation de bombes-aérosols à proximité des bouteilles de prélèvement ou du laboratoire,
- les teneurs en CFC du navire doivent être contrôlées régulièrement (fuites possibles de groupes frigorifiques).

Les échantillons d'eau de mer sont soutirés, dès la remontée des bouteilles de prélèvement, dans des seringues de 100 ml ; celles-ci sont stockées dans des bacs à circulation d'eau de mer pendant moins de 8 heures, temps nécessaire à l'analyse de 24 échantillons et de 5 standards pour calibration, pour une station.

La méthode d'analyse est celle décrite dans Bullister et Weiss (1988).

L'analyse de chaque échantillon consiste en :

- un dégazage des gaz dissous par bullage du gaz vecteur (Ar/CH<sub>4</sub> à 60 cc/min),
- un piégeage sélectif des fréons pendant 4 minutes dans une colonne de Porasil C-Porapak T à -35°C,
- un dépiégeage à 100°C,
- et enfin l'analyse chromatographique en phase gazeuse (colonne Porasil à 70°C) utilisant un détecteur à capture d'électrons (ECD à 250°C).

L'étalonnage pour F-12 et F-11 est obtenu à partir d'injections de différents volumes calibrés d'un standard d'air comprimé, lui-même calibré par rapport à l'échelle de la Scripps Institution of Oceanography (SIO).

Comme mentionné précédemment, le protocole d'échantillonnage est source de contamination : celle-ci doit être déterminée lors de chaque station par une statistique sur les « blancs » d'échantillonnage (niveaux de contamination moyens des eaux profondes supposées sans *fréons* d'origine océanique). La qualité des mesures dépend de l'ordre de grandeur et de la reproductibilité de ces « blancs » : ils peuvent atteindre quelques % des valeurs des concentrations de surface. Finalement, pour les deux *fréons* F-12 et F-11, la reproductibilité des analyses est de l'ordre de 1% (évaluée à partir de séries d'échantillons d'eau de surface) et la limite de détection de la méthode est d'environ 0,01 pmol/kg.

## 5. UTILISATION DES FRÉONS F-12 ET F-11 COMME TRACEURS DE LA CIRCULATION OCÉANIQUE

Depuis une dizaine d'années plusieurs laboratoires se sont impliqués dans l'analyse et l'utilisation des CFC dans l'océan. Nous décrivons ci-dessous deux exemples parmi de nombreux autres domaines d'étude.

### 5.1 Un exemple de distribution océanique des fréons dans les eaux de surface : Campagne ALIZE 2 dans le Pacifique équatorial

La figure 3 représente la répartition verticale de F-12 entre 3°N et 15°S telle qu'elle a été obtenue dans le Pacifique entre 140°W et 149°W lors de la campagne Alizé 2 en janvier 1991 (Reverdin *et al.*, 1991). Elle illustre bien l'intérêt des fréons en tant que traceurs des masses d'eau, notamment au plan de leur ventilation (Lefèvre *et al.* 1994).

La non homogénéité des teneurs en F-12 de surface est liée à l'effet de solubilité : les eaux de la bande équatoriale sont plus froides (température de 25,8°C à 1°N) et plus riches en F-12 (1 pmol/kg environ) que celles prélevées à proximité des Tuamotu vers 15°S (température voisine de 29°C et concentration en F-12 inférieure à 0,9 pmol/kg) : les teneurs en F-12 de surface sont anticorrélées à la température des eaux superficielles. Par contre cette anticorrélation ne s'applique pas à l'équateur même : une étude plus détaillée de la bande équatoriale permet de mettre en évidence des zones de sous-saturation en fréons liées à l'effet de l'*upwelling* équatorial, remontée d'eaux de subsurface froides et appauvries en fréons.

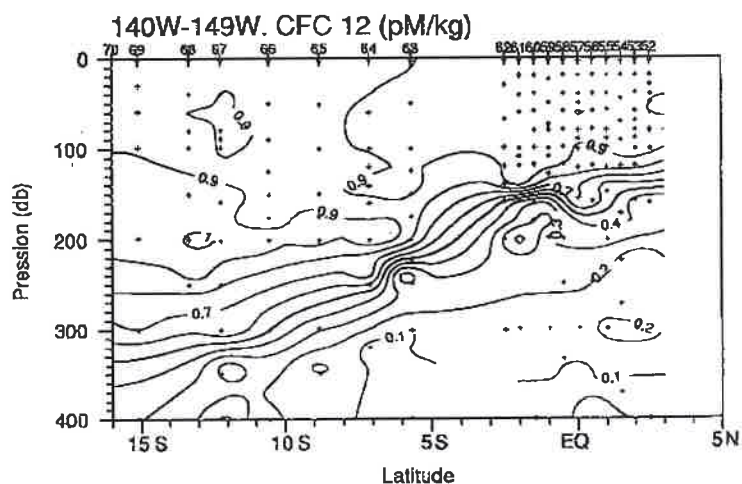


Figure 3 : Coupe de distribution verticale des teneurs en F-12 (en pmol/kg) le long de la radiale 3°N-15°S dans l'océan Pacifique tropical lors de la campagne Alizé 2. L'analogie du db (unité de pression hydrostatique) est le mètre (en profondeur).



Une barrière à la pénétration du F-12 au-delà de 150 m de profondeur est nette au voisinage de l'équateur avec un resserrement des iso-concentrations en F-12 associé à une thermocline bien établie (zone de gradient thermique important dans le profil de température). L'éclatement très localisé des iso-concentrations en F-12, entre l'équateur et 1°N, vers 100-200 m de profondeur, est associé à la présence du sous-courant équatorial. La plongée vers le Sud des lignes d'iso-concentrations en F-12 reflète, lorsque l'on s'éloigne de la bande équatoriale, l'atténuation de la stratification de l'océan (thermocline moins marquée) qui est responsable de la pénétration plus profonde des traceurs dans la colonne d'eau.

On observe entre 15°S et 5°S, centrée vers 200 m de profondeur, une langue d'eau riche en F-12 (concentration supérieure à 0,9 pmol/kg à comparer à 0,3 pmol/kg dans la bande équatoriale à la même profondeur) : ce maximum de F-12 est associé à un maximum de salinité de subsurface. Il correspond à l'eau subtropicale de subsurface caractérisée par une ventilation récente et donc responsable du fort marquage en F-12.

## 5.2 Étude de la circulation à grande échelle - le suivi de l'Eau Profonde Nord Atlantique : Campagne CITHER I en Atlantique tropical

Les *fréons* sont des outils spécialement adaptés à l'étude des processus de plongée des eaux de surface aux hautes latitudes. De nombreux auteurs décrivent les processus de formation de l'Eau Profonde Nord Atlantique (Bullister et Weiss, 1983 ; Dickson *et al.*, 1990 ; Rhein, 1991 ; Schlösser *et al.*, 1991 ; Smethie *et al.*, 1988 ; Wallace et Lazier, 1988 ; Wallace *et al.*, 1987).

La campagne CITHER 1 s'est déroulée de janvier à mars 1993 en Atlantique tropical, entre 7°30 N et 4°30 S. L'objectif principal du programme CITHER est l'étude de la Circulation THERmohaline : l'un des thèmes en est la formation et le devenir de l'Eau Profonde Nord Atlantique (EPNA), froide, formée par convection et plongée aux hautes latitudes puis advectée vers le sud dans le Courant Profond de Bord Ouest (CPBO). L'utilisation des *fréons* à l'étude de l'EPNA dans le CPBO jusqu'aux basses latitudes a été largement exploitée depuis une dizaine d'années (Weiss *et al.*, 1985 ; Fine et Molinari, 1988 ; Molinari *et al.*, 1992 ; Smethie, 1993 ; Rhein *et al.*, 1995).

La distribution des concentrations en F-11 en Atlantique équatorial le long du parallèle 4°30 S (figure 4) permet de visualiser trois «langues» enrichies en F-11 représentant l'avancée de masses d'eaux récemment ventilées (c'est-à-dire ayant été en contact avec l'atmosphère après le début de l'injection des *fréons*) : vers 1600 m de profondeur, l'EPNA supérieure, en provenance de la mer du Labrador ; vers 4000 m, l'EPNA inférieure formée dans les mers de Norvège et du Groënland et provenant du détroit du Danemark ; enfin, plaquée sur le fond du bassin ouest le long du continent américain, l'Eau Antarctique de Fond (EAAF) en provenance de l'hémisphère Sud. Les deux noyaux supérieurs, attribués à l'EPNA, s'écoulent depuis les hautes latitudes dans le CPBO, le long de la côte nord-américaine.

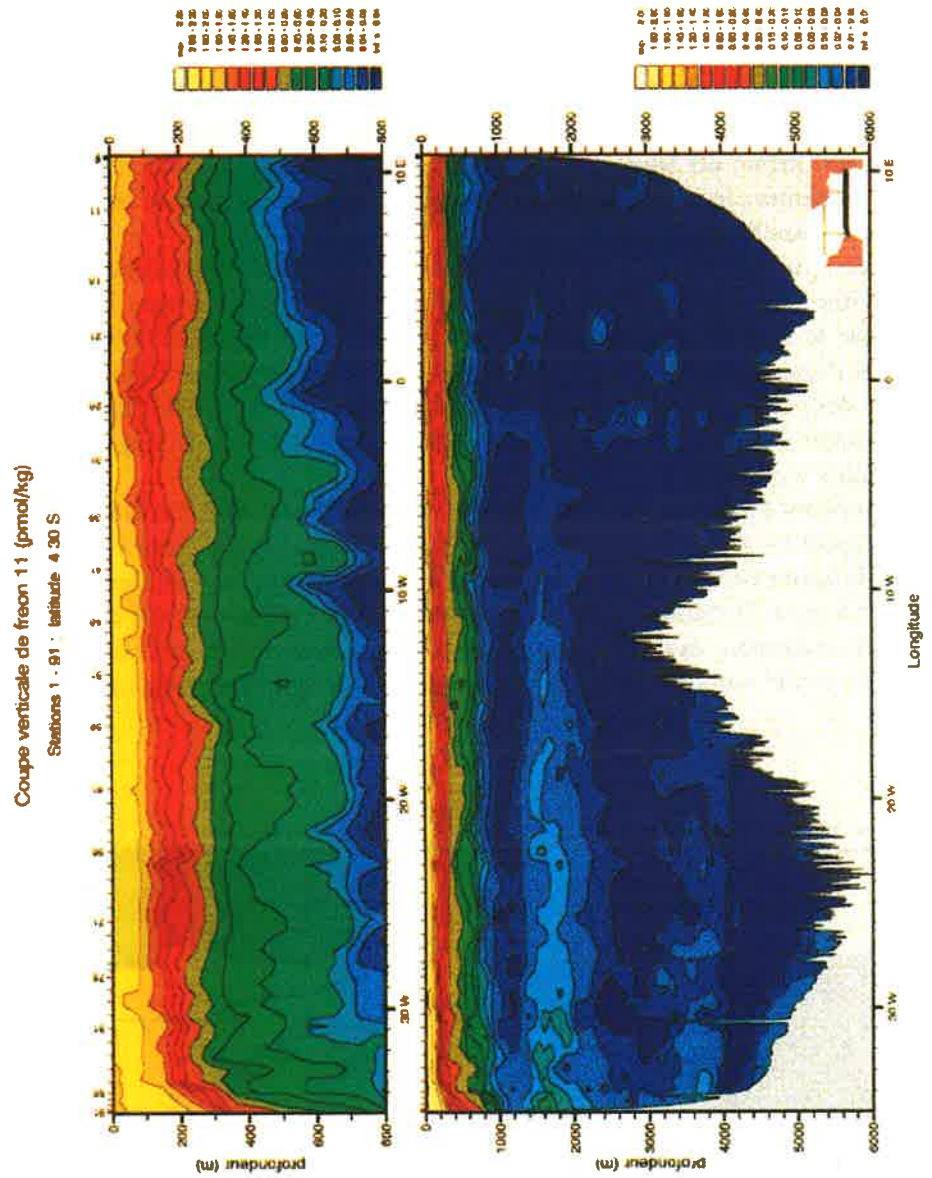


Figure 4 : Coupe de distribution verticale des teneurs en F-11 (en pmol/kg) en Atlantique tropical à 4°30 S.

Le schéma de l'avancée de l'EPNA a beaucoup évolué depuis les premiers résultats de mesures de *fréons* dans la zone tropicale (Weiss *et al.*, 1985). Ceci est lié, d'une part, à l'accroissement des concentrations en *fréons* dans la zone de formation, quasi-exponentiel entre 1950 et 1975 et, d'autre part, à la rapidité de l'apport vers les basses latitudes.

Les mesures de CITHER 1 font apparaître, grâce à la fine résolution spatiale et verticale de l'échantillonnage, des structures hétérogènes : il existe des noyaux enrichis, au sein même des langues d'EPNA, qui correspondent à une circulation profonde tourmentée ; les maxima en F-11 correspondent à des courants de recirculation méridienne (Andrié *et al.*, 1996).

La distribution en F-11 à 1600 m (figure 5) met clairement en évidence la bifurcation d'une partie du CPBO à l'équateur et illustre l'avancée de la langue d'eau Nord Atlantique le long de l'équateur jusqu'à environ 4°E en 1993 (CITHER 1) alors qu'elle ne dépassait pas 25°W en 1983 (*Transient Tracers in the Ocean, TTO*). La comparaison des positions des isolignes 0,05 pmol/kg entre TTO et CITHER 1, dix ans après, permet d'estimer à 1,4 cm/s la vitesse d'advection vers l'est le long de l'équateur (Andrié *et al.*, 1996).

En utilisant l'approche de l'âge apparent mentionnée plus haut, on évalue, à partir du rapport F-11/F-12 de l'EPNA, la date à laquelle cette masse d'eau s'est formée en mer du Labrador, en 1970 environ ; ceci correspond à une vitesse de transport voisine de 1.5 cm/s. De plus, les concentrations en F-11 et F-12 permettent d'accéder à son degré de dilution, voisin de 8 avec des eaux « sans » *fréons* : 12 % de l'eau profonde le long de la côte sud-américaine, à l'équateur, a pour origine la mer du Labrador.

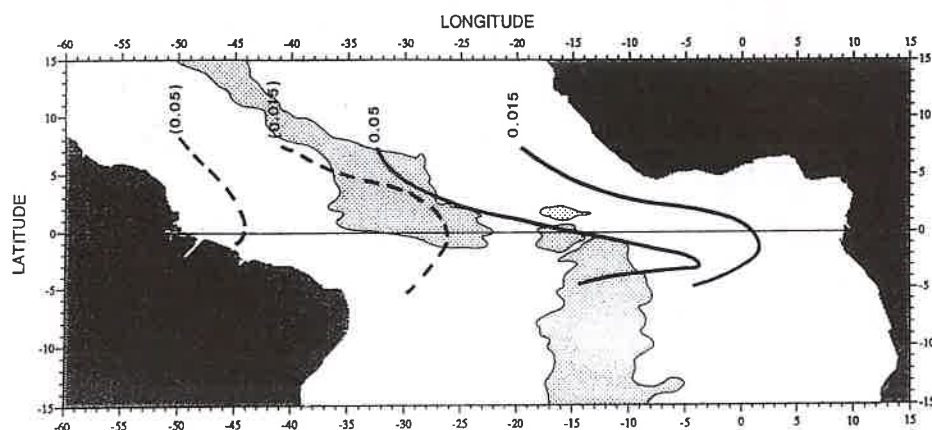


Figure 5 : Distributions horizontales comparées en F-11 (isolignes 0,015 et 0,05 pmol/kg) entre les campagnes TTO (1983, d'après Weiss *et al.*, 1985), en traits pointillés, et CITHER 1 (janvier-mars 1993), en traits pleins, en Atlantique équatorial,

## 6. PERSPECTIVES

### 6.1 Halons autres que les F-11 et F-12 : F-113 et F-10( $\text{CCl}_4$ )

Certains travaux sur l'analyse du F-113 laissent entrevoir une possibilité dans la «datation» pour des échelles de temps inférieures à 15-20 ans à travers le rapport F-113/F-11 (Wisegarver et Gammon, 1988 ; Wallace *et al.*, 1994). Ce composé est injecté dans l'atmosphère depuis plus récemment que F-11 et F-12 (figure 6a d'après Wallace *et al.*, 1994). La figure 6b indique l'intérêt de l'évolution temporelle croissante du rapport F-113/F-11 depuis 1975 alors que le rapport F-11/F-12 reste constant. Un autre composé prometteur en tant que traceur océanique est le  $\text{CCl}_4$  (F-10). Ce composé a été largement utilisé dès 1908 comme solvant (nettoyage à sec, industrie) jusque vers 1950 date à laquelle son effet toxique a été mis en évidence et où son taux d'émission dans l'atmosphère, tout en restant croissant avec le temps a considérablement diminué (Rasmussen et Khalil, 1986). La forme de sa fonction d'entrée (figure 6a) présente une similitude très intéressante avec celle du  $\text{CO}_2$  (injection étalée sur plus de 70 ans). Il résulte de la modification du taux d'émission de  $\text{CCl}_4$  en 1950 une distribution temporelle du rapport  $\text{CCl}_4$ /F-11 très particulière : à la différence du rapport F-11/F-12, constant depuis 1975, ou du rapport F-113/F-11 encore croissant à l'heure actuelle, le rapport  $\text{CCl}_4$ /F-11 est décroissant depuis 1950 (figure 6b). Ce dernier permet donc de dater des masses d'eaux ayant plus de 50 ans ce qui est impossible à faire à partir des seuls F-11, F-12 et F-113 (Krysell et Wallace, 1988).

La figure 7 (d'après Wallace *et al.*, 1994) met en évidence l'intérêt du  $\text{CCl}_4$  : le noyau profond en  $\text{CCl}_4$  observé à l'est de la dorsale médio-atlantique indique la présence d'eaux relativement ventilées mais non suffisamment «jeunes» pour être marquées en F-11 ou F-12.

Le couple des traceurs F-113 et  $\text{CCl}_4$  apparaît donc très prometteur, chacun d'eux étant susceptible de «dater» des eaux dans des limites non atteintes avec F-12 et F-11 (actuel pour F-113, post 1910 pour  $\text{CCl}_4$ ).

Cependant, les fortes solubilités de ces composés, liées à leur importante masse moléculaire, confèrent aux échantillons marins un grand risque de contamination : même si la séparation chromatographique du  $\text{CCl}_4$  et du F-113 ne semble pas poser de difficulté, les analyses de routine ne sont pas encore opérationnelles sur les navires océanographiques.

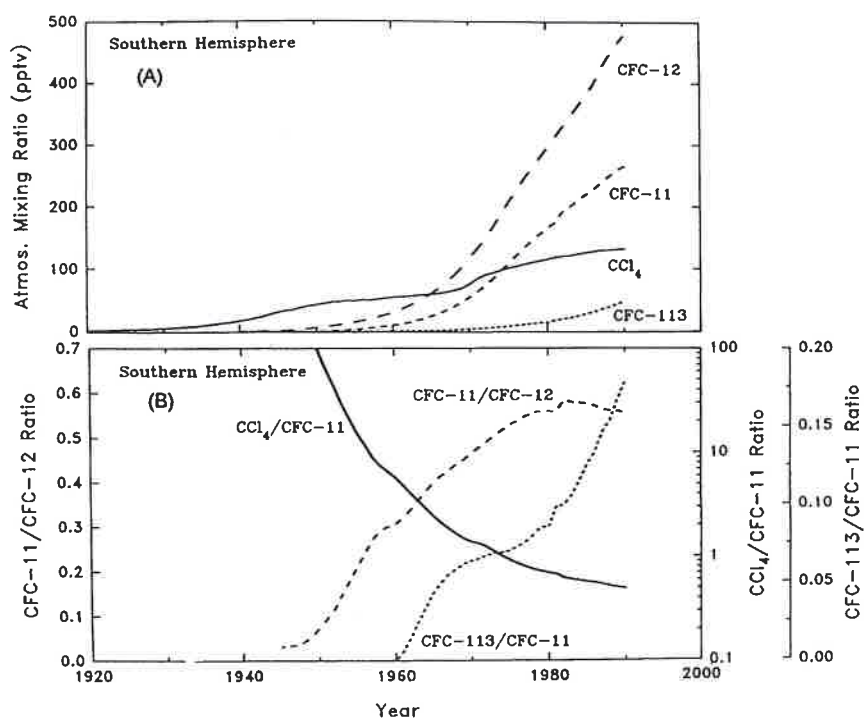


Figure 6a : Évolution temporelle comparée des teneurs atmosphériques en F-11, F-12, F-113 et CCl<sub>4</sub> (en pptv), pour l'hémisphère Sud.

Figure 6b : Évolution temporelle comparée des rapports atmosphériques F-11/F-12, F-113/F-11 et CCl<sub>4</sub>/F-11 (d'après Wallace et al. 1994).

## 6.2 Vers l'utilisation de certains des substituts des fréons comme traceurs océaniques ?

Depuis la ratification du Protocole de Montréal les fréons les plus employés F-12, F-11 et F-113 sont en partie remplacés par de nouveaux substituts, les hydrohaloalcanes ou HCFC, ainsi nommés car leur molécule halogénée contient au moins un atome d'hydrogène.

Les substituts des CFCs actuellement partiellement utilisés sont les suivants :

CFC	HCFC
F-12	HCFC 22, HCFC 124 et HCFC 134a
F-11	HCFC 123
F-113	HCFC 132b

Leur structure chimique confère aux HCFC une moins grande stabilité dans la troposphère, liée aux réactions avec le radical OH, donc une durée de vie atmosphérique réduite, de l'ordre de la dizaine d'années (Rinsland *et al.*, 1989) et un effet destructif moindre sur l'ozone stratosphérique (Prinn et Golombek, 1990) ; Fisher *et al.*(1990) évaluent à un ordre de grandeur la diminution de l'effet comparé des HCFC sur la couche d'ozone par rapport à celui des CFC.

Les HCFC ne sont cependant pas complètement reconnus comme substituts officiels des CFC à cause de leur rôle dans le réchauffement global de l'atmosphère : leur capacité d'absorption des rayons infrarouges (Lashof et Ahuja, 1990) leur confère une part non négligeable dans l'effet de serre. Quoiqu'il en soit, déjà injectés dans l'atmosphère, ils constituent des traceurs océaniques potentiels.

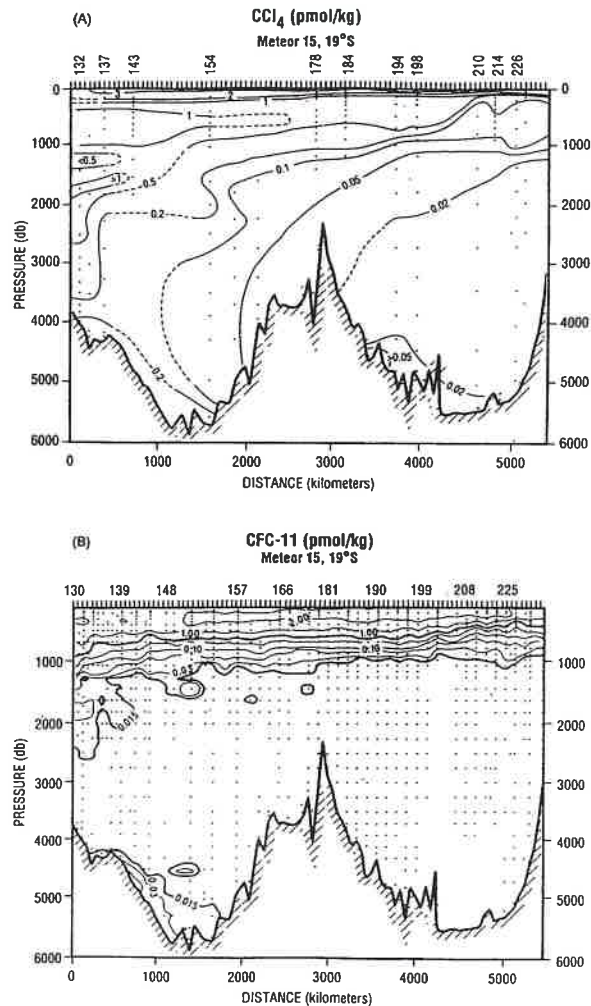


Figure 7 : Coupes verticales comparées de CCl<sub>4</sub> (A) et de F-11 (B) (en pmol/kg) en Atlantique Sud à 19°S (d'après Wallace *et al.*, 1994).

## 7. CONCLUSION

Les mesures de fréons dans l'océan sont pratiquement faites en routine dans les campagnes océanographiques actuelles, au même titre que celles d'oxygène ou de sels nutritifs. Outre leur qualité de traceurs qui leur confère un intérêt majeur dans l'étude des masses d'eau, un autre atout prometteur réside dans l'étude de l'évolution de leurs distributions océaniques à l'échelle globale. Un des objectifs du programme international CLIVAR (*Climate Variability*) est la prise en compte de toutes les données de traceurs transitoires (fréons,  $^3\text{He}$ , tritium,  $^{14}\text{C}$ ) à venir et déjà recueillies depuis une vingtaine d'années lors des programmes internationaux tels que TTO (*Transient Tracers in the Ocean*), SAVE (*South Atlantic Ventilation Experiment*), WOCE (*World Ocean Circulation Experiment*) afin d'accéder à des images répétées de l'océan mondial. Les données, incorporées dans les modèles numériques de circulation océanique, apporteront des contraintes de validation fondamentales à ces modèles dont la finalité est d'accéder à la compréhension de la circulation océanique générale et de sa variabilité.

## BIBLIOGRAPHIE

ANDRIÉ C. (1996) Chlorofluoromethanes in the deep equatorial Atlantic revisited, *in the South Atlantic : Present and Past Circulation*, Wefer G., Berger W.H., Siedler G. and Webb D.J. (eds), Springer Verlag, 273-288.

BROECKER W.S. et T.-H. PENG (1974). Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, **26**, 21-35.

BULLISTER J.L. et R.F. WEISS (1983). Anthropogenic chlorofluoromethanes in the Greenland and Norwegian Seas. *Science*, **221**, 265-268.

BULLISTER J.L. et R.F. WEISS (1988). Determination of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  in seawater and air. *Deep-Sea Res.*, **35**, 839-854.

CUNNOLD D.M., R.G. PRINN, R.A. RASMUSSEN, P.G. SIMMONDS, F.N. ALYEA, A.J. CRAWFORD, P.J. FRASER et R.D. ROSEN (1986). Atmospheric lifetime and annual release estimates for  $\text{CFCl}_3$  and  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  from 5 years of ALE data. *J. Geophys. Res.*, **91**, 10797-10817.

DICKSON R.R., E.M. GMITROWICZ et A.J. WATSON (1990). Deep-water renewal in the northern North Atlantic. *Nature*, **344**, 848-850.

FINE R.A. et R.L. MOLINARI (1988). A continuous deep western boundary current between Abaco (26.5°N) and Barbados (13°N). *Deep-Sea Res.*, **35**, 1441-1450.

FINE R.A., M.J. WARNER et R.F. WEISS (1988). Water mass modification at the Agulhas Retroflexion : chlorofluoromethane studies. *Deep-Sea Res.*, **35**, 311-332.

FISHER D.A., C.H. HALES, W.-C. WANG, M.K.W. KO et N.D. SZE (1990). Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on global warming. *Nature*, 344, 513-516.

KRYSELL M. et D.W.R. WALLACE (1988). Arctic ocean ventilation studied with a suite of anthropogenic halocarbon tracers. *Science*, 242, 746-749.

LASHOF D.A. et D.R. AHUJA (1990). Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, 344, 529-531.

LEFÈVRE N., C. ANDRIÉ, Y. DANDONNEAU, G. REVERDIN et M. RODIER (1994). PCO<sub>2</sub>, chemical properties, and estimated new production in the equatorial Pacific in January-March 1991. *J. Geophys. Res.*, 99, 12639-12654.

LOVELOCK J.E. (1971). Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature*, 230, 379.

MOLINA M.J. et F.S. ROWLAND (1974). Predicted present stratospheric abundances of chlorine species from photo-dissociation of carbon tetrachloride. *Geophys. Res. Lett.*, 1, 309.

MOLINARI R., R.A. FINE, et E. JOHNS (1992). The Deep Western Boundary Current in the tropical North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 39, 1967-1984.

PENG T.-H. et W. BROECKER (1985). The utility of multiple tracer distributions in calibrating models for uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> by the ocean thermocline. *J. Geophys. Res.*, 90, 7023-7035.

PRINN R.G. et A. GOLOMBEK (1990). Global atmospheric chemistry of CFC-123. *Nature*, 344, 47-49.

RASMUSSEN R.A. et M.A.R. KHALIL (1986). Atmospheric trace gases : trends and distributions over the last decade. *Science*, 232, 1623-1624.

REVERDIN G., A. MORLIÈRE, G. ELDIN, C. ANDRIÉ, J. BLANCHOT, Y. DANDONNEAU, P. GÉRARD, A. LE BOUTEILLER, L. MERLIVAT, C. PIERRE et M. RODIER (1991). Alizé 2- Campagne océanographique trans-Pacifique (janvier-mars 1991). Recueil des données, *Rapport interne LODYC 91/13*, 341p.

RHEIN M. (1991). Ventilation rates of the Greenland and Norwegian Seas derived from distributions of the chlorofluoromethanes F11 and F12. *Deep-Sea Res.*, 38, 485-503.

RHEIN M., L. STRAMMA et U. SEND (1995). The Atlantic Deep Western Boundary Current : water masses and transports near the equator. *J. Geophys. Res.*, 100, 2441-2457.



- RINDSLAND C.P., D.W. JONHSON, A. GOLDMAN et J.S. LEVINE (1989). Evidence for a decline in the atmospheric accumulation rate of  $\text{CHClF}_2$  (CFC-22). *Nature*, **337**, 535-536.
- SCHLOSSER P., G. BÖNISCH, M. RHEIN et R. BAYER (1991). Reduction of deep water formation in the Greenland sea during the 1980s : evidence from tracer data. *Science*, **251**, 1054-1056.
- SMETHIE W. M. Jr. (1993). Tracing the thermohaline circulation in the Western North Atlantic using chlorofluorocarbons. *Prog. Oceanogr.*, **31**, 51-99.
- SMETHIE W.M., D.W. CHIPMAN, J.H. SWIFT et K.P. KOLTERMANN (1988). Chlorofluoromethanes in the Arctic Mediterranean seas : evidence for formation of bottom water in the Eurasian Basin and deep water exchange through Fram Strait. *Deep-Sea Res.*, **35**, 347-369.
- SMETHIE W.M., H.G. OSTLUND et H.H. LOOSLI (1986). Ventilation of the deep Greenland and Norwegian Seas : evidence from Krypton-85, Tritium, Carbon-14 and Argon-39. *Deep-Sea Res.*, **33**, 675-703.
- THIELE G., W. ROETHER, P. SCHLOSSER, R. KUNTZ, G. SIEDLER et L. STRAMMA (1986). Baroclinic flow and transient tracer fields in the Canary-Cape-Verde Basin. *J. of Phys. Oceanogr.*, **16**, 814-826.
- WALLACE D.W.R. et J.R.N. LAZIER (1988). Anthropogenic chlorofluoromethanes in newly formed Labrador Sea Water. *Nature*, **332**, 61-63.
- WALLACE D.W.R., R.M. MOORE et E.P. JONES (1987). Ventilation of the Arctic Ocean cold halocline : rates of diapycnal and isopycnal transport, oxygen utilization and primary production inferred using chlorofluoromethane distributions. *Deep-Sea Res.*, **34**, 1957-1979.
- WALLACE D.W.R., P. BENING et A. PUTZKA (1994). Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic ocean (19°S). *J. Geophys. Res.*, **99**, 7803-7819.
- WARNER M.J. et R.F. WEISS (1985). Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, **32**, 1485-1497.
- WEISS R.F., J.L. BULLISTER, R.H. GAMMON et M.J. WARNER (1985). Atmospheric chlorofluoromethanes in the deep equatorial Atlantic. *Nature*, **314**, 608-610.
- WISEGARVER D.P. et R.H. GAMMON (1988). A new transient tracer : measured vertical distribution of  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  (F-113) in the North Pacific Subarctic gyre. *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 188-191.