

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
Faculté des Sciences

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

Contrôles physico-chimiques sur les teneurs en DMS, DMSP et DMSO de la glace de banquise estivale de l'Océan Austral (ISPOL Cruise, Western Weddell Sea, déc. 2004) : implications climatiques)

GOOSSENS Thomas

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de
Licencié en Sciences Géographiques*

Sous la direction du professeur J.-L. Tison

Année académique 2006-2007

Le DMSP (Dimethylsulfopropionate) est un composé organique sécrété par certaines espèces de phytoplancton en vue, notamment, de résister aux basses températures et aux hautes salinités existant dans la glace de mer des régions polaires. Lors de la dégradation de ces algues, le DMSP se transforme en une série de composés dont le Dimethylsulfure (DMS) qui est un gaz. Ce gaz est rapidement libéré dans l'atmosphère où il peut s'oxyder en SO_4^{2-} et former des aérosols. Ces derniers sont particulièrement importants dans le cadre du contrôle du climat terrestre puisqu'ils forment des noyaux de nucléation pour la condensation dans les nuages. Ils contribuent dès lors directement (aérosols) et indirectement (condensation) à la limitation de l'énergie solaire incidente, contrebalançant ainsi partiellement l'effet des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 ...). Les premières mesures (encore très partielles et rares) de DMS(P) dans la glace de banquise indiquent des niveaux de deux ordres de grandeur supérieurs à ceux des eaux océaniques de surface, indiquant par là un haut potentiel de production, intégré sur une très grande surface se reconstruisant chaque année (banquise annuelle, 20 millions de km^2 en Antarctique).

Le présent travail a pour but de caractériser le contenu en DMS, DMSP et DMSO d'une série de carottages de glace par Chromatographie en phase gazeuse. L'échantillonnage a été effectué lors de la croisière ISPOL du Polarstern, organisée sous l'égide de l'Alfred Wegener Institute for Polar und Meeres Forschung (AWI), et qui s'est déroulée du 6 Novembre 2004 au 19 janvier 2005 en Mer de Weddell Occidentale.

Ces concentrations ont été comparées à une série de données physico-chimiques et biologiques déjà disponibles sur les mêmes sondages, afin de mettre en évidence les contrôles des variables environnementales sur la production et les flux de DMS vers l'atmosphère. Ce mémoire a par ailleurs été mené en collaboration étroite avec un mémoire similaire réalisé sur des glaces de banquise printanière au large des stations Dumont Durville (F) et Casey (A)¹

¹ Contrôles physico-chimiques sur les teneurs en DMS, DMSP et DMSO de la glace de banquise printanière de l'Océan Austral (ARISE cruise, Casey Station, Sept.-Oct. 2003) : implications climatiques (CARNAT Gauthier, 2007).

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont permis la réalisation de ce mémoire, et plus particulièrement à :

- M. Tison pour m'avoir accueilli plusieurs mois au sein du Laboratoire de Glaciologie ainsi que pour ses encouragements « Ca va les gars ? »
- Saïda pour avoir été si disponible et pour son investissement dans la mise au point d'une méthode « reproductible »
- Fred pour ses nombreux coups de pouce théoriques et sa disposition à retrouver les l'information manquante dans les sous-dossiers de son ordinateur
- « Monsieur » Gauthier pour sa bonne humeur de travail, même le samedi par -25°C
- Tak pour sa précieuse aide informatique
- Tous les membres du Laboratoire de Glaciologie pour l'ambiance conviviale qui régnait dans tout le couloir
- Tanguy et Cédric (dont je remercie encore l'assistance de dernière minute) pour tous les agréables et indispensables moments de détente

Table des matières

1	Introduction.....	1
2	Objectifs du mémoire.....	2
3	Synthèse bibliographique.....	3
3.1	LA GLACE DE MER.....	3
3.1.1	Structure et composition	3
3.1.2	Formation	4
3.1.2.1	<i>Température du maximum de densité et point de congélation</i>	<i>4</i>
3.1.2.2	<i>Les types de glace et leur genèse.....</i>	<i>5</i>
3.1.2.3	<i>Résumé : formation chronologique de la glace de mer</i>	<i>6</i>
3.1.3	Salinité globale de la glace de mer.....	8
3.1.3.1	<i>Processus d'incorporation</i>	<i>8</i>
3.1.3.2	<i>Types d'inclusions de saumure dans la glace de mer.....</i>	<i>8</i>
3.1.3.3	<i>Mécanismes de désalinisation de la glace</i>	<i>9</i>
3.1.4	Biologie dans la glace de mer.....	10
3.1.4.1	<i>Incorporation.....</i>	<i>10</i>
3.1.4.2	<i>Diversité des organismes.....</i>	<i>10</i>
3.1.4.3	<i>Communautés algales</i>	<i>11</i>
3.1.4.4	<i>La glace de mer comme habitat : avantages et inconvénients.....</i>	<i>12</i>
3.1.4.5	<i>Adaptations aux conditions extrêmes de température et salinité</i>	<i>13</i>
3.2	DMS, DMSP, DMSO : INTRODUCTION	14
3.3	LE DIMETHYLSULFONIOPROPIONATE (DMSP).....	16
3.3.1	Les espèces productrices	16
3.3.2	Rôles du DMSP.....	17
3.3.2.1	<i>Régulateur osmotique.....</i>	<i>17</i>
3.3.2.2	<i>Cryoprotectant</i>	<i>17</i>

3.3.2.3	<i>Défense contre le broutage</i>	17
3.3.3	Concentrations en DMSP.....	18
3.3.4	[DMSP] intracellulaire : facteurs influençant	18
3.3.4.1	<i>Nature de l'espèce</i>	18
3.3.4.2	<i>La salinité</i>	18
3.3.4.3	<i>La température</i>	19
3.3.4.4	<i>L'irradiance</i>	19
3.3.4.5	<i>Nutriments</i>	19
3.3.5	Devenir du DMSP cellulaire : rejet du DMSP dans le milieu.....	20
3.3.5.1	<i>Exudation</i>	20
3.3.5.2	<i>Autolyse des cellules</i>	20
3.3.5.3	<i>Broutage</i>	20
3.3.5.4	<i>Infection virale</i>	21
3.3.6	Devenir du DMSP dissout : consommation bactérienne ..	21
3.3.7	Concentrations en DMSPT de la glace de mer : influence de la biomasse et de la composition de la communauté algale	21
3.3.8	Conclusion	22
3.4	Le Dimethylsulfure (DMS)	23
3.4.1	Facteurs contrôlant les concentrations en DMS.....	23
3.4.1.1	<i>Facteurs biologiques</i>	23
3.4.1.2	<i>Processus physico-chimiques</i>	24
3.4.2	Concentrations en DMS observées.....	24
3.4.3	Conclusion	24
3.5	Le Dimethylsulfoxyde (DMSO).....	25
3.5.1	Genèse du DMSO	25
3.5.1.1	<i>Photo-oxydation du DMS</i>	25
3.5.1.2	<i>Oxydation enzymatique</i>	25
3.5.1.3	<i>Synthèse intracellulaire</i>	25

3.5.2	Rôles biologiques du DMSO	26
3.5.2.1	DMSO intracellulaire.....	26
3.5.2.2	DMSO présent dans le milieu : substrat bactérien.....	26
3.5.3	Facteurs contrôlant les concentrations en DMSO _T	26
3.5.3.1	L'oxydation	27
3.5.3.2	Consommation par les micro-organismes.....	27
3.5.4	Concentrations en DMSO observées.....	27
3.5.5	Conclusion	27
3.6	Processus atmosphériques.....	28
3.6.1	Diffusion banquise - atmosphère	28
3.6.2	Diffusion eau de mer – atmosphère	28
3.6.3	Devenir du DMS atmosphérique.....	29
3.6.4	Impacts climatiques des produits d'oxydation du DMS ...	29
3.6.5	Importance relative des émissions de DMS à l'origine des noyaux de condensation	30
4	Matériel et méthode	31
4.1	Principe général de la méthode.....	32
4.2	Découpe	32
4.3	Extraction du gaz	33
4.3.1	Broyage à sec et à basse température.....	33
4.3.1.1	La gamelle	33
4.3.1.2	Le broyage.....	34
4.3.1.3	Inconvénients.....	34
4.4	Analyse par chromatographie en phase gazeuse	35
4.4.1	Principe général.....	35
4.4.2	Appareillage.....	35
4.4.2.1	Phase de purge.....	36

4.4.2.2	<i>Phase de trap</i>	36
4.4.2.3	<i>Injection dans le chromatographe</i>	37
4.4.2.4	<i>Remarque</i>	38
4.4.3	Calibration	39
4.4.3.1	<i>Préparation des standards</i>	39
4.4.3.2	<i>Nature et flux du gaz porteur et durée du purge & trap</i>	40
4.4.3.3	<i>Température et ajustement du piège à eau</i>	40
4.4.3.4	<i>Sensibilité du FPD</i>	40
4.4.4	Régression	41
4.4.5	Mesure des concentrations des échantillons de glace	42
4.4.5.1	<i>Mesure du DMS</i>	42
4.4.5.2	<i>Récupération de la poudre de glace</i>	43
4.4.5.3	<i>Mesure du DMSP</i>	43
4.4.5.4	<i>Mesure du DMSO</i>	44
4.4.5.5	<i>Calcul des concentrations</i>	44
5	Résultats et discussion	45
5.1	Présentation des résultats	45
5.1.1	Profils DMSP et DMS.....	45
5.1.2	Autres paramètres.....	45
5.2	Tendances moyennes	46
5.2.1	Dimethylsulfure (DMS).....	46
5.2.2	Dimethylsulfoniopropionate (DMSP).....	47
5.2.3	DMSP + DMS	48
5.3	Profils des stations	49
5.3.1	Température	50
5.3.2	Salinité de la glace	50
5.3.3	Salinité des saumures	50
5.3.4	Volume relatif de saumures	50

5.3.5	DMSP et DMS	52
5.3.5.1	Station 29/11/04.....	52
5.3.5.2	Station 04/12/04.....	54
	Station 09/12/04.....	56
5.3.5.3	Station 14/12/04.....	58
5.3.5.4	Station 19/12/04.....	60
5.3.5.5	Station 25/12/04.....	62
	Station 30/12/04.....	64
5.3.5.6	Traits communs des profils DMS, DMSP et DMS : DMSP.....	65
5.4	Confiance aux mesures en différé.....	68
5.4.1	DMSP.....	68
5.4.2	DMS.....	69
5.4.3	DMSO	70
5.5	Discussion des résultats	71
5.5.1	Hypothèse du rôle de la biologie	75
5.5.2	Rôle des différentes communautés algales	78
5.5.3	Rôle de la température et de la salinité.....	81
5.5.4	Rôle des nutriments	87
5.5.5	Conclusion	88
6	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	89
7	BIBLIOGRAPHIE.....	90

1 Introduction

Une des caractéristiques majeures des océans polaires est l'existence d'une couverture de glace de mer dont l'extension maximale, en novembre, représente jusqu'à 6 % de la surface terrestre. En termes de superficie, l'Océan Austral peut ainsi être recouvert d'une couche de glace d'une superficie variant annuellement entre 4 et 20 millions de km² (Comiso 2003).

Dans le cadre actuel des recherches sur le réchauffement climatique, l'un des aspects essentiels est l'élaboration de modèles capables de prédire le climat futur. Or il s'avère que si certains rôles climatiques de l'écosystème banquise sont bien compris et intégrés dans les modèles globaux, tels que l'influence de son albédo sur le bilan radiatif (Dieckmann et Hellmer 2003), d'autres ne sont que partiellement compris voire négligés.

Ainsi, les modèles de prédiction du climat considèrent la banquise comme une barrière totalement hermétique aux échanges gazeux entre océan et atmosphère. Il s'agit en réalité d'une simplification abusive, celle-ci pouvant présenter des conditions de perméabilité permettant d'assurer ces échanges lors de l'été, lorsque les températures permettent une fonte substantielle (Golden et al. 1998).

Parmi les gaz incriminés dans la régulation du climat, on entend le plus souvent parler du CO₂, gaz à effet de serre dont les concentrations ont progressivement augmenté depuis la révolution industrielle suite à l'utilisation de combustible fossile (Crowley 2000, Delworth et Knutson 2000, Sabine et al 2004, Meehl et al 2005). Cette hausse de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone est en partie contre-balançée par les océans capables de piéger environ 30 % du CO₂ produit annuellement (Bates 2000, Sabine 2004). Ceux-ci agissent en effet comme une pompe à carbone à la fois physique, par le biais de la solubilisation accrue du CO₂ lors du refroidissement des eaux de surface et biologique, via la création de tissus mous et de squelettes carbonatés par les organismes marins. Du fait que la banquise abrite toute une série de micro-organismes notamment autotrophes (Ackley et Sullivan 1994), la contribution de celle-ci dans la pompe à carbone ne peut être négligée.

On entend cependant bien moins parler du DMS, ou diméthylsulfure dont l'impact climatique est tout à fait contraire à celui du CO₂. En effet, ce composé, produit quasi exclusivement par certaines espèces d'algues marines, est à la base d'une série de réactions chimiques atmosphériques conduisant à la formation d'aérosols jouant le rôle de noyaux de condensation pour les nuages et renforçant ainsi la part du rayonnement solaire incident réfléchi vers l'espace (Stefels 1997). Il s'avère justement que la banquise est un milieu extrêmement riche en DMS, avec des valeurs moyennes 6 fois supérieures à celles enregistrées pour les océans (3nM) dans le cas des mesures réalisées dans le cadre du présent travail.

Comprendre et améliorer nos connaissances sur les différents processus physiques et biogéochimiques se produisant au sein de la banquise est donc essentiel si l'on souhaite pouvoir évaluer l'impact de celle-ci sur les échanges de CO₂ et de DMS avec l'atmosphère et par voie de conséquence sur le climat. C'est ce à quoi s'attache le projet SIBCLIM (Sea ice Biogeochemistry in a Climate Change perspective) dont l'objectif est d'arriver à l'élaboration d'un modèle biogéochimique de la glace de mer (SIMCO).

Dans la mesure où il déterminera les concentrations en DMS (ainsi qu'en DMSP et DMSO, deux composés en étroite relation avec le DMS) de sept carottes de glace de mer estivale prélevées en mer de Weddell, ce mémoire s'inscrit pleinement dans ce projet. Il tentera d'expliquer les valeurs obtenues à l'aide des données disponibles pour d'autres paramètres physico-chimiques et biologiques.

2 Objectifs du mémoire

Ce mémoire, qui s'inscrit dans le projet de recherche SIBClime (Sea Ice Biogeochemistry in a Climate Change Perspective), a pour objectif principal de déterminer les profils haute résolution de concentration en DMSP, DMS et DMSO de sept carottes de glace de mer estivale.

Il vise également à mettre au point une nouvelle technique de mesure de ces concentrations, non affectée par les phénomènes de conversion du DMSP en DMS. Celle-ci consiste à combiner l'extraction des gaz par broyage à sec d'un échantillon de glace (Dry-crushing) aux mesures de ceux-ci par chromatographie en phase gazeuse couplée à une ligne de purge & trap.

Grâce à un jeu de données préexistant et obtenu sur des carottes jumelles au moment de la mission ISPOL, nous pourrions évaluer l'impact de la conservation à long terme (2 ans) des carottes de glace sur les potentiels phénomènes de perte que pourraient subir les composés qu'elles contiennent.

La comparaison de nos résultats avec d'autres données physiques et biogéochimiques (Chlorophylle-a, température, salinité, nutriments, composition de la biomasse,...) disponibles pour certaines carottes sur certaines profondeurs, permettra de déterminer quels sont les facteurs influençant le plus la forme de nos profils et d'ainsi mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la distribution du DMSP, DMS et DMSO au sein de l'épaisseur de glace.

Finalement, nos données pourront en partie servir à la paramétrisation d'un nouveau modèle biogéochimique de la glace de mer (SIMCO) qui, couplé à un modèle déjà opérationnel de la couche supérieure de l'Océan Austral (SWAMCO), fournira une base de données sur les échanges de CO₂ et de DMS, deux gaz à effet climatique opposé, entre l'océan et l'atmosphère.

3 Synthèse bibliographique

3.1 La glace de mer

3.1.1 Structure et composition

Selon les conditions de température et pression régnant lors de la formation de la glace, celle-ci peut apparaître sous une douzaine de formes différentes. A la surface de la Terre, en conditions d'équilibres, la glace apparaît sous la forme Ih, désignant une cristallisation de l'eau dans le système hexagonal. L'agencement de celui-ci est dicté par la position régulière des atomes d'oxygène (arrangement tétraédrique), les atomes d'hydrogène étant distribués aléatoirement dans la structure.

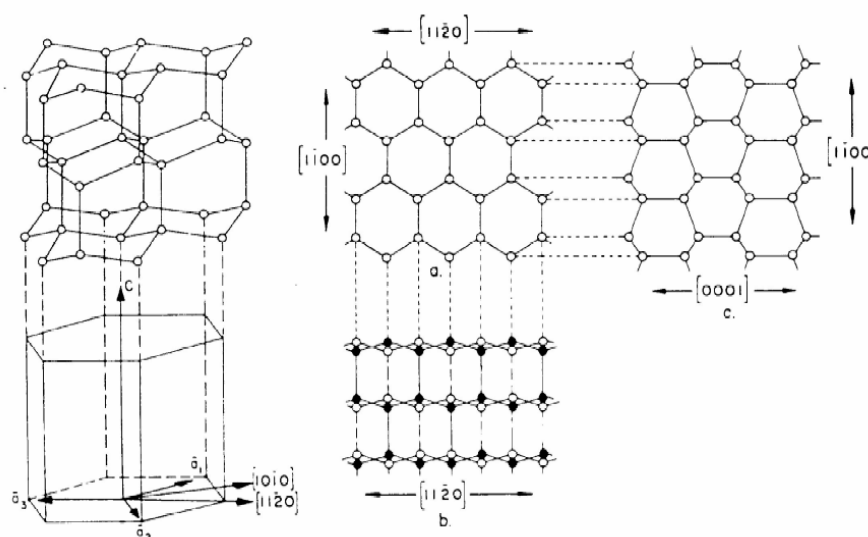


Figure 1 : Structure cristalline de la glace (Weeks et Ackley 1986)

Comme l'indique la figure 1, les atomes d'oxygène se répartissent de manière hexagonale suivant des plans parallèles, appelés plans basaux et caractérisés par les axes-a. Ces plans correspondent à la direction de croissance la plus rapide de la glace. La direction perpendiculaire à ceux-ci correspond à l'axe optique ou axe-c qui détermine l'orientation du cristal.

L'arrangement des molécules d'eau dans un tel système conduit à deux propriétés remarquables de la glace :

- Augmentation du volume spécifique, c'est-à-dire une diminution de la densité. Cette caractéristique explique la flottabilité de la glace.
- Dans la phase liquide, chaque ion est emprisonné au sein d'un cluster de molécules d'eau, du à la forte polarité de celles-ci. Dans la phase solide, l'arrangement régulier des molécules d'eau restreint fortement les possibilités d'inclusion d'impuretés au sein de la structure. En effet, les restrictions de taille et de charge qu'impose le réseau cristallin vis-à-vis des impuretés sont telles que seule une faible part de celles-ci pourront être incorporées à la structure. Seuls quelques ions tels que l'ammonium ou le fluor et quelques gaz remplissent ces conditions. Ainsi, lors de la formation des cristaux de glace, la majorité des ions contenus dans l'eau de mer (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^- , CO_3^-) sont rejetés à l'avant du front de gel. Il en résulte la concentration progressive des sels dans des inclusions liquides, appelées saumures, contenues au sein de la matrice de glace (Weeks et Ackley 1986, Eicken 2003). Les processus gouvernant la formation de ces inclusions seront détaillés plus loin.

Du fait de ce rejet des impuretés du réseau cristallin, la glace de mer ne forme pas une solution solide.

Globalement, elle peut donc être considérée comme un solide poreux constitué d'une matrice de glace pure contenant des inclusions liquides et gazeuses.

Notons dès à présent que du fait de l'augmentation progressive de la salinité des saumures (brines), il est possible, même avec des températures allant jusqu'à -30°C (couramment rencontrées en Antarctique), de maintenir une phase liquide qui permettra d'abriter des micro-organismes dont les adaptations à ces conditions extrêmes sont à l'origine de la production du DMS (Voir 3.1.4.5).

3.1.2 Formation

3.1.2.1 Température du maximum de densité et point de congélation

La glace de mer se forme suite au refroidissement de l'eau de mer au contact de l'atmosphère.

Comme nous l'indique la figure 2, la présence de sel dans l'eau a pour effet d'abaisser son point de congélation (T_g) ainsi que, de manière plus rapide, la température du maximum de densité ($T_{\rho \max}$). La valeur seuil de 24,695 psu distingue l'eau douce à légèrement salée de l'eau de mer dont la salinité moyenne généralement admise est de 34 psu pour un point de congélation de $-1,86^{\circ}\text{C}$.

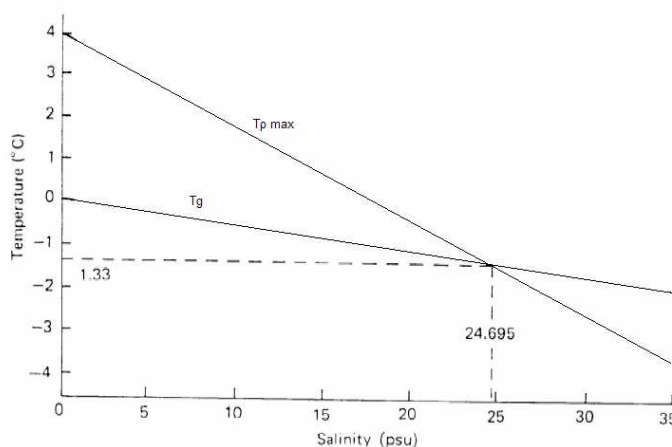


Figure 2 : évolution de la température du maximum de densité ($T_{\rho \max}$) et du point de congélation (T_g) en fonction de la salinité (adapté de Knauss 1997)

La partie droite du graphique concerne donc l'eau de mer, pour laquelle, contrairement aux eaux douces, $T_{\rho \max}$ est inférieure à T_g . Cette propriété a pour effet que lorsqu'une eau de mer est refroidie à partir de la surface, se met en place une distribution verticale instable de densité menant à un mouvement de convection (Weeks et Ackley 1986). En effet, l'eau de surface, plus dense du fait de son refroidissement, plonge et force l'eau plus profonde et plus chaude à remonter en surface où elle se fait refroidir à son tour. Ce processus d'homogénéisation, appelé convection thermohaline, a lieu tant que l'entièreté de la couche supérieure d'eau² n'aura pas atteint la température du point de congélation. Une fois ce processus achevé, c'est-à-dire que la température du point de congélation est atteinte sur tout le profil vertical, la glace peut commencer à se former (Eicken 2003).

² Limitée à la pycnoclyne, ligne en-deçà de laquelle les eaux sont à nouveau plus froides et donc plus denses, déterminant la limite inférieure de la couche de mélange.

3.1.2.2 Les types de glace et leur genèse

Il convient dans un premier temps de différencier la landfast ice de la pack ice. La première correspond à de la glace de mer formée en bordure du continent, en eaux peu profondes et immobiles du fait qu'elle soit ancrée au rivage. La seconde caractérise tout type de glace de mer formée en océan ouvert autre que landfast ice et qui peut donc dériver (Armstrong et al. 1969). Du fait que les carottes de glaces analysées dans le cadre de ce mémoire soient de type pack ice nous ne nous étendrons pas aux types texturaux rencontrés dans la landfast ice.

Dans ce paragraphe, seront classifiés les différents types de glace sur base de leur texture et de leurs conditions de formation.

Glaces granulaires

D'un point de vue textural, ces glaces se présentent sous l'aspect d'un assemblage de fins grains et sont composées de cristaux isométriques dont la taille est inférieure au centimètre (Eicken et Lange, 1989). D'après leur mode de formation on peut distinguer trois sous-ensembles de glaces granulaires :

- Glace de frasil
- Glace d'infiltration
- Glace surimposée
- Glace de platelet (ce type de glace n'étant pas rencontré dans nos carottes, il ne sera pas détaillé)

GLACE DE FRASIL

Les premiers cristaux de glace à être générés, en forme de plaquettes, spicules ou aiguilles aux contours arrondis et mesurant de 1 à 3 mm de diamètre et de 1 à 10 mm de largeur, forment ce que l'on appelle le frasil (Weeks 1998, Eicken 2003). Ceux-ci naissent en surface ou au sein de la colonne d'eau. Leur densité étant moindre que celle de l'eau de mer, ils remontent en surface pour s'y accumuler en agrégats, qui, par coalescence, formeront une couche de la glace continue. Quatre mécanismes peuvent générer un tel type de glace (Weeks et Ackley 1986) :

- L'action du vent et des vagues engendrant des turbulences dans l'eau de mer. D'après Jeffries (1994) ce serait le processus prédominant de formation de frasil dans la glace de mer.
- La détente adiabatique des eaux profondes remontant vers la surface et dont la température du point de congélation s'abaisse suite à la variation de pression due à la diminution de la profondeur.
- Un processus de double diffusion entre deux masses d'eau de salinité différente, toutes deux à leur température de congélation respective. Le coefficient de diffusion de la chaleur étant plus intense que celui des sels, la masse d'eau moins salée, initialement plus chaude se refroidit plus vite qu'elle ne s'enrichit en sels, ce qui permet la formation de cristaux de frasil au niveau de l'interface des deux masses d'eau.
- La convection thermohaline, engendrée par la congélation de l'eau de surface. Cette congélation, entraînant un rejet des sels, est à l'origine d'une couche d'eau froide et plus salée et donc plus dense. Cette couche située à l'interface glace/eau plonge dans l'eau de mer sous-jacente et y subit un processus de double diffusion.

GLACE D'INFILTRATION (SNOW ICE)

Ce type de glace est caractérisé par des cristaux de forme polygonale présentant des contours abrupts. Outre par sa structure moins compacte, il se différencie du frasil par la taille supérieure de ses cristaux (Gow et al. 1982). La snow ice est issue de la congélation d'une couche de neige déposée sur la glace de frasil et gorgée d'eau de mer. La formation de ce type de glace peut être expliquée par deux processus (Jeffries et al. 1994) :

- Apport d'eau de mer par les embruns.
- Apport d'eau de mer par infiltration suite au rééquilibrage isostatique de la glace sous le poids de la neige (flooding).

Ce type de glace peut facilement se différencier de la glace de frasil via sa signature isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ négatif) ainsi que via sa salinité sensiblement plus faible (Kawamura et al. 1997).

GLACE SURIMPOSEE

Ce type de glace, bien que présentant également des cristaux de forme polygonale se distingue de la glace d'infiltration par sa texture caractérisée par des grands grains aux limites entremêlées et l'éventuelle présence de sous-grains (Haas et al. 2001).

Cette glace trouve son origine dans les précipitations neigeuses. Sa genèse a lieu au printemps et/ou en été, lorsque la température atmosphérique permet la fonte d'une partie de la couverture neigeuse. L'eau de fonte percole et si la température au niveau de l'interface neige/glace est inférieure au point de congélation de l'eau douce, elle y regèle (Nicolaus et al. 2003).

Glace colonnaire

Avant de parler de la glace colonnaire sensu stricto, signalons l'existence d'une couche intermédiaire sous-jacente à la couche de frasil. Cette couche de transition (c'est ainsi qu'elle est dénommée), pouvant s'étendre sur une profondeur d'une dizaine de centimètres, présente une texture intermédiaire entre la glace de frasil et la glace de congélation. Elle est caractérisée par de longs cristaux verticaux (quelques centimètres) aux limites horizontales dentelées et aux limites verticales rectilignes. Cette texture est mise en place grâce à une sélection géométrique qui s'opère dès que se forme une couche continue de frasil. En effet, la formation de cette dernière induit, du fait de la présence de voisins, que les cristaux perdent un degré de liberté dans leur croissance. Ainsi seuls ceux dont l'axe-c est quasi horizontal peuvent continuer à croître sans interférer sur la croissance de leurs voisins.

Sous cette couche de transition se trouve la glace colonnaire. Ce type de glace, également appelé glace de congélation, est composé de grands cristaux (jusqu'à plusieurs cm) allongés verticalement, de taille croissante avec la profondeur et dont les axes-c sont pratiquement horizontaux. Un tel type de structure est typique d'un processus de congélation directe en conditions calmes, notamment rencontrées lors de l'existence d'une épaisse couche de glace de frasil.

On retrouve, à l'interface glace/eau de mer, une zone de contact appelée skeletal layer (Weeks 1998). Suite à l'expulsion des sels en avant du front de croissance, la salinité augmente dans une fine couche de plusieurs millimètres appelée couche limite. Le gradient de salinité qui en résulte induit un processus de rééquilibrage au cours duquel la salinité diffuse dans le sens opposé à la chaleur qui elle diffuse vers l'interface. Etant donné que le transfert des sels se fait de façon plus lente que la chaleur, la couche se refroidit. Ainsi, en avant de la zone de contact, existe une fine couche où les conditions de salinité et de température sont en désaccord avec la température locale du point de congélation. Cette couche est dite en surfusion constitutionnelle (Wettlaufer 1998 et Eicken 2003). Du fait du rejet non-uniforme des sels lors de la croissance de la glace, certaines zones sont plus ou moins concentrées en sel et en conséquence respectivement favorisées ou non du point de vue de la croissance des cristaux de glace. Il en résulte une interface présentant une morphologie dendritique, des fines lames de glaces étant entourées de saumures. Dans certains cas des saumures sont prises au piège entre deux dendrites établissant des connections latérales (Perovitch et Gow 1996).

Du fait qu'elle se forme non pas à partir de précipitations météoriques, mais bien à partir d'une eau de mer, la glace de congélation présente un $\delta^{18}\text{O}$ légèrement positif, suite à l'enrichissement de la glace en isotopes lourds (Lange et Eicken 1991).

3.1.2.3 Résumé : formation chronologique de la glace de mer

Suite au refroidissement par contact avec l'atmosphère et en conditions turbulentes modérées, c'est-à-dire une vitesse de vent inférieure à 3 m.s^{-1} (Eicken et Lange 1989), se forment les premiers cristaux de frasil (Voir ci-dessus). On parle de grease ice lorsque ceux-ci forment une accumulation de surface non consolidée.

En conditions calmes, ceux-ci vont pouvoir se consolider en une couche continue qui isolera la colonne d'eau sous-jacente des éventuelles turbulences. Débute alors un processus de congélation dont les premiers cristaux qui en sont issus subissent une sélection géométrique. Celle-ci a pour conséquence un développement exclusif de cristaux dont l'axe-c est (quasi) horizontal. Ce mode de formation en conditions calmes conduit à la mise en place d'une séquence stratigraphique typique, avec de bas en haut :

- 10 cm de glace de frasil.
- Une couche de transition d'une vingtaine de centimètres.
- Une couche de glace de congélation terminée par la skeletal layer.

Si la turbulence vient à augmenter jusqu'à atteindre des vents d'une vitesse supérieure à 10 m.s^{-1} , l'apparition de glace de congélation se fera plus tardivement. Les cristaux de frasil peuvent par contre continuer à se développer pour aboutir à la formation d'une accumulation pouvant atteindre 1 m d'épaisseur. Suite aux chocs, ces cristaux de frasil s'agglomèrent pour former des plaques circulaires dont le diamètre est généralement compris entre 30 et 300 cm. Ces formations sont appelées pancake ice. Par agrégation progressive, suite à l'action du vent et des vagues, ces « crêpes de glace » vont entrer en coalescence pour former une couche de glace continue (Lange 1989) sous laquelle peut alors se développer de la glace colonnaire suivant les processus susmentionnés.

Au fil des saisons, la texture de la partie sommitale de la banquise pourra éventuellement être implémentée d'une couche de glace d'infiltration et de glace surimposée.

La figure 3 reprend les différentes textures de glace rencontrées dans le cas d'une succession idéale. Sur le terrain, celle-ci pourra quelque peu différer suivant les conditions de formation.

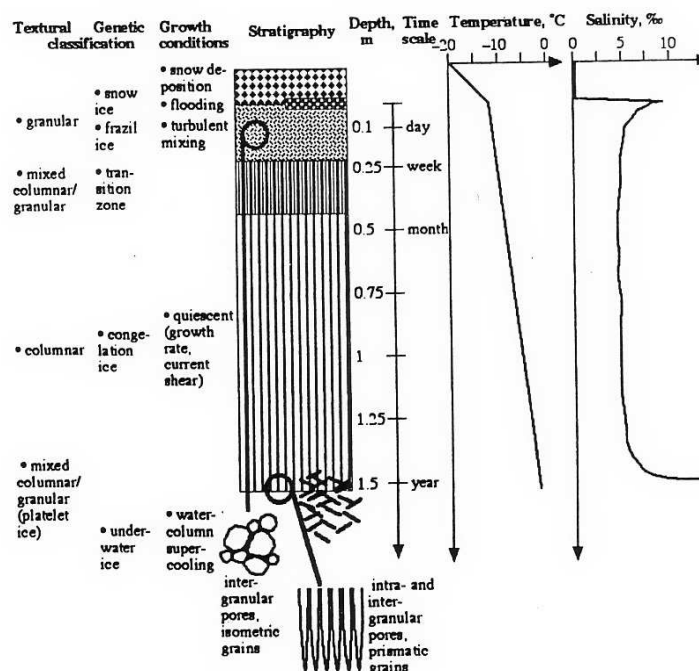


Figure 3 : les différentes textures de glace ainsi que leurs conditions de croissance (Eicken 2003).

Finalement, il convient de signaler que le couvert de glace peut subir deux processus d'épaississement dynamique :

- Le Rafting, mécanisme de chevauchement de plaques de glace sous l'action du vent et des marées (Lange et al. 1989 et Arrigo 2003).
- Ridging, mécanisme de soulèvement ou abaissement de plaques de glace de part et d'autre d'une ride de pression suite à leur entrée en collision provoquée par l'existence de courants convergents. Ce phénomène correspond à une contrainte de déformation compressive (Haas 2003).

3.1.3 Salinité globale de la glace de mer

Suite à différents processus d'incorporation et de redistribution de la saumure détaillés ci-dessous, la salinité globale moyenne de la glace de mer est comprise entre 6 ‰ dans le cas de la glace annuelle et 4 ‰ pour la glace pluriannuelle (Weeks et Ackley 1986, Eicken 2003). Les inclusions de saumure étant la seule source d'eau liquide au sein de la matrice de glace, elles sont capitales pour la survie et le développement de la micro-biologie au sein de la banquise. C'est la raison pour laquelle nous nous y intéresserons. De plus, du fait qu'elle subisse de fortes variations saisonnières, la salinité influencera fortement la régulation de la production d'osmolytes tels que le DMSP (Voir 3.3.4.2).

3.1.3.1 Processus d'incorporation

Comme nous l'avons vu dans le cas de la formation du skeletal layer, la saumure contenue dans la glace de congélation résulte de son emprisonnement suite au développement de connections latérales entre les lamelles de glace en croissance.

Dans le cas de la glace de frasil, les saumures résultent de l'emprisonnement de poches d'eau au niveau des interstices existant entre les cristaux de frasil (Tucker et al. 1984). Suite à l'agrégation de nouvelle glace formée, cette couche poreuse de frasil et d'inclusion de saumures subit une compression, qui lorsqu'elle atteint un certain niveau rend la couche imperméable. Cette imperméabilité empêche alors le drainage de la saumure (Moore et al. 1994). La quantité de saumure présente dans ce type de glace est nettement inférieure à celle que l'on trouve dans la glace de congélation.

L'intensité de l'incorporation des saumures déterminera la salinité globale de glace (Eicken 2003). En outre, plus la croissance de la glace est lente, moins la salinité des saumures sera élevée. En effet, les processus de diffusion et de convection peuvent sensiblement diminuer la quantité de sel avant que la saumure ne soit piégée (Nakawo et Sinha, 1981).

3.1.3.2 Types d'inclusions de saumure dans la glace de mer

On distingue trois formes d'inclusions de saumures :

- **Les poches de saumure** (brine pockets)
Ce sont des inclusions en forme de bulles généralement isolées les unes des autres. Elles sont localisées au-delà de la skeletal layer (Niedrauer et Martin 1979, Wakatsuchi et Kawamura 1987).
- **Les lits de saumure** (brine layer)
Cette structure se forme lorsque les poches de saumures entrent en coalescence suite au réchauffement de la glace (Perovich et Gow 1996)
- **Les chenaux de saumure** (brine channels)
Leur formation est également due à la coalescence de poches de saumure. Se présentant en fins tubes verticaux d'environ 5 mm de diamètre, ils se forment entre les cristaux lors de la phase initiale de croissance de la glace. Une série de chenaux tributaires y convergent, l'ensemble évoquant ainsi la forme d'un tronc d'arbre et ses branches. Ce type de structure permet, grâce au drainage par gravité (voir point suivant, l'évacuation de la saumure hors de la matrice de glace. (Bennington 1967, lake et lewis 1970, Eide et Martin 1975, Wakatsuchi et Kawamura 1987).

3.1.3.3 Mécanismes de désalinisation de la glace

Une fois incorporées, les saumures vont subir un processus de migration qui conduira à la désalinisation progressive de la couche de glace. Quatre mécanismes sont à l'origine de cette désalinisation (Weeks et Ackley 1986) :

La migration des poches de saumure

Suite à l'existence d'un gradient de température vertical au sein de la glace, chaque poche de saumure présente un gradient de concentration. Ce gradient induit, au sein de la poche, une diffusion des sels depuis la partie supérieure, froide et salée, vers la partie inférieure, plus chaude et donc moins salée. Ainsi, à l'extrémité froide, l'eau pourra geler (du fait de la diminution de salinité) et à l'extrémité chaude la glace pourra fondre (l'eau à son contact étant devenue plus salée). On assiste de la sorte à une descente progressive de la poche de saumure.

Du fait de sa lenteur ce processus contribue faiblement au dessalage de la banquise (Weeks et Ackley 1986, Fetterer et al. 1998, Weeks 1998).

L'expulsion de saumure

Suite à la diminution de température, le liquide constituant la saumure subit un processus de séparation des phases liquides et gazeuses ainsi qu'un processus de congélation conduisant tous deux à une augmentation de la pression au sein de la poche. Si celle-ci devient suffisante, la glace enveloppant la poche se fissurera (préférentiellement suivant les lignes de faiblesses naturelles), ce qui permettra à la saumure de s'échapper (Bennington 1963, Untersteiner 1968, Cox et Weeks 1975, Weeks et Ackley 1986).

A nouveau, ce phénomène ne semble pas jouer un rôle majeur dans la désalinisation de la glace de mer (Cox et Weeks 1975, Fetterer et al. 1998).

Le drainage par gravité

Processus suivant lequel, sous l'influence de la gravité, la saumure est drainée vers l'eau de mer sous-jacente. Ce drainage s'explique par la hausse de pression que subit le réseau de saumure suite à la diminution de température et/ou au réajustement isostatique que subit la couche de glace suite à sa croissance (Eide et Martin 1975).

D'autre part, une distribution instable de la densité se mettant en place lors du refroidissement, la saumure plonge et s'échange en partie avec l'eau de mer sous-jacente. (Weeks et Ackley 1986).

Ce processus, dont l'intensité est fonction de la perméabilité de la glace et de son gradient de température (Cox et Weeks, 1975), serait le mécanisme à l'origine de la majeure partie de la désalinisation (Kingery et Goodnow 1963, Tucker et al. 1984).

La chasse d'eau (meltwater flushing)

Ce mécanisme est dû à la fonte de neige et de glace en surface. La production d'eau de fonte induit une augmentation de la pression hydrostatique dans le réseau de saumure qui est capable de contrebalancer les forces de rétention capillaire (Eicken 2003). La saumure ayant ainsi libéré les conduits, leur volume est alors en partie occupé par de l'air (Tsirikov 1979). Ce phénomène, restreint au printemps et à l'été, est considéré comme étant le plus efficace.

Notons que ces deux derniers mécanismes nécessitent une glace « perméable », c'est-à-dire dont la perméabilité (fonction du volume de saumure incorporé) est supérieure à 5 %, seuil atteint à une température d'approximativement -5°C pour une glace de salinité de 5 ‰.

En effet, en-dessous de cette valeur, le manque d'interconnection du réseau de brines ne permettra pas la percolation de l'eau (Untersteiner 1968, Cox et Weeks 1975, Golden et al 1998, Eicken et al 2000).

3.1.4 Biologie dans la glace de mer

Une partie des taxons de la biomasse contenue dans la glace de mer étant à l'origine de la production du DMS, il convient de réaliser un bref aperçu de celle-ci et de comprendre de quelle manière elle est incorporée à la banquise.

3.1.4.1 Incorporation

Avant leur développement dans la matrice de glace, les micro-algues, autotrophes et ne pouvant pas migrer de façon autonome, doivent pouvoir y être incorporées passivement. Deux mécanismes différents existent :

- **Inclusion** : lors de la phase de consolidation des cristaux de frasil, des organismes peuvent être enfermés au niveau des interstices existant entre les cristaux. La biomasse peut également se retrouver enfermée lorsque deux lamelles de glace colonnaire se connectent (Weeks et Ackley 1986, Lizotte 2003).
- **Scavenging** : ce terme regroupe quatre processus d'incorporation des organismes au sein de la couche de glace et qui peuvent les concentrer jusqu'à un facteur de 4 à 10 fois supérieur à l'eau de mer originelle, d'où l'autre appellation : **concentration active** (Ackley et al. 1987, Ackley et Sullivan 1994). Quatre processus contribuent à ce phénomène :
 - Adhérence de cellules aux cristaux de glace en mouvement dans la colonne d'eau de mer.
 - Action des vagues qui permet l'entraînement de cellules dans la couche de grease ice faisant ainsi office de filtre à particules.
 - Insertion d'algues, initialement contenues dans l'eau, au sein de la matrice de glace suite à un événement de flooding.
 - Rétention d'algues suite à l'injection d'eau de mer dans les brine channels ou dans des fractures de la couche de glace.

Les hétérotrophes sont quant à eux incorporés par le processus de **colonisation** qui consiste en la migration d'organismes au sein de la couverture de glace via les chenaux de saumure.

3.1.4.2 Diversité des organismes

Lorsque l'on s'intéresse à la micro-biologie de la glace de mer, il ne faut pas perdre de vue que les connaissances concernant la diversité de cette dernière sont encore incomplètes, et ce pour deux raisons :

- La limitation des outils de recherche adaptés à un milieu si extrême.
- Un manque de description de certains taxons lié d'une part au fait que celle-ci est fonction de l'intérêt que les scientifiques portent sur un groupe plutôt qu'un autre et d'autre part au fait que certains groupes sont plus facilement identifiables que d'autres.

Différentes approches permettent de classifier les organismes vivant dans la banquise (Lizotte 2003):

- Différenciation entre les organismes incorporés accidentellement (associations circonstancielles) et ceux utilisant la glace de mer comme réel habitat (associations fonctionnelles). Notons que cette distinction, basée sur la mesure des abondances relatives (par rapport à la masse d'eau originelle) et de l'activité biologique (métabolisme et croissance) n'est pas toujours évidente.
- Différenciation taxonomique, qui rappelons le, est biaisée par l'intérêt différentiel porté sur les différents groupes.
- Distinction basé sur le comportement écologique des organismes. On sépare ainsi les autotrophes (photo-autotrophes et chemo-autotrophes) des hétérotrophes, sans oublier la catégorie intermédiaire des mixotrophes.

Nous ferons ici référence à une classification basée sur le comportement écologique.

Photo-autotrophes

C'est ce groupe qui est à l'origine des émissions de DMS. Parmi celui-ci on retrouve des protistes parmi lesquels des diatomées, des dinoflagellés, des prymnesiophytes, des prasinophytes, des cryptophytes et des euglénophytes ainsi qu'une espèce de ciliés et dans une moindre mesure certaines espèces de cyanobactéries (Lizotte 2003).

Les efflorescences les plus communes sont celles de diatomées et plus particulièrement les pennées. Des accumulations de biomasse comparables peuvent être rencontrées lors de blooms de *Phaeocystis* ou de dinoflagellés.

L'efflorescence la plus importante a lieu au printemps lorsque la luminosité augmente (Lizotte et Sullivan 1992). Celle-ci est ensuite atténuée du fait de :

- La diminution progressive des nutriments suite à leur utilisation.
- La réduction des micro-habitats disponibles suite à la fonte.
- L'activité des hétérotrophes.

Hétérotrophes

Parmi les groupes de protistes contenant des espèces autotrophes, certains incluent également des espèces hétérotrophes. C'est le cas par exemple des dinoflagellés, des chrysophytes, des cryptophytes et des euglénophytes (Lizotte 2003).

Parmi ceux-ci, les dinoflagellés sont les brouteurs d'algues photosynthétiques qui dominent dans la glace de mer.

Les bactéries, ayant un rôle de décomposeur, sont quant à elles les hétérotrophes les plus abondants dans la glace de mer. Elles sont souvent attachées à des algues (bactéries épiphytes) et plus particulièrement à certaines espèces de diatomées.

Quelques virus ainsi que quelques espèces de champignons ont pu être identifiés mais les connaissances à leur sujet sont à l'heure actuelle encore minimes (Brierley et Thomas 2002).

3.1.4.3 Communautés algales

Dès lors que les mécanismes de mise en place de la banquise et d'incorporation de la biomasse en son sein ont été expliqués, nous pouvons nous pencher sur les différentes communautés algales qui s'y développent. Nous ne traiterons à nouveau que des cas rencontrés dans la pack-ice.

Ce sont dans les zones de glace en contact avec de l'eau de mer que se développent les communautés algales. Cela s'explique par le fait que le premier facteur contrôlant leur croissance est l'accès aux nutriments (Thomas et Papadimitriou 2003). Trois types de glace se démarquent ainsi :

- La glace de frasil qui, lors de sa formation, peut emprisonner quelques populations algales du bloom précédent (Garrison et al. 1989).
- la skeletal layer.
- la glace d'infiltration.

Trois grandes communautés algales peuvent donc être distinguées (figure 4) :

- **Communautés de surface**

Elles sont situées dans la partie supérieure de la couverture de glace et reçoivent la plus grande quantité de lumière. Leur proximité avec l'atmosphère leur impose de fortes variations de températures. La disponibilité en nutriments est assurée par des infiltrations d'eau de mer lors d'événements de floodings dus à une surcharge neigeuse. Ces floodings de surface concernent 15-30% des pack-ice d'Antarctique (Wadhams et al. 1987, Lizotte et Sullivan 1992)

▪ Communautés internes

Elles sont situées dans les saumures, entre 10 et 30 cm de profondeur. On les retrouve également au niveau du freeboard, là où de l'eau de mer peut s'infiltrer. Elles sont souvent sujettes à de fortes variations environnementales, comme par exemple lors de certains événements de flushing. Ces communautés sont généralement associées à de la glace de frazil et se nourrissent de particules enfermées lors de sa formation. Elles dépendent également de l'échange de nutriments entre les chenaux de saumure et l'eau de mer (Lizotte et Sullivan 1992).

▪ Communautés basales

Elles sont présentes sur une vingtaine de centimètres dans la skeletal layer dont la morphologie dendritique permet l'inclusion de saumures. Leur croissance au-delà de cette couche ira jusqu'à atteindre une zone où la disponibilité en nutriments et où la forte salinité des brines limitent leur croissance. Parmi les communautés de micro-algues de la glace de mer, ce sont, bien que soumises au broutage, les plus développées du fait que les conditions environnementales soient stables et que l'accès au nutriment soit le plus favorable. (Arrigo et Sullivan, 1992).

Dans un ordre de productivité décroissante on retrouve les communautés basales puis les communautés de surface suivies des communautés internes (Arrigo 2003).

Il existe également des **communautés sous-basales** constituées de micro-organismes vivant dans l'eau de mer sous-jacente à la glace et attachés à celle-ci par des filaments. On parle de strand communities.

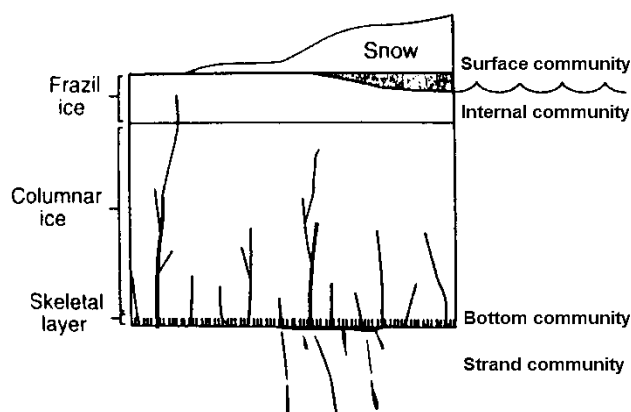


Figure 4 : communautés algales de la pack ice (adapté de Arrigo 2003)

3.1.4.4 La glace de mer comme habitat : avantages et inconvénients

La banquise apparaît a priori comme un environnement hostile caractérisé par de forts gradients de température, de salinité, de luminosité et de concentration en nutriments. Cependant, elle offre une série de micro-habitats, qui bien que présentant des inconvénients offrent une série d'avantages non négligeables (Krembs 2006).

Parmi ceux-ci, on retrouve :

- Un accès à la lumière suffisant, au cours du printemps et de l'été, à la réalisation de la photosynthèse, contrairement aux couches de la colonne d'eau sous-jacente
- Une protection contre le broutage (grazing)
- Un accès favorisé aux nutriments grâce aux échanges possible avec l'eau de mer, que ce soit via les chenaux de saumure ou via l'infiltration d'eau de mer suite à un événement de flooding.
- Une réserve d'organismes autotrophes libérés lors de la fonte et ainsi consommés par les hétérotrophes.

En ce qui concerne les inconvénients :

- De fortes variations de salinité au niveau des brines que ce soit au cours de la formation ou de la fonte de la banquise (Arrigo et Sullivan 1992).
- Des variations marquées de température suivant les saisons. Les températures s'étendent dans une gamme de valeur comprise entre -2°C au niveau de l'interface glace/eau de mer et - 35°C à la surface de la banquise.
- Une diminution en profondeur de la luminosité, renforcée par la formation d'une couverture neigeuse.

Remarquons que le développement d'une couche de neige présente ainsi à la fois un effet favorable (flooding) et un effet défavorable (diminution de la lumière) à la croissance algale.

3.1.4.5 Adaptations aux conditions extrêmes de température et salinité

Suite aux conditions extrêmes de salinité et de température qu'ils rencontrent, les organismes vivant dans la banquise ont développé différentes adaptations. Comme nous le verrons, certaines de celles-ci sont à l'origine des émissions de DMS. Ces organismes, capables de vivre à des températures inférieures à 0°C sont dits psychrophyles (Staley et Gosink 1999).

Adaptations aux températures

Celles-ci se retrouvent au niveau de quatre aspects : le taux de croissance et la physiologie des cellules, le taux d'activité enzymatique, la fluidité de la membrane cellulaire et la production de molécules cryoprotectrices.

- **Taux de croissance et physiologie des cellules** : dans un but d'économie d'énergie, ceux-ci sont tous deux réduits (Stapelford et Smith 1996).
- **Activité enzymatique** : deux mécanismes permettant de contrebalancer l'effet des basses températures :
 - Augmenter la concentration de l'enzyme considérée.
 - Exprimer un isotype ayant une meilleure efficacité aux basses températures (plus répandu).
- **Fluidité de la membrane** : celle-ci, indispensable pour certaines fonctions de l'organisme, est composée de lipides qui ont tendance à se solidifier lorsque la température diminue. Augmenter la part d'acide gras polyinsaturés (PUFAs - poly unsaturated fatty acids) permet d'atténuer cet effet (Gounot et Russel 1999).
- **Molécules cryoprotectrices** : il s'agit de glycoprotéines (dont le DMSP) synthétisées par certains groupes de micro-algues permettant d'abaisser le point de congélation et jouant en quelque sorte le rôle « d'antigel » (voir 3.3.2.2). Remarquons que celles-ci servent également de régulateur osmotique (Kirst et al. 1991, DiTullio 1998, Lee et al 2001).

Adaptations à la salinité

Les fortes variations de salinité, dues aux variations de température, induisent des contraintes osmotiques importantes.

En automne, lors de la formation de la glace, le rejet des sels induit une forte augmentation de leur concentration au sein des saumures. Selon le principe de l'osmose, l'eau du cytoplasme devrait diffuser, au travers de la membrane cellulaire, vers le milieu extérieur. Il en résulterait un assèchement progressif de la cellule pouvant conduire à sa mort. Cependant les organismes vivant dans les saumures de la glace sont capables de contrer cet effet en synthétisant des osmolytes permettant de rééquilibrer la salinité de part et d'autre de la membrane cellulaire (Thomas et Dieckmann 2002).

A l'inverse, lorsqu'au printemps, la température augmente, la fonte de la glace conduit à une forte baisse de la salinité des brines. Toujours suivant le principe de l'osmose, de telles conditions conduiraient à la diffusion de l'eau depuis le milieu extérieur vers l'intérieure de la cellule. Celle-ci serait alors turgescente et finirait par éclater (phénomène de lyse). Pour lutter contre cet effet, les micro-organismes de la glace de mer ont la capacité de décomposer et relâcher les osmolytes excédentaires.

Le risque de lyse cellulaire est un phénomène à prendre en compte lors du traitement des échantillons de glace. Nous y reviendrons plus loin (voir 4.3.1).

3.2 DMS, DMSP, DMSO : introduction

Comme nous l'avons vu, les conditions extrêmes de salinité et de température que rencontrent les micro-algues vivant au sein des inclusions de saumure, ont permis le développement d'adaptations à l'origine de la production du DMSP. Nous allons à présent le considérer un peu plus en détail ainsi que ses deux produits dérivés, le DMS et le DMSO. La Figure 5 : Schéma systémique du cycle du DMS(P) (Stefels 2007) reprend sous la forme d'un schéma systémique une excellente synthèse des trois points à venir.

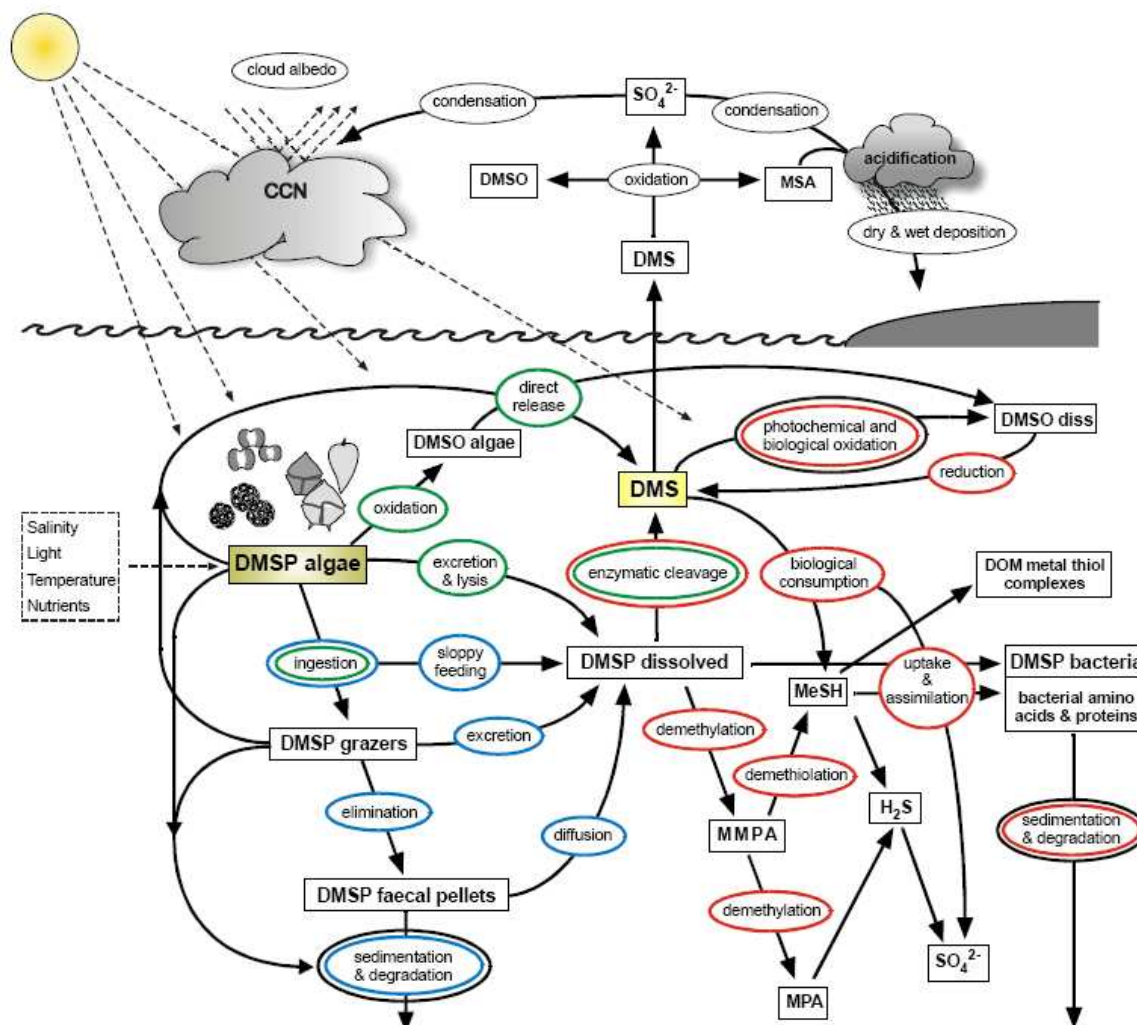


Figure 5 : Schéma systémique du cycle du DMS(P) (Stefels 2007)

Dans un premier temps nous nous tiendrons à une description de chacun des trois composés ; propriétés générales, taxons producteurs, facteurs contrôlant leurs concentrations, ...

Ce n'est que par la suite que nous nous attarderons sur les processus atmosphériques et le rôle climatique du DMS.

Mais avant cela nous présenterons un bref aperçu de l'historique des connaissances sur le sujet.

C'est Haas, qui en 1935 découvrit que l'odeur typique dégagée par la mer est due au diméthylsulfure (DMS).

Les premières recherches conduites sur le DMSP furent publiées en 1951 par Challenger. Celui-ci montra que le DMSP est le précurseur du DMS et que sa rupture est due à une activité enzymatique.

Il faut attendre les années septante pour que se développent fortement les recherches menées sur le DMS. En effet, depuis que Lovelock et al. (1972) démontrèrent que les concentrations en DMS étaient suffisantes pour compléter le cycle global du soufre, bon nombre d'études sur le DMS ont été conduites dans différents types d'environnements allant des sédiments de marées aux récifs coralliens en passant par les eaux pélagiques (Turner et al. 1988, Turner et al. 1989, Kiene & Service 1991) et les prés salés (Andreae et al. 1983, Steudler & Peterson 1984, Dacey et al. 1987, Hill et al. 1995).

Mais cet intérêt grandissant pour le DMS est également à mettre en relation avec le fait que l'on supposait que le DMS pouvait jouer un rôle de régulateur climatique important – hypothèse CLAW (Bates et al. 1987a, Charlson et al. 1987).

D'après une étude d'Andreae (1990), les concentrations moyennes en DMS dans les océans s'élèvent à 3nM (0,1 - 5nM). Mais des concentrations bien plus élevées ont pu être observées lors d'efflorescences algales, avec des pics pouvant atteindre des valeurs comprises entre 300 et 400 nM lors de bloom de *Phaeocystis* (Gibson et al. 1990, Crocker et al. 1995).

Il est aujourd'hui bien établi que le DMS, qui est quasi exclusivement produit par quelques classes d'algues marines (Reed 1983, Keller et al. 1989, Blunden et al. 1992), est un des principaux composés organiques sulfurés volatils. Avec des émissions globales estimées entre $0,5 \cdot 10^{12}$ mol S.an⁻¹ (Bates et al. 1987, Bates et al. 1992) et $1,2 \cdot 10^{12}$ mol S.an⁻¹ (Andreae 1990, Bates et al. 1992), le DMS représente entre 50 et 60 % des émissions naturelles globales de soufre.

Le début des années nonante voit apparaître les premières recherches menées sur la production de DMS au niveau de la banquise (Kirst et al. 1991). Les recherches conduites dans ce milieu se sont par la suite progressivement étoffées (Levasseur et al. 1994, Turner 1995, Malin 1997, Curran et al. 1998, Ditullio 1998, Lee et al. 2001, Trevena et al. 2001), la plupart des analyses étant conduites sur des échantillons de pack ice.

3.3 Le Dimethylsulfoniopropionate (DMSP)

Le dimethylsulfoniopropionate $[(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}]$, abrégé en DMSP, est un osmolyte organique accumulé dans les cellules de certaines espèces phytoplanctoniques (Dickson et Kirst 1986, Malin et Kirst 1997).

Les océans sont la principale source de DMSP. En effet, à l'exception de quelques espèces de plantes terrestres côtières telles que la spartine (Steudler & Peterson 1984, Dacey et al. 1987, Hanson et al. 1994), le DMSP est uniquement produit par certains groupes de macro et micro algues marines (Reed 1983, Andreae et al. 1983, Charlson 1987, Keller et al. 1989, Kirst et al. 1991).

3.3.1 Les espèces productrices

Chez le phytoplancton unicellulaire, les espèces les plus productrices appartiennent aux groupes des (Malin et Kirst 1997) :

- Prymnesiophyceae = haptophyceae
- Dinophyceae
- Bacillariophyceae (groupe des diatomées)
- Chrysophyceae
- Prasinophyceae

Parmi tous ces groupes, les espèces *Phaeocystis* sp. et *Emiliana huxleyi*, deux prymnesiophyceae, sont les mieux étudiées (Gibson et al. 1990, Kirst et al. 1993, Malin et al. 1993, Stefels et al. 1995).

Les dinophyceae et les prymnesiophyceae sont considérés comme les familles d'algues les plus productrices en DMSP. Les diatomées ne sont par contre pas, en eau de mer, des productrices majeures (Keller et al. 1989).

L'Océan Austral est dominé par deux classes principales de phytoplancton. Il s'agit des diatomés et des haptophytes, groupe comprenant les prymnesiophyceae dont *Phaeocystis antarctica* (Gabric et al. 2001).

Du fait que les diatomées dominent les eaux de surface, contrairement aux haptophytes qui dominent les couches mélangées plus profondes, il en découle que les communautés algales de la glace de mer sont dominées par les diatomées (Horner et al. 1985, Gabric et al. 2001). Combiné au fait que les diatomées de la glace de mer produisent bien plus de DMSP que leur équivalent pélagique, on peut affirmer que les diatomées de la banquise constituent une source majeure de DMSP (Levasseur et al. 1994, Trevena 2000, Lee et al. 2001). Ainsi, certains auteurs ont pu montrer que dans certains cas elles pouvaient produire des quantités de DMSP aussi élevées que celles générées par *Phaeocystis* sp (DiTullio et al. 1998).

Remarquons que ces résultats ne peuvent pas être extrapolés à l'Arctique, où les dinoflagellés et les prymnésiphytes sont rares (Horner 1985).

3.3.2 Rôles du DMSP

Le DMSP, dont les contenus intra-cellulaires peuvent varier d'une espèce algale à l'autre, semble jouer trois rôles (Vairavamurthy et al. 1985, Dickson et Kirst 1986, Keller et al. 1989, Kirst et al. 1991, Wolfe et al. 1997).

3.3.2.1 Régulateur osmotique

Suite à la forte augmentation de salinité que peuvent subir les micro-algues vivant au sein de la glace de mer, celles-ci synthétisent une série de composés, dont le DMSP agissant comme osmolyte au sein du liquide cytoplasmique. Ces osmolytes s'accumulent progressivement, de telle sorte à éviter la dessiccation cellulaire (Reed 1983, Stefels et al. 1995).

Lorsque la salinité du milieu vient à diminuer, les cellules sont capables de dégrader et relâcher le DMSP qui s'y était accumulé.

Notons que ce phénomène d'osmorégulation, admis par l'ensemble de la communauté scientifique, est également présent chez les espèces d'algues vivant dans l'eau de mer.

3.3.2.2 Cryoprotectant

Du fait que l'on observe un abaissement du point de congélation d'une solution lorsque l'on augmente sa concentration en osmolytes (Karsten et al. 1996), il a été suggéré que le DMSP pouvait également servir de cryoprotectant. Cela se confirme grâce au fait que certains auteurs ont pu constater une augmentation de la production de DMSP suite à une diminution de la température ambiante, comme nous le montre la Figure 6 (Stefels 2007).

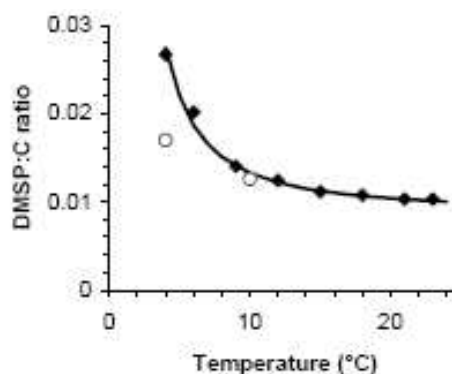


Figure 6 : effet de la température sur le rapport DMSP : carbone chez les prymnesiophytes (Stefels 2007).

3.3.2.3 Défense contre le broutage

Il a été suggéré que l'acide acrylique produit lors du clivage du DMSP par la DMSP-lyase (voir 3.3.5.3) pouvait servir à éloigner les brouteurs et donc servir de mécanisme de défense chimique. Certains auteurs vont plus loin et avancent que c'est le DMSP lui-même qui peut servir de répulsif auprès du zooplancton (Strom et al. 2003b).

3.3.3 Concentrations en DMSP

Un couplage direct de la production de DMSP avec la production primaire, estimée par la chlorophylle-a, serait très séduisant d'un point de vue de modélisation. En effet, cela permettrait des estimations directes de concentrations en DMSP à partir d'images satellitaires. Cependant, du fait que seulement certaines espèces synthétisent un tel composé et que, comme nous le verrons, les conditions du milieu l'influencent fortement, il est impossible d'établir une relation définitive entre la chl-a et le DMSP (Stefels 2007).

En outre, lorsque l'on s'intéresse aux concentrations en DMSP, il convient de distinguer les différentes formes possibles sous lesquelles il peut apparaître. En effet, alors que le DMSP contenu dans les cellules algales est sous forme particulaire (DMSP_p), une fois celui-ci libéré dans l'environnement, il passe sous forme dissoute (DMSP_d). On définit ainsi le DMSP total comme étant la somme du particulaire et du dissout :

$$\text{DMSP}_t = \text{DMSP}_p + \text{DMSP}_d$$

C'est ce dernier qui est pris en compte lors des études concernant les concentrations en DMSP contenues dans la glace de mer.

Les [DMSP_p] sont fonctions de la nature de l'espèce (Keller et al. 1989), de la salinité (Karsten et al. 1992), de la disponibilité en azote et en fer (Turner et al. 1988), de la température (Karsten et al. 1992) et de l'irradiance (Karsten 1992, Malin et Kirst 1997). Les [DMSP_d] sont influencées par la dégradation bactérienne. Les [DMSP_t], bien évidemment influencées par les précédentes, sont en outre en partie déterminées par la biomasse totale en algues et la composition des communautés (Gibson et al. 1990, Turner et al. 1995), toutes deux influencées par une série de facteurs dont la quantité disponible de nutriments.

3.3.4 [DMSP] intracellulaire : facteurs influençant

3.3.4.1 Nature de l'espèce

Comme nous l'avons vu précédemment, Keller et al. (1989) ont conclu que le DMSP est majoritairement produit, de façon variable, par quelques espèces appartenant aux groupes des Prymnesiophyceae et des Dinophyceae ainsi que, uniquement dans le cas de la glace de mer, les diatomées. Comme nous le verrons plus loin (voir 3.3.7), il en résulte que la composition en espèce des communautés algales présentes au sein de la banquise influencera la quantité totale de DMSP qui y est contenu.

Comme évoqué précédemment, la production de DMSP est largement fonction de l'espèce productrice. Certains auteurs (Stefels 1995) considèrent ce facteur comme le facteur principal régissant la concentration cellulaire en DMSP.

3.3.4.2 La salinité

De tous les facteurs, c'est celui qui a été le plus étudié du fait de son implication directe sur la synthèse de DMSP. Il n'y a plus aucun doute sur le fait qu'une augmentation de la salinité conduit à une augmentation de la concentration en DMSP et inversement (Dickson et Kirst 1986). Lors d'études menées sur des cultures de *Phaeocystis*, il s'est avéré qu'une augmentation de salinité conduit à un accroissement exponentiel de la quantité de DMSP intracellulaire (Stefels 2000).

3.3.4.3 La température

Comme nous l'avons vu, d'après l'hypothèse du cryoprotectant, les concentrations en DMSP devraient être systématiquement plus élevées lorsque les températures sont basses. Cependant, il s'est avéré que seules les macroalgues polaires contiennent significativement plus de DMSP que leurs équivalents tempérés. En effet, en ce qui concerne le phytoplancton, on n'observe pas de fortes différences de concentrations entre les espèces polaires et tempérées (Meyerdierks et al. 1997). Ce rôle « d'anti-gel » que l'on attribuerait au DMSP est à l'heure actuelle encore discuté par une partie de la communauté scientifique.

3.3.4.4 L'irradiance

Il est généralement admis que la photosynthèse est un prérequis à la synthèse de nouveau DMSP en conditions aérobiques, car le soufre capturé comme sulfate doit être réduit en sulfite (Malin et Kirst 1997). L'intensité lumineuse et la durée du jour influenceraient ainsi les concentrations cellulaires en DMSP. Ceci pourrait en partie expliquer pourquoi les concentrations en DMSP rencontrées dans la glace de mer d'hiver sont généralement plus faibles que dans la glace de mer printannière. Karsten et al. (1992) ont d'ailleurs expérimentalement constaté que la production de DMSP dans le noir est fortement réduite même dans un environnement hypersalé.

Rappelons que la proportion du rayonnement solaire incident décroît rapidement au sein d'une couche de glace. La base de la couche de glace ne reçoit ainsi à peine qu'entre 5 et 12 % du rayonnement incident (Belzile et al. 2000).

Cette relation entre luminosité et production de DMSP est toutefois sujette à débat. En effet, plusieurs arguments vont à l'encontre de cette hypothèse. Parmi ceux-ci citons :

- Le fait qu'en Antarctique, des rejets maximaux de DMS (dérivé du DMSP) ont été observés lors de la croissance de *Phaeocystis antarctica* sous des conditions de luminosité restreintes.
- Keller (1996) n'a pas trouvé de corrélation significative entre l'intensité lumineuse et la production de DMSP dans l'étude d'*Emiliana Huxleyi*.

3.3.4.5 Nutriments

La disponibilité en nutriments peut influencer la concentration en DMSP intracellulaire. Cependant, comme l'a fait remarquer Stefels (2000), l'effet global des nutriments sur la production de DMSP reste encore mal compris vu les nombreuses interactions chimiques possibles. Deux nutriments ont toutefois été sujets à des études plus approfondies. Il s'agit de l'azote et du fer.

- **L'azote:**
Andreae et al. (1986) ont observé une relation négative entre la concentration en N et en DMSP. Ainsi, lorsque les conditions deviennent déficientes en azote, on constate un remplacement des osmolytes azotés (glycine bêtaïne et proline) par du DMSP, qui rappelle le, est dépourvu d'azote.
- **Le fer**
L'activité de la cellule, et donc son volume, sont fortement liés avec la disponibilité en fer. Ainsi, lorsque les conditions deviennent limitantes, la cellule tend à diminuer son volume (ce phénomène s'applique également à l'azote), ce qui conduit à une augmentation de la concentration en DMSP intracellulaire (Keller et al. 1999a, Stefels et Van Leeuwe 1998).

Cependant, remarquons qu'en ce qui concerne les concentrations en DMSP de l'eau de mer (ou de la glace de mer), une augmentation des concentrations en fer induit une augmentation des concentrations en DMSP du fait de l'augmentation de la production primaire qui en découle (Turner et al. 1996).

3.3.5 Devenir du DMSP cellulaire : rejet du DMSP dans le milieu

Afin de mieux calculer les émissions globales de soufre au niveau de la banquise, il convient de déterminer les taux de libération des composés sulfurés organiques dans la matrice de glace ainsi que d'estimer leurs voies de dégradation. Quatre mécanismes différents sont reconnus comme étant à l'origine de la libération du DMSP intracellulaire (Stefels et al. 2007) :

- Exudation
- Autolyse
- Broutage
- Infection virale

Une fois libéré dans l'environnement le DMSP peut encore subir deux processus de dégradation liés à la consommation bactérienne :

- Déméthylation
- Clivage par action de la DMSP-lyase

3.3.5.1 Exudation

Comme précité, lorsque la salinité décroît, le DMSP est rejeté instantanément dans le milieu, ce qui suggère un rejet contrôlé par les cellules (Dickson et Kirst 1986, Kirst 1990). Ce processus de libération est considéré comme mineur.

3.3.5.2 Autolyse des cellules

Ce phénomène d'autodestruction de la cellule algale, par rupture de la membrane cytoplasmique, a lieu suite à deux phénomènes :

- Sénescence cellulaire en fin d'efflorescence.
- Changement des conditions du milieu conduisant à de trop fortes contraintes, comme par exemple lors de la fonte de la banquise.

Nguyen et al. (1988) considèrent ce processus comme la voie majeure de libération du DMSP intracellulaire.

3.3.5.3 Broutage

Certaines études ont démontré que le rejet de DMSP était nettement augmenté lorsque les cellules algales étaient broutées par des micro et macro herbivores tels que par exemple les copépodes (Dacey et Wakeham 1986, Leck et al. 1990, Daly et DiTullio 1998).

Le micro et le macro zooplancton n'ont pas toujours le même poids dans l'importance du broutage. Ainsi, dans le cas d'*Emiliana Huxleyi*, le broutage par le macro plancton est bien inférieur à celui du micro plancton (Malin et al. 1994, Wolfe et al. 1994, Christaki et al. 1996).

Remarquons que le grazing permet l'action de la DMSP-lyase du fait de sa mise en contact avec le DMSP au niveau des vacuoles digestives du micro zooplancton.

Comme nous le verrons plus loin, l'action de cette enzyme permet de dégrader le DMSP en DMS.

Mais en contraste à cette idée selon laquelle le broutage conduit à une dégradation du DMSP, Kwint et al. (1996) ont démontré qu'au contraire, le grazing pouvait concentrer le DMSP dans les pelotes fécales.

3.3.5.4 Infection virale

Malin et al. (1992) ont démontré que l'activité virale peut également augmenter le rejet du DMSP de huit à quatorze fois. En effet, des virus pathogènes infectent fréquemment les efflorescences de *Phaeocystis* ou d'*E. Huxleyi* (Jacobsen et al. 1996).

Notons que cette action microbienne peut fonctionner à la fois directement sur les cellules algales, et indirectement dans l'intestin des prédateurs ou dans les pelotes fécales (Nriagu et Holdway 1989, Kiene 1990).

3.3.6 Devenir du DMSP dissout : consommation bactérienne

Le DMSP étant un composé relativement stable dans les conditions environnementales que présentent l'eau de mer (il possède selon Dacey et Blough (1987) une demi-vie chimique supérieure à huit ans), on comprend que sa dégradation soit accélérée par d'autres processus. La consommation bactérienne est considérée comme le puits dominant de DMSP. En effet, après son rejet par les cellules algales, le DMSP devient un potentiel substrat pour les bactéries qui vont alors le décomposer suivant deux voies possibles :

- **Déméthylation**

Les bactéries vont utiliser le DMSP relargué dans l'environnement pour satisfaire à leur demande en carbone et en soufre (Zubkov et al. 2001). Cette assimilation de C et de S nécessite un processus de déméthylation, qui au final aboutira à la production de methanethiol de formule chimique CH_3SH (Kiene 1993 et Taylor 1993). Cette voie de dégradation, contrairement à la seconde ne produit donc pas de DMS.

- **Clivage par action de la DMSP-lyase**

La séparation du DMSP en d'autres composés se fait par la voie de la DMSP-lyase, enzyme utilisée par les bactéries pour assimiler le C et le S constituant le DMSP. Remarquons que les cellules algales de *Phaeocystis* sp. peuvent elles-mêmes produire cette enzyme, localisée au niveau de la membrane cellulaire, dans le but supposé de réguler leur concentration en osmolytes ou de produire de l'acrylate agissant comme répulsif vis-à-vis des prédateurs (Stefels 1995).

Ce processus, de moindre importance que le premier, est à l'origine de la production de DMS dont les propriétés seront détaillées par la suite (voir 3.4).

Précisons que cette conversion bactérienne peut également avoir lieu au niveau du DMSP concentré dans les pelotes fécales du zooplancton voire même dans leur système digestif (Nriagu et Holdway 1989, Kiene et Bates 1990).

3.3.7 Concentrations en DMSP_T de la glace de mer : influence de la biomasse et de la composition de la communauté algale

Comme nous l'avons vu dans la section concernant les producteurs de DMSP, toutes les espèces ne produisent pas les mêmes quantités de DMSP. Il en résulte donc que les concentrations en DMSP mesurées dans la glace de mer sont non seulement fonction de la quantité de biomasse qui y est incorporée mais aussi, et de manière plus significative, de la part relative de chaque espèce dans la composition de la communauté algale (Keller et al. 1989, Gibson et al. 1990, Turner et al. 1996 et Curran et al. 1998).

Deux méthodes permettent de déterminer la présence ou non d'espèces productrices en DMSP :

- Etablir un relevé taxonomique du milieu étudié
- Déterminer le rapport DMSP :chl-a de telle sorte à estimer la part de producteurs de DMSP au sein de la communauté algale.

Malgré le fait que les diatomées de la glace de mer produisent largement moins de DMSP que les algues de type *Phaeocystis* (Levasseur 1994), leur sur-représentation (jusqu'à 95% de la communauté algale) et donc leur abondance biomassique, font que les diatomées de la glace de mer sont à l'origine d'une grande part du DMSP contenu dans celle-ci.

Il faut également tenir compte de l'impact des efflorescences sur la production de DMSP. Ce phénomène, bien étudié en milieu pélagique, peut également se produire dans la glace de mer.

Dès lors, pour autant qu'une efflorescence soit monospécifique ou du moins dominée par une espèce fortement productrice en DMSP, on peut assister à une très forte hausse des concentrations en DMSP_t mesurées. De tels phénomènes ayant lieu notamment au printemps, lorsque les conditions de luminosité redeviennent favorables, on peut leur attribuer une partie de la hausse des valeurs de [DMSP_t] observées lors du passage d'une glace de mer hivernale à une glace de mer printanière.

Signalons que la quantité de biomasse algale contenue dans la banquise et la composition de celle-ci est influencée par une série de facteurs tels que :

- **La disponibilité en nutriments** parmi lesquels l'azote dont l'augmentation des concentrations joue deux effets contradictoires sur les quantités de DMSP (Cline et Bates 1983, Dacey et Wakeham 1986) :
 - Augmentation de la quantité de biomasse et donc de DMSP potentiellement produit
 - Augmentation de la synthèse d'osmolytes azotés et subséquemment diminution de la quantité de DMSP_p généré.

Il en résulte ainsi que la corrélation négative attendue entre nitrates et DMSP est difficile à obtenir puisqu'une variation de nitrates induit une variation dans la composition en espèces algales (Turner et al. 1988).

- **La luminosité**, nécessaire à la réalisation de la photosynthèse.
- **Le grazing** : en dehors du fait que le broutage réduit la population algale (El-Sayed 1988), ce phénomène en redétermine la composition, certains prédateurs étant exclusivement liés à certaines proies (Nicol et al. 2000).
- **La salinité et la température** : ces deux paramètres détermineront la composition de la communauté algale en fonction de la tolérance des espèces vis-à-vis des gammes de valeurs que rencontre le milieu.

3.3.8 Conclusion

Comme nous l'avons vu, le DMSP, dont les concentrations dépendent de toute une série de facteurs biotiques et abiotiques est à l'origine de la production du DMS, gaz responsable de toute une série de processus atmosphériques conduisant au final à un refroidissement climatique (voir 3.6.4).

Il y a eu peu d'études qui ont été conduites sur le DMSP contenu dans la glace de mer. Les rares études réalisées ont pu néanmoins montrer que les concentrations de DMSP dans la banquise s'élevaient sur trois ordres de grandeurs, de 10 à 1000 nM durant la période de printemps/été (Kirst et al. 1991, Levasseur et al. 1994, Turner et al. 1995, Curran et al. 1998, Di Tullio et al. 1998).

3.4 Le Dimethylsulfure (DMS)

Il s'agit d'un gaz produit par dégradation enzymatique du DMSP (Voir 3.3.6.) et ayant pour formule chimique $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (Challenger 1951).

Le flux de DMS à partir de la glace de mer a toujours été considéré comme insignifiant et donc ignoré des estimations de flux (Berresheim 1987 et Bates et al. 1987) et ce alors que l'étendue maximale annuelle de glace de mer couvre une surface correspondant à 5% de la surface du globe.

Le flux de DMS à partir de la glace de mer pourrait ainsi être une source importante d'aérosols sulfatés qu'il reste en partie à quantifier.

3.4.1 Facteurs contrôlant les concentrations en DMS

Comme nous l'avons vu, le DMSP est la principale source de DMS (Kiene et Bates 1990, Malin et al. 1994). Dès lors, nous pourrions émettre l'hypothèse que les concentrations en DMS sont fonctions directes des concentrations en DMSP. Cette hypothèse est vérifiée mais n'est pas exclusive. En effet, si seules les concentrations en DMSP déterminaient les concentrations en DMS, les rapports $[\text{DMS}] / [\text{DMSP}]$ devraient être égal à 1. Plusieurs auteurs ont toutefois constaté que ce rapport est toujours strictement et largement inférieur à 1, ce qui signifie que d'autres facteurs interviennent dans la régulation des $[\text{DMS}]$ (Kiene et al. 1986). En effet, il a été mis en évidence que tous les processus modifiant la consommation biologique ou les étapes de transformation peuvent avoir un impact non négligeable sur la production de DMS (Malin et Kirst 1997).

Nous pouvons en conséquence considérer que la plupart des facteurs influençant les concentrations en DMSP influencent corrélativement les concentrations en DMS mais que celles-ci seront par la suite en partie diminuées ou augmentées par à une série complexe de processus. Une autre constatation vient renforcer cette affirmation.

En effet, aucune corrélation significative n'a jamais été observée entre la Chl-a et le DMS, ni même avec les nutriments (Barnard et al. 1982, Andreae et Barnard 1984, Holligan et al. 1987, Turner et al. 1988) suggérant ainsi que le DMS subit une série de phénomènes modifiant les concentrations initialement produites.

3.4.1.1 Facteurs biologiques

En ce qui concerne l'eau de mer, certaines études ont démontré que les concentrations en DMS pouvaient être fonction des dynamiques de l'entière de la chaîne alimentaire pélagique marine (Kiene et Bates 1990, Leck et al. 1990, Levasseur et al. 1996, Simo et al. 2001). Du fait que cette chaîne pélagique est en étroite relation avec la biomasse contenue dans la glace de mer, cette affirmation concerne également la banquise. En effet, lors des efflorescences printanières, les algues attachées à la partie basale de la banquise peuvent être broutées par le zooplancton pélagique et de cette manière ne plus contribuer aux concentrations en DMSP, et corrélativement en DMS, mesurées dans la glace de mer (Weber et El-Sayed 1985, Tucker et Burton 1988, Smetacek 1996).

D'autre part, tout comme pour le DMSP, le DMS dissous dans les inclusions de saumure est également sujet à la consommation bactérienne.

3.4.1.2 Processus physico-chimiques

Trois phénomènes sont à l'origine des faibles concentrations en DMS par rapport à celles en DMSP (Brimblecombe et Shooter 1986, Taylor et Kiene 1989, Andreae 1990, Levasseur 1994, Liss et al. 1994) :

- **La diffusion** au travers de la glace
- **La dynamique de la banquise** :

Le DMS produit à la base de la glace sera en partie rejeté dans l'atmosphère via trois mécanismes majeurs :

- à travers des ouvertures dans la glace durant toute la saison
- aux marges de la banquise lors de la fonte de la glace lorsque la glace basale est déplacée vers des zones d'eau libre
- lors de la rupture d'une grande étendue de glace

D'autre part, une partie du DMS sera dissoute dans la colonne d'eau sous-jacente. Ce rejet peut être intense lors des épisodes de fonte, ou plus localisé lors de phénomènes de dislocation ou de rafting pouvant avoir lieu tout au long de l'année (Allison et al. 1993). Ce processus est responsable de l'augmentation, parfois d'un ordre de grandeur, de la teneur en DMS des eaux de mer proches de la banquise (Andreae 1990, Inomata et al. 1997).

- **La photo-oxydation** : sous l'effet de la lumière le DMS peut être oxydé en DMSO.

3.4.2 Concentrations en DMS observées

La concentration moyenne en DMS pour l'ensemble des océans s'élève à 3 nM (Andreae 1990). Globalement, les concentrations caractéristiques des zones océaniques sont comprises entre 0.1 et 5 nM. On constate cependant deux cas où celles-ci peuvent être bien plus élevées :

- Lors d'efflorescences algales : de 20 à 50 nM (Barnard et al. 1984, Liss et al. 1994) et même de 300 à 400 nM (Gibson et al. 1990)
- Dans la glace de mer : jusqu'à 400 nM (Fogelqvist 1991)

Ces concentrations montrent une forte variabilité spatiale et saisonnière, reflétant la saisonnalité de la croissance et la distribution du phytoplancton marin producteur de DMSP.

3.4.3 Conclusion

Le DMS contenu dans la banquise, dont les concentrations au sein de celle-ci sont intimement liées à celles du DMSP ainsi qu'aux différents facteurs biologiques et physico-chimiques, contribuera, de la même manière que le DMS dissous dans l'eau de mer, aux flux de DMS vers l'atmosphère, à l'origine d'une rétroaction climatique négative que nous détaillerons dans le point 3.6.4.

En outre, une partie de ce DMS sera également convertie en DMSO, troisième composé sulfuré auquel s'intéresse ce mémoire.

3.5 Le Dimethylsulfoxyde (DMSO)

Le DMSO, de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, est une molécule neutre issue d'une série de processus de production et d'émission dont notamment l'oxydation du DMS. Il est un composé environnemental significatif du fait de son utilisation comme substrat bactérien et de son rôle dans le cycle biogéochimique du DMS.

En contraste avec le DMSP, on connaît relativement peu de choses à propos du DMSO dans les algues marines (Lee et al 2001). En effet, les procédures de mesure étant d'une précision insuffisante jusque dans les années 90, seulement un nombre très limité de mesures de DMSO dans les eaux naturelles ont été effectuées.

3.5.1 Genèse du DMSO

Trois voies principales de production du DMSO ont été proposées (Simò 1996) :

- Photo-oxydation du DMS
- oxydation enzymatique du DMS
- synthèse intracellulaire par le phytoplancton

3.5.1.1 Photo-oxydation du DMS

Il a été prouvé expérimentalement que le DMS pouvait être photo-oxydé par la lumière visible (Brimblecombe et Shooter 1986, Nguyen et al 1990).

Cependant, certains résultats d'expériences de terrain indiquent que le DMSO, bien que produit en quantités significatives par la photoxydation à l'intérieur de la zone océanique photique, est uniquement un photoproduit mineur du DMS.

L'oxydation photochimique du DMS peut également avoir lieu au niveau de l'atmosphère. Le DMSO en résultant pourra éventuellement être redirigé vers le milieu marin par un phénomène de déposition humide (Simò et al. 1998).

3.5.1.2 Oxydation enzymatique

L'oxydation enzymatique du DMS par certaines bactéries, comme donneur d'électron photosynthétique, est un mécanisme probable étant donné qu'il a été observé localement sur le terrain (Simò 1998).

Les microorganismes capables de transformer le DMS en DMSO sont pour la plupart des bactéries anaérobiques. Seules trois bactéries aérobiques sont capables d'effectuer cette conversion : *Pseudomonas acidovorans*, *Nitrosomas europaea* et *Nitrosococcus oceanus* (Simò et al. 1996).

3.5.1.3 Synthèse intracellulaire

Le DMSO peut également être directement synthétisé dans les cellules de certaines algues et il y jouerait plusieurs rôles dont celui de cryoprotectant complémentaire au DMSP comme nous le verrons dans le point suivant. (Lee et al 2001)

Il est intéressant de constater qu'à la fois Simo et Lee ont conclu que l'aptitude du phytoplancton à produire du DMSO intracellulaire est présente dans une gamme plus large d'espèces algales que l'aptitude à produire du DMSP.

3.5.2 Rôles biologiques du DMSO

Malgré le manque de données et de connaissances concernant le DMSO (Malin et Kirst 1997), quelques hypothèses ont été formulées concernant ses rôles biologiques possibles (Lee et de Mora 1999). Il convient de distinguer le DMSO intracellulaire du DMSO contenu dans le milieu.

3.5.2.1 DMSO intracellulaire

Trois rôles hypothétiques, car encore sujets à débats, peuvent lui être attribués.

Cryoprotectant

Il a souvent été dit que le DMSO pouvait agir comme cryoprotectant dans les cellules de phytoplancton. Cependant, Lee et al (2001) ont observé des concentrations en DMSO intracellulaire plus faibles chez les algues de la glace de mer que chez leurs équivalents pélagiques. En outre, Le DMSO présente des concentrations largement inférieures à celles en DMSP dont le rôle de cryoprotectant est avéré. Une troisième observation vient à l'encontre de l'hypothèse du cryoprotectant. En effet, Lee et de Mora (1999) ont observé que les concentrations en DMSO nécessaires à l'abaissement de 2°C du point de congélation pour une eau de mer d'une salinité de 35 psu étaient largement supérieures à celles mesurées dans la réalité. Cependant cette hypothèse ne peut totalement être négligée d'une part du fait du manque d'études réalisées et d'autre part du fait qu'il faille tenir compte des éventuelles synergies entre le DMSO et d'autres composés qui augmenteraient la résistance de la cellule au froid.

Désactivateur (scavenger) de radicaux libres

Cette hypothèse consiste à dire que le DMSO ferait partie d'une série de composés (incluant la superoxyde dismutase et le β -Carotène) qui fournissent une protection contre les radicaux libres de base oxygénée générés durant la photosynthèse.

Pigment complémentaire

Horne et McEwan (1998) ont montré que le DMSO pouvait favoriser la croissance des algues en leur permettant de capturer une quantité d'énergie solaire supérieure, notamment sous la forme d'un spectre lumineux plus large, incluant la lumière bleue. Cette propriété présenterait donc un avantage significatif pour les algues emprisonnées dans la banquise et ne recevant qu'une partie du rayonnement solaire. Cependant, Lee et al (2001) n'ont pas observé une corrélation significative entre le DMSO et l'irradiance mesurée dans la glace de mer.

3.5.2.2 DMSO présent dans le milieu : substrat bactérien

Le DMSO présent dans l'eau de mer à l'état dissous (DMSO_d) représente une des formes les plus abondantes de sulfure méthylé dans les eaux marines, source de carbone et d'énergie pour les methylotrophes et bactéries l'utilisant comme accepteur d'électrons (Simò et al. 1998).

3.5.3 Facteurs contrôlant les concentrations en DMSO_T

En dehors des facteurs contrôlant la production du DMS à l'origine du DMSO, deux mécanismes contrôlent les concentrations en DMSO mesurées dans la glace de mer. Les processus de perte du DMSO incluent l'oxydation, la consommation par les micro-organismes et la réduction en DMS.

3.5.3.1 L'oxydation

L'oxydation du DMSO en diméthyl sulfone (DMSO_2) s'observe généralement dans l'atmosphère. Mais du fait qu'elle se déroule trop lentement celle-ci est peu significative en phase aqueuse (Simò et al. 1998).

3.5.3.2 Consommation par les micro-organismes

Des procaryotes et des eucaryotes aussi bien aérobiques qu'anaérobiques, peuvent réduire le DMSO en DMS et/ou grandir sur le DMSO.

3.5.4 Concentrations en DMSO observées

Les concentrations en DMSO_T (DMSO_p intracellulaire+ DMSO_d du milieu) mesurées sont toujours relativement plus élevées que celles en DMS (Hatton et al. 1996), et généralement égales ou inférieures à celles en DMSP (Lee et al. 1999). De plus, comme le temps de résidence du DMSO dans l'eau de mer est supérieur à ceux du DMS et du DMSP, certains auteurs le considèrent actuellement comme une source très importante de soufre dans l'environnement marin (Hatton et al. 1996).

Lee et al. (2001) sont les seuls à avoir mesuré les concentrations en DMSO de la glace de mer : de 1.35 à 102 nM, avec une moyenne de 13.7 nM. En comparaison, Simò et al. (1998) ont mesuré des concentrations dans l'eau de mer allant de 2 à 25 nM voire même 340 nM lors d'efflorescences de *Phaeocystis* ou d'*Emiliana huxleyi*.

Notons que les différents auteurs s'accordent sur une variabilité spatiale et temporelle de ces concentrations, comme observé pour le DMSP et le DMS.

3.5.5 Conclusion

Les facteurs contrôlant le stock de DMSO, en étroite relation avec celui de DMS, qui est à la fois son produit et son producteur sont encore sujets à débats. En effet, du fait de la mise au point récente de techniques de mesures, peu d'études ont pu être réalisées à propos du DMSO. Ce mémoire permettra de contribuer au développement d'une base de données sur les rares mesures de concentrations en DMSO dans la glace de mer.

3.6 Processus atmosphériques

Avant de nous intéresser aux processus atmosphériques à proprement parler, considérons tout d'abord les mécanismes de transfert du DMS vers l'atmosphère.

3.6.1 Diffusion banquise - atmosphère

Avant les premières études réalisées sur le DMS contenu dans la glace de mer (Kirst et al 1991), on considérait le flux en provenance de la banquise comme négligeable (Bates et al 1987).

Certaines estimations récentes (Kettle et al. 1999) montrent que les flux de DMS dans les régions de l'océan austral, recouvertes périodiquement par la glace, peuvent être 10 fois supérieurs à ceux des régions plus tempérées. Compte tenu de la surface de la banquise antarctique, de tels flux pourraient représenter de 6 à 10 % du total global annuel des émissions de DMS (Kettle et Andreae 2000).

A l'heure actuelle il n'existe cependant pas de formule exprimant ce flux. Néanmoins, comme nous l'avons vu, Levasseur et al. (1994) ont distingué trois mécanismes de diffusion du DMS depuis la banquise vers l'atmosphère :

- à travers des ouvertures de glace durant toute la saison.
- aux marges de la banquise lors de la fonte de la glace, lorsque la base de la glace contenant les algues est déplacée vers les zones d'eau libre.
- lors de la rupture d'une grande étendue de glace.

3.6.2 Diffusion eau de mer – atmosphère

Une partie du DMS contenu dans la matrice de glace étant amené dans l'eau de mer, il convient de s'intéresser aux processus de diffusion depuis cette dernière vers l'atmosphère. La diffusion du DMS depuis l'eau de mer vers l'atmosphère, exprimée en flux de DMS (F_{DMS}), a été décrite par l'expression suivante:

$$F_{DMS} = - \Delta C \cdot K_w$$

D'après celle-ci, le flux de DMS vers l'atmosphère (F_{DMS}) est proportionnel au produit de la différence de concentration en DMS entre l'eau de mer et l'atmosphère (ΔC) par la vitesse de transfert à travers l'interface air-mer (K_w) (Liss et Merlivat 1986).

Du fait de la rapidité de l'oxydation du DMS dans l'atmosphère, ΔC peut être approximée comme étant égale à la concentration en DMS de l'eau. La relation devient ainsi

$$F_{DMS} = [DMS]_{aq} \cdot K_w$$

La vitesse de transfert K_w a été paramétrée en termes de vitesse du vent et de température de surface de la mer, en accord avec la formulation de Liss et Merlivat (1986), adaptée au DMS par Gabric et al. (1995). Crutzen (1982) a constaté qu'une vitesse de vent plus élevée favorisait une vitesse plus rapide d'échange des espèces volatiles à partir des eaux de surface.

D'après Ayers et al (1995), les paramètres de Liss et Merlivat fournissent des excellentes estimations du flux de DMS dans l'océan austral subantarctique. Notons que d'autres formulations du flux de DMS de la mer vers l'air existent (Wanninkhof 1992).

Suite à ces différents processus de diffusion, il résulte que la quantité de DMS atteignant l'atmosphère ne représente qu'une faible part du DMSP dont il dérive (Kiene & Bates 1990, Kiene & Service 1991, Matrai & Keller 1993, Bates et al. 1994, Kwint et al. 1997).

Remarquons finalement qu'un épaissement de la couche mélangée réduira proportionnellement les concentrations en DMS dans l'eau et donc les flux vers l'atmosphère (Levasseur et al. 1994).

3.6.3 Devenir du DMS atmosphérique

Une fois émis dans l'atmosphère, le DMS est oxydé en deux ou trois jours (Andreae et al., 1994 ; Leck & Petterson 1996). Les deux principaux oxydants sont :

- Les radicaux hydroxyles : ce sont les principaux oxydants durant la journée, leurs concentrations dépendant de l'intensité lumineuse.
- Les radicaux nitrates : ceux-ci étant photolysés durant le jour, leur action est nocturne. Cette voie d'oxydation est particulière des masses d'air polluées et peut dans certains cas excéder l'oxydation diurne réalisé par les OH (Chatfield & Crutzen 1990, Daykin & Wine 1990).

Cette oxydation résulte en la formation de trois principaux produits (Stefels, 1997) :

- Le MSA (Methane sulphonic acid)
- Le SO₂
- Le SO₄⁻

Ce sont ces trois produits d'oxydation du DMS qui jouent un rôle dans la régulation du climat.

Remarquons que plusieurs études ont montré des corrélations significatives entre les produits d'oxydation du DMS et l'acidité de la pluie (Nguyen et al. 1992). D'après la composition chimique des précipitations, les auteurs ont conclu que les produits d'oxydation contribuaient à environ 40% du pH de celles-ci et donc à la formation de pluies acides.

3.6.4 Impacts climatiques des produits d'oxydation du DMS

Suite à l'oxydation du DMS atmosphérique, l'acide sulfurique tout comme les autres produits d'oxydation du DMS se condensent dans l'atmosphère pour former des aérosols qui auront différents effets (Charlson et Wigley 1994) :

- direct : permettre de diffuser la lumière du soleil suite à la condensation des gaz en fines particules.
- indirect : servir de noyaux de condensation pour les nuages ou CCN
- en outre, ces produits d'oxydation une fois dissous dans les gouttelettes d'eau des nuages, en modifient la densité et la taille pour au final engendrer une modification de l'albédo des nuages (Quinn et al., 1993).

Ces trois processus provoquent donc un refroidissement de la température moyenne de la terre suite à une augmentation de l'albédo de l'atmosphère et des nuages d'où un forçage négatif sur le climat terrestre. Shaw (1983) estime qu'une augmentation de 30 % des particules d'aérosols sulfatés provoquerait une diminution de la température globale de 1.3°C.

L'implication du DMS dans la régulation biogénique du climat a été proposée dans le cadre de l'hypothèse CLAW (acronyme du nom de ses auteurs Charlson et al., 1987). Celle-ci prévoit tout d'abord qu'une augmentation globale de la température causera une augmentation de la production de DMS. En effet, une augmentation de la température :

- augmentera la production primaire, notamment phytoplanctonique.
- changera la structure des communautés en faveur des espèces plus productives en DMS.
- augmentera la surface couverte par les océans et donc l'aire de production du DMS.

Ensuite cette production accrue de DMS mènera à un refroidissement du climat, ce qui aura pour effet de garder la Terre en homéostasie.

Inversement, certaines études menées sur les émissions marines passées à partir de mesures effectuées sur des carottes de glaces antarctiques (Saigne & Legrand 1987, Legrand et al. 1991) révèlent qu'à l'inverse d'un réchauffement climatique, un refroidissement climatique conduirait à une augmentation de la production de DMS. En effet, le fer, élément limitant fortement la croissance phytoplanctonique dans l'océan austral (Martin & Fitzwater 1988, Geider & La Roche 1994, Kolber et al. 1994), est largement apporté aux océans par le biais des poussières

éoliennes. Or celles-ci seront d'autant plus importantes que le couvert végétal sera faible et donc la température globale plus froide.

Malgré cette rétroaction du fer, des tentatives récentes de modélisation de l'impact (feedback) du DMS sur le climat suggèrent la possibilité d'une rétroaction négative faible (de stabilisation), avec une magnitude de l'ordre de 10% et (Foley et al. 1991, Gabric et al. 2001).

3.6.5 Importance relative des émissions de DMS à l'origine des noyaux de condensation

Si l'on regarde au niveau global, les émissions anthropogéniques de soufre (sous la forme de SO_2) sont actuellement trois fois plus élevées que les émissions naturelles (Bates et al. 1992, Charlson et al. 1992, Spiro et al. 1992). Il serait dès lors légitime de se demander si le rôle climatique du DMS n'est pas négligeable.

En réalité, si l'on s'intéresse aux productions de SO_2 par hémisphère, on peut se rendre compte pour l'hémisphère Sud, les noyaux de condensation dérivés du DMS dominant ceux d'origine anthropique. En effet, dans l'atmosphère au dessus des zones marines isolées, telles que l'océan austral, le DMS est considéré comme le seul précurseur primaire gazeux des aérosols atmosphériques (Charlson et al. 1987, Berresheim et al. 1987, Ayers et al. 1991).

En ce qui concerne les zones océaniques de l'hémisphère Nord, les effets du SO_2 anthropogénique sur la concentration en CCN n'est limité qu'à l'hiver (Erickson et al., 1991).

De plus, un grand nombre d'études tendent à montrer qu'il existe des corrélations positives entre les flux de DMS, les concentrations en SO_2 , les MSA et les noyaux de condensation (Bates et al. 1987a, Ayers & Gras 1991, Ayers et al. 1991, Putaud et al. 1993, Quinn et al. 1993, Andreae et al. 1995).

En outre, sachant que les concentrations en sulfates au-dessus des océans sont peu influencées par les émissions continentales (surtout pour l'hémisphère Sud) et sachant que les océans couvrent 70 % de la surface terrestre, on peut facilement admettre le rôle climatique imputé au DMS.

4 Matériel et méthode

Le support de travail de ce mémoire est constitué de sept carottes de glace de mer annuelle estivale de type pack ice. Celles-ci ont été prélevées lors de la campagne ISPOL (Ice Station POLarstern) du brise glace allemand Polarstern (AWI) qui s'est déroulée du 6 novembre 2004 au 19 janvier 2005 en Mer de Weddell Occidentale. Les prélèvements ont été effectués au sein d'une zone de 70 x 30 m de côté présentant des caractéristiques de texture et d'épaisseur similaires à celles de ARISE et protégée au maximum de toute source de contamination (« site propre »). Les échantillonnages ont eu lieu à environ 5 jours d'intervalle entre le 29/11/04 et le 30/12/04. Cette série temporelle présente l'avantage de compléter la série printanière obtenue lors de la campagne ARISE de 2003, ce qui, dans le cadre de la réalisation du modèle SIMCO, permettra d'obtenir une description cohérente de l'évolution de la banquise au cours du réchauffement progressif de la sortie de l'hiver jusqu'à l'été.

Les carottages s'effectuant de la surface de la banquise jusqu'à sa zone de contact avec l'eau de mer, la hauteur de chaque carotte correspond à l'épaisseur de la banquise à l'endroit du prélèvement. Les carottes dont nous disposons se présentent sous la forme de demi-cylindres d'un diamètre d'environ 15 cm pour une longueur de 80 à 90 cm. Du fait de cassures liées à l'échantillonnage ou à des lignes de faiblesse naturelle certaines carottes sont composées de plusieurs tronçons.

Dans ce chapitre nous ne porterons notre attention que sur les méthodes et instruments utilisés pour l'obtention des profils de DMS et DMSP. Ainsi, nous ne nous attarderons pas sur les méthodes utilisées pour la mesure des paramètres auxquels nous serons amenés à confronter nos résultats (chapitre résultats et discussions). Leur source sera alors clairement mentionnée

4.1 Principe général de la méthode

Il s'agit d'obtenir des profils de concentration en DMS, DMSP et DMSO par extraction du gaz contenu dans la glace suivie de la méthode du purge & trap couplée à une analyse par chromatographie en phase gazeuse (Stefels & Tison, 2005). Ces profils présenteront une résolution de 5 cm. L'obtention de ceux-ci nécessite cinq étapes principales :

- La découpe
- L'extraction du DMS – broyage à sec
- Analyse chromatographique du DMS
- Stockage et conversion du DMSP et DMSO en DMS
- Calcul des concentrations à partir des équations de régression

4.2 Découpe

Chaque carotte est tout d'abord retirée de son emballage en veillant à bien garder son orientation verticale.

Malgré le fait que le DMS et ses produits dérivés soient absents de l'environnement de travail, il est nécessaire de porter des gants non contaminants afin d'éviter toute contamination dommageable pour les éventuelles futures analyses.

A l'aide de la scie à ruban (Medoc BG 200), il s'agit d'obtenir des blocs de glace d'une hauteur de 5 cm, ce qui correspond à la résolution choisie. Mais avant de procéder à cette découpe transversale, quelques opérations préalables sont nécessaires. En effet, afin d'éviter de prendre en compte de la glace éventuellement contaminée et/ou appauvrie en DMS par volatilisation de celui-ci, il convient de dégager une tranche longitudinale de 5 mm. Par mesure d'économie de glace et aussi du fait de la taille de la gamelle (le récipient qui servira à broyer la glace), il convient d'extraire de la carotte une tranche longitudinale de 1,5 cm d'épaisseur. A partir de celle-ci sont individualisés, par découpe transversale, des plaques de 5 cm dont en sont extraits deux blocs de 3 cm de largeur. Afin d'assurer la continuité du profil il est nécessaire d'extraire ces deux morceaux au même endroit (au centre) à chaque profondeur.

Voici un schéma (Figure 7) permettant de mieux se figurer la procédure :

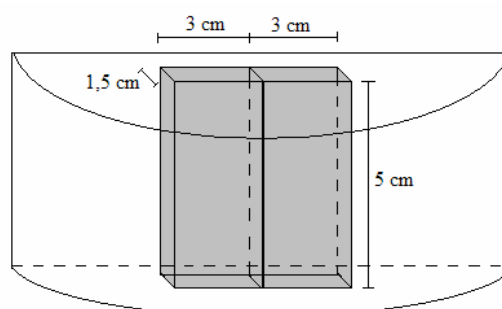


Figure 7 : schéma de découpe des carottes de glace.

On obtient donc au final pour chaque profondeur deux morceaux de glace de 5 x 1,5 x 3 cm. Chaque doublon est alors conditionné dans un sachet individuel référencé (numéro de la carotte et profondeur des morceaux de glace) qui est stocké à -30°C jusqu'à analyse. Notons que chaque carotte découpée est entièrement analysée avant de passer à la suivante afin de minimiser les éventuelles pertes en DMS depuis les parallélépipèdes rectangles de glace.

4.3 Extraction du gaz

La méthode initialement utilisée consistait à faire fondre l'échantillon de glace dans un vial fermé hermétiquement et conservé à + 4°C afin de laisser s'en échapper le gaz (Curran et al. 1998). Cette technique a le défaut d'introduire un choc osmotique important créant une lyse des cellules conduisant à la mise en contact du DMSP et de la DMSP-lyase et biaisant ainsi les rapports DMS : DMSP.

Pour atténuer cet effet il a été proposé de faire fondre les échantillons dans un volume d'eau de mer filtrée (Trevena et al. 2000). Lors de la mission ISPOL, cette technique a été comparée à une autre méthode qui consiste en l'extraction du gaz par broyage à sec et à basse température (-25°C) (Moor et Stauffer. 1984).

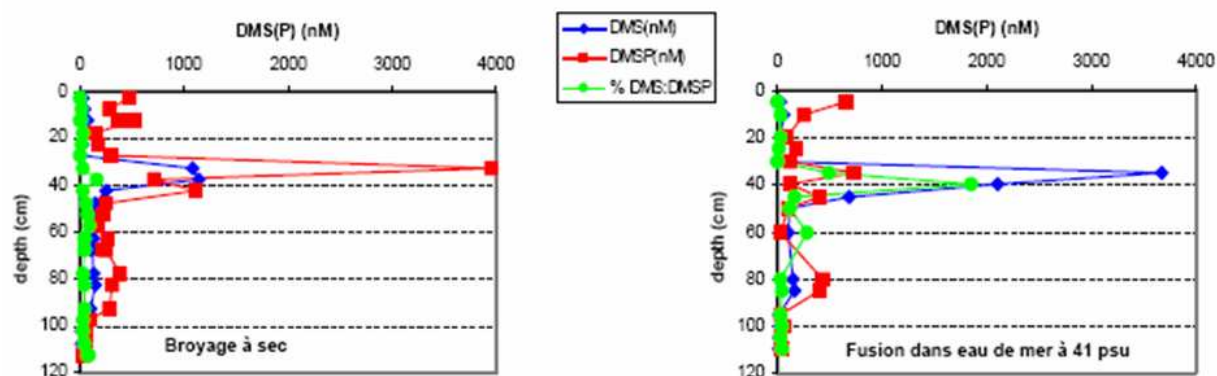


Figure 8 : profils comparant la technique du broyage à sec et de la fonte dans de l'eau de mer pour des échantillons jumeaux. Le biais est particulièrement remarquable vers 40 cm de profondeur (Tison et al. 2003).

Comme nous l'indique la Figure 8, la comparaison des résultats révèle que la technique d'extraction par fonte, même effectuée dans de l'eau de mer, dope les concentrations en DMS par rapport à celles en DMSP. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la fonte des échantillons (contenant des saumures à salinité élevée) dans l'eau de mer induit malgré tout un choc osmotique.

Ce constat a donc conduit le laboratoire de glaciologie de l'ULB à choisir la technique de l'extraction par broyage à sec (également appelée « dry crushing ») pour les mesures de DMS, DMSP et DMSO.

4.3.1 Broyage à sec et à basse température

Avant d'être broyé chaque morceau de glace est pesé sur une balance électronique. Cette mesure est indispensable aux calculs des concentrations (voir 4.4.5.5). En fonction du type de glace, frasil ou colonnaire, la masse des blocs peut varier dans un range de valeurs comprises entre 10 et 29 grammes.

4.3.1.1 La gamelle

Une fois pesé, le bloc de glace renfermant le DMS est placé dans un récipient étanche en acier inoxydable appelé gamelle. Celle-ci est refermée à l'aide d'un couvercle fixé par quatre vis de serrage et muni de deux vannes. L'une d'entrée pourvue d'une longue tige permettant de fluer à partir du fond et l'autre en sortie permettant d'évacuer le gaz ainsi flué. Ces deux vannes ne s'ouvrent que lorsque les connecteurs adéquats y sont branchés. Un joint circulaire Viton en caoutchouc est placé dans une encoche prévue entre le couvercle et la gamelle proprement dit afin d'assurer l'étanchéité de l'ensemble. L'absence de DMS dans l'environnement de travail ne nous oblige pas à effectuer le vide dans la gamelle.

4.3.1.2 Le broyage

Le broyage consiste à ajouter deux billes d'acier inoxydable à l'intérieure de la gamelle. Celle-ci est alors scellée sur un agitateur dont le mouvement rapide de va-et-vient dans le plan vertical permet la réduction, par l'action des billes, du bloc de glace en une fine poudre, ce qui libère ainsi le gaz dans le head space de la gamelle (Barnola et al. 1983).

Des tests empiriques ont permis de déterminer que l'obtention d'une fine poudre homogène de glace nécessitait, sur l'appareil du Laboratoire de Glaciologie de l'ULB, un broyage d'une intensité de 6-7 (commande de l'agitateur) et de quatre phases d'agitation de 45 secondes.

Cette étape, tout comme celle de la découpe, se déroule en chambre froide à -25°C, température conseillée pour la manipulation des échantillons de glace de mer permettant d'éviter les phénomènes de drainage des saumures et de sublimation ou fusion (Moor et Stauffer 1984, Cox et Weeks, 1986).

4.3.1.3 Inconvénients

Certains auteurs stipulent que cette méthode ne permet que d'extraire 80% des gaz initialement contenu dans l'échantillon de glace (Barnola et al. 1983). Cela s'explique par le fait qu'il subsistera toujours des micro-fragments de glace non-broyée. Dans certains cas il peut subsister des macro-fragments dont la masse devra alors être prise en compte lors du calcul des concentrations.

Le deuxième inconvénient que nous avons pu constater est que dans certains cas la poudre peut obstruer les vannes d'entrée et de sortie du gaz ce qui peut respectivement diminuer l'intensité du fluage et entraver l'exportation du DMS en dehors de la gamelle lors de la phase de purge and trap (voir 4.4.2.1). La seule solution que nous ayons trouvée pour atténuer cet effet est de conduire un récurage systématique des vannes entre chaque analyse.

4.4 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Même si initialement utilisées pour l'analyse des échantillons d'eau de mer, la littérature scientifique recense deux techniques de mesure du DMS (Ridgeway et al. 1992, Andreae et Barnard 1983)

- Spectrométrie de masse
- Chromatographie en phase gazeuse

En raison de la disponibilité du matériel au sein du Laboratoire de Glaciologie de l'Université Libre de Bruxelles, nous avons été amenés à utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour la réalisation de nos mesures. En outre, en parcourant la littérature sur le sujet, on constate que cette technique est actuellement la plus employée (Simo 1996, Curran 1998, Lee 2001, Trevena 2003, Stefels 2007).

4.4.1 Principe général

Les concentrations en DMS seront donc mesurées par chromatographie en phase gazeuse. La littérature sur le sujet fait référence à l'utilisation d'une ligne dite de purge & trap couplée en amont du chromatographe (Simo et al. 1996, Trevena et al. 2000, Lee et al. 2001). Le purge & trap est une technique qui consiste à purger un gaz de son récipient (purge) et d'ensuite le piéger (trap) afin de le concentrer avant de l'envoyer par libération brutale dans la colonne du chromatographe, cela permettant une meilleure détection des composés. Ce procédé en trois étapes a été adapté au Laboratoire de glaciologie de l'ULB par De Jong, El Amri, Stefels et Tison en 2006.

Le chromatographe ne fournissant qu'un graphique portant la variation de l'intensité du signal du détecteur (en millivolts) en fonction du temps (en minutes)³, il est nécessaire, après avoir calibré la méthode, de réaliser une droite de régression qui permettra d'établir une relation entre l'aire des pics du signal et la concentration. Cette droite est obtenue en passant des échantillons de concentrations différentes et prédéterminées. Les détails concernant l'obtention d'une telle régression seront détaillés dans la section 4.4.4

4.4.2 Appareillage

Notons dès à présent que la ligne présentera une configuration différente selon qu'il s'agira de calibrer la méthode et de mesurer le DMSP et DMSO – phase liquide : utilisation de vials - ou selon qu'il faille mesurer le DMS – phase solide : utilisation de la gamelle - (voir 4.4.5.3). Nous commencerons par décrire la ligne telle qu'utilisée lors de la phase de calibration, celle-ci précédant celle des mesures de DMS de la glace. Les modifications apportées à la ligne, tout comme les ajustements des éléments constitutifs du circuit seront, par soucis de clarté, détaillés plus loin.

³ Ce type de graphique est appelé chromatogramme

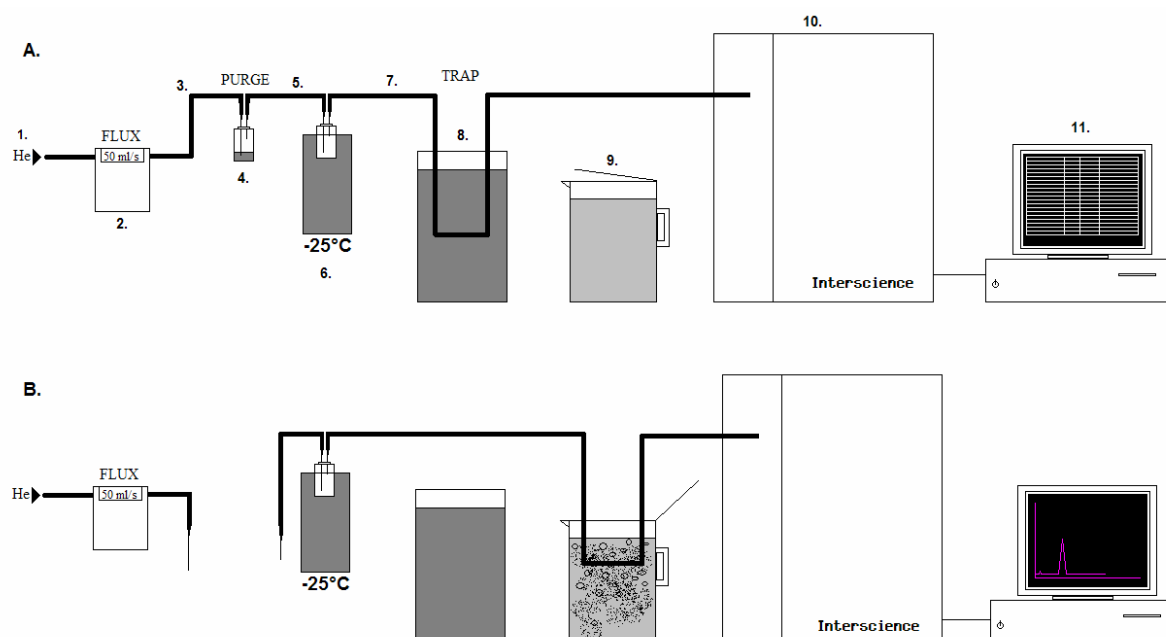


Figure 9 : 1. Bonbonne d'He (99,9999%) - 2. Régulateur de flux - 3. 1^{er} tube en téflon muni d'une aiguille - 4. Echantillon liquide de DMS - 5. 2^{ème} tube en téflon muni de deux aiguilles - 6. Piège à eau - 7. 3^{ème} tube en téflon muni d'une aiguille - 8. Piège à DMS - 9. Réservoir d'eau bouillante (bouilloire) - 10. Chromatographe - 11. Logiciel EZ Chrom Elite. Partie A : phase de purge & trap. / Partie B. : phase d'injection

4.4.2.1 Phase de purge

Il s'agit tout d'abord d'obtenir un flux constant le gaz porteur au moyen d'une bonbonne d'He très pur (99,99%) et d'un régulateur de flux (GFC Mas Flow Controller – 17 d'Aalborg).

Pour la calibration ainsi que pour la réalisation de la régression, des échantillons de concentrations différentes ont été réalisés (voir 4.4.3.1). Chacun d'eux est contenu dans un vial fermé hermétiquement à l'aide d'un capuchon muni d'un septum auto-obstruant. Celui-ci est percé de deux aiguilles. L'une, en entrée, trempant dans la solution, est connectée au régulateur de flux et permet d'injecter le gaz purgeur dans le liquide afin de pouvoir faire buller le DMS. L'autre, en sortie, non-immersée et permettant l'évacuation du DMS ainsi bullé, est connectée au piège à eau.

Cet élément permet d'éviter que de la vapeur d'eau (bullée en même temps que le DMS) ne s'insinue ni dans le reste du circuit, ce qui conduirait à la formation de bouchons au niveau du piège à DMS (Simo 1996), ni dans le chromatographe, ce qui l'endommagerait (Sleewaegen 2005). Le piège consiste en un vial, également relié au circuit par un système d'aiguilles, maintenu à -25°C dans un bain d'alcool refroidi à l'azote liquide et contenu dans un récipient Dewar. Une telle température a pour effet de condenser l'eau qui s'accumule alors sur le fond. L'He et le DMS dont les points de condensation sont bien plus bas peuvent continuer leur parcours vers le piège à DMS.

$$T^{\circ}\text{cond DMS} = -98^{\circ}\text{C}$$

$$T^{\circ}\text{cond He} = -268,93^{\circ}\text{C}$$

4.4.2.2 Phase de trap

Une fois sorti du piège à eau, le DMS, toujours sous l'impulsion du flux d'He arrive au piège à DMS. Celui consiste en un Dewar rempli d'azote liquide (-190°C) dans lequel est plongé la boucle reliant le piège à eau au chromatographe. Le DMS ayant une température de fusion de -98°C, celui-ci se condense sur les parois du tube. Ainsi, durant toute la durée de purge & trap (déterminée lors de la phase de calibration), la boucle reste immergée et

le DMS s'y accumule progressivement. Une fois le temps expiré, la boucle est plongée dans de l'eau bouillante afin de provoquer la désorption brutale du DMS qui est alors poussé vers le chromatographe.

4.4.2.3 Injection dans le chromatographe

Pour rappel, la chromatographie fonctionne avec l'utilisation de deux phases : une stationnaire et une mobile. Les constituants à détecter et mesurer vont être entraînés par le gaz porteur, ou phase mobile, au travers de la colonne analytique, ou phase stationnaire, qui interagira différemment avec chaque composé. Ces différences d'interaction induiront des vitesses de progression différentes, ce qui permet la séparation des composés. Une fois sorti de la colonne, chaque constituant passera par un détecteur avec lequel il réagira éventuellement. S'il y a interaction, apparaît un pic dans l'intensité du signal transmis par le détecteur. Un logiciel couplé au chromatographe enregistre la variation de l'intensité de ce signal en fonction du temps et produit ainsi un chromatogramme. Le temps après lequel apparaît un pic (temps de rétention) nous donne le type de composé et l'aire du pic nous permettra de déterminer sa concentration à l'aide des équations de régression (voir 4.4.5.5.).

Dans le cadre de ce mémoire, toutes les mesures de DMS ont été effectuées sur le chromatographe en phase gazeuse GC trace Interscience 2000. La configuration utilisée au cours de nos analyses et décrite ci-dessous a été obtenue après une période de mise au point par essais/erreurs réalisée au sein du laboratoire (Sleewaegen 2005).

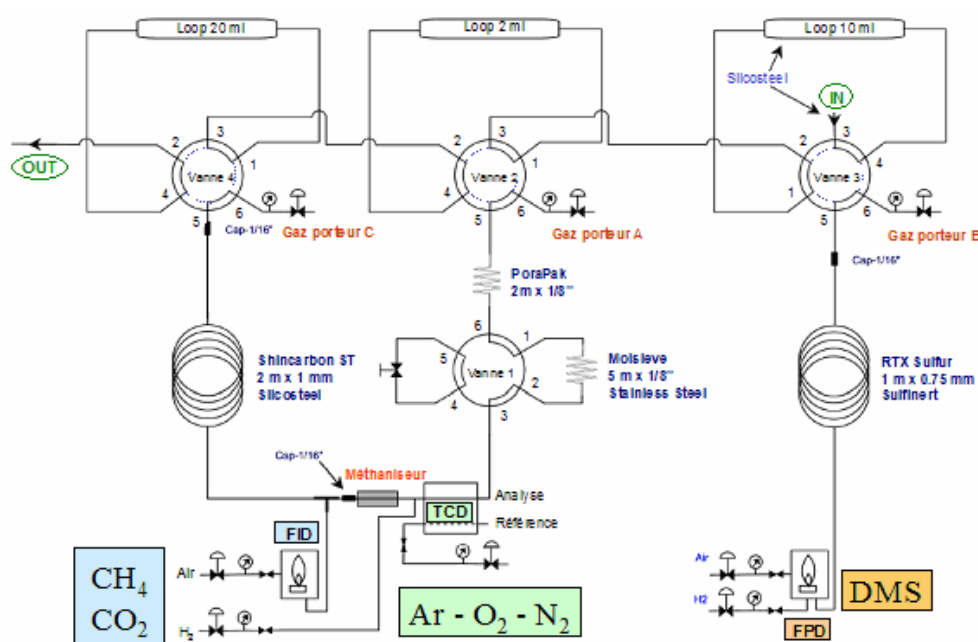


Figure 10 : circuit de détection du GC trace Interscience 2000 (Sleewaegen, 2005)

Comme le montre la Figure 10, le chromatographe présente trois circuits différents, chacun muni d'une boucle d'échantillonnage. Chacune de celles-ci est munie de sa propre vanne. Chaque vanne peut présenter deux positions différentes : soit « échantillonnage », soit « injection ». Lorsque la phase de purge & trap est terminée, la vanne est placée en position « échantillonnage » et le reste pendant 2min, ce qui permet au gaz de se répandre dans les trois boucles (loop). Lorsque les deux minutes sont écoulées, la vanne permute en position « injection » et le composé est ainsi envoyé, en étant transporté par le gaz porteur, de l'He très pur (99,9999%), depuis les boucles d'échantillonnage vers les colonnes analytiques. Ainsi, le gaz passe par les trois circuits mais n'est détecté que par celui qui lui est sensible. Pour le circuit sensible aux composés sulfurés (dont le DMS), la boucle d'échantillonnage de 10 ml a été traitée Silcosteel® pour minimiser les phénomènes d'adsorption du soufre⁴. La colonne analytique est une colonne remplie de type micropacked RTX Sulfur. Afin d'obtenir une bonne détection du DMS, la variation de température du four a été réglée comme suit :

⁴ Le traitement Silcosteel appliqué sur les surfaces métalliques en contact avec les gaz correspond à l'application à haute température (400°C) d'un fin revêtement non polymérique, très dense et imperméable.

- Température initiale de 60°C.
- Augmentation linéaire (15°C/min) de la température jusqu'à 150°C pendant 6 minutes.
- Température constante pendant 2 minutes (initialement cette durée avait été fixée à 10 min).
- Diminution linéaire (45°C/min) durant 2 minutes jusqu'à l'atteinte de la température initiale et stabilisation à cette valeur jusqu'à la fin de l'analyse.

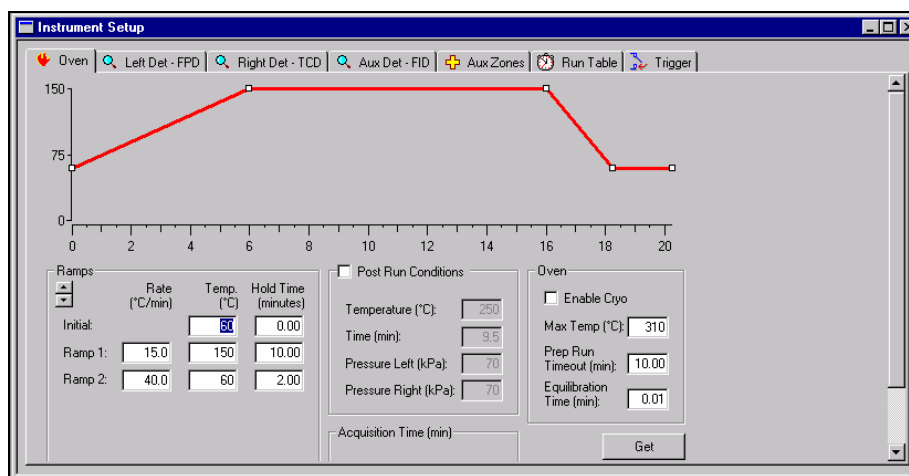


Figure 11 : paramètres du four

Le détecteur permettant la détection des composés sulfurés est de type FPD (flame photometric detector). Il fonctionne sur le principe de la chemiluminescence : le soufre de l'échantillon passe par une flamme, alimentée par de l'oxygène et de l'air, qui le transforme en S_2 émettant une bande de rayonnement de longueur d'onde caractéristique qu'un filtre adéquat isole et dont l'intensité est mesurée par photométrie. L'intensité du signal est fonction du carré de la concentration (cela aura des répercussions lors du calcul des concentrations). Le signal lumineux, amplifié par un photomultiplicateur, est converti en signal électrique qui est alors traité par l'ordinateur au chromatographe et muni du logiciel EZ Chrom Elite.

Sur le chromatogramme, le pic correspondant au DMS apparaît après un temps de rétention d'environ 5 minutes. L'aire du pic, mesurée à l'aide de la fonction Analyse du logiciel est sauvegardée dans un tableur en vue du calcul futur de la concentration.

4.4.2.4 Remarque

- Les connections entre les différents dispositifs se font à l'aide de tubes en téflon. Le téflon est un polymère présentant de nombreux avantages dans le cadre de nos analyses :
 - Résistance et imperméabilité à la plupart des produits chimiques
 - Résistance aux fortes variations de températures
- Lee et al. (2001) ont toutefois constaté des phénomènes d'adsorption du DMS sur les parois des tubes. Pour éviter ce phénomène il est nécessaire de saturer la ligne avec une solution hautement concentrée en DMS. Ce composé étant très volatil, il est nécessaire de saturer toute la ligne avant la reprise de chaque nouvelle série d'analyse. Cette opération consiste à passer, suivant la procédure précitée, des échantillons d'une concentration en DMS de 300nM dont les molécules iront occuper les sites libres des parois. La saturation est atteinte dès que les valeurs des pics se stabilisent. Cette manipulation évitera donc l'adsorption du DMS contenu dans l'échantillon à quantifier et empêchera donc d'obtenir des valeurs de concentration affaiblies.
- Lorsque la vanne s'est replacée en position échantillonnage, un « séchage » peut être opéré. Cette opération consiste à brancher le flux d'He directement sur le piège à eau afin de chasser de la ligne l'eau qui aurait éventuellement passé le piège. Un délai correspondant à l'arrivée du pic sur le chromatogramme s'est avéré être suffisant.

4.4.3 Calibration

La réalisation d'une droite de régression, nécessaire au calcul des concentrations à partir des aires des pics du chromatogramme, et à l'analyse des carottages nécessite tout d'abord d'obtenir une méthode reproductible, c'est-à-dire que pour plusieurs échantillons de même concentration passés, le chromatogramme montre à chaque fois des pics dont les aires sont quasi égales. Obtenir une telle reproductibilité nécessite d'ajuster les différents paramètres variables que sont :

- La préparation des standards utilisés pour vérifier la reproductibilité de la méthode.
- La nature et flux du gaz porteur et durée de purge & trap.
- La température et la nature du piège à eau.
- La sensibilité du FPD.

4.4.3.1 Préparation des standards

L'utilisation des standards a deux objectifs. Le premier est de vérifier la reproductibilité de la méthode (test de validité). Dans une première phase, ne sont analysés que des échantillons de même concentration. Une fois la stabilité atteinte, par ajustement des autres paramètres, des échantillons de concentrations différentes sont soumis à analyse. Dès que la reproductibilité des résultats s'observe pour toutes les concentrations, la droite de régression peut-être réalisée. Ceci correspond au deuxième objectif.

Pour obtenir un échantillon de concentration voulue à partir d'une solution standard industrielle de DMS, on réalise une solution stock de 30mM (0,03moles/1000ml) que l'on conserve au frigo de façon à éviter la volatilisation du DMS.

De cette solution stock sont prélevés 0,010 ml (3×10^{-7} moles) que l'on dilue dans de l'eau MilliQ de telle sorte à obtenir une solution de travail de 0,3 μ M (3×10^{-7} moles/1000ml), elle-même également conservée au frigo. Cette solution ne peut être conservée que deux jours.

A partir de cette solution de travail sont réalisés, par prélèvements à la micropipette, des échantillons de concentration désirée. Par exemple, pour une concentration désirée de 3nM, on prélève 0,1ml (3×10^{-11} moles) de solution de travail que l'on dilue dans 10 ml d'eau distillée. On a donc une solution 3×10^{-11} moles pour 10 ml (3×10^{-9} moles/ 1000ml = 3nM). Ces échantillons sont fabriqués en série le jour même de leur analyse et sont conservés au frigo en attendant d'être branché sur la ligne.

Remarquons que la technique de fabrication des échantillons standards susmentionnée est celle qui a été utilisée pour la réalisation de la droite de régression. Cependant il s'est avéré que la façon dont sont préparés les standards influait elle-même sur la stabilité de la méthode. Il a donc fallu tester les différentes techniques possibles avant d'arriver à une méthode reproductible. Parmi celles-ci citons :

- La façon de réaliser les prélèvements : à la seringue ou à la micro-pipette.
- Le choix de la concentration de la solution de travail.
- Le choix de l'état des standards : gazeux (prélèvements du head space) ou liquide

Remarque

Lors de la phase de calibration nous avons été amenés à tester des concentrations très faibles (jusqu'à 0,03nM). De tels essais ont été effectués dans le but de vérifier si la réalisation d'une droite de régression destinée à mesurer des concentrations en DMS contenu dans des échantillons d'eau de mer (Laboratoire d'Océanographie Chimique de l'Université Libre de Bruxelles) était envisageable. Nous avons constaté qu'en deçà de 1 nM les résultats présentent une faible reproductibilité. 1 nM serait donc la limite inférieure de détection. Aucun test n'a été conduit afin de déterminer la limite de détection supérieure.

4.4.3.2 Nature et flux du gaz porteur et durée du purge & trap

L'azote et l'hélium sont les deux gaz porteurs les plus souvent répertoriés dans la littérature (Simo 1996, Curran 1998, Trevena 2003). N'ayant pas obtenu de résultats fiables au moyen de l'azote, moins coûteux, nous avons ensuite utilisé de l'hélium qui s'est avéré être bien plus stable. Cela peut être attribué à son meilleur pouvoir extracteur.

L'intensité du flux d'hélium a quant à elle été réglée de telle sorte à obtenir le meilleur compromis avec le temps de purge. En effet, pour extraire à priori la même quantité de DMS, deux types de réglages sont possibles :

- Temps de purge long et intensité de flux faible.
- Temps de purge bref et intensité de flux forte.

Chacun d'eux présente son inconvénient. Une durée de purge trop longue peut conduire à terme à la formation de bouchons d'eau (malgré le piège), ce qui risque d'entraver le parcours du DMS. Une intensité de flux trop élevée risquerait d'arracher les molécules adsorbées sur les parois de téflon.

Suite à une série de tests, il s'est avéré qu'un temps de purge & trap de 15 min combiné à un flux de 50 ml/min sont les ajustements idéaux.

4.4.3.3 Température et ajustement du piège à eau

Pour rappel, le but de ce dispositif est d'empêcher l'insertion d'eau dans la partie plus en aval du circuit. A priori, afin de maximiser la condensation de l'eau, la température de ce piège serait fixée à très basse température (-30°C par exemple). Cependant, faire usage d'une telle température révèle une diminution du DMS détecté. Cela peut s'expliquer par l'hypothèse qu'une telle température ralentirait sensiblement la circulation du DMS. A l'inverse, une température trop proche de 0°C ne retient pas toute l'eau. L'explication de ce phénomène résiderait dans le fait que le passage des composés gazeux au sein du dispositif se ferait de façon trop rapide que pour pouvoir condenser toute la vapeur d'eau. Compte tenu de ces deux phénomènes et du réchauffement du bain d'azote au cours des 15 min de purge & trap, la température initiale du bain d'azote est fixée à -25°C.

Bien que le piège se remplisse progressivement d'eau, il faut le conserver tout au long de la même série d'analyses. En effet, le changer entre chaque passage d'échantillon mène à une moindre quantité de DMS détecté du fait de l'adsorption de ce dernier sur les parois du vial ainsi constamment changé.

Il faut bien veiller à ne pas enfoncer les aiguilles trop profondément dans le vial, sans quoi l'eau condensée pourrait aller jusqu'à geler à l'intérieur de celles-ci et ainsi créer un bouchon qui entraverait le parcours du DMS.

4.4.3.4 Sensibilité du FPD

Compte tenu du large spectre des valeurs de concentration, particulièrement en DMSP, que l'on peut rencontrer dans la glace de mer, par exemple de 9 à 1478 nM (Trevena 2003), il convient d'adapter la sensibilité du détecteur. Celle-ci se règle au niveau de deux paramètres ajustables par le biais du logiciel EZ Chrom Elite :

- Le voltage : traduit l'intensité de la sensibilité des cellules convertissant le signal lumineux émis par la flamme en signal électrique. Ce paramètre peut prendre deux valeurs :
 - HIGH : recommandé aux faibles nombres de moles
 - LOW : recommandé aux forts nombres de moles
- Le range : traduit la sensibilité du détecteur lui-même. Ce paramètre peut prendre trois valeurs. Dans un ordre croissant de sensibilité on a : 100, 10, 1.

En ce qui concerne l'analyse des standards, une fois les seuils adéquats connus, aucune erreur d'ajustement ne peut être commise, les concentrations étant connues à priori. Par contre, en ce qui concerne les analyses des carottes, deux cas de figure se présentent. Pour une même sensibilité du FPD :

- Soit la concentration de l'échantillon est trop élevée. Dans ce cas le pic du chromatogramme sera tronqué.
- Soit, au contraire, la concentration de l'échantillon est trop faible. Dans ce cas aucun pic n'apparaîtra sur le chromatogramme.

Dans aucune de ces deux situations il n'est dès lors possible d'obtenir la valeur de l'aire du pic et donc la concentration en DMS. Il faut donc travailler par essai-erreur pour savoir quelle sensibilité choisir pour chaque échantillon⁵. Dans le cadre de ce mémoire seul le range a subi des ajustements. Le voltage a été maintenu sur HIGH tout au long des analyses.

Malgré les possibilités de détection qu'offrent ces réglages, les glaces de la base des carottes présentant des quantités considérables de DMS et de DMSP, il faut diminuer la quantité de glace broyée soumise à analyse. Pour cela on extrait une fine lamelle des parallélépipèdes rectangles en les redécoupant longitudinalement (de manière à conserver toute la profondeur).

4.4.4 Régression

Avant de pouvoir établir les droites de régression qui permettront de calculer les concentrations à partir des aires des pics il faut s'assurer que les paramètres précités considérés comme définitifs présentent des résultats reproductibles. Pour vérifier cela, environ une cinquantaine d'échantillons d'une concentration de 30 nM ont été analysés.

Dès lors que la reproductibilité des résultats est assurée (déviations standard inférieures à 10%), les trois droites de régression, une pour chaque range, peuvent être réalisées.

Le principe est le suivant. On soumet à analyse cinq échantillons standards de concentrations et volume connus (et donc de nombre de moles connu). Pour chacun de ces échantillons le chromatogramme affiche un pic dont l'aire est fonction du carré du nombre de moles présents dans l'échantillon (voir 4.4.2.3). Sur un graphique exprimant la racine carrée de l'aire des pics en fonction de du nombre de nano-moles, on reporte les résultats obtenus par analyse chromatographique. Il est nécessaire d'effectuer une transformation racine carrée du fait que l'intensité du signal du FPD est proportionnelle au carré de la quantité de soufre détectée. On obtient ainsi cinq points que l'on soumet à une régression linéaire à l'aide du logiciel Excel. Pour chaque range, on dispose ainsi de l'équation d'une droite de régression dont le R^2 en mesure l'efficacité. Voici ces équations :

Range = 100 :	$y = 21837 x + 213,79$	$(R^2 = 0,9996)$
Range = 10 :	$y = 68713 x - 352,46$	$(R^2 = 0,9996)$
Range = 1 :	$y = 183293 x + 1392,4$	$(R^2 = 0,9995)$

Avec : y = racine carrée de l'aire du pic

x = nombre de moles

C'est à l'aide de ces trois équations de régression que seront calculées les concentrations en DMS, DMSP et DMSO de la glace (voir 4.4.5.5).

⁵ Concernant les carottages ISPOL, nous avons pu faire référence aux profils obtenus lors de la mission (Voir 5.4). Ce ne fut pas le cas pour les carottages ARISE (voir mémoire Gauthier Carnat).

Remarque

Dans le cas d'une concentration nulle, l'aire du pic devrait être égale à zéro. Les droites de régression devraient dès lors passer par l'origine des axes. Or ce n'est le cas pour aucune des trois équations qui présentent toutes un ordonnée à l'origine. Ceci peut être expliqué par les nombreuses sources de variabilités pouvant introduire des erreurs (minimes toutefois).

4.4.5 Mesure des concentrations des échantillons de glace

4.4.5.1 Mesure du DMS

Dans le paragraphe consacré à l'appareillage nous avons décrit la ligne DMS telle qu'elle est utilisée lorsque l'on travaille avec des échantillons de DMS liquide. En dehors de la réalisation des droites de régression nous serons encore amenés à le faire, comme nous le verrons plus loin, lors des mesures de DMSP et DMSO. Mais pour le DMS contenu dans la glace, nous avons vu qu'il était plus judicieux de travailler « à sec » afin de conserver les rapports DMS : DMSP. Le fait d'utiliser cette technique implique que la ligne de purge & trap subisse quelques transformations. L'utilisation de la gamelle nécessite de munir les extrémités des tubes en téflon de connecteurs parfaitement adaptés aux vannes de la gamelle et assurant une étanchéité de l'ensemble. Toujours dans le but d'éviter la transformation de DMSP en DMS par fonte de la glace, la gamelle repose dans un récipient Dewar rempli d'azote liquide qui la refroidit en permanence. Cela permet également de limiter la sublimation de la glace et l'introduction de vapeur d'eau dans le système. Le fait de travailler à sec implique que le piège à eau n'est plus nécessaire. La boucle en sortie de la gamelle, plongée dans un bain d'azote liquide, est donc directement connectée au chromatographe. Le principe de fonctionnement est similaire à celui utilisé lors de la phase de calibration : le DMS libéré de la glace par broyage est dans un premier temps purgé au niveau de la gamelle et dans un second temps concentré par condensation dans un bain d'azote liquide à -190°C . Il est ensuite envoyé brusquement vers le chromatographe par trempage dans de l'eau bouillante.

Voici le schéma du dispositif employé lors de l'usage de la gamelle :

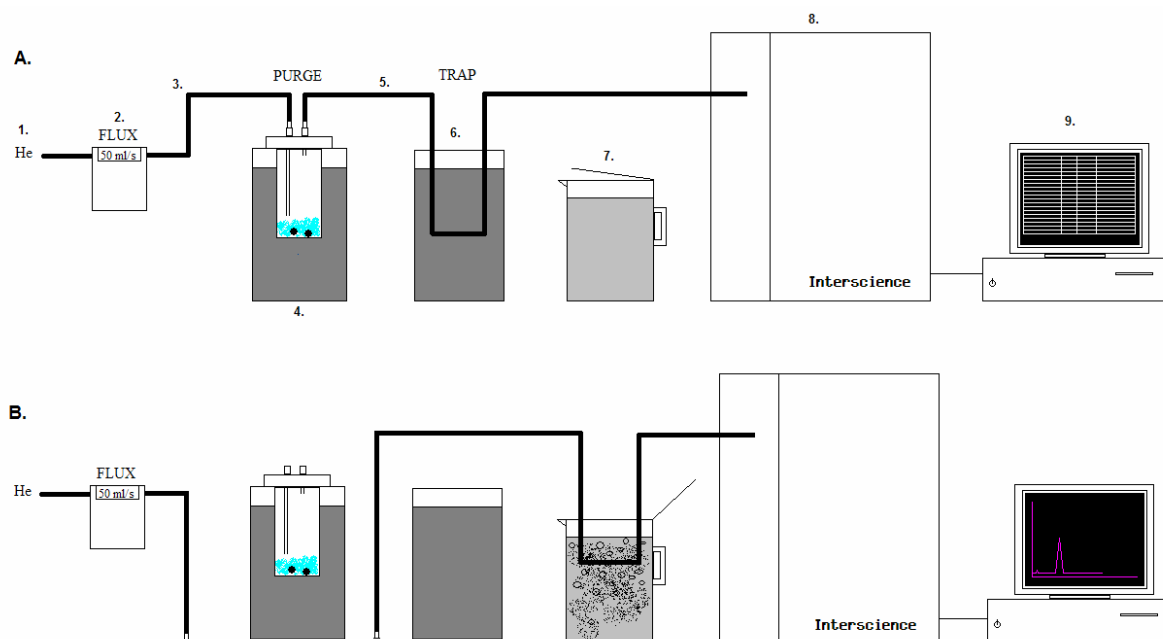


Figure 12 : 1. Bonbonne d'He (99,9999%) – 2. Régulateur de flux – 3. 1^{er} tube en téflon (muni d'un embout adapté à la vanne in de la gamelle) – 4. Gamelle immergée dans un bain d'azote liquide – 5. 2^{ème} tube en téflon (muni d'un embout adapté à la vanne out de la gamelle) – 6. Piège à DMS – 7. Réservoir d'eau bouillante (bouilloire) – 8. Chromatographe – 9. Logiciel EZ Chrom Elite.

Partie A : phase de purge & trap. / Partie B : phase d'injection

Lors des essais réalisés sur une carotte « test », il s'est avéré être nécessaire, si l'on veut récupérer tout le DMS contenu dans l'échantillon, de réaliser une seconde phase de purge & trap / injection (dans les mêmes conditions que la première), elle-même précédée d'un second broyage d'une fois 45 secondes. Ce deuxième passage permet d'extraire une quantité de DMS égale en moyenne à 12% du DMS extrait lors du premier passage⁶. Cette opération offre également l'avantage de récupérer tout le gaz éventuellement resté coincé dans la gamelle suite à la formation d'un bouchon (par accumulation de poudre dans la tige voire d'un éventuel bouchon d'eau au niveau du piège à DMS⁷) lors du premier passage. Dans ce cas-là, le nombre de moles détectées au deuxième passage est supérieur à celui détecté lors du premier.

Notons que le fait de travailler à sec rend pour la plupart du temps l'opération de séchage inutile.

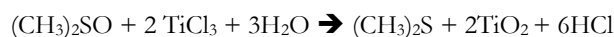
4.4.5.2 Récupération de la poudre de glace

Contrairement au DMS qui se présente à l'état gazeux, le DMSP et le DMSO se présentent soit à l'état particulaire soit à l'état dissous (Stefels, 1997). Ces deux composés sont donc encore tous deux présents dans la poudre de glace après injection du DMS. Les mesurer par chromatographie en phase gazeuse implique de les rendre volatils. Cela s'obtient en les convertissant en DMS.

Le DMSP est hydrolysé en DMS et acrylate par ajout de NaOH (White, 1982 ; Dacey & Blough, 1987) :



Le DMSO est réduit en DMS par ajout de TiCl_3 (Kiene & Gerard, 1994) :



On voit que les deux réactions ont lieu dans un rapport stœchiométrique de 1 : 1.

En pratique, la poudre de glace est partagée dans deux vials. L'un destiné au DMSP, dans lequel sont ajoutées deux pastilles de NaOH, l'autre destiné au DMSO dans lequel sont ajoutés 2ml de TiCl_3 . Avant d'y ajouter les réactifs, les deux masses de glace sont pesées dans le but de pouvoir par après calculer leur concentration. Afin d'éviter d'obtenir des pics tronqués, on veillera à ne récolter qu'une faible quantité de glace (entre 5 et 10 g), les concentrations en DMSP et DMSO étant bien plus élevées que celles en DMS (Trevena 2003).

Le vial destiné au DMSP est fermé hermétiquement et est placé au frigo (+4°C) pendant quelques heures afin de faire fondre la glace et de laisser réagir le NaOH.

Le vial destiné au DMSO, du fait qu'il faille complexifier la ligne pour son analyse (voir 4.4.5.4.), est quant à lui conservé au congélateur (-30°C) jusqu'à ce que toutes les mesures de DMS et DMSP aient été réalisées.

4.4.5.3 Mesure du DMSP

Le DMSP ayant été converti en DMS par fonte de la glace en présence de NaOH, la ligne est ré-adaptée au travail en phase liquide. Le matériel et le mode opératoire sont totalement identiques à ce qui a été décrit dans le paragraphe concernant la calibration.

Notons que la ligne de purge & trap est en fait composée de deux circuits fonctionnement indépendamment, l'un adapté à l'usage de la gamelle, l'autre aux analyses en phase liquide. Un système de vanne à permuter manuellement permet de choisir le circuit à utiliser (Figure 13).

⁶ Calculé à partir des nombres de moles obtenus au 1^{er} et 2^{ème} passage pour tous les échantillons, exception faite de ceux pour lesquelles la valeur du 2^{ème} passage excède celle du 1^{er} passage.

⁷ Malgré le fait de travailler « à sec » la présence d'eau dans la boucle trempée dans l'azote liquide a pu quelques fois être observée.

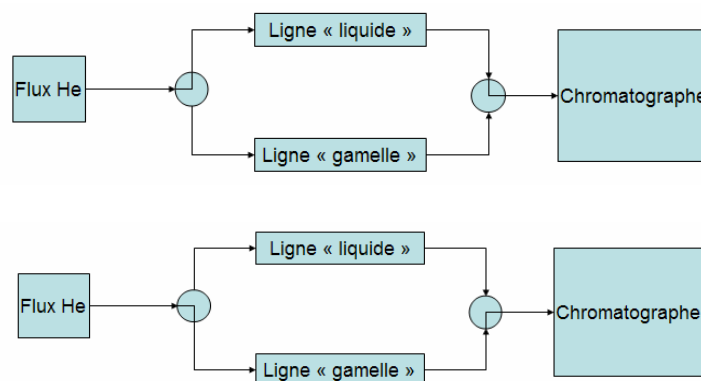


Figure 13 : schéma simplifié du système de vanne.

4.4.5.4 Mesure du DMSO

Une fois toutes les mesures de DMS et de DMSP effectuées, le DMSO est converti en DMS ; il suffit pour cela de laisser fondre l'échantillon au frigo (+4°C) et à l'abri de la lumière durant quelques jours (temps nécessaire à la réaction chimique). De la même manière que pour le DMSP, c'est le circuit dédié aux échantillons liquides qui est utilisé.

Remarquons que celui-ci est néanmoins implémenté d'un piège à acide. Ce dispositif supplémentaire est placé en amont du piège à eau et est destiné à capturer l'HCl produit par la réduction du DMSO. Il consiste en un tube rempli de billes de carbonate de calcium destiné à neutraliser l'acide suivant la réaction suivante :



4.4.5.5 Calcul des concentrations

La première étape consiste à convertir les racines des aires des pics en nano-moles à l'aide de l'équation de régression correspondant au range utilisé. Les équations obtenues fournissant l'aire théorique du pic (y) en fonction d'un nombre de nano-moles déterminé (x), il faut exprimer x en fonction de y pour obtenir le nombre de nano-moles. Les équations deviennent donc :

$$\text{Range} = 100 : \quad x = (y - 213,79) / 2137$$

$$\text{Range} = 10 : \quad x = (y + 352,46) / 68713$$

$$\text{Range} = 1 : \quad x = (y - 1392,4) / 183293$$

On obtient ainsi le nombre de nano-moles. La concentration est obtenue en divisant ce nombre par le volume de l'échantillon considéré. Le volume est donné par :

- Le volume en ml pour les échantillons aqueux (DMSP, DMSO)
- Le rapport entre la masse en gramme de l'échantillon et la masse volumique de la glace (0.92) pour les échantillons solides (DMS).

Le volume étant en millilitre, ce rapport doit être multiplié par 1000 pour obtenir une concentration en nano-molaires (nMole/l ou nM).

Les profils de concentration sont finalement obtenus en portant sur un graphique, la concentration en fonction de la profondeur. Notons finalement que les traits reliant les points entre eux n'ont pas de signification physique. Il a été décidé de les représenter dans un souci de lisibilité.

5 Résultats et discussion

5.1 Présentation des résultats

5.1.1 Profils DMSP et DMS

Nos analyses nous ont permis de réaliser un double jeu de sept profils de concentrations : l'un pour les [DMSP], l'autre pour les [DMS]. Ont également été réalisés sept profils des rapports de concentration DMS/DMSP (en %) qui nous permettront d'établir l'intensité des processus de conversion entre les deux composés au sein de la structure de glace. Tous ces profils, ainsi qu'une série d'autres informations sont disponibles dans les « fiches stations » (voir le point 5.5.1). Le code de couleur utilisé est le même que celui qui est employé dans les rapports SIBClim.

Pour la clarté de l'exposé nous appellerons parfois les stations par un numéro, la station dite numéro 1 correspondant au prélèvement du 29/11/04 et la station 7 à celui du 30/12/04.

Chaque bloc de glace analysé ayant une hauteur de 5 cm, ce sont les profondeurs moyennes qui ont été choisies pour la réalisation des profils. De plus, les profondeurs ayant été numérotées à partir de la surface, lorsque l'on parle par exemple de la première profondeur, le point y correspondant sur le graphique sera situé en ordonnée à 2,5 cm et représentera la concentration mesurée pour le bloc de glace échantillonné entre 0 et 5 cm de profondeur.

5.1.2 Autres paramètres

Nous disposons également d'une base de données compilant des données sur une série de variables physico-chimiques et biologiques mesurées sur les mêmes carottes de glace. Ces mesures ont été réalisées au préalable lors de la mission ou au sein du Laboratoire de Glaciologie de l'ULB. Ces différents paramètres ainsi quantifiés seront comparés à nos résultats dans le but de pouvoir interpréter la forme des profils que nous avons obtenus. Signalons dès à présent que cette base de données est assez lacunaire à plusieurs niveaux. En effet, outre le fait que tous les paramètres n'aient pas été mesurés à toutes les stations, ceux-ci n'ont pas été mesurés tous les 5 cm de profondeur, comme cela en est le cas pour nos profils haute résolution de concentration en DMS et DMSP. Ces paramètres ont été échantillonnés au mieux à 6 profondeurs différentes (Figure 14). Il conviendra donc, lors de l'interprétation de nos résultats, de garder à l'esprit que ces lacunes de mesures masquent probablement certaines potentielles corrélations.

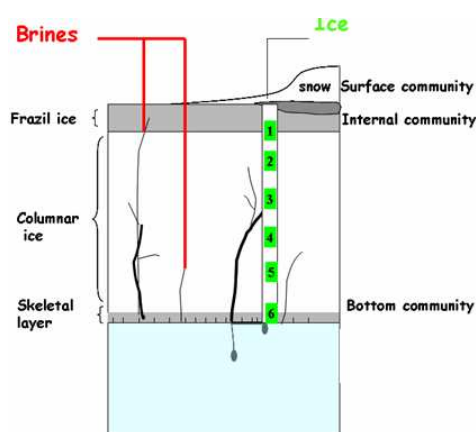


Figure 14 : 1-2-3-4-5-6 : localisation en profondeur des échantillons utilisés pour la mesure des paramètres physico-chimiques et biologiques

5.2 Tendances moyennes

Cette section traitera des concentrations moyennes en DMS et DMSP pour l'ensemble des sept profils. Ces valeurs moyennes serviront de valeurs de référence pour les valeurs de concentrations de chaque station et pourront en outre être comparées aux autres études réalisées dans la glace de mer.

5.2.1 Dimethylsulfure (DMS)

La moyenne des concentrations est obtenue à partir des moyennes de chaque profil :

$$[]_m = \sum (\sum ([DMS]_p) / N_p) / N_s$$

Avec [DMS] qui correspond à la concentration d'une profondeur pour un profil, N_p au nombre de mesure par station et N_s au nombre de stations (= 7).

La moyenne des concentrations en DMS mesurées pour ISPOL s'élève à 20,82 nM. Cette valeur est plus de deux fois inférieure à celle obtenue pour la mission VI (=48,3nM). Néanmoins, cette concentration moyenne obtenue est largement supérieure à la concentration moyenne relevée pour les océans (3nM), ce qui confirme ainsi l'importance de la glace de mer comme source de DMS. L'écart-type de nos mesures s'élève quant à lui à 53,79 nM.

Remarquons que les moyennes des stations ne sont que faiblement variables avec des valeurs comprises entre 12,64 et 31,86 nM et un écart-type de 7,14 nM. Comme nous l'indique la Figure 15, on n'observe pas une diminution progressive de la concentration en DMS au fil de l'avancement dans la saison.

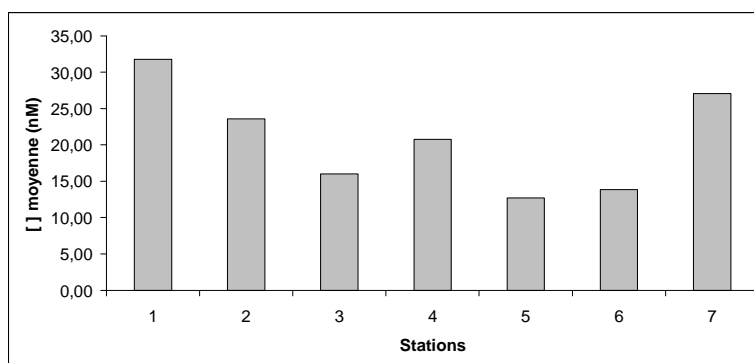


Figure 15 : variation de la [] moyenne

Outre cette variabilité temporelle, on retrouve également une variabilité en profondeur. En effet, en prenant la moyenne pour chaque profondeur on obtient le profil moyen dont les concentrations en fonction de la profondeur sont comprises entre des valeurs allant de 1,03 nM en surface à 256,32 nM pour la base de la couche de glace. Si on prend en compte non plus le profil moyen mais les valeurs de tous les profils, les concentrations sont comprises dans un range de valeur allant de 0 à 481,58 nM. La Figure 16 nous montre qu'en moyenne, les concentrations n'augmentent pas de façon progressive de la surface vers la base du profil. En effet, un pic intermédiaire est distinguable aux environs de 35 cm de profondeur.

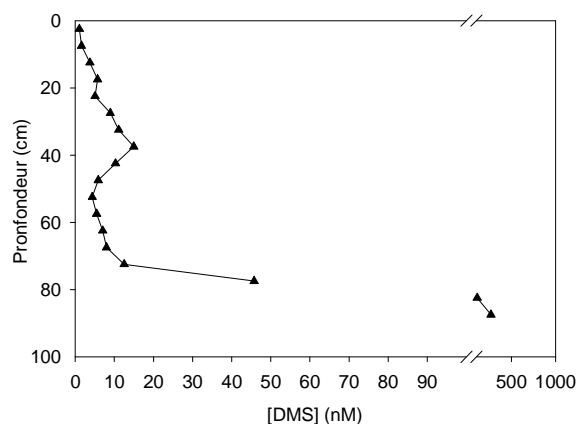


Figure 16 : profil moyen des [DMS]

5.2.2 Dimethylsulfonylpropionate (DMSP)

La moyenne des concentrations, obtenue de la même manière que pour le DMS, s'élève à 155,32 nM, ce qui est plus de sept fois supérieur aux concentrations en DMS. A nouveau, cette valeur est sensiblement plus faible que celle obtenue pour VI (226,34 nM). Nos mesures en DMSP sont assez variables avec un écart-type de 292,68 nM.

De façon plus intense que pour le DMS, on observe une variabilité au sein des moyennes des stations dont les valeurs sont comprises entre 107,37 et 288,82 nM et dont l'écart-type est de 64,21 nM. Contrairement au DMS, les concentrations en DMSP tendent globalement à diminuer au fil des jours d'échantillonnages (Figure 17).

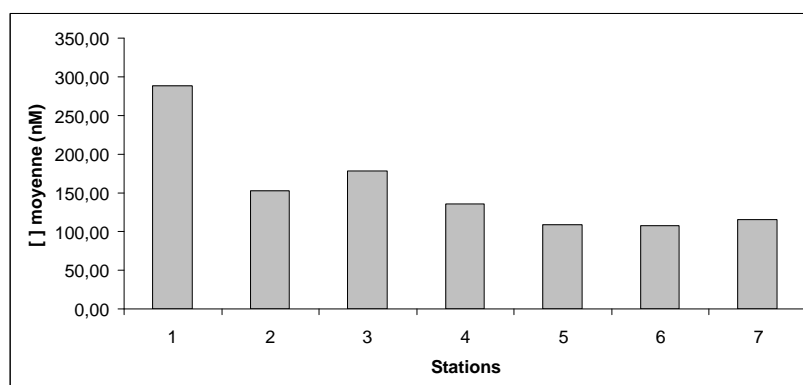


Figure 17 : variation de la concentration moyenne

En ce qui concerne la variabilité verticale, le profil moyen (Figure 18) montre des concentrations comprises entre 38,69 et 1561,28 nM. Celles-ci s'étendent de 1,83 à 3258,51 nM si l'on prend en compte toutes nos mesures. Contrairement au DMS, la concentration moyenne la plus faible ne correspond pas au niveau de surface mais à une profondeur d'environ 50 cm. Le niveau de base correspond quant à lui également à la concentration moyenne maximale. Comme pour le DMS, le profil moyen n'évolue pas de façon linéaire de la surface vers la base. Trois pics sont ainsi distinguables. Un premier aux alentours de 10 cm, le second vers 30 cm et finalement le pic basal.

Remarquons en outre que les concentrations moyennes en DMSP sont, pour chaque niveau, plus grandes que celles en DMS.

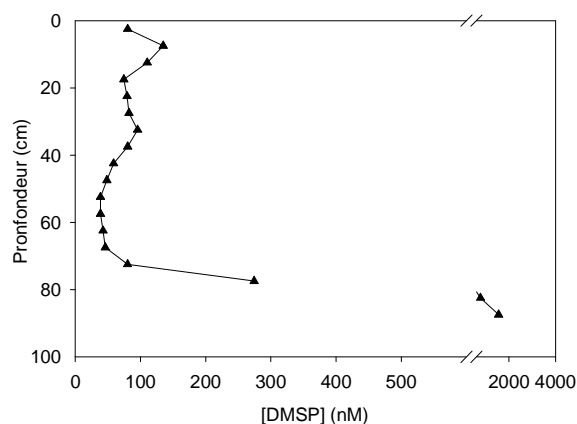


Figure 18 : profil moyen des [DMSP]

5.2.3 DMSP + DMS

Comme nous l'avons vu, le DMS initialement contenu dans la glace de mer trouve son origine principalement dans le DMSP qui y était contenu. Dès lors, la somme du DMS et du DMSP qui y sont mesurés nous donne la [DMSP] initialement contenue dans la glace de mer. Nous l'appellerons DMSP total :

$$[\text{DMSP}_t] = [\text{DMSP}] + [\text{DMS}]$$

Référence bibliographique	Localisation	Type de glace	Saison	DMS+DMSP (nM)	
				Moyenne	Range
Kirst et al. 1991	Mer de Weddell	Pack Ice	Printemps	322	4 - 1664
Turner et al. 1995	Mer de Bellingshausen	Pack Ice	Printemps-été	200	17 - 546
Curran et al. 1998	Baie de Prydz	Pack Ice	Printemps	144	8 - 725
Curran et al. 1998	Mer de Dumont Durville	Pack Ice	Hiver	40	nd - 193
Di Tullio et al. 1998	Mer de Ross	Pack Ice	Printemps-été	212	5 - 980
Di Tullio et al. 1998	Mer de Ross	Fast Ice	Printemps	150	81 - 219
Trevena et al. 2000	Baie de Prydz	Pack Ice	Printemps	107	6 - 787
Trevena et al. 2003	Baie de Prydz	Fast Ice	Printemps-été	112	9 - 1478
ARISE communication perso.	Casey - Dumont Durville	Pack Ice	Printemps	274	13 - 4736
Données du mémoire	Mer de Weddell	Pack Ice	Été	176	10 - 3740

Figure 19 : comparaison des données du mémoire à d'autres études réalisées

La Figure 19, nous montre que nos données sont compatibles avec celles obtenues lors des autres réalisées dans la glace de mer.

Remarquons que si nous prenions en considération la valeur moyenne en DMSP_t obtenue lors des mesures réalisées lors de la mission (229 nM), notre étude présenterait ainsi la [DMSP] la plus élevée pour des glaces estivales.

5.3 Profils des stations

Comme nous l'indique le rapport d'avancement des travaux 2005-2006 de la convention ARC (Tison et al.2006), les profils de lames minces en lumière polarisée révèlent que les stations présentent une séquence typique de glace annuelle formée en océan ouvert. Ce type de séquence est caractérisé par la succession (de haut en bas) suivante :

- Glace granulaire d'infiltration (Snow ice)
- Glace granulaire de frasil
- Glace colonnaire de congélation

Remarquons que les cinq dernières stations, les seules à avoir subi un événement de flooding présentent une couche de snow ice. Leur glace granulaire se distingue du frasil notamment grâce au signal isotopique en $\delta^{18}\text{O}$ généralement négatif du fait de la contribution des précipitations neigeuses.

Il convient également de remarquer la présence de glace surimposée, liée à la fonte partielle de la couche de neige sus-jacente, au niveau des 3 dernières stations.

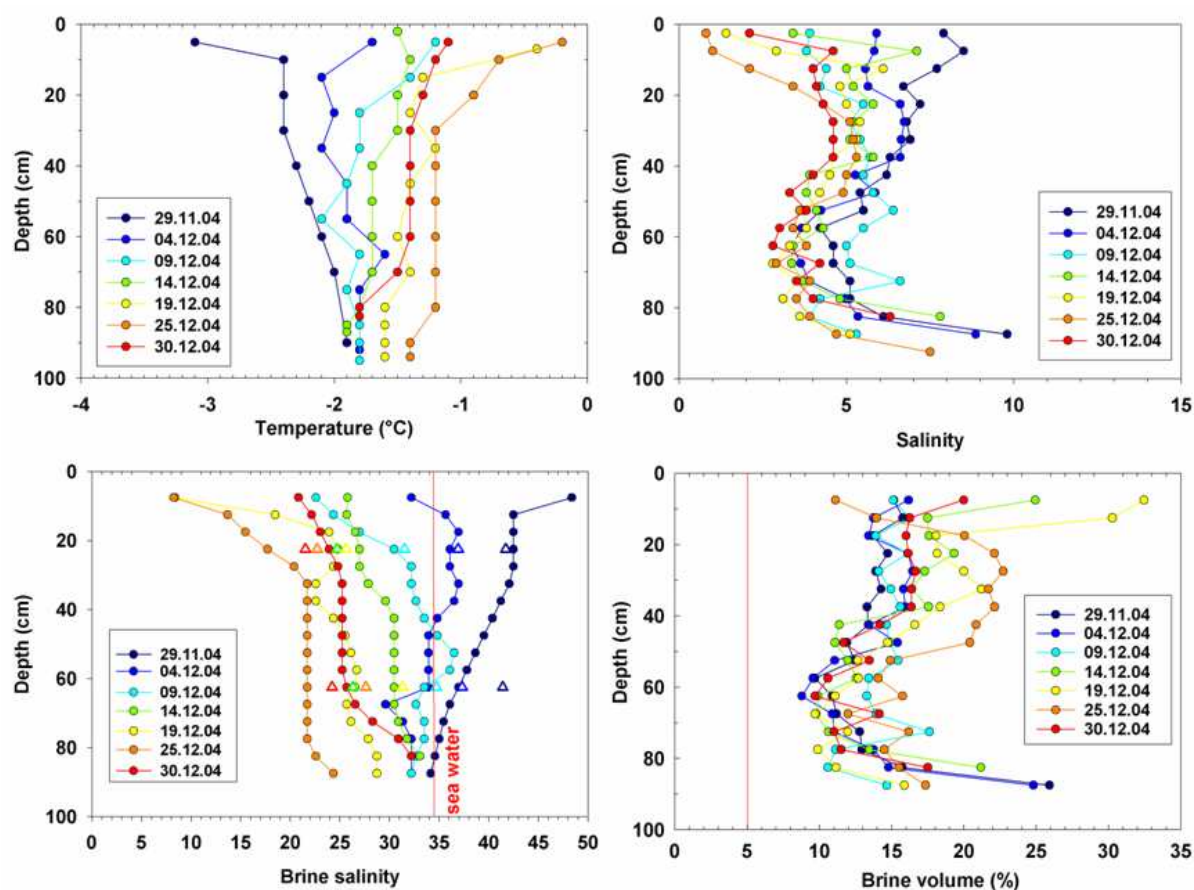


Figure 20 : profils de température, salinité de la glace, salinité des brines et du volume relatif de brines (Tison et al. 2005)

5.3.1 Température

La Figure 20 nous montre que les carottes présentent toutes un aspect quasi isothermal avec des températures toujours supérieures à -5°C . Cette température matérialise la limite au-delà de laquelle une glace de salinité globale de 5 ‰ va présenter un volume relatif de saumure de 5%, seuil reconnu comme conférant une totale connectivité entre les inclusions de saumure (Golden et al. 1998). A l'exception de la station du 30/12/04, plus froide que la précédente, l'entière du profil de chaque station se réchauffe au fil de la saison. Notons également l'existence d'une inversion thermique, due au réchauffement estival, dans la partie supérieure de la couche de glace entre les profils du 29/11/04 et du 30/12/04. Celle-ci a, comme nous le verrons, un impact indirect sur l'état de stabilité des saumures et donc sur l'efficacité des processus d'échange avec l'eau de mer.

5.3.2 Salinité de la glace

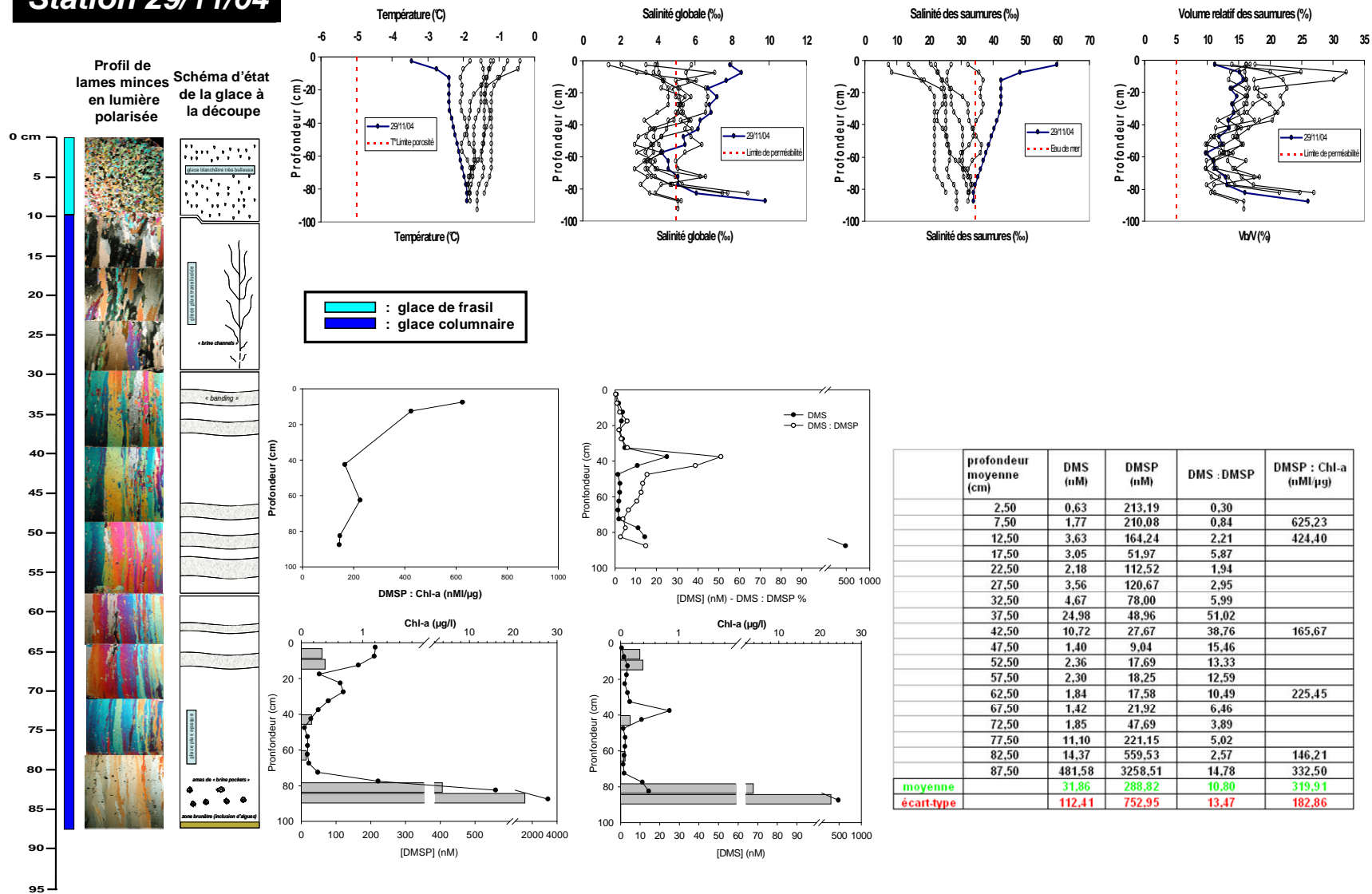
On observe qu'au fil de la saison se développe, à partir d'un profil en C (station 29/11/04), un profil en Z (apparaissant dès le 09/12/04) de plus en plus accentué et résultant d'une désalinisation progressive de la partie supérieure de la glace. La salinité maximale de chaque station, à l'exception de celle du 19/12/04 localisée à 10 cm de profondeur correspond toujours au niveau de l'interface glace/eau de mer. Remarquons que la station du 09/12/04 présente, outre une salinité moyenne plus élevée, un profil de salinité évoluant de façon monotique. Ce gradient de salinité particulier est à mettre en relation avec le phénomène d'infiltration de slush à forte salinité (27,5‰) qu'a subit la station d'observation (Tison et al 2005).

5.3.3 Salinité des saumures

On constate qu'elle s'abaisse progressivement au fil du temps pour devenir inférieure à celle de l'eau de mer sur tout son profil à partir du 14/12/04. On observe en outre un changement de régime radical entre les stations 3 et 4. En effet, alors que les premières stations présentent une salinité des saumures en baisse vers la base du carottage (situation instable), on observe, dès la station 4, une inversion du gradient conduisant à des salinités des brines plus basses en surface qu'à la base (situation stable). Cette stratification de la colonne de saumure a pour conséquence un blocage des processus de convection qui permettent les phénomènes d'échange, notamment de nutriments, avec l'eau de mer sous-jacente. Les échanges se retrouvent ainsi limités aux processus diffusifs, ce qui influe notamment sur la dynamique de la biologie contenue dans la couche de glace. Il semblerait, comme nous l'avons évoqué plus haut, que cette désalinisation progressive trouve son origine dans le réchauffement estival. En effet, celui-ci induirait une dilution progressive des saumures suite, d'une part, à l'incursion d'eau de fonte de neige, et d'autre part, à la fonte des parois des chenaux.

5.3.4 Volume relatif de saumures

Le volume relatif de saumure est toujours supérieur à la valeur seuil de 5 ‰ déjà évoquée plus haut. La porosité des carottes de glace augmente régulièrement au cours de la période d'observation, et ce de façon plus marquée pour leur partie supérieure, exception faite de la station du 30/12/04.

Station 29/11/04

5.3.5 DMSP et DMS

5.3.5.1 Station 29/11/04

Description de la carotte

Cette première carotte mesure 88 cm de long. Elle présente deux textures de glace, à savoir, 10 cm de glace granulaire de frasil et 78 cm de glace colonnaire de congélation. Son profil de température est encore caractéristique d'une glace printanière du fait de la faiblesse relative des températures de surface. Il en va de même pour la salinité qui affiche un profil plutôt en forme de C. la température maximale, de -2°C, se retrouve à la base de la carotte, la minimale (-3,1°C) à la surface et la salinité minimale (4,2 psu) aux environs de 60 cm.

DMSP

Le profil, dont la concentration moyenne (288,82 nM) est également supérieure à celle du profil moyen (155,32 nM), affiche trois maxima locaux. Le premier, avec une valeur de 213,19 nM et situé en surface, est supérieur au second (120,67 nM) présent à 27,5 cm de profondeur. Le troisième pic (3258,51 nM) est localisé à la base du profil et correspondant à la [DMSP] la plus élevée tous profils confondus, il représente 63 % du stock de DMSP du carottage. Entre ces trois pics, on retrouve des concentrations qui n'excèdent jamais les 50 nM. Remarquons que les concentrations sont systématiquement supérieures à celles en DMS aux profondeurs correspondantes.

DMS

Le profil, présente une concentration moyenne de 31,86 nM à peine supérieure à celle du profil moyen (=29,22 nM) et un écart-type de 112,41 nM. Les valeurs extrêmes sont comprises entre 0,63 nM (en surface) et 481,58 nM (à la base). Les sept premières profondeurs (de 0 à 35 cm) présentent des concentrations toujours inférieures à 5 nM mais jamais nulles. On distingue ensuite un premier pic interne, à 37,5 cm et de faible importance par rapport au pic basal, mais légèrement supérieur à la concentration moyenne du profil. Après ce premier pic les valeurs sont à nouveau inférieures à 5 nM jusqu'à 15 cm de la base de la carotte, seuil à partir duquel les concentrations réaugmentent pour ainsi former le second pic, basal, dont la valeur correspond à la concentration maximale du profil (481,58 nM). Celui-ci constitue à lui seul 84 % du DMS contenu dans la carotte.

DMS : DMSP

Le profil suit remarquablement bien celui de la [DMS] jusqu'à 35 cm de profondeur. Il devient ensuite supérieur à celui-ci à partir du premier pic. La valeur du rapport est plutôt faible à la base du profil (moins de 20%).

Station 04/12/04

Profil de lames minces en lumière polarisée

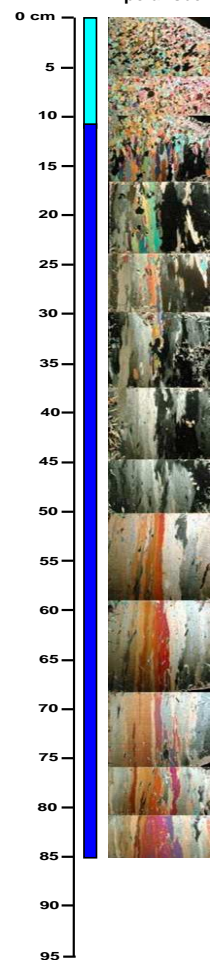
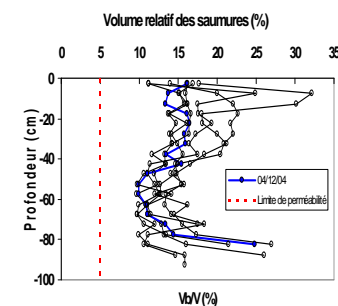
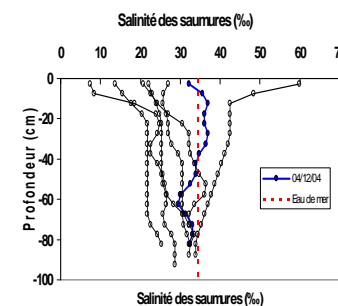
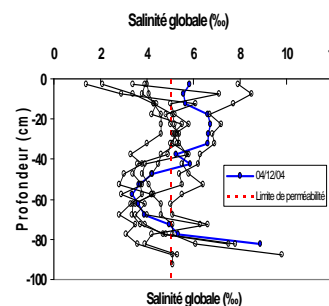
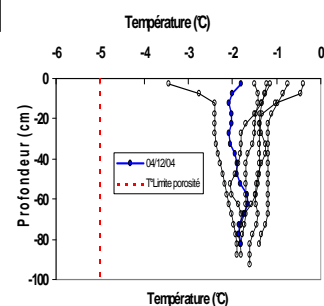
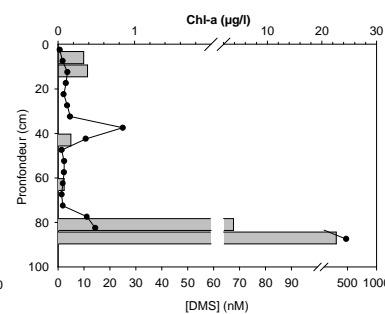
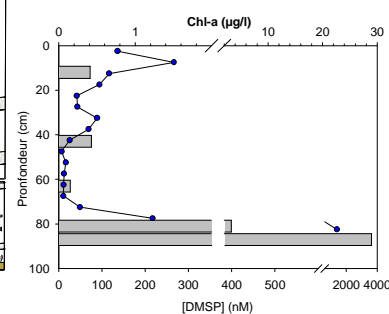
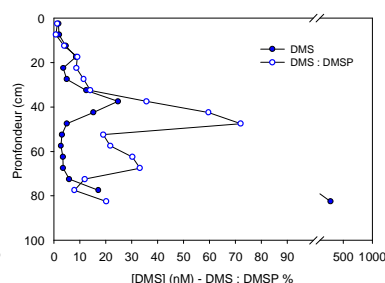
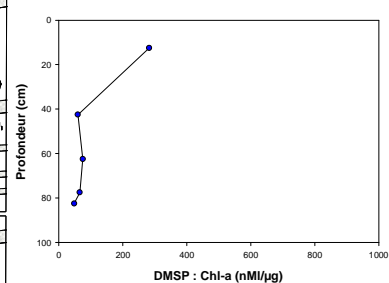


Schéma d'état de la glace à la découpe



■ : glace de frazil
■ : glace colonnaire



	profondeur moyenne (cm)	DMS GC (nM)	DMSP GC (nM)	DMS:DMSP (%)	DMSP : Chl-a (nM/μg)
	2,50	1,79	136,34	1,31	
	7,50	1,99	266,76	0,75	
	12,50	4,62	116,76	3,96	282,71
	17,50	8,54	94,33	9,05	
	22,50	3,64	41,99	8,67	
	27,50	4,95	43,05	11,49	
	32,50	12,49	88,84	14,06	
	37,50	24,71	69,22	35,70	
	42,50	15,23	25,56	59,59	59,73
	47,50	5,00	6,94	72,02	
	52,50	3,13	16,42	19,05	
	57,50	2,71	12,44	21,75	
	62,50	3,47	11,46	30,25	74,88
	67,50	3,58	10,79	33,15	
	72,50	5,87	49,29	11,91	
	77,50	17,15	217,29	7,89	65,78
	82,50	281,74	1395,62	20,19	48,24
moyenne		23,57	153,12	21,22	106,27
écart-type		66,83	328,71	19,88	99,11

5.3.5.2 Station 04/12/04

Description de la carotte

Cette carotte, d'une longueur de 85 cm, présente les deux textures typiques d'une glace de mer formée en océan ouvert : glace granulaire de frasil et glace colonnaire de congélation. Bien que le profil de température se soit déjà inversé, le profil de salinité garde encore assez bien la forme en C. La profondeur de 65 cm correspond à la salinité minimale (3,4 psu) et à la température maximale (-1,6°C). La température minimale (-1,9°C) se situe à 15 cm de la surface.

DMSP

Avec une concentration moyenne (153,12 nM) également fort proche de la concentration du profil moyen, ce profil présente une forme similaire à celle de la station 29/11/04 déjà décrite plus haut. On retrouve ainsi trois pics, l'un (266,76 nM) juste en-dessous des cinq premiers centimètres de surface, le second (88,84 nM) aux alentours de 30 cm et finalement le pic correspondant au niveau de base (1395,62 nM) et représentant 54% du DMSP de l'entièreté de la carotte. Les valeurs de concentrations les plus faibles n'excédant jamais les 15 nM se retrouvent entre 45 et 70 cm de profondeur. La concentration minimale (10,79 nM) se situe ainsi à 67,5 cm.

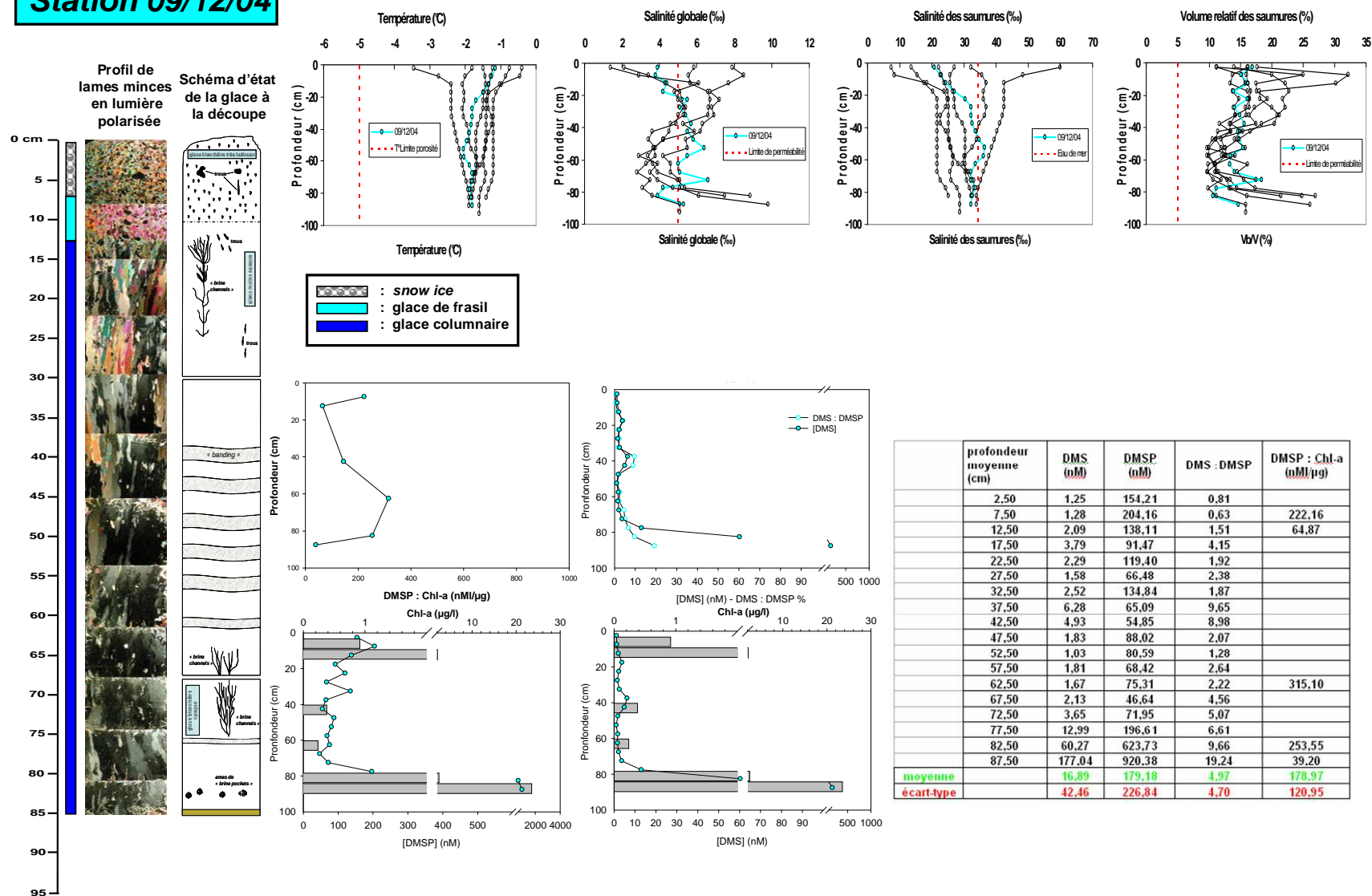
Notons qu'à niveau égal les concentrations sont systématiquement plus élevées que celles en DMS.

DMS

Cette station présente une concentration moyenne de 23,57 nM légèrement plus faible que celle du profil moyen ainsi qu'un écart-type de 66,83 nM. La valeur minimale (1,79 nM) se retrouve à nouveau en surface. La valeur maximale (281,74) correspond au pic basal. Un premier pic (8,54 nM), précédé par une série de faibles concentrations non nulles et inférieures à 5 nM se dessine aux environs de 20 cm de profondeur. Un second pic (24,71 nM), dont la valeur est fortement proche de la concentration moyenne du profil, apparaît 20 cm plus bas. Il est suivi par plusieurs faibles concentrations n'excédant jamais les 5 nM précédant elles-mêmes le pic basal qui représente 70 % du DMS du profil.

DMS : DMSP

Le profil suit assez bien celui du DMS pour les 35 premiers centimètres de glace. Il s'en détache ensuite pour atteindre une valeur supérieure à 70% aux environs de 50 cm de profondeur. Ce n'est qu'à 10 cm de la base que le profil repasse en-dessous de celui de la [DMS]. La valeur à la base du carottage est à nouveau faible (20% environ).

Station 09/12/04

	profondeur moyenne (cm)	DMS (mM)	DMSP (mM)	DMS : DMSP	DMSP : Chl- (mM : µg)
	2.50	1.25	154.21	0.81	
	7.50	1.28	204.16	0.63	222.16
	12.50	2.09	138.11	1.51	64.87
	17.50	3.79	91.47	4.15	
	22.50	2.29	119.40	1.92	
	27.50	1.58	66.48	2.38	
	32.50	2.52	134.84	1.87	
	37.50	6.28	65.09	9.65	
	42.50	4.93	54.85	8.98	
	47.50	1.83	88.02	2.07	
	52.50	1.03	80.59	1.28	
	57.50	1.81	68.42	2.64	
	62.50	1.67	75.31	2.22	315.10
	67.50	2.13	46.64	4.56	
	72.50	3.65	71.95	5.07	
	77.50	12.99	196.61	6.61	
	82.50	60.27	623.73	9.66	253.55
	87.50	177.04	920.38	19.24	39.20
	moyenne	16.89	179.18	4.97	178.97
	écart-type	42.46	226.84	4.70	120.95

Station 09/12/04

Description de la carotte

Cette carotte présente une longueur de 87 cm. Les sept premiers centimètres correspondent à une couche de snow ice. On retrouve, en-dessous de celle-ci, une couche d'environ 5 cm de glace de frasil suivie de glace colonnaire jusqu'à la base de la carotte. Le profil de températures présente des valeurs toujours supérieures à -2°C , à l'exception de 55 cm de profondeur où l'on retrouve la température minimale ($-1,9^{\circ}\text{C}$). La salinité minimale (3,8 psu) correspond à une profondeur de 5 cm. La température maximale ($-1,3^{\circ}\text{C}$) se retrouve à la surface de la carotte. Rappelons que cette station a subi un phénomène d'infiltration altérant le profil en Z de la salinité.

DMSP

Avec des concentrations, à profondeurs équivalentes, toujours supérieures à celles en DMS, cette station présente une concentration (177,79 nM) inférieure à celle du profil moyen. L'écart-type (226,84 nM) nous montre que les valeurs sont assez variables. En effet, celles-ci sont comprises entre 46,64 et 920,38 nM. Les profondeurs présentant des concentrations extrêmes sont fort similaires à celles du DMS. Le profil présente quatre maxima locaux majeurs dont les valeurs vont en diminuant de la surface vers la base exception faite du dernier pic. Le premier maximum (204,16 nM) se situe à 7,5 cm de profondeur. Le second, situé 15 cm plus bas présente une concentration de 119,40 nM. Le troisième pic (134,84 nM), légèrement supérieur au précédent et localisé 55 cm plus haut que le quatrième présente une valeur inférieure à la moyenne du profil. Le dernier pic, correspondant au maximum global du profil, est situé au niveau de l'interface glace/eau et constitue à lui seul 29% du réservoir de DMSP du profil. La zone des concentrations les plus faibles, oscillant entre des valeurs comprises entre environ 45 et 90 nM, se retrouve globalement entre 40 et 70 cm de profondeur.

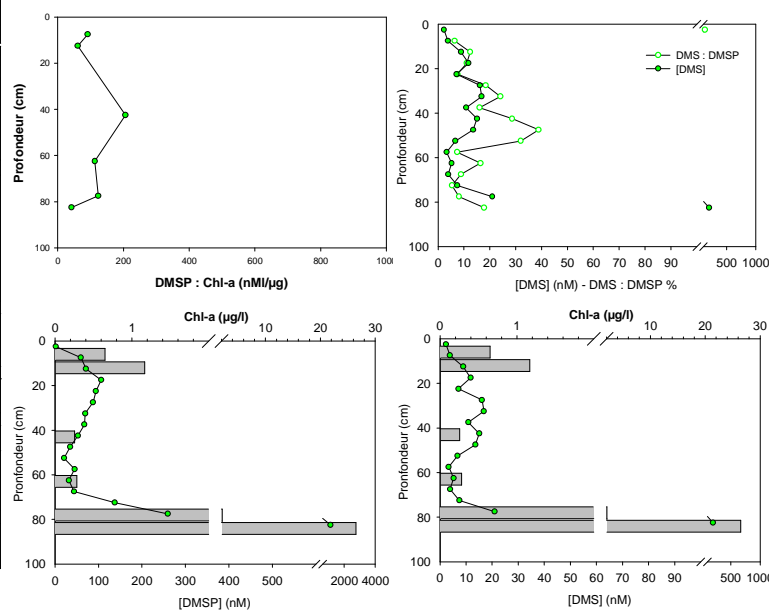
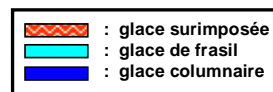
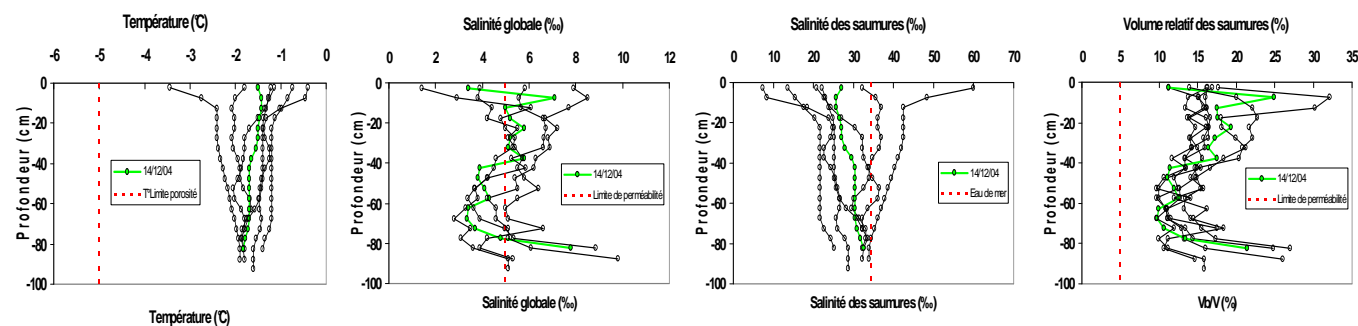
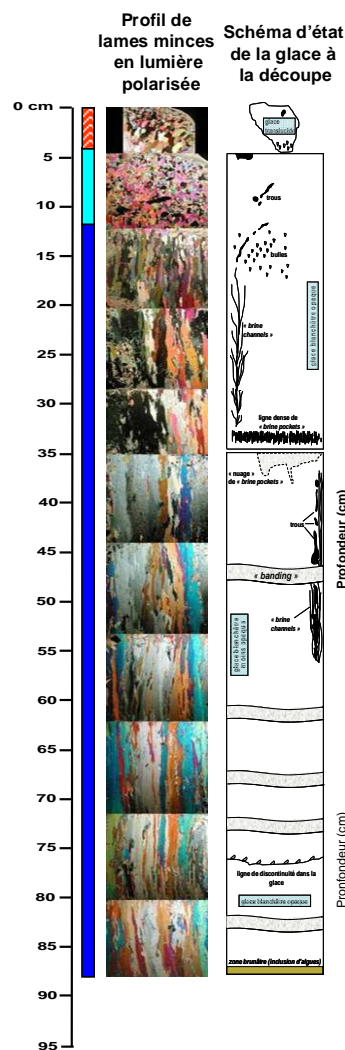
DMS

Le profil présente une concentration moyenne (16,02 nM) environ moitié plus faible que celle du 29/11/04 et apparaît bien plus aplati que les deux précédents. Les valeurs sont comprises entre 1,03 (52,5 cm) et 177,04 nM (base du profil) et présentent un écart-type de 42,46 nM. Les valeurs les plus faibles se retrouvent dans la partie centrale du sondage (de 45 à 65 cm) avec des concentrations toujours inférieures à 2 nM. Trois pics sont distinguables. Les deux premiers, situés à 15 et 40 cm minimales et très aplatis présentent respectivement des concentrations de 3,29 et 6,78 nM. Le troisième pic est quant à lui situé à la base du profil et présente une concentration de 177,04 nM, ce qui équivaut à 61% du DMS de tout le profil.

DMS : DMSP

Mis à part au niveau du 2^{ème} pic de DMS, le profil du rapport DMS : DMSP suit parfaitement celui de la [DMS] jusqu'à 80 cm de profondeur, après quoi il ne le dépassera plus. La valeur basale, bien que maximale pour le profil, reste faible (20%).

Station 14/12/04



	profondeur moyenne (cm)	DMS GC (nM)	DMSP GC (nM)	DMS:DMSP (%)	DMSP : Chl-a (nM/μg)
	2,50	2,27	1,83	124,11	
	7,50	3,82	59,53	6,42	91,31
	12,50	8,89	71,56	12,42	61,32
	17,50	11,77	106,38	11,06	
	22,50	7,10	94,27	7,53	
	27,50	16,15	87,57	18,45	
	32,50	16,82	69,80	24,10	
	37,50	10,86	67,70	16,04	
	42,50	15,10	52,74	28,62	
	47,50	13,59	34,96	38,86	136,58
	52,50	6,72	21,03	31,95	
	57,50	3,32	45,09	7,35	
	62,50	5,24	31,99	16,38	113,03
	67,50	3,89	43,92	8,85	
	72,50	7,43	137,45	5,41	
	77,50	20,96	259,30	8,08	123,07
	82,50	198,36	1114,78	17,79	42,09
	moyenne	20,72	135,29	22,56	94,57
	écart-type	46,10	258,98	27,92	36,85

5.3.5.3 Station 14/12/04

Description de la carotte

La carotte mesure 83,5 cm. Elle présente une couche de 5 cm de glace surimposée, sous laquelle se présentent 7 cm de glace de frasil sus-jacents à la glace colonnaire qui s'étend jusqu'à la base du profil. La salinité minimale (3,4 psu) se situe en surface et à 70 cm de profondeur. Les températures maximales (-1,4°C) et minimales (-1,9°C) se localisent respectivement à 10 cm de profondeur et à la base de la carotte. Le profil de salinité affiche un profil en Z fort prononcé.

DMSP

Il s'agit d'un profil pour lequel la concentration moyenne (135,29 nM) est largement inférieure à celle du profil moyen. Exception faite de la première profondeur, les concentrations sont systématiquement plus élevées que celles en DMS. Avec un écart-type de 258,98 nM, les valeurs sont fort variées et comprises entre 1,83 et 1114,78 nM. Le profil présente deux pics majeurs ainsi qu'un pic secondaire (45,09 nM) situé aux alentours de 60 cm. Le premier des deux pics principaux (106,38 nM) situé à une profondeur de 20 cm est fort aplati. Le second pic principal, dont la valeur correspond au maximum du profil est localisé à la base de la carotte. Il constitue 48 % de la réserve en DMSP de la carotte de glace.

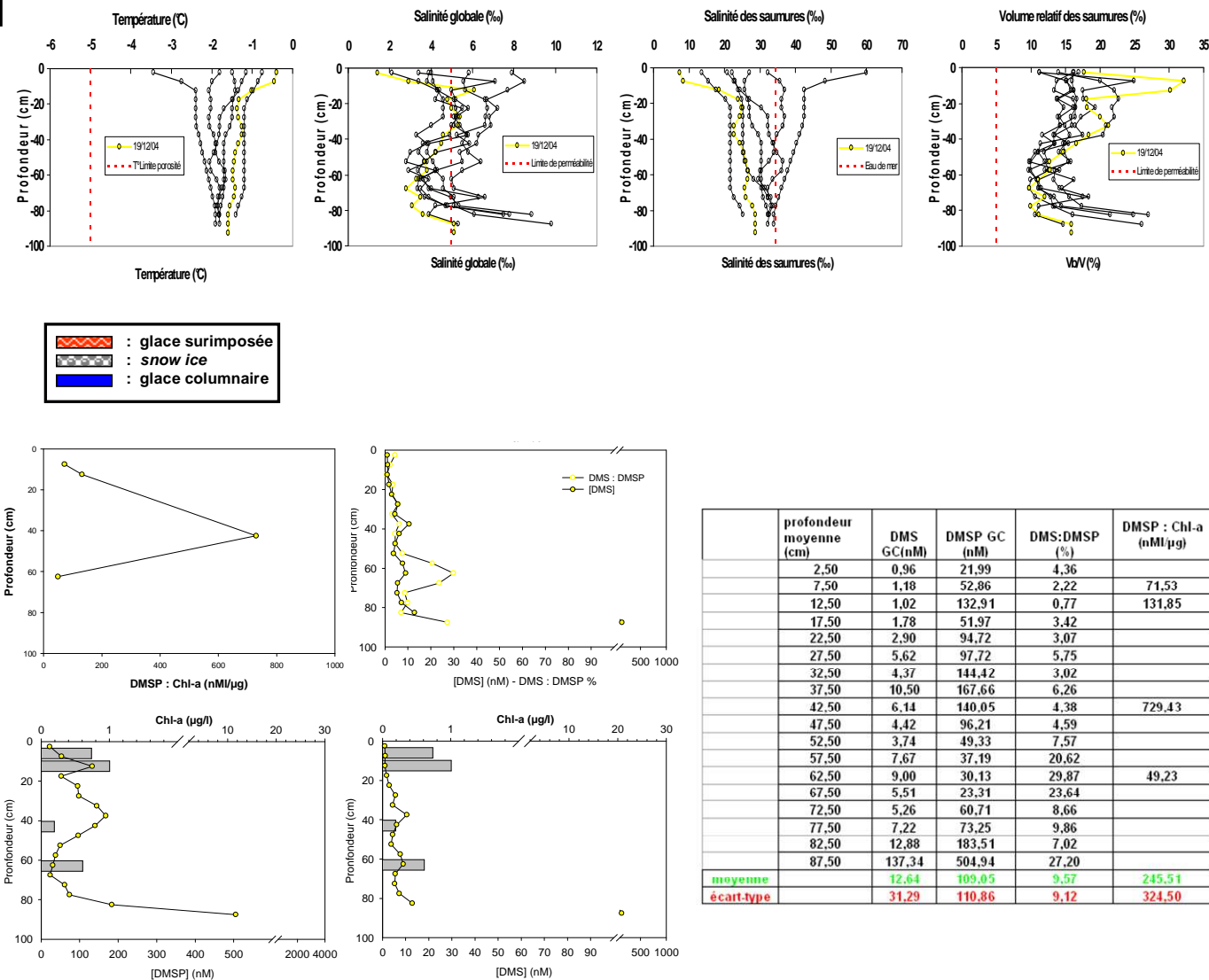
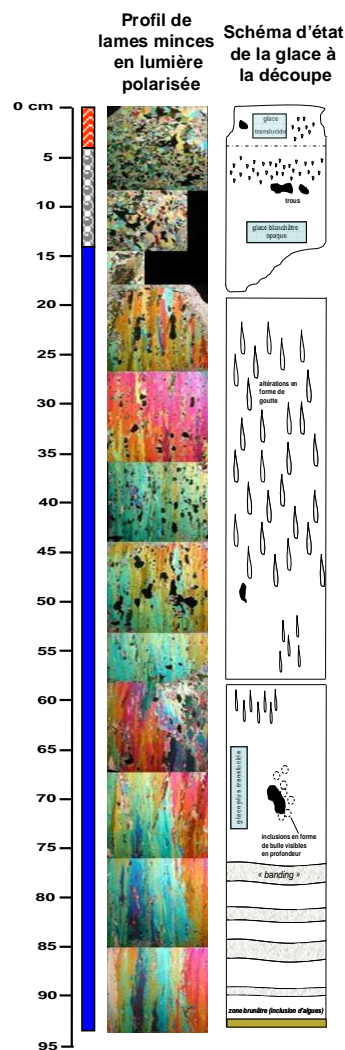
DMS

Cette station présente une concentration moyenne (20,72 nM) inférieure à celle du profil moyen. L'écart-type de 46,10 nM témoigne de la variabilité des valeurs, comprises entre 2,27 nM en surface et 198,36 nM à la base du profil. Comme dans le cas du profil précédent, en dehors de la base, les autres pics sont peu marqués, aplatis et sont fort proches les uns des autres. On en retrouve ainsi un premier (11,77 nM) à une vingtaine de cm de profondeur, suivi par un second (16,82 nM), à peine plus conséquent aux environs de 30 cm. Un troisième pic (15,10 nM) est distinguable à 45 cm de profondeur. Le pic de la zone de contact glace/eau représente dans ce cas 56 % du stock de DMS.

DMS : DMSP

Le profil suit l'allure générale de celui de la [DMS], ses pics étant toutefois de plus en plus marqués en profondeur par rapport à ceux de la concentration en DMS, exception faite de la base du carottage où le pourcentage ne dépasse guère les 20%. Le pourcentage maximal, sans tenir compte de la valeur de surface, est localisé à 50 cm de profondeur. Remarquons la valeur du rapport supérieure 100% au niveau de la surface.

Station 19/12/04



	profondeur moyenne (cm)	DMS GC (nM)	DMSP GC (nM)	DMS:DMSP (%)	DMSP : Chl-a (nM/μg)
	2,50	0,96	21,99	4,36	
	7,50	1,18	52,86	2,22	71,53
	12,50	1,02	132,91	0,77	131,85
	17,50	1,78	51,97	3,42	
	22,50	2,90	94,72	3,07	
	27,50	5,62	97,72	5,75	
	32,50	4,37	144,42	3,02	
	37,50	10,50	167,66	6,26	
	42,50	6,14	140,05	4,38	729,43
	47,50	4,42	96,21	4,59	
	52,50	3,74	49,33	7,57	
	57,50	7,67	37,19	20,62	
	62,50	9,00	30,13	29,87	49,23
	67,50	5,51	23,31	23,64	
	72,50	5,26	60,71	8,66	
	77,50	7,22	73,25	9,86	
	82,50	12,88	183,51	7,02	
	87,50	137,34	504,94	27,20	
	moyenne	12,64	109,05	9,57	245,51
	écart-type	31,29	110,86	9,12	324,50

5.3.5.4 Station 19/12/04

Description de la carotte

Cette carotte présente une longueur de 90 cm. On retrouve trois textures dans les proportions suivantes : 4 cm de glace surimposée, 10 cm de glace granulaire d'infiltration et 76 cm de glace colonnaire de congélation. Remarquons l'absence de glace de frasil. On retrouve les températures minimale (-1,6°C) et maximales (-0,4°C) respectivement à la base et au sommet du profil. La salinité, minimale (1,2 psu) pour la première fois localisée exclusivement à la surface, présente le typique profil en Z.

DMSP

Contrairement au profil DMS qui ne présentait pas de pics internes bien nets, le profil DMSP en affiche clairement deux, l'un (132,91 nM) à une quinzaine de cm de profondeur et le second (167,66 nM) plus profond de 25 cm. La moyenne de ce profil (109,05 nM) est tout comme pour le DMS près de deux fois inférieure celle du profil moyen. Du fait de la faiblesse relative du pic basal (504,94 nM), ce profil présente l'écart-type (110,86) le plus faible de tous ceux obtenus pour le DMSP dans le cadre de ce mémoire. La valeur minimale (21,99 M) correspond une fois de plus au niveau de surface. Les concentrations sont à profondeur correspondantes systématiquement plus importantes que celles en DMS.

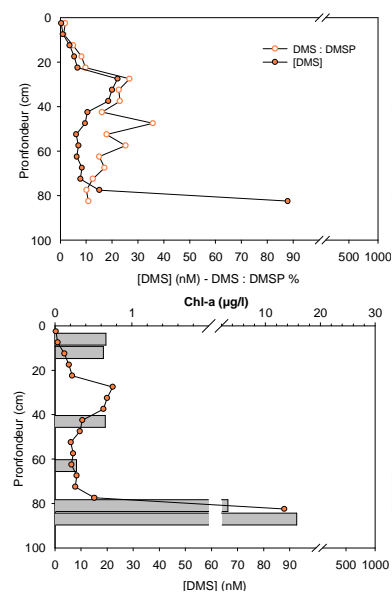
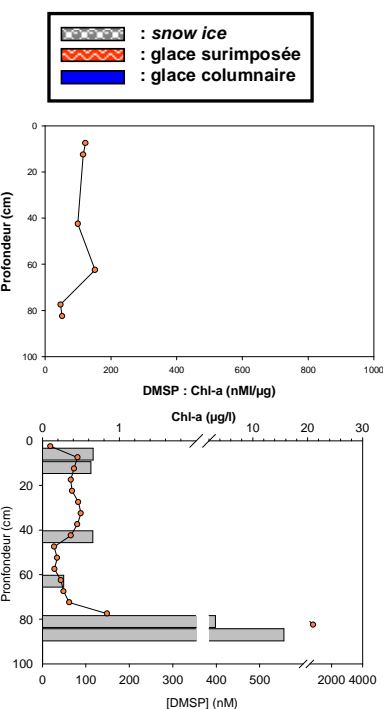
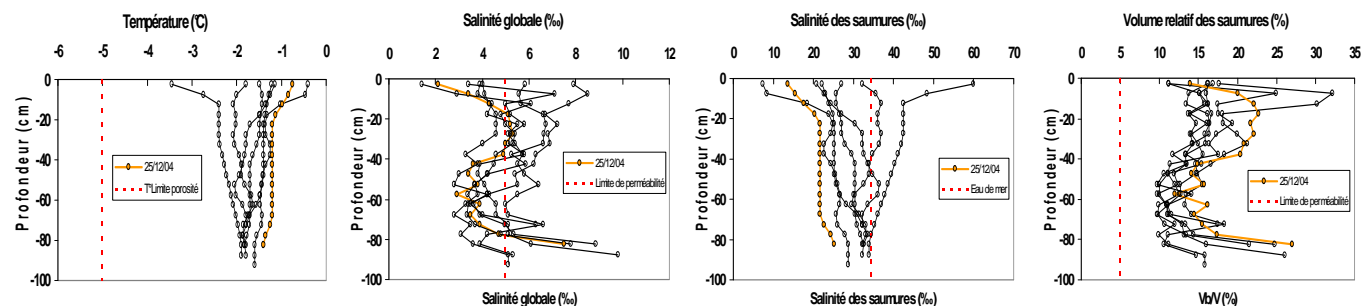
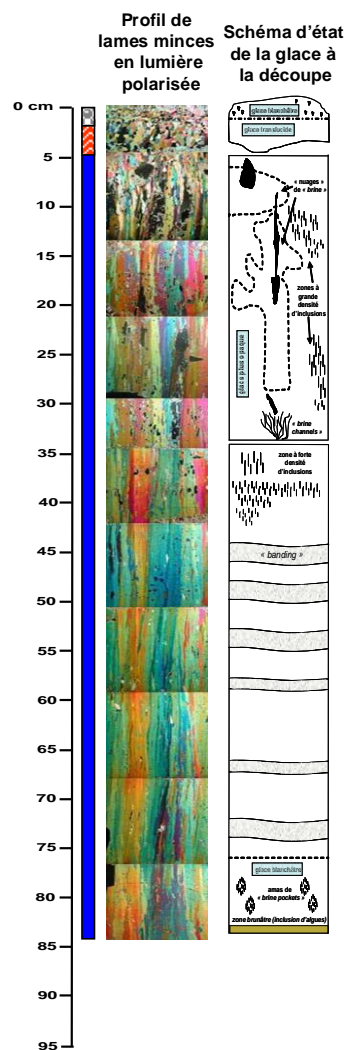
DMS

Ce profil, caractérisé par une moyenne (12,64) plus de deux fois moins importante que celle du profil moyen, présente des concentrations en partout inférieures à 5 nM jusqu'à la profondeur de 37,5 cm qui correspond au premier pic (10,50 nM) de la carotte. Cette station présente un écart-type (31,29 nM) plus faible que ceux des profils déjà rencontrés mais qui témoigne encore d'une certaine variabilité au sein de la gamme des valeurs rencontrées. Ainsi, la valeur minimale (0,93 nM) contraste avec le maximum basal de 137,34 nM. Ce pic représente à lui seul 60 % du stock de DMS du profil. Deux pics secondaires quasi égaux se distinguent également à 40 et 60 cm avec des valeurs respectives de 10,50 et 9 nM.

DMS : DMSP

Le profil épouse assez bien celui du DMS jusqu'au second pic du DMS, profondeur à partir de laquelle il s'en détache et correspondant à sa valeur maximale (30%). A la base de la couche de glace le profil atteint quasiment les 30%.

Station 25/12/04



profondeur moyenne (cm)	DMS GC (nM)	DMSP GC (nM)	DMS:DMSP (%)	DMSP : Chl-a (nM/μg)
2,50	0,34	18,40	1,87	
7,50	1,02	80,94	1,25	122,27
12,50	3,60	72,85	4,94	115,64
17,50	5,38	65,51	8,21	
22,50	6,63	68,28	9,72	
27,50	22,12	82,73	26,74	
32,50	19,97	88,44	22,58	
37,50	18,55	80,51	23,04	
42,50	10,50	65,23	16,09	99,43
47,50	9,56	26,71	35,78	
52,50	6,09	34,01	17,92	
57,50	6,98	27,66	25,22	
62,50	6,34	42,29	15,00	151,57
67,50	8,35	48,77	17,11	
72,50	7,76	61,84	12,55	
77,50	15,10	148,88	10,14	46,98
82,50	87,87	812,28	10,82	51,77
moyenne	13,89	107,37	15,23	97,94
écart-type	20,07	184,25	9,33	41,26

5.3.5.5 Station 25/12/04

Description de la carotte

La carotte, mesurant 85 cm présente l'alternance de textures suivante : 2 cm de snow ice, 3 cm de glace surimposée et finalement 80 cm de glace colonnaire de congélation. Cette station présente la salinité minimale, dessinant le profil en Z habituel, la plus extrême avec une valeur de 0,8 psu en surface. Outre la salinité minimale extrême, la station, la plus chaude de toutes, est caractérisée par la température maximale la plus extrême (-0,2°C) et la température minimale (située à la base) la moins froide (-1,6°C).

DMSP

Cette station présente la moyenne de concentration en DMSP (107,37) la plus faible. L'écart-type (184,25 nM) modestement élevé rend compte de la variabilité du profil. En effet, les concentrations sont comprises entre les valeurs extrêmes de 18,40 (à la surface) et 812,28 nM pour le pic basal qui représente 45 % de tout le stock de DMSP du profil. Entre 5 et 50 cm, les valeurs, comprises entre 65 et 90 nM, n'oscillent que très faiblement. Ne se distinguent ainsi que deux légers pics écrasés aux profondeurs 2 et 7. Entre le pic basal et 50 cm de profondeur, les valeurs ne dépassent jamais les 50 nM. A profondeurs correspondantes les concentrations sont systématiquement plus élevées que celles en DMS.

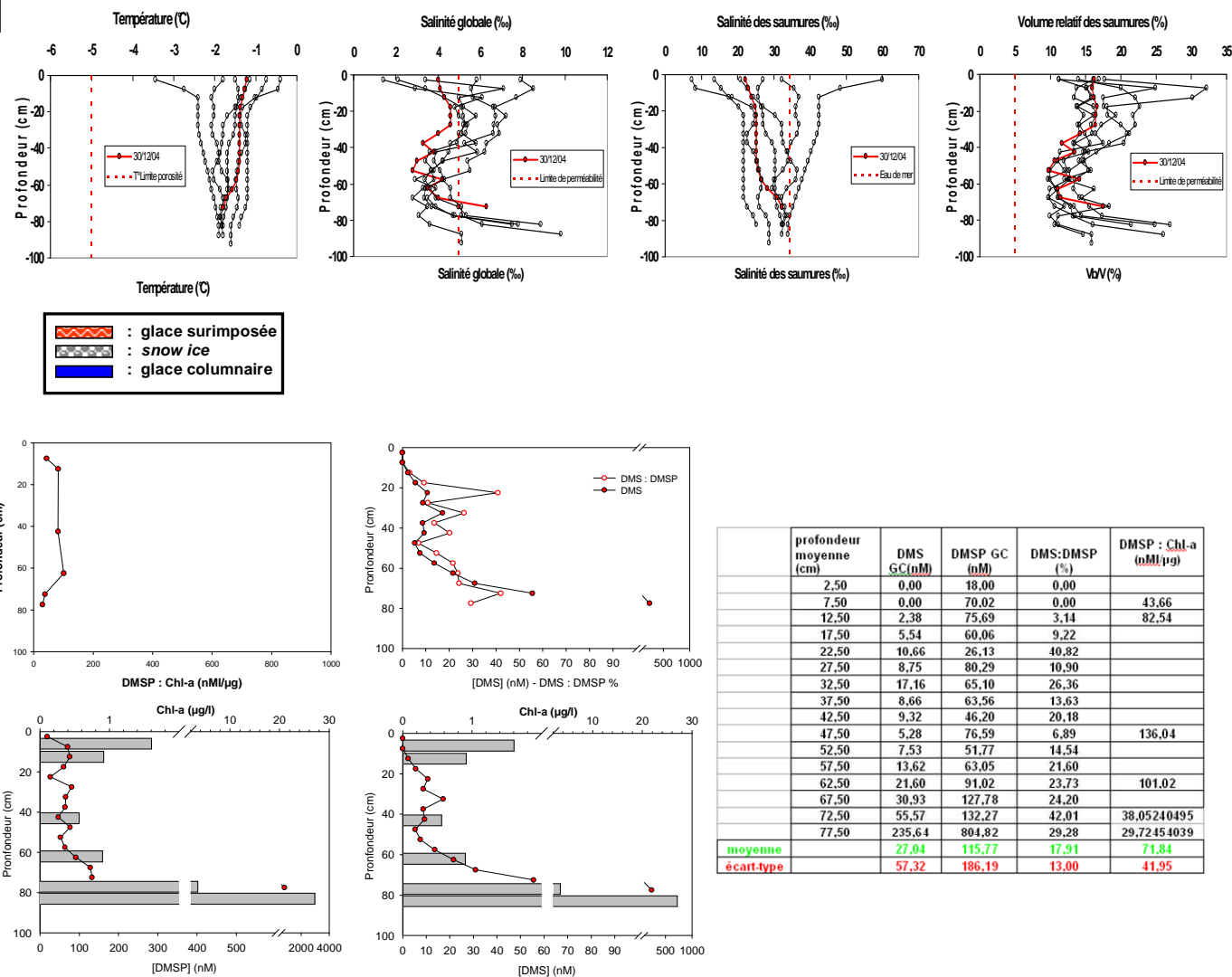
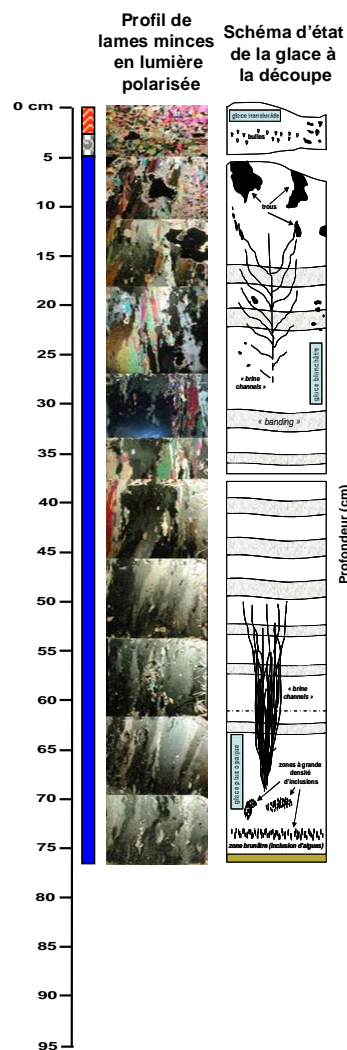
DMS

Ce profil présente, en comparaison avec le profil moyen, une moyenne de concentration plutôt faible (13,89 nM). Avant d'atteindre le premier pic (22,12 nM) situé à 27,5 cm de profondeur, les valeurs, non-nulles, ne dépassent guère les 7 nM et atteignent le minimum de 0,34 nM en surface. Les concentrations oscillent ensuite entre 6 et 20 nM pour atteindre un pic (87,87 nM) à la base du carottage. L'écart-type (20,07 nM) de ce profil est le plus faible de tous les profils. Le pic basal ne représente ici plus que 37 % de tout le DMS mesuré dans la carotte.

DMS : DMSP

Le profil se superpose à celui du DMS jusqu'à 40 cm de profondeur, et ce même au niveau du premier pic de concentration en DMS. En-deçà de cette profondeur le profil DMS : DMSP présente une série de pics de moins en moins marqué vers le bas et s'alignant sur les faibles variations de la [DMS]. Le pourcentage maximal (presque 40%) se localise à 50 cm de profondeur. La valeur basale dépasse à peine les 10%.

Station 30/12/04



Station 30/12/04

Description de la carotte

La carotte, caractérisée par une longueur de 80 cm, présente, dans d'autres proportions, la même alternance de textures que celle du 19/12/04, à savoir, 3 cm de glace surimposée, 2 cm de glace d'infiltration sus-jacents à 75 cm de glace colonnaire de congélation. Bien que plus avancée dans la saison, et recouverte d'une couche de neige moins épaisse, elle présente des températures globalement moins élevées que la station précédente. La température maximale, en surface, atteint ainsi $-1,1^{\circ}\text{C}$ et la température minimale, à la base, $-1,8^{\circ}\text{C}$. On retrouve à nouveau le profil en Z de la salinité dont la valeur minimale, à la base, vaut 1,2 psu.

DMSP

Ce profil est caractérisé par une moyenne (115,77 nM) presque moitié moins importante que celle du profil moyen. La valeur la plus faible (18 nM) se retrouve au niveau de surface et la plus élevée correspond au pic basal (804,82 nM). Cette variabilité s'exprime au niveau de l'écart-type qui vaut 186,19 nM. Le dernier pic constitue à lui seul 43 % du stock de DMSP de la carotte. En dehors de ce pic remarquable, les valeurs ne dépassent jamais les 90 nM. On distingue cependant trois légers pics aux profondeurs 3, 6 et 10 et ne dépassant jamais la valeur moyenne du profil. A nouveau, les [DMSP] sont à profondeurs équivalentes unilatéralement plus élevées que celles en DMS.

DMS

Cette carotte présente une concentration moyenne (27,04 nM) fort proche de celle du profil moyen. Il s'agit du seul profil à présenter des concentrations nulles, et ce au niveau des deux premières profondeurs. Apparaissent trois légers pics aux profondeurs de 22,5 cm, 32,5 cm et 42,5 cm. Le premier et le troisième de ceux-ci, avec des concentrations respectives de 10,66 et 9,32 nM, sont secondaires par rapport au deuxième qui présente une concentration de 17,16 nM. Après 42,5 cm de profondeurs, les concentrations évoluent progressivement pour atteindre la valeur de 235,64 nM constituant le pic basal. Celui-ci représente 54 % de la réserve de DMS du profil.

DMS : DMSP

Le profil épouse celui du DMS jusqu'à 20 cm de profondeur. Il dépasse ensuite ce dernier jusqu'à 65 cm de profondeur et ce de façon plus marquée et en décroissance vers le bas au niveau des pics de DMS. Le profil marque un dernier soubresaut, correspondant à sa valeur maximale (plus de 40%), à l'avant dernière profondeur. Le profil n'excède pas les 30 % au niveau de l'interface glace/eau.

5.3.5.6 Traits communs des profils DMS, DMSP et DMS : DMSP

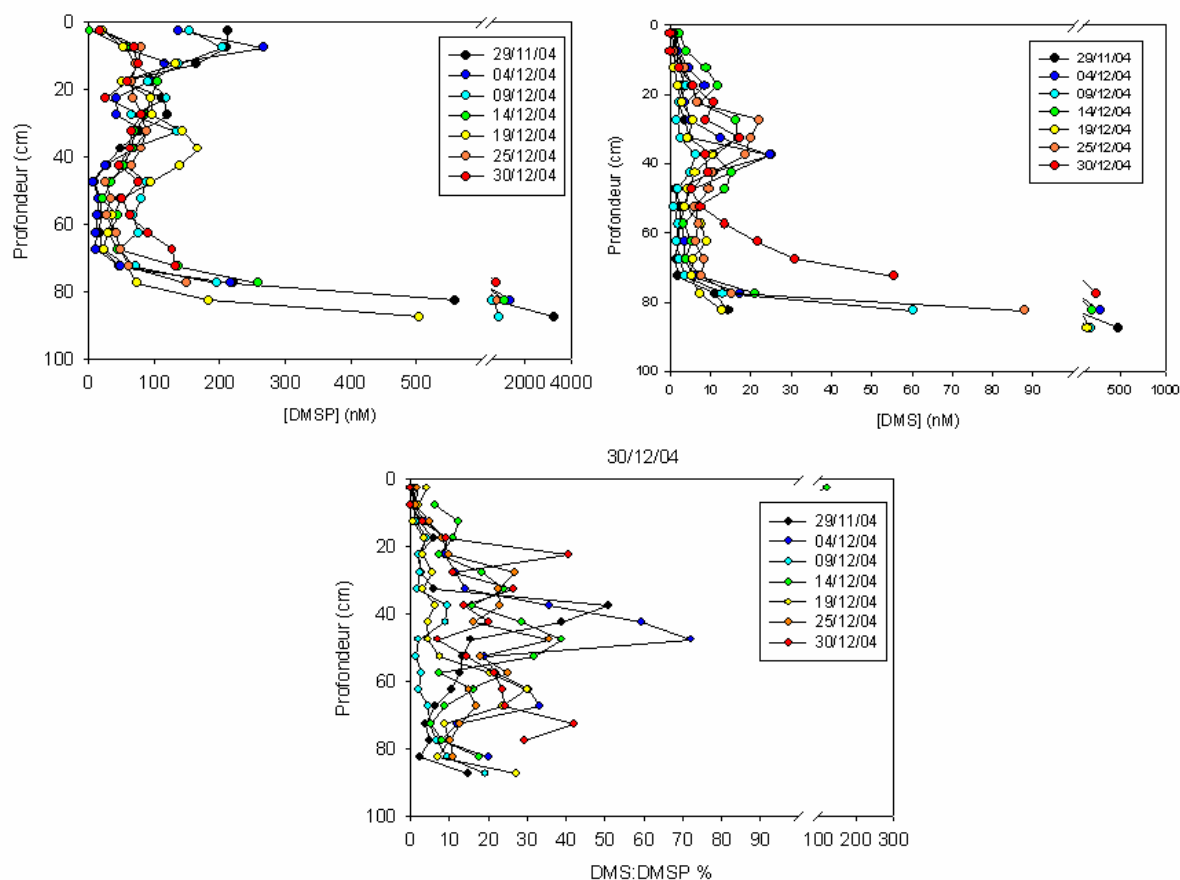


Figure 21: profils groupés des [DMSP], [DMS] et DMS : DMSP

DMS

D'après l'analyse des profils, récapitulés par la Figure 21, il est possible de dégager les traits généraux suivants :

- Les concentrations maximales, toujours supérieures à 90 nM se localisent toujours à la base du profil et n'excèdent jamais les 500 nM.
- Les 20 premiers centimètres de glace sont généralement caractérisés par des concentrations faibles, n'excédant que très rarement les 10 nM.
- Il existe pour toutes les stations, un ou plusieurs pics internes localisés entre 20 et 60 cm de profondeur. Ils présentent des valeurs toujours largement inférieures à celles des pics basaux et ne dépassent les 20 nM qu'à de très rares occasions.
- On constate également que la station d'observation du 30/12/04 se détache des autres au niveau de sa moitié inférieure. En effet, à profondeur égale, les concentrations paraissent plus élevées que celles des autres stations. Il s'agit en réalité d'un artefact lié à son épaisseur de glace moins importante.

DMSP

La Figure 21 combinée aux profils individuels, nous permet de distinguer les caractéristiques globales suivantes :

- De la même manière que pour le DMS, les concentrations maximales, comprises entre 500 et 3300 nM, se retrouvent à la base des profils.
- Les sondages présentent généralement deux pics internes plus ou moins bien prononcés localisés aux alentours de 10 et 30 cm et dont les concentrations oscillent globalement entre 100 et 200 nM.
- Les concentrations sont généralement plus faibles (inférieures à 70 nM) entre 50 et 70 cm de profondeur.
- On constate ici un contraste en les 3 premières stations présentant des pics de surface marqués (plus grands que 200 nM) et les 4 dernières stations pour lesquels ces mêmes pics sont plus aplatis avec des valeurs n'excédant pas les 85nM (à l'exception de la station 19/12/04 : 133 nM). Rappelons simplement ici que cette ségrégation entre les stations d'observation avait déjà pu être réalisée à propos des profils de salinité des brines.

DMS : DMSP

L'analyse des profils, nous révèle les traits communs suivants :

- Les concentrations en DMS sont, à profondeurs équivalentes, systématiquement inférieures à celles en DMSP, exception faite de la couche de surface de la station du 14/12/04. On peut s'interroger sur l'origine de ce surplus (124 %) de DMS en surface (le DMS contenu à une certaine profondeur de glace étant quasi uniquement dû la dégradation du DMSP qu'elle contient, ce rapport supérieur à 100 % atteste d'une origine allochtone du DMS). Ce rapport pourrait trouver son origine dans des erreurs de mesure, les concentrations le constituant étant faibles (2,27 : 1,83 nM).
- Les profils épousent assez bien ceux des [DMS] pour les 20 premiers centimètres de glace.
- Les pics internes des rapports DMS : DMSP correspondent à des pics de [DMS] et aux écarts les plus importants entre les deux profils.
- Les rapports à la base sont systématiquement inférieurs à 30%.

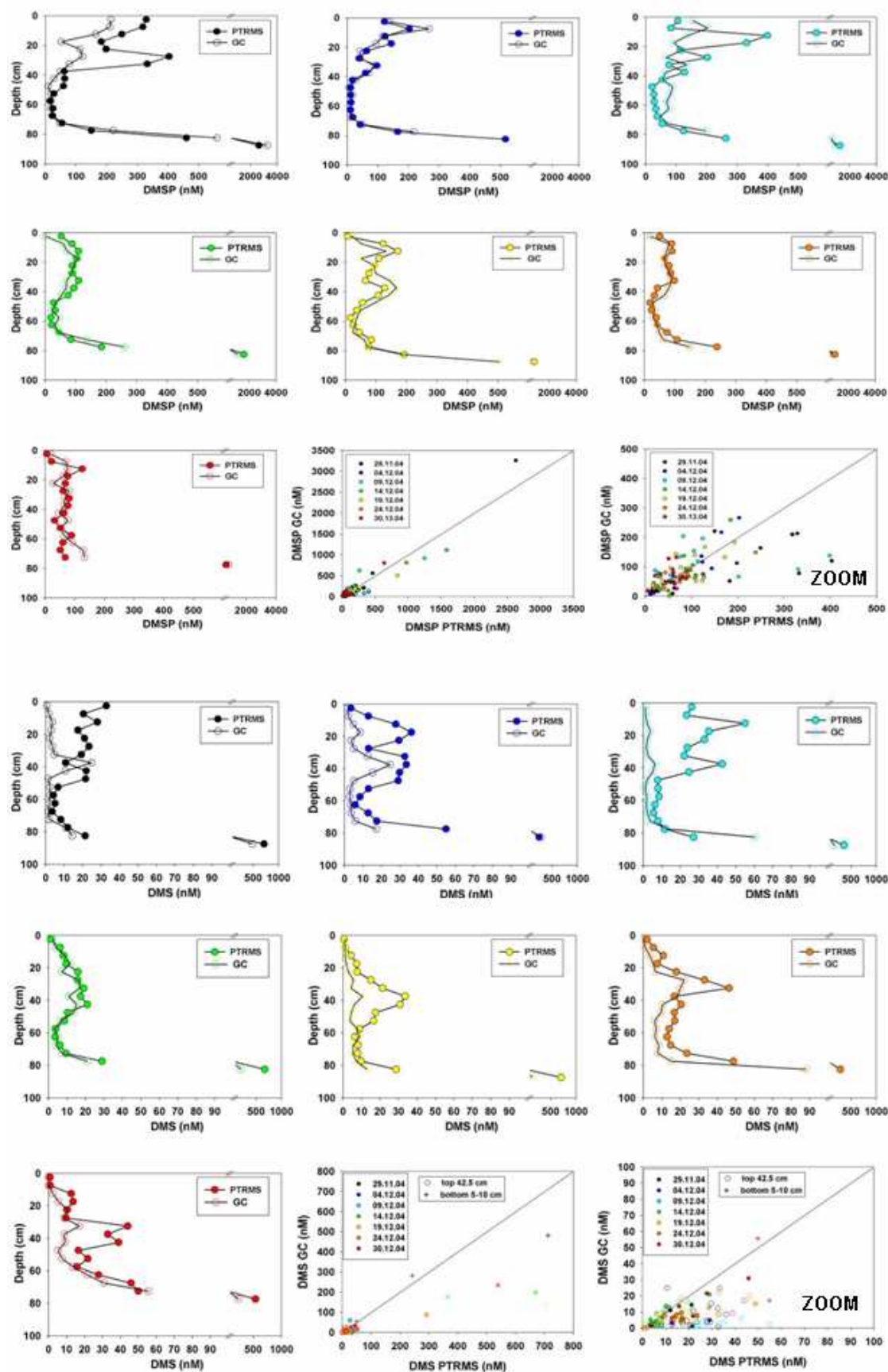


Figure 22 : mesures par GC vs. mesures par PTRMS

5.4 Confiance aux mesures en différé

Lors de la mission ISPOL, des profils de concentrations en DMS et DMSP avaient également été obtenus via la technique d'extraction par broyage à sec mais non pas par chromatographie en phase gazeuse (GC) mais bien par mesures PTRMS (Proton Transfert Mass Spectrometry) – (Figure 22). De telle sorte à minimiser la variabilité spatiale nuisible à l'interprétation des résultats, les analyses menées dans le cadre de ce mémoire ont été effectuées sur des carottes jumelles à celles analysées lors de la mission de terrain. La comparaison des profils obtenus lors de la mission avec ceux obtenus au laboratoire permettra de vérifier si les mesures en différé du DMS et du DMSP après le stockage (à -25°C et dans le noir dans le cas de nos carottes) ne sont pas affectés par des dérives de concentrations. Remarquons qu'outre la variabilité spatiale, la différence de techniques de mesures utilisées est à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats.

5.4.1 DMSP

La Figure 22 reporte les deux profils (GC et PTRMS) de concentration (nM) en DMSP pour chaque station ainsi que deux graphiques de corrélation, l'un reprenant toutes les concentrations et l'autre se focalisant sur les concentrations les plus faibles (<500 nM). La concentration moyenne pour tous les profils est de 146,22 nM pour les mesures réalisées par GC et de 158,13 pour les mesures PTRMS. Au premier abord, cette faible différence suggère que le DMSP ne subirait pas de processus de transformation massif en DMS lors du stockage. La régression linéaire DMSP_{GC} vs. $\text{DMSP}_{\text{PTRMS}}$ vient conforter cette hypothèse.

$$\text{DMSP}_{\text{GC}} = 0.999 \text{ DMSP}_{\text{PTRMS}} - 10.31 \quad R^2 = 0.89$$

En effet, la pente (0,999) fort proche de 1 nous révèle que les deux techniques de mesures (GC et PTRMS) sont cohérentes et que lors du stockage, le DMSP ne subit pas de processus de dégradation. Si tel était le cas, on devrait logiquement observer de plus fortes concentrations en DMS pour les mesures réalisées en 2007 par rapport à celles mesurées lors de la mission. Comme nous le verrons ce ne fut pas le cas. La valeur du coefficient de détermination (0,89) résulterait probablement de la variabilité spatiale des concentrations en DMSP entre les carottes jumelles. En effet, comme nous l'indique les profils, les concentrations pour chaque profondeur ne sont pas systématiquement plus faibles pour les mesures réalisées en différé, comme cela aurait été le cas si le DMSP avait subi un processus de conversion en DMS. Deux profils affichent cependant un fort écart dans les valeurs des concentrations. Il s'agit des profils du 29/11/04 et du 09/12/04 pour lesquels le premier pic de concentration est considérablement plus faible dans le cas des mesures en différé. Pour la station du 29/11/04, on constate que ce pic se présente à la même profondeur pour les deux profils jumeaux alors que le profil obtenu en différé pour la station du 09/12/04 présente son premier pic à une profondeur moindre que celle de la carotte jumelle. Cette observation renforce l'hypothèse du rôle de la variabilité spatiale dans l'explication de la différence entre les concentrations mesurées. En effet, du moins pour le carottage du 09/12/04, si seule la conversion du DMSP entrain en compte pour expliquer ce fort écart entre les concentrations, on ne devrait pas observer de décalage vertical entre les deux pics. De plus, si l'on prend en considération la station intermédiaire du 04/12/04, on observe que celle-ci, contrairement aux deux stations précédentes, présente des profils quasi similaires. Il en va d'ailleurs de même pour les quatre dernières stations. Dès lors qu'il paraisse peu probable que seulement certaines carottes subissent un processus de dégradation, celles-ci étant toutes conservées dans les mêmes conditions, nous pouvons rejeter l'hypothèse du processus de dégradation comme étant à l'origine des écarts observés au niveau des premiers pics des sondages du 29/11/04 et 09/12/04. Ces différences, affectant le coefficient de détermination, peuvent donc être attribuées à la variabilité spatiale de l'intensité des processus conduisant à la production de DMSP par la biomasse incorporée dans la banquise.

Nous pouvons donc en conclure que les concentrations en DMSP obtenues dans le cadre de ce mémoire, et d'une manière plus générale que les concentrations en DMSP obtenues par mesures en différé, ne sont pas affectées par des processus de conversion en DMS.

5.4.2 DMS

De la même manière que pour le DMSP, la Figure 22 : mesures par GC vs. mesures par PTRMS reporte les deux profils (GC et PTRMS) de concentration (nM) en DMS pour chaque station ainsi que deux graphiques de corrélation, l'un reprenant toutes les concentrations et l'autre se focalisant sur les concentrations les plus faibles (<100 nM). Notons qu'une distinction a été faite dans la représentation des concentrations ; un cercle vide pour les 42,5 premiers centimètres, une croix pour les 5-10 cm du fond, et un cercle plein pour le reste des profondeurs. Remarquons également le changement d'échelle au niveau des concentrations.

La concentration moyenne en DMS des mesures réalisées lors de la mission est de 57,9 nM alors qu'elle n'est que de 20,7 nM pour les mesures réalisées dans le cadre de ce travail, ce qui correspond à une différence de 65 % entre le DMS mesuré sur le terrain et celui mesuré au laboratoire. L'équation de la droite de régression montre également cette forte différence avec une pente inférieure à 0,5.

$$\text{DMS}_{\text{GC}} = 0.42 \text{ DMS}_{\text{PTRMS}} + 1.30 \text{ R}^2 = 0.75$$

Le DMS contenu dans la glace trouvant son origine quasi exclusivement dans la dégradation du DMSP, nous ne pouvons plus expliquer ce **fort** écart par la seule variabilité spatiale qui permettrait d'expliquer la **faible** différence observée dans les concentrations en DMSP. Le DMS subit donc un important processus de perte. Celui-ci, bien que plus important pour les couches présentant des fortes concentrations (couche basale par exemple), est généralisé à l'ensemble du profil. On n'assiste donc pas un processus de diffusion du DMS des couches les plus concentrées vers celles moins riches, dans quel cas on observerait des hausses de concentrations dans les couches voisines aux zones initialement fortement concentrées et donc à une homogénéisation du profil.

Il paraît donc raisonnable de considérer que le DMS contenu initialement dans les carottes de glace ait diffusé vers l'atmosphère. Les carottes ayant été placées à -25°C dès leur extraction et étant conservées à cette même température, nous pouvons nous interroger sur la chronologie de ce phénomène de diffusion. Est-ce un phénomène de diffusion progressive survenant lors du stockage ou un phénomène de diffusion survenant de façon plus marquée, par exemple lors des multiples découpes préalables qu'on subies les carottes de glace en vue de la mesure d'autres paramètres?

Il convient de tenir compte du fait que les mesures ont été réalisées sur des carottes de glace estivale présentant une porosité élevée, ce qui facilite les phénomènes de diffusion. Une hypothèse séduisante serait de dire que si la porosité des glaces influe sur la perte de DMS, on assisterait à un appauvrissement plus marqué au niveau des carottes les plus estivales. Pour vérifier cela, comparons l'évolution des rapports $\text{DMS}_{\text{GC}} : \text{DMS}_{\text{PTRMS}}$ (sans tenir compte des stations du 29/11/04 et 09/12/04 pour lesquelles, comme nous l'avons vu, la variabilité spatiale au niveau des concentrations en DMSP, à l'origine du DMS, joue un rôle important). Comme l'indique la Figure 23, on ne peut pas considérer qu'il existe de tendances globales à la diminution du rapport au fil de la saison. De plus, lorsque l'on met en relation le volume relatif de saumures, indicateur de la porosité, avec le rapport $\text{DMS}_{\text{GC}} : \text{DMS}_{\text{PTRMS}}$ (voir Figure 24), on constate qu'il n'y a pas de corrélation ($\text{R}^2 = 0,07$). Ceci nous permet d'affirmer que la l'importance de la porosité n'a pas affecté l'intensité des pertes en DMS lors du stockage de nos carottes.

Afin de pouvoir en apprendre plus à propos de l'impact éventuel de la porosité des glaces sur les pertes en DMS, il serait donc intéressant de travailler sur des carottes de glace hivernales moins poreuse que les nôtres.

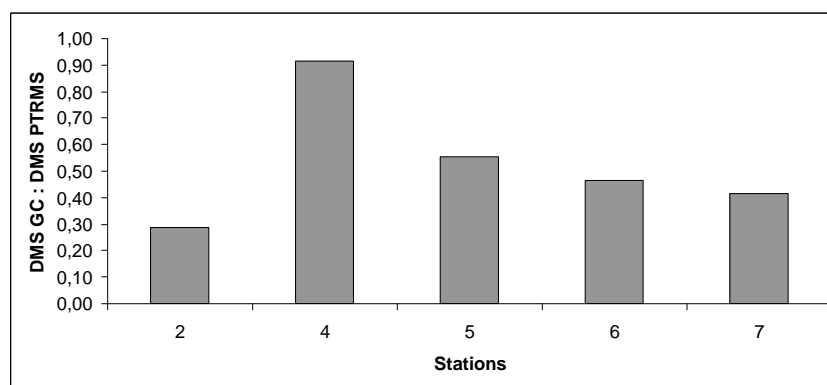


Figure 23 : Evolution du rapport DMS GC : DMS PTRMS

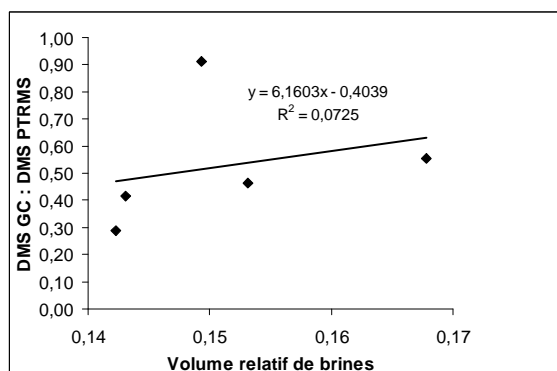


Figure 24 : graphique de corrélation entre le volume relatif de brines et le rapport DMS GC : DMS PTRMS

En outre, on peut dans certains cas observer des concentrations obtenues par mesures en différé plus élevées que celles obtenues lors de la mission de terrain. Ce faible écart, comme dans le cas du sondage du 29/11/04 par exemple pourrait être expliqué par la variabilité spatiale.

En conclusion, contrairement au DMSP, l'interprétation des mesures en différé du DMS doit prendre en compte le fait qu'une importante part de celui-ci (> 50 % du DMS initial dans notre cas) n'est pas récupérée au moment de l'analyse. En conséquent, nous pouvons considérer que les concentrations en DMS que nous avons mesuré sont largement sous-estimées. Signalons tout de même que les profils obtenus en différé présentent des allures globalement similaires à celles des profils réalisés lors de la mission de terrain, ce qui laisse toujours possible l'interprétation du comportement relatif de chacun des deux composés.

5.4.3 DMSO

Les mesures de DMSO n'ayant été réalisées ni lors de la mission ni dans le cadre de ce mémoire, il nous est bien évidemment impossible de déterminer si les mesures en différé de ce composé ne sont pas altérées par les effets du temps. On peut toutefois à priori supposer que le DMSO risque de se comporter comme le DMSP étant donné sa nature particulière. Il s'agit ici aussi d'une nouvelle voie à explorer lors des prochaines études qui seront conduites sur ces composés sulfurés contenus dans la glace de mer.

5.5 Discussion des résultats

Ce chapitre visera à identifier les principaux mécanismes qui déterminent la forme des profils que nous avons obtenus. Nous développerons une interprétation de nos résultats en partant d'hypothèses de base dont nous vérifierons la validité en mettant nos résultats en relation avec les différentes variables physico-chimiques et biologiques disponibles dans la base de données ISPOL.

Sur base des données disponibles et de ce que le chapitre « synthèse bibliographique » nous rapporte sur les paramètres influençant les concentrations en DMSP et DMS, nous développerons les hypothèses suivantes :

- Le rôle de la biologie sur les concentrations en DMSP et DMS :

Le DMSP étant produit par les algues photosynthétiques contenues dans la glace de mer, il serait intéressant de vérifier s'il existe des corrélations entre les différents indicateurs de la biomasse (Chl-a, quantité et composition de la biomasse, action des hétérotrophes,...) et les profils de DMSP.

- Le rôle des différentes communautés algales

Après avoir étudié les différents indicateurs de la biologie, on peut s'intéresser aux liens existant entre les paramètres contrôlant le développement et la survie des communautés algales d'une part et la production de DMSP d'autre part.

- Le rôle de la température et de la salinité :

Ces deux paramètres déterminant l'état de stabilité des brines, il nous paraît important de vérifier en premier lieu quels sont les impacts potentiels de ceux-ci sur la migration du DMS et du DMSP au sein du profil. Dans un second temps, il conviendra également de voir si les phénomènes éventuels d'échanges de nutriments liés à la convection au sein des chenaux de saumure auraient une influence sur les profils. Finalement, la quantité de DMSP synthétisée étant directement influencée par la salinité (régulateur osmotique) et la température (cryoprotectant), la potentielle importance de celles-ci dans l'explication des profils de concentration devra également être testée.

- Le rôle des nutriments :

Deux points de vue seront à prendre en considération :

- Impact indirect, via leur influence sur l'activité des autotrophes
- Impact direct, via le rôle de la disponibilité en azote sur la production de DMSP (voir 3.3.4.5)

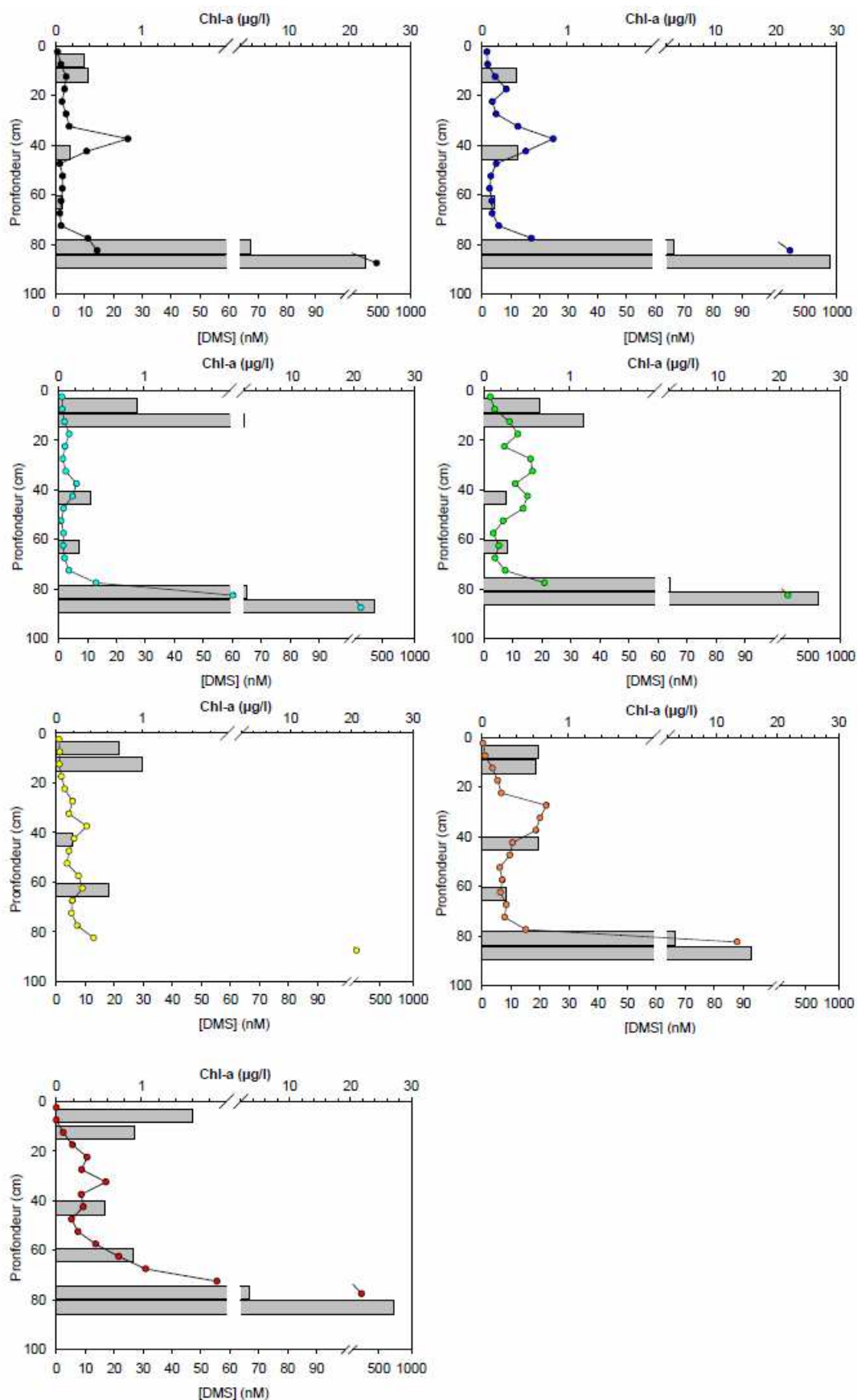


Figure 25 : profils du DMS superposés à ceux de la chl-a

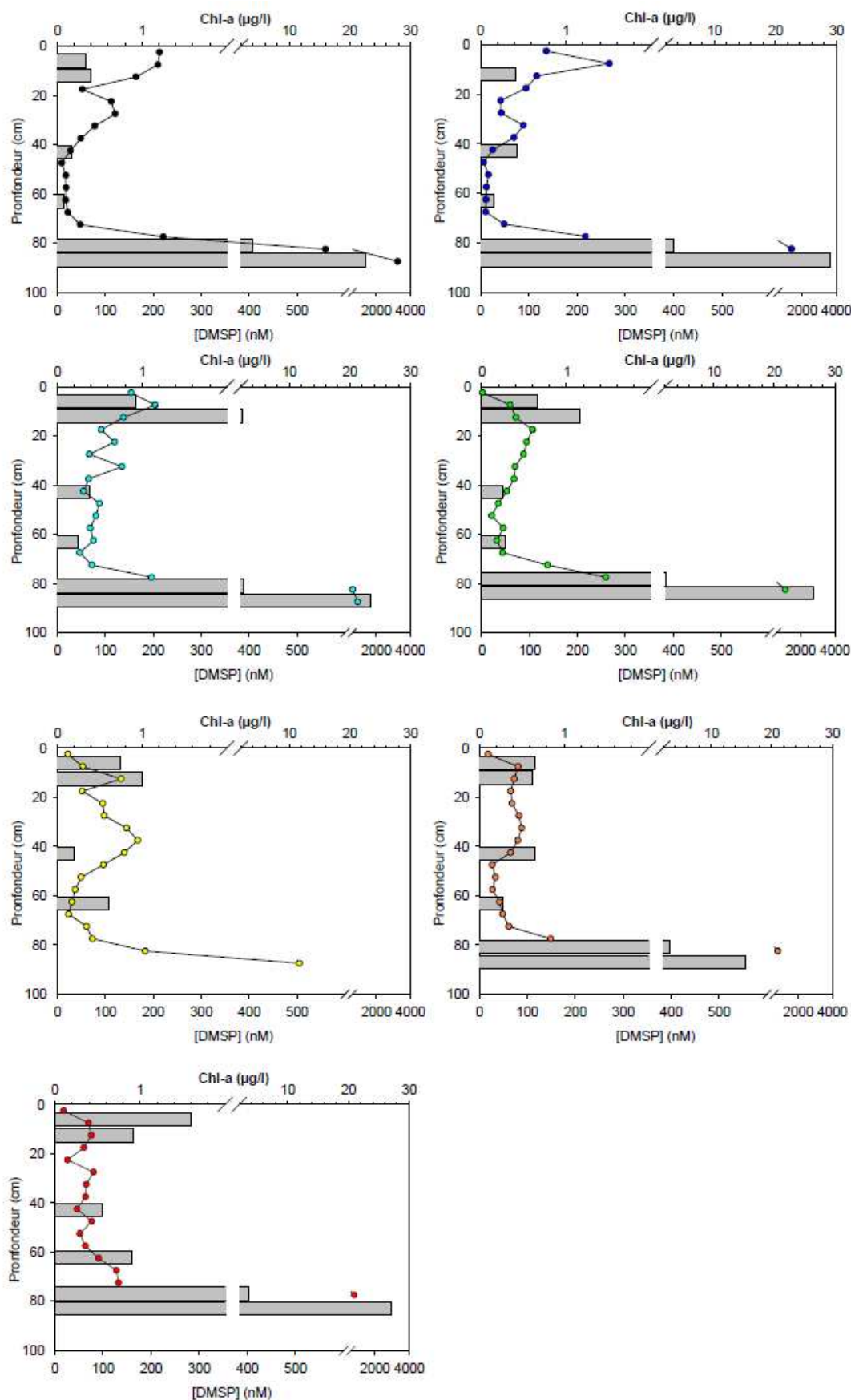


Figure 26 : profils du DMSP superposés à ceux de la Chl-a

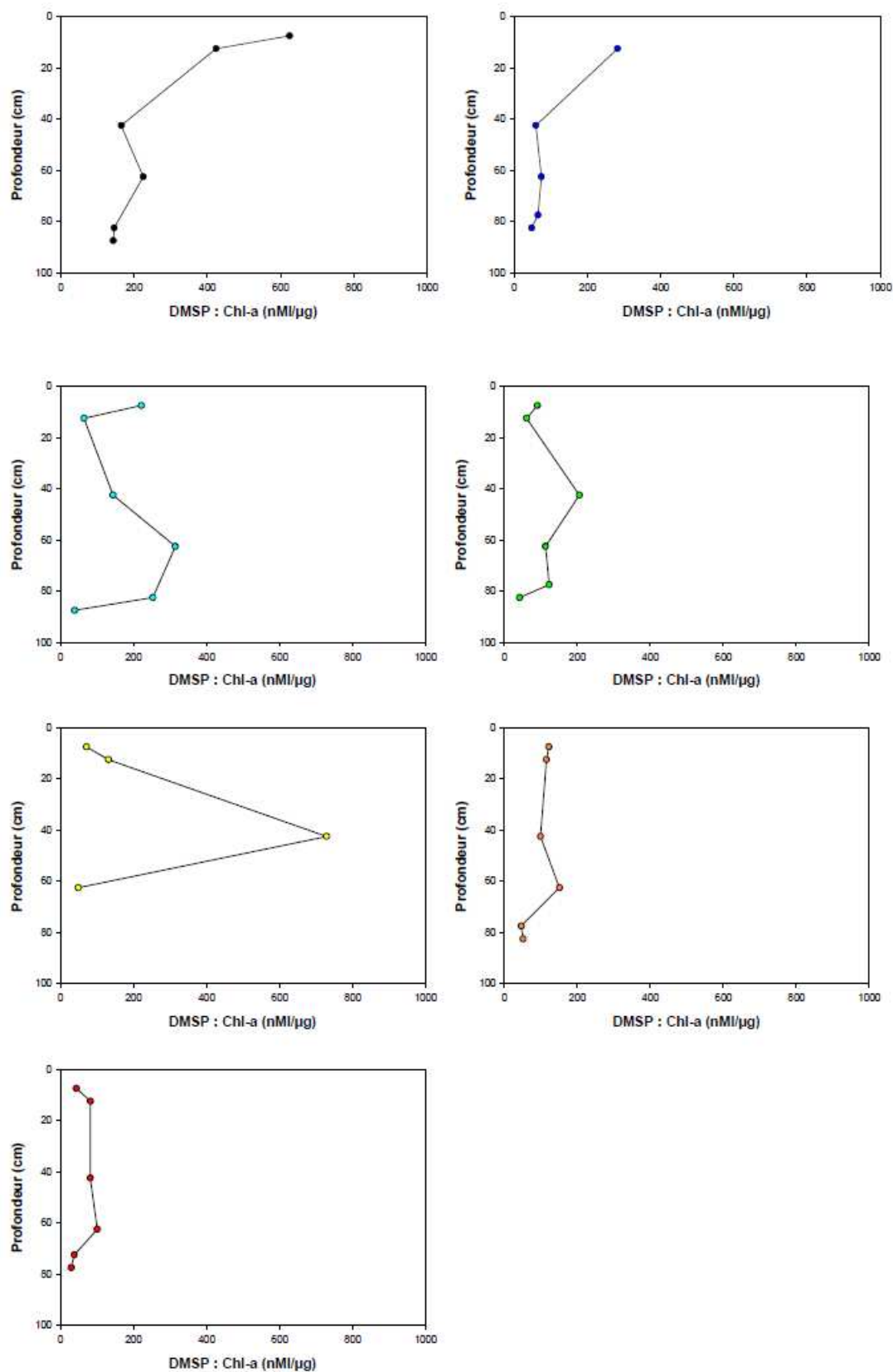


Figure 27 : profils des rapports DMSP : Chl-a

5.5.1 Hypothèse du rôle de la biologie

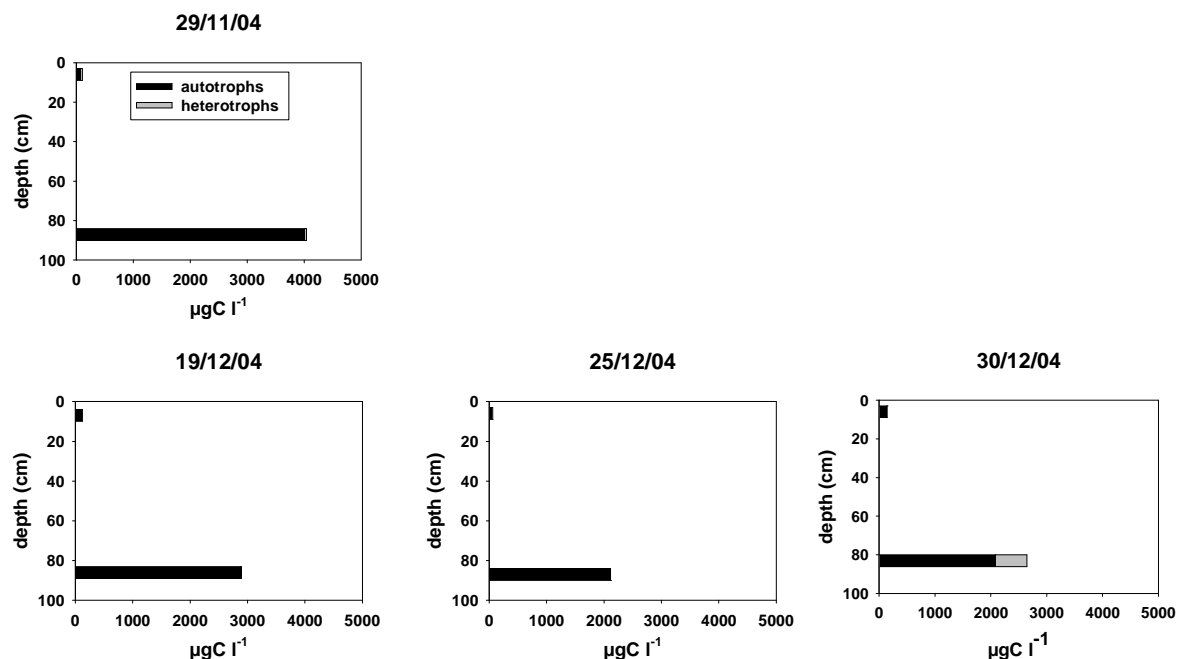


Figure 28 : Distribution de la biomasse des organismes autotrophes et hétérotrophes dans la glace de mer (Tison et al. 2005)

La Figure 28 nous montre l'importance de la biomasse tant autotrophe qu'hétérotrophe mesurée à deux profondeurs au sein de la couche de glace pour les stations 1, 5, 6 et 7. La première observation à mettre en évidence est la relation qualitative qui existe au niveau de la base des profils entre biomasse, principalement autotrophe ($\mu\text{gC/l}$), et [DMSP] ainsi que [DMS] (nM). Ainsi, cette relation indiquerait qu'il y a une production accrue de DMSP, et donc de DMS en présence d'une grande quantité d'algues. Cependant, le manque de données chiffrées et de mesures réalisées sur plusieurs profondeurs ne nous permet pas d'étayer nos observations. Par conséquent, pour une étude plus approfondie et quantitative, nous nous pencherons sur les données concernant la chl-a, chiffrées et échantillonnées sur plusieurs profondeurs.

Les graphiques des pages précédentes (Figure 25, **Figure 26** et Figure 27) reprennent les profils de concentration en DMS et DMSP superposés à ceux de chlorophylle-a ainsi que les graphiques des rapports DMSP : Chl-a. Pour rappel, la chl-a a été mesurée de façon discrète à six profondeurs sauf pour les stations 19/12/04 où manquent les deux mesures basales et la station 04/12/04 pour laquelle manque la première mesure.

La comparaison des données sur la chl-a, indicatrice de la présence de biomasse autotrophe, avec nos profils révèle la même bonne corrélation au niveau de la base des carottes, un pic maximal de DMSP, tant que de DMS, correspondant à un maximum de chl-a.

Cette relation mettant en avant le rôle de la biomasse dans la distribution des concentrations au sein de l'épaisseur de glace est cependant moins évidente pour les mesures de surface et internes, et ce aussi bien en termes de DMS que de DMSP. En effet, pour des concentrations similaires en DMSP, on ne retrouve pas systématiquement les mêmes [Chl-a]. L'analyse des stations 4, 6 et 7 par exemple, est assez révélatrice à cet égard. Pour des concentrations en DMSP toutes comprises entre 60 et 80 nM pour le deuxième intervalle de profondeur, les [Chl-a] varient quant à elles entre 0,65 et 1,6 $\mu\text{g/l}$, ce qui donne des rapports DMSP : Chl-a respectivement de 91,3 nM/ μg , 122,3 nM/ μg et 43,6 nM/ μg (ordre de grandeur allant du simple au triple).

Cette observation suggérerait donc que l'importance du rôle de la biomasse dans l'explication des différences entre les profils serait moindre au niveau des couches internes et de surface qu'au niveau de la couche basale. Cependant l'analyse du graphe de corrélation DMSP et Chl-a nous indique que globalement les deux paramètres peuvent tout de même être considérés comme corrélés ($R^2 = 0,6$).

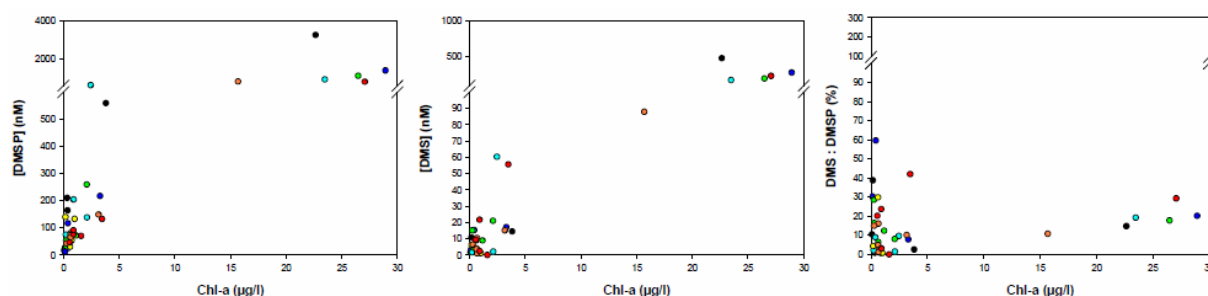


Figure 29 : Graphiques de corrélation pour la Chl-a

De plus, ces moindres correspondances entre DMSP et Chl-a pour les niveaux internes et la couche de surface doivent être prise avec précaution. En effet, comme nous l'avons vu, certaines espèces étant plus productrices de DMSP que d'autres, il conviendrait de vérifier si ces dissimilarités observées entre les différentes stations ne peuvent pas être imputées à la composition de la biomasse. La Figure 30 permet de se faire une idée de l'impact potentiel de la composition de la biomasse algale sur les valeurs des rapports DMSP : Chl-a des deux dernières stations au niveau de l'échantillonnage F1 (3-9 cm de profondeur). Rappelons que les rapports y valant respectivement 122,3 et 43,6 nM/µg, la station 6 devrait ainsi théoriquement être caractérisée par des espèces plus productrices de DMSP. Voyons ce qu'il en est à l'aide des données disponibles.

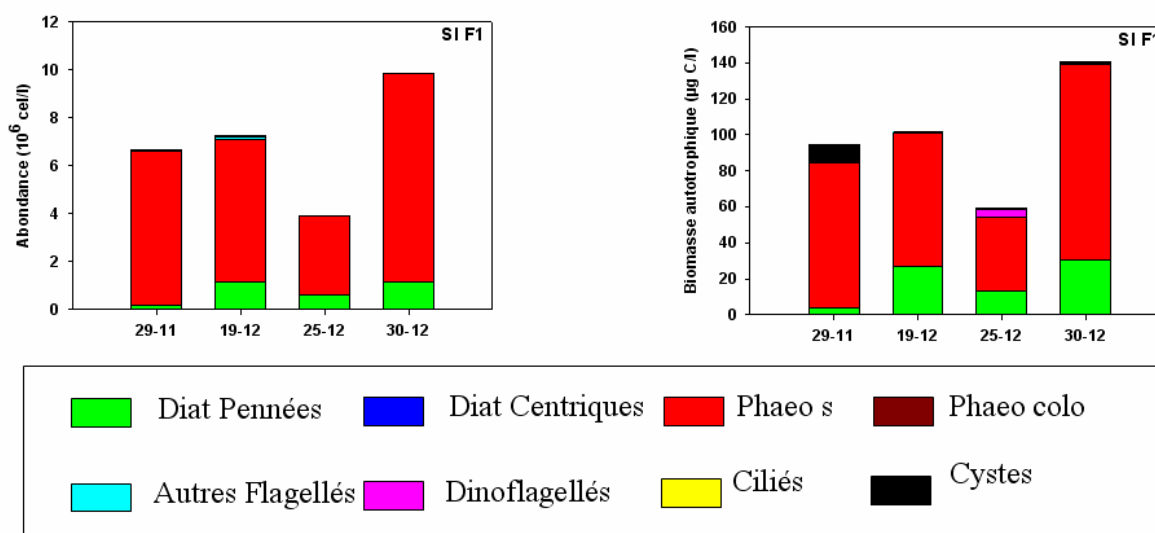


Figure 30 : Abondance et biomasse des organismes autotrophes à la surface de l'épaisseur de la glace pour quatre stations (29 nov au 30 déc). (Tison et al. 2005)

Pour les deux stations on retrouve la même proportion en biomasse de diatomées pennées (environ 20%). Il n'en va pas de même pour *Phaeocystis* sp., la part de ce taxon étant plus importante dans le cas de la station 7 (78%) que la station 6 (68%). Les dinoflagellés ne se retrouvent que dans le cas de la station 25/12/04 où elles représentent environ 10% de la biomasse. D'après la littérature scientifique (voir 3.3.1), les diatomées et les *Phaeocystis* seraient, dans la glace de mer, des plus grandes productrices de DMSP que les dinoflagellés. La station 7, vu sa composition en biomasse autotrophe, devrait donc montrer un rapport DMSP : Chl-a plus élevé, or comme nous l'avons vu, ce n'est pas le cas. Ce constat nous mène donc à accepter l'hypothèse stipulant que la biomasse n'est pas en mesure d'expliquer de façon satisfaisante les différences de [DMSP] entre les différentes stations, du moins au niveau de la surface du profil.

Cependant, au sein d'une même station, il faudrait vérifier si l'on peut ou non totalement exclure le rôle de la composition de la biomasse dans la distribution des [DMSP]. La Figure 31 nous révèle que la couche basale de chaque carotte est quasi exclusivement composée de diatomées pennées. Celles-ci pouvant produire, lorsqu'elles se développent dans la glace de mer, des quantités de DMSP aussi élevées que celles générées par *Phaeocystis* sp

(Matrai et Vernet 1997, DiTullio et al. 1998), seule la station 25/12/04 nous permettra de réaliser notre comparaison surface/base des carottes et d'ainsi vérifier notre hypothèse. En effet, la communauté de surface de cette station, contrairement aux trois autres qui sont exclusivement composées de diatomées pennées et de *Phaeocystis* sp, est partiellement composée de dinoflagellés considérés comme moins bons producteurs.

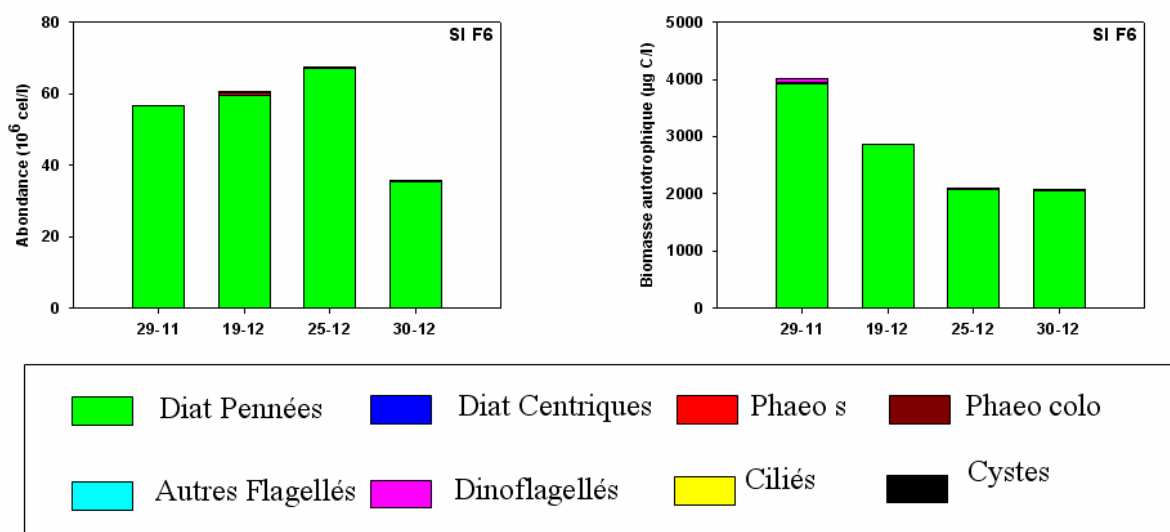


Figure 31 : Abondance et biomasse des organismes autotrophes à la base de l'épaisseur de la glace pour quatre stations (29 nov au 30 déc). (Tison et al. 2005)

Pour la station prise en considération, les rapports DMSP : Chl-a en surface et en profondeur sont respectivement de 122, 27 nMl/µg et de 51,77 nMl/µg, ce qui suggère donc que la surface présente une part d'espèces considérées comme grandes productrices plus importante que la base. Or comme nous l'avons vu, ce n'est pas le cas, la partie sommitale de la carotte étant composée de 10% de dinoflagellés.

Nous pouvons dès lors en conclure que la composition de la biomasse n'est pas le facteur permettant d'expliquer au mieux la différence de [DMSP] au sein d'un profil. Il faudra donc trouver une explication à la forme de ces profils dans d'autres paramètres.

On peut également s'intéresser à l'impact de la présence d'hétérotrophes sur les [DMS] et en DMSP. Rappelons que le broutage des cellules algales par les protozoaires conduit à une dégradation du DMSP, qui par action de la DMSP-lyase produit du DMS. Les bactéries peuvent, quant à elles, directement utiliser le DMSP comme substrat et contribuent ainsi également à une augmentation des rapports DMS : DMSP.

Testons si la présence d'organismes hétérotrophes influe sur les valeurs des rapports DMS : DMSP en comparant les niveaux de base des stations du 30/12/04, pour laquelle la quantité de biomasse hétérotrophe approche les 600 µgC/l et la station 25/12/04, pour laquelle elle avoisine les 10 µgC/l (Figure 32).

Avec une quantité de biomasse hétérotrophe environ 60 fois plus importante, la station 30/12/04 présente un rapport DMS : DMSP à peine 3 fois plus important que celui de la station du 25/12/04. Pour autant que la relation entre quantité de biomasse hétérotrophe et intensité de la conversion du DMSP en DMS soit linéaire, on peut affirmer que la biomasse hétérotrophe (protozoaires et bactéries) ne peut totalement expliquer la valeur des rapports DMS : DMSP. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, ceux-ci peuvent fortement être influencés par les processus de migration du DMS liés à l'état d'instabilité des saumures.

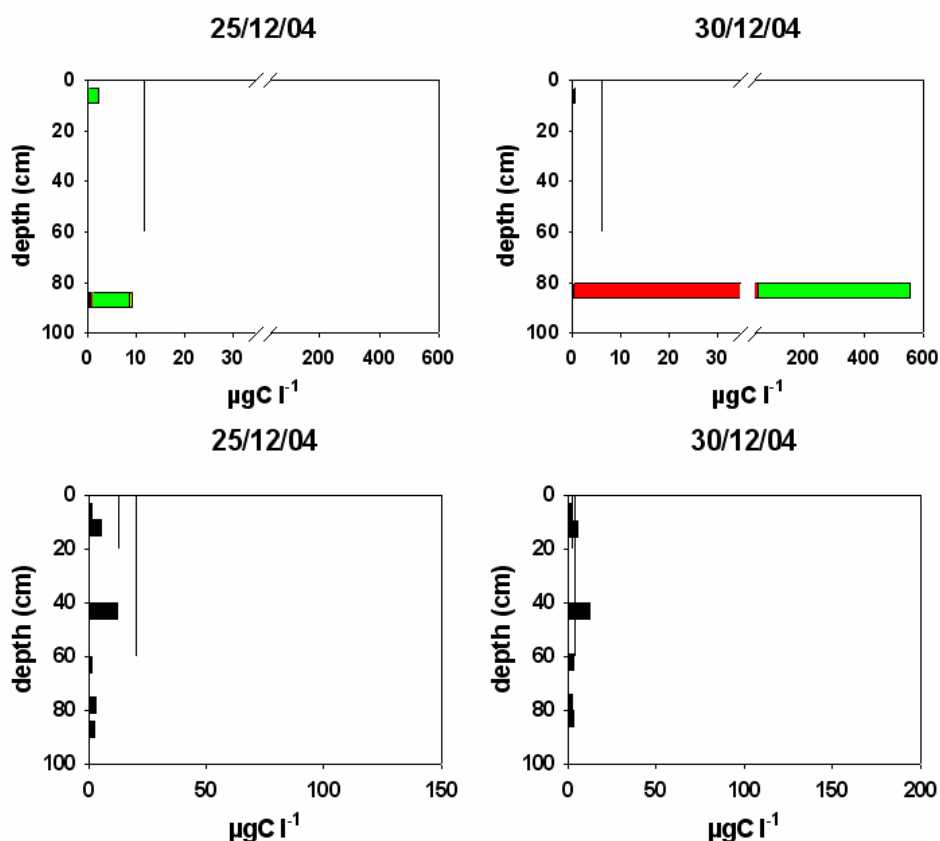


Figure 32 : Distribution de la biomasse des protozoaires (haut) et des bactéries (bas) - (Tison et al. 2006).

5.5.2 Rôle des différentes communautés algales

Nous avons vu que la variation en profondeur des rapports DMSP : chl-a ne semble pas être majoritairement influencée par la composition de la biomasse. De plus nous n'étions pas parvenus à démontrer un lien direct entre [Chl-a] et [DMSP] pour les couches internes et de surface.

Malgré ces manques de correspondances directes entre les paramètres liés à la biologie et les [DMSP], relevons toutefois quelques traits communs à certaines stations. Les carottes 1 et 2 présentent trois pics clairement distinguables : l'un en surface, le second vers 30 cm de profondeur et le dernier à la base. Toutes les autres stations d'observation, à l'exception de celle du 19/12/04, ne présentent pas cette caractéristique, leur profil étant nettement plus chaotique. Ainsi n'en ressortent seulement qu'un pic basal et de surface. Cette différence entre les deux groupes de stations pourrait être expliquée par l'existence et le niveau de développement des différentes communautés algales que rencontre la glace de mer.

Communauté interne

Les deux premières stations sont encore caractérisées par une salinité des saumures supérieure à celle de l'eau de mer et par un état instable de celles-ci au moment de leur échantillonnage. Ces deux propriétés leur confèrent donc un potentiel apport de nutriments (par échange avec l'eau de mer) jusqu'aux niveaux supérieurs de la couche de glace et assurant de ce fait le développement et la survie d'une importante communauté interne, dont le pic en DMSP vers 30 cm de profondeur en serait le témoin.

A contrario, les profils de DMSP des autres stations ne semblent pas témoigner de l'existence d'une communauté interne clairement identifiable. La salinité des brines de ces stations, inférieure à celle de l'eau de mer, et l'état stratifié de celles-ci au moment de l'extraction des carottes auraient en effet empêché le renouvellement des nutriments et donc l'entretien de la communauté interne.

Remarquons que malheureusement, le manque de données concernant les nutriments et la chlorophylle-a, non-mesurés à ce niveau, ne nous permet pas de prouver cette hypothèse.

Communauté basale

Nous l'avions vu dans le point précédent, les hauts niveaux de concentration en DMSP rencontrés dans la couche basale sont à mettre en relation avec les fortes concentrations en organismes autotrophes (et donc en chl-a) qui y ont été détectées pour toutes les stations.

Communauté de surface

L'existence des communautés de surface est liée à l'incorporation de biomasse au sein de la couche de frasil grâce aux processus d'inclusion et de scavenging. Leur pérennité dépend de l'apport en nutriments, assuré majoritairement à cette profondeur par les événements de flooding. On devrait donc s'attendre à une hausse de la chl-a pour le profil du 09/12/04, date à laquelle a eu lieu l'épisode de flooding. C'est effectivement ce que l'on observe, les concentrations passant de 0,43 à 2,13 $\mu\text{g/l}$. Cependant, en relation avec cette augmentation de la quantité de biomasse, la [DMSP] n'augmente pas. On assiste même à une diminution. Une fois de plus, on voit ici le manque de relation directe entre chl-a et DMSP. Cette inadéquation peut trouver son origine dans la variabilité spatiale existant entre les différentes stations et s'exprimant au travers de différents paramètres contrôlant les [DMSP] dont par exemple :

- La composition de la biomasse algale. L'absence de données sur les stations 2 et 3 ne nous permet pas de confirmer cette hypothèse.
- L'intensité de la fonte des parois des inclusions et chenaux de saumure engendrant un entrainement vers le bas du DMSP. Cette hypothèse peut être acceptée, les températures étant en hausse entre le 04/12/04 et le 09/12/04.

Conclusion

On peut raisonnablement affirmer que les niveaux de DMSP rencontrés aux différentes profondeurs peuvent être interprétés comme résultant de l'existence ou non de communautés algales. Cependant ceux-ci sont affectés par une série d'autres paramètres intervenant de façon plus ou moins importante en fonction de la profondeur et de la date d'extraction.

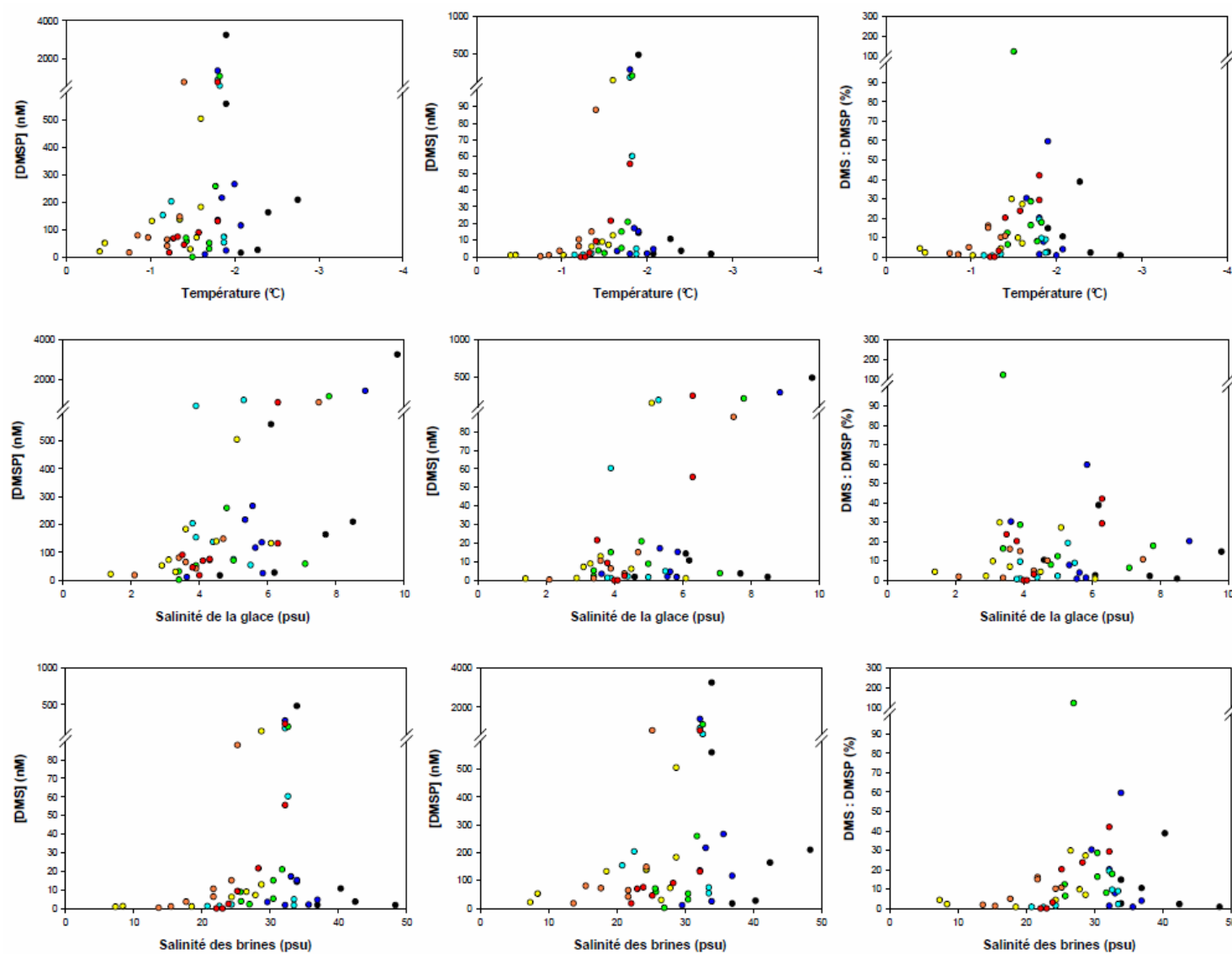


Figure 33 : Graphiques de corrélation pour les températures et les salinités

5.5.3 Rôle de la température et de la salinité

Le DMSP étant synthétisé par les algues marines dans un but d'osmorégulation, il serait raisonnable de vérifier l'existence d'une corrélation entre les deux paramètres (concentration en DMSP et salinité des brines). Le graphique de corrélation (Figure 33 : Graphiques de corrélation pour les températures et les salinités) nous montre cependant pas de lien entre les deux paramètres. On pourrait supposer que l'importance en biomasse des différentes communautés algales masque cet effet en augmentant les concentrations en DMSP alors que les salinités restent comprises dans une même gamme de valeur. Cependant la Figure 34, portant les rapports DMSP : Chl-a en fonction de la salinité des brines ne révèle pas non plus de corrélation.

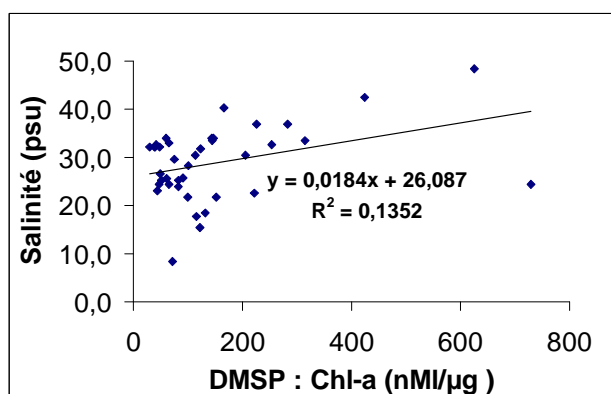


Figure 34 : corrélation entre le rapport DMSP : Chl-a et la salinité des brines

Le manque de corrélation existant également entre température et [DMSP] nous suggérerait d'écarter l'hypothèse du rôle de cryoprotectant parfois attribué au DMSP.

Cependant, il ne faut pas pour autant directement rejeter l'hypothèse du rôle de la température et de la salinité sur la forme des profils. En effet, celles-ci peuvent y jouer un rôle indirect notamment via la fonte interne et les processus de convection qu'elles induisent.

Les variations en profondeur et temporelles de salinité et de température n'ayant pas d'impact direct sur les [DMSP] et [DMS], on peut émettre l'hypothèse que d'un point de vue physique (ne tenant pas compte du broutage ou de tout autre processus biologique conduisant à une dégradation du DMSP), l'évolution des rapports DMS : DMSP est exclusivement liée aux processus de migration au sein des brines.

L'existence d'un gradient négatif de densité (diminution de la densité vers le bas) au niveau des deux premières stations devrait en théorie conduire à un appauvrissement en DMS produit en surface suite au drainage lié aux mouvements de convection induits au sein du réseau de saumures. Ce drainage résulterait ensuite en un enrichissement relatif en DMS par accumulation au niveau de la profondeur correspondant à la diminution du volume relatif de saumure.

Cette hypothèse est avérée à l'analyse des profils des stations 1 et 2. En effet, entre le 29/11/04 et le 04/12/04, le DMSP, dont les concentrations sont fortement proches, ne semble pas avoir subi de processus d'entraînement vers le bas lié à la fonte des parois des chenaux de saumure. Les valeurs des rapports DMS : DMSP ne sont donc, dans le cas de notre hypothèse, influencés que par l'unique migration potentielle du DMS. C'est ce qu'indique l'évolution des profils, passant de 51,02 à 88,84 % au niveau du premier pic dont la localisation correspond à la profondeur sus-jacente à celle de la diminution du volume relatif de brines.

La poursuite de ce phénomène est réinitialisé à la station 09/12/04, dont l'infiltration de slush a homogénéisé aussi bien les profils en DMS que DMSP. Il est cependant à nouveau visible dès la station suivante. En effet, entre les stations 09/12/04 et 14/12/04, on assiste au même mécanisme que précédemment :

- Le pic principal du rapport DMS : DMSP plus élevé dans le cas de la station plus tardive,
- Concentrations en DMSP similaires au niveau de la profondeur correspondant à la diminution du volume relatif de brines,
- Donc migration de DMS par drainage via les brines

Le même phénomène semble être observable au niveau de la base des carottes des stations 6 et 7. L'accumulation de DMS n'y est cependant pas liée à une diminution du volume relatif de brines mais à la salinité des saumures plus faible que celle de l'eau de mer.

Ayant conclu que les profils de salinité et de température de ces 4 dernières stations prises en considération, conduisent à un état stable des saumures au moment du prélèvement, il convient de remarquer que ce phénomène de migration du DMS a dû se produire préalablement à l'extraction des carottes de glace.

On constate qu'entre les stations 5 et 6 le rapport DMS : DMSP diminue d'environ une vingtaine de pourcents au niveau de la base. La station 7, quant à elle, affiche à nouveau un rapport DMS : DMSP de l'ordre de 30%. Les 3 stations étant dans le même état de stabilité des saumures vis-à-vis de l'eau de mer, on peut supposer que le DMS subit un processus de diffusion vers l'eau de mer sous-jacente plus marqué au niveau de la station 25/12/04 par rapport à celles du 19/12/04 et 30/12/04. L'analyse du volume relatif de saumure de chaque station va dans le sens de notre hypothèse, la station 6 présentant un volume relatif environ 10% plus élevé que celui des deux autres stations.

En outre, la systématique faiblesse en surface des rapports DMS : DMSP peut, également, en-dehors des processus de migrations, trouver son origine dans les phénomènes de diffusion, vers l'atmosphère dans ce cas-ci, la glace y étant caractérisée par une porosité plus élevée que dans les couches sous-jacentes.

Nous l'avons vu, seule la première station d'observation présente une salinité des saumures supérieure à celle de l'eau de mer jusqu'à la base de son profil. Elle peut donc potentiellement être soumise à des processus d'apports de nutriments et de biomasse depuis l'eau de mer sous-jacente. C'est ce que suggérerait la valeur particulièrement élevée de sa concentration basale en DMSP (3258,51 nM), plus de deux fois supérieure à la deuxième plus importante concentration relevée pour les sept stations.

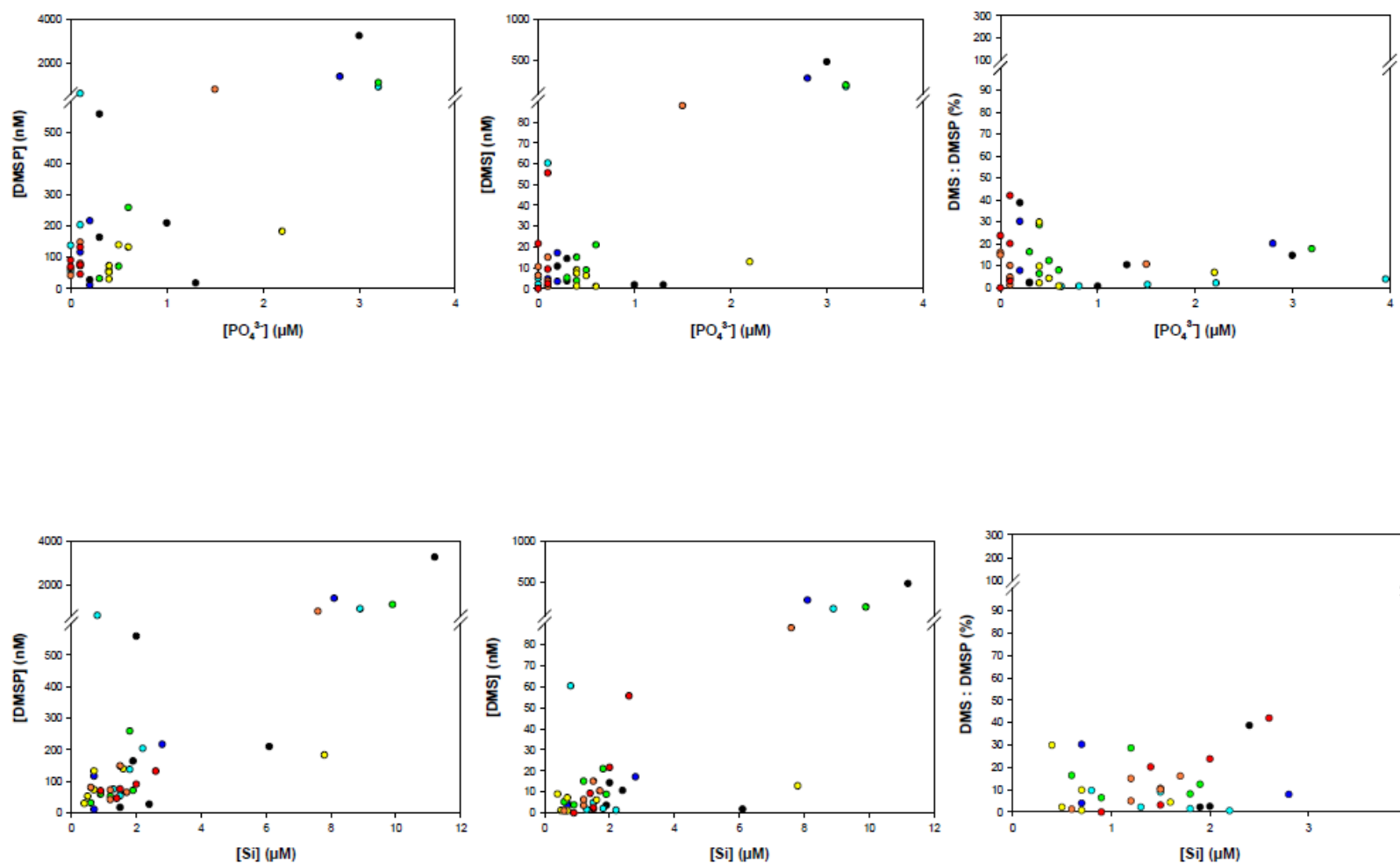


Figure 35 : Graphiques de corrélation pour les nutriments

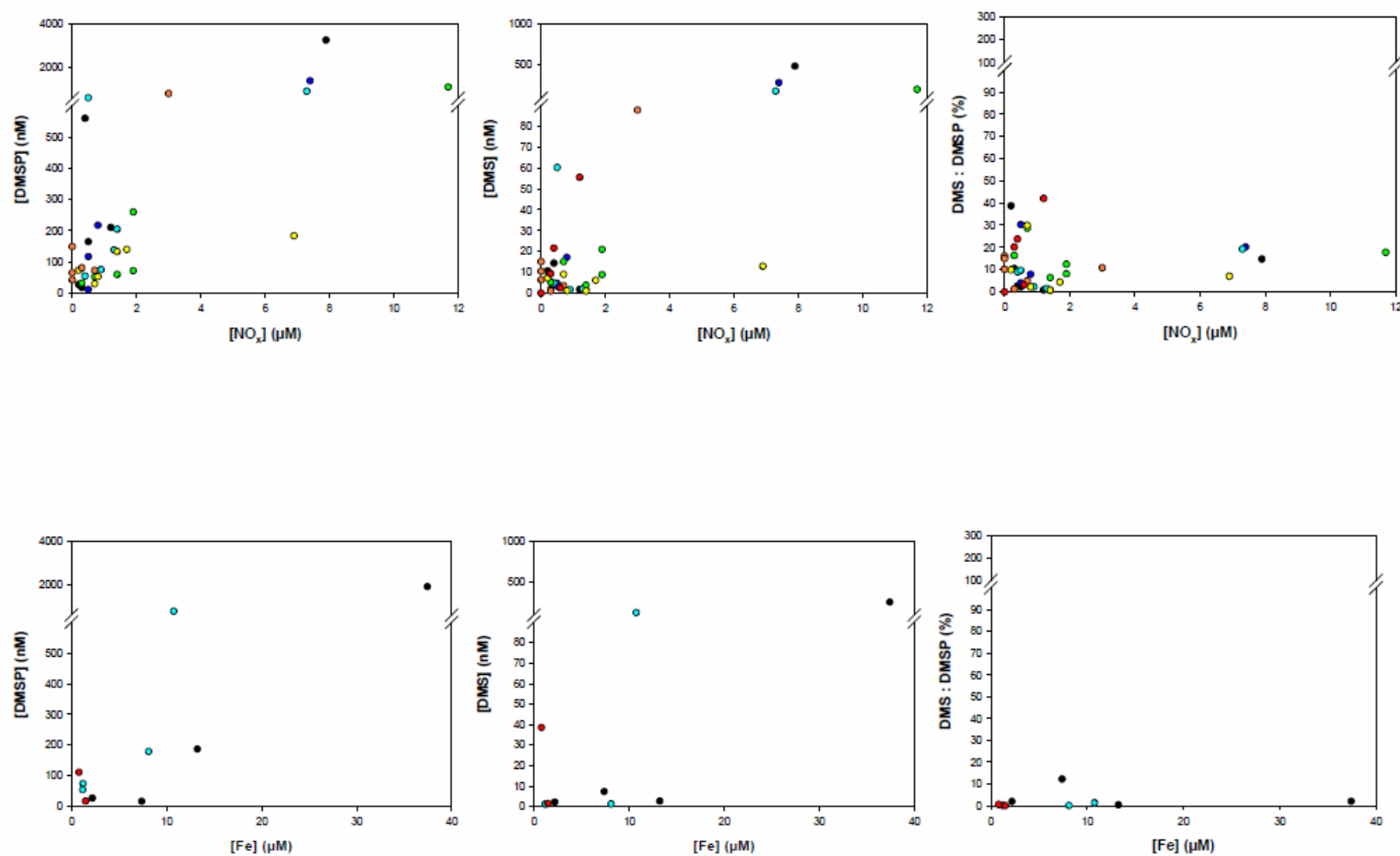


Figure 35 : Graphiques de corrélation pour les nutriments (suite I)

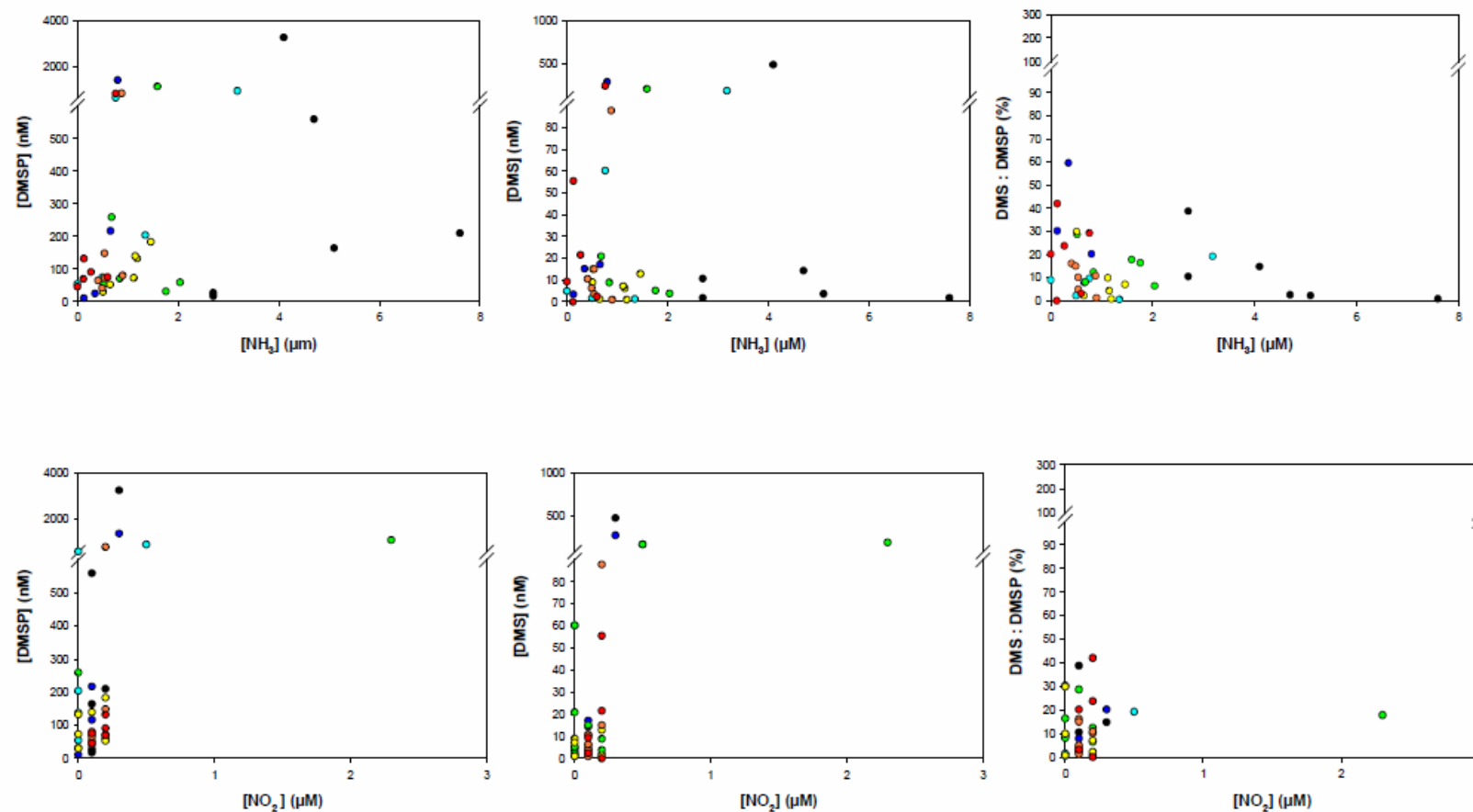


Figure 35 : Graphiques de corrélation pour les nutriments (suite II)

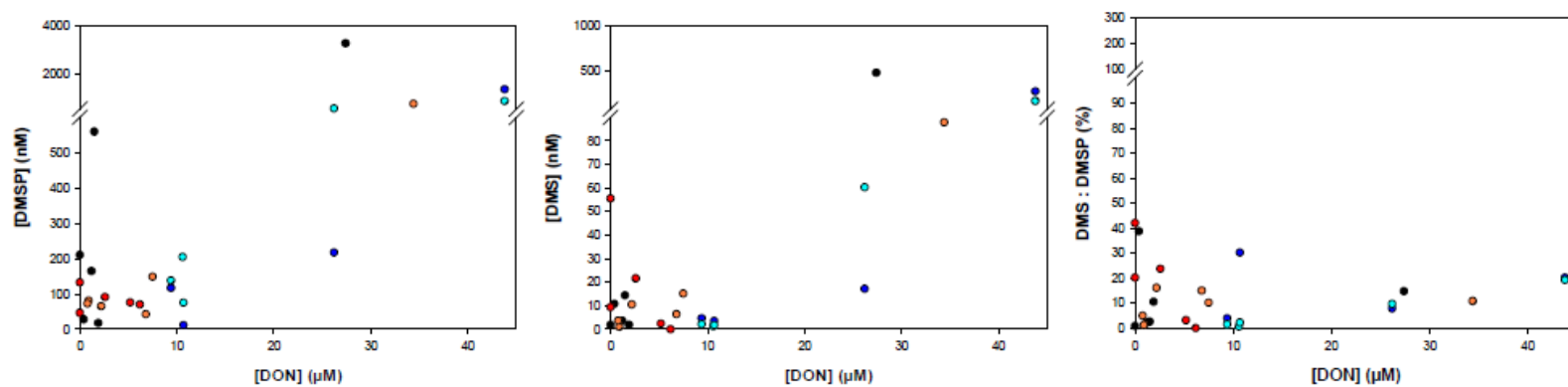


Figure 35 : Graphiques de corrélation pour les nutriments (suite III)

5.5.4 Rôle des nutriments

Les nutriments ont potentiellement un double impact sur les teneurs en DMSP de la glace de mer. En effet, ils peuvent d'une part permettre la hausse indirecte des concentrations en DMSP par augmentation de la productivité primaire et, d'autre part, induire une augmentation de sa production lorsque les conditions deviennent limitantes en azote (la production de DMSP étant alors favorisée par rapport à celle des osmolytes azotés).

Le graphique des concentrations en DMSP par rapport à celles en silicates (Figure 35) montre une corrélation positive ($R^2=0,6$) entre les deux paramètres. Lorsque l'on se penche sur les graphiques de composition de la biomasse cela ne nous paraît pas inattendu (Figure 30 et Figure 31). En effet, on y observe que les diatomées, grandes productrices de DMSP, sont très largement dominantes pour toutes les stations ($>2000 \mu\text{g C/l}$ vs. $< 120 \mu\text{g C/l}$ toutes autres espèces confondues).

On observe également une légère corrélation positive entre DMSP et phosphates ($R^2=0,54$) suggérant par là que la disponibilité en phosphates semble influencer sur la quantité de DMSP produit.

Le fer est plutôt bien corrélé avec le DMSP ($R^2=0,87$). A nouveau, cette corrélation n'est pas inattendue puisque le Fe est un élément contrôlant la productivité primaire pour laquelle, on l'a vu, existe une corrélation (modérée) avec les [DMSP].

Contrairement à ce qui avait été dit, on n'observe pas de corrélation négative entre DMSP et nitrates (NO_x). En effet, le graphique de corrélation montre plutôt une légère corrélation positive entre les deux paramètres ($R^2=0,5$). Ceci suggérerait que si l'on accepte l'hypothèse d'Andreae et al. (1986), la production de DMSP n'étant pas favorisée par rapport à celle des osmolytes azotés, les nitrates ne seraient pas limitants pour la croissance phytoplanctonique lors de notre période d'étude.

Le graphique portant les concentrations en NH_3 en fonction de celles en DMSP ne révèle pas de corrélation ($R^2 = 0,09$) ce qui nous laisse suggérer que l'ammonium n'est pas limitant dans le cas de nos stations d'observation.

L'analyse des corrélations de ces mêmes nutriments avec le DMS ne révèle cependant aucune corrélation. Dans la mesure où la dégradation du DMSP en DMS est fonction d'une grande quantité de paramètres extrêmement variables (salinité, broutage, âge des cellules algales,...), il paraît normal de ne pas observer de liens.

5.5.5 Conclusion

D'après les différentes observations et interprétations qui ont été proposées, on peut affirmer que les profils de concentrations en DMS, DMSP et ceux des rapports DMS : DMSP sont le fruit d'interactions complexes entre les processus physico-chimiques et biologiques ayant lieu au sein de la couche de glace de mer. Ainsi, du fait de ces nombreuses interactions, il n'est pas toujours facile d'isoler l'impact individuel de chaque paramètre.

D'une manière plus générale, la forme de nos profils peut être expliquée de manière chronologique. Tout d'abord, les différents mécanismes d'incorporation de la biomasse vont induire les premières discontinuités du profil : quantité de phytoplancton (et donc de DMSP) élevée dans la glace de frasil (processus de scavenging), en nette diminution dans la couche de glace colonnaire (inclusions au sein des quelques poches de saumure) et à nouveau en augmentation au niveau de la skeletal layer (inclusions au sein des nombreuses poches de saumure). Dans un second temps, la quantité de nutriments va influencer sur les possibilités de développement de ces différentes communautés. Ainsi, la communauté basale, en contact permanent avec l'eau de mer sous-jacente se développera de manière bien plus importante que les communautés internes et de surface, cette dernière pouvant néanmoins « doper » sa productivité primaire grâce aux événements de flooding (dès le 09/12/04). Cependant, dans les instants qui suivent ces événements, on assistera à une réinitialisation des profils liée à l'infiltration de slush. Notons que pour autant que les saumures soient encore instables d'un point de vue des densités, les communautés internes peuvent encore augmenter leur productivité primaire et donc leur production de DMSP. En même temps, les processus de dégradation du DMSP tels que le broutage, l'activité bactérienne, l'autolyse, et les variations de salinité (bien que nous n'ayons pas pu prouver de corrélation directes avec les concentrations en DMSP) vont donner forme aux profils de DMS. Tant que les profils de température et de salinité induiront un état instable des saumures pour une certaine gamme de profondeur, les rapports DMS : DMSP y seront à la baisse, le DMS étant entraîné vers le bas via le drainage des brines. Il s'accumulera éventuellement au niveau d'une constriction du volume relatif de saumures y augmentant ainsi le rapport DMS : DMSP. Finalement, avec la hausse des températures liée à l'avancée dans la saison estivale, la stratification du réseau de saumure bloquera la migration vers le bas du DMS tandis que le DMSP sera entraîné vers le bas par le biais de la fonte des parois du réseau de saumure. L'augmentation du volume relatif de brines qu'induit cette hausse des températures permettra également l'augmentation des processus de diffusion du DMS vers l'atmosphère. L'abaissement progressif de la quantité de nutriments dans les parties non-basales de la glace de mer conduira à terme à la baisse de productivité primaire et donc de la production de DMSP.

6 Conclusions et perspectives

La partie expérimentale de ce mémoire aura permis la mise au point d'une méthode avantageuse de mesure des concentrations en DMSP et DMS. En effet, l'extraction par broyage à sec permet d'éviter les biais des rapports DMS : DMSP que rencontraient les mesures réalisées par fonte dans de l'eau de mer pré-filtrée. Nous avons également réussi à obtenir une méthode fiable et assez rapide de mesure de ces deux composés par chromatographie en phase gazeuse, moins lourde et moins couteuse que celles effectuées par spectrométrie de masse.

Suite à un problème technique, les mesures du DMSO n'ont malheureusement pas pu être effectuées. Cependant, les dernières nouvelles vont bon train quant à l'aboutissement prochain de celles-ci.

Le jeu de données que nous avons acquis grâce à notre technique de mesure inédite, en accord avec les quelques rares études menées sur la banquise, permettra d' étoffer la relativement pauvre base de données existant sur les concentrations en DMSP et DMS de celle-ci.

Nos sept profils de concentration haute résolution en DMSP et DMS réalisés en différé ont pu être comparés à ceux obtenus pour des carottes jumelles lors de la mission ISPOL. Grâce à cette comparaison, nous avons pu déduire que le DMSP n'était pas affecté par des processus de perte et nous avons pu quantifier l'importance de ceux que subit le DMS (environ 60 % de perte en moyenne). Nous n'avons cependant pas réussi à en isoler la cause précise.

Les données que nous avons obtenues viennent s'ajouter à celles concernant un ensemble de paramètres biologiques et physico-chimiques mesurés pour les mêmes stations et auxquels ont été comparés nos profils en vue de leur interprétation.

Nos résultats, indiquant une concentration moyenne en DMS près de six fois supérieure à celle de l'eau de mer, ont confirmé l'importance de la glace de mer comme source de DMS. Nous avons pu mettre en évidence différents points communs à toutes les carottes :

- A profondeurs égales, concentration en DMSP systématiquement plus élevées que celles en DMS
- Concentration maximale en DMSP et DMS à la base des profils
- Concentration en DMS minimale à la surface des carottes

Nous avons vu qu'il existait de nombreuses corrélations entre les différents paramètres biologiques et géochimiques d'une part et les profils de concentration en DMSP et DMS d'autre part. Néanmoins, il n'a pas toujours été évident de clairement isoler leur contribution individuelle dans l'explication des profils et ce pour trois raisons :

- du fait du grand nombre d'interactions existant entre les conditions physico-chimiques et biologiques de la glace de mer,
- du fait de l'aspect incomplet des mesures de certains paramètres,
- et du fait du rôle de la variabilité spatiale existant entre les différentes carottes (mêmes jumelles).

La distribution de la biomasse autotrophe et la disponibilité en nutriments sont les deux paramètres qui permettent d'expliquer au mieux la forme initiale des profils. Ceux-ci sont ensuite altérés par les effets indirects de la température et de la salinité que subit le réseau de brines abritant la biologie de la glace de mer. Parmi ceux-ci, rappelons l'importance des processus de drainage du DMS par convection et d'entraînement du DMSP par fonte des parois des chenaux.

Dès lors qu'a été mise au point une méthode efficace et non-biaisée des mesures de DMS et DMSP, il serait intéressant, dans la perspective de la réalisation d'un modèle biogéochimique de la glace de mer, de réaliser une série d'autres échantillonnages en Antarctique. Dans la mesure du possible, la détermination des paramètres en influençant potentiellement les concentrations en DMSP et DMS devrait également être réalisée de façon plus complète et également à haute résolution.

En outre, afin de mieux comprendre les phénomènes de perte de DMS suite aux mesures en différé il nous semblerait judicieux de réaliser un double jeu de mesures (réalisées lors de la mission / réalisées en différé) en DMS sur des carottes de glaces hivernales en vue de vérifier s'il existe ou non un impact de la porosité sur les pertes de diméthylsulfure.

7 Bibliographie

- **Ackley** S.F. et Keliher T.E. (1976) Antarctic sea ice dynamics and its possible climatic effects, AIDJEX Bull., 33 53 – 76
- **Ackley** S.F., Dieckmann G., Shen H. (1987), Algal and foram incorporation into new sea ice, EOS 68, 1736
- **Ackley** S.F., Sullivan C.W. (1994) Physical controls on the development and characteristics of Antarctic sea ice biological communities – a review and synthesis, Deep-Sea research part 1, Oceanographic research papers, 41 (10), 1583 – 1604
- **Allison** I., Brandt R.E. et Warren S.G. (1993) East Antarctic sea ice: Albedo, thickness distribution, and snow cover, J. Geophys. Res., 98(C7) : 12,417 – 12,429
- **Andreae** M. O., Barnard W. R. et Ammons J. M. (1983) The biological production of dimethylsulphide in the ocean and its role in the global atmospheric sulfur budget, Ecol. Bull. (Stockholm), 35: 167 – 77
- **Andreae** M.O. et Barnard W.R. (1984) The marine chemistry of dimethylsulphide, Mar. Chem., 14: 267 - 279
- **Andreae** M.O. (1986) The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds, In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, P. Buat-Menard, ed., Reidel, Dordrecht, 331 - 362
- **Andreae** M.O., Berresheim H., Bingemer H., Jacob D.L., Lewis B.L., Le S.M. et Talbot R.W. (1990) The atmospheric sulfur cycle over the Amazon basin, 2, Wet season, J. Geophys. Res., 95: 16,813 - 16,824
- **Armstrong** T., Roberts B. et Swithinbank C. (1969) Illustrated glossary of snow and ice, University Printing House, Cambridge
- **Arrigo** K.R. et Sullivan C.W. (1992) The influence of salinity and temperature covariation on the photophysiological characteristics of Antarctic sea ice microalgae, Journal of Phycology, 28 : 746 - 756
- **Arrigo** K.R., Lizotte M.P., Dixon P., Dieckmann G.S. et Worthen D.L. (1997), Primary production in Antarctic sea ice, Science, Vol. 276, 5311
- **Arrigo** K.R. (2003) Primary production in sea ice, Sea ice : an introduction to its physics, chemistry, biology and geology, Blackwell Publishing, Blackwell Science Ltd, 143 – 183
- **Ayers** G.P., Ivey J.P. et Gillett R.W. (1991) Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air, Nature, 349: 404 – 406
- **Ayers** G. P., Bentley S. T., Ivey J. P. et Forgan B.W (1995) Dimethylsulphide in marine air at Cape Grim, 41S., J. Geophys. Res., 100: 21 013 – 21 021
- **Barnard** W.R., Andreae M.O., Watkins W.E., Bingemer H. et Georgii H.W. (1982) The flux of dimethylsulphide from the oceans to the atmosphere, J. Geophys. Res., 87: 8787 -8793
- **Barnard** W.R., Andreae M.O. et Iverson R.L. (1984) Dimethylsulphide and Phaeocystis pouchetti in the south eastern Bering Sea, Cont. Shelf Res., 3: 103 – 113
- **Barnola** J.-M., Raynaud D., Neftel A. et Oeschger. H. (1983) Comparison of CO₂ measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice, Nature 303:410-13
- **Bates** T.S., Cline J.D., Gammon R.H. et Kelly-Hanson S.R. (1987) Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethyl sulphide to the atmosphere, Journal of Geophysical Research, 92: C3: 2930 – 2938
- **Bates** T.S., Lamb B.K., Guenther A., Dignon J. et Stobier R.E. (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, Journal of Atmospheric Chemistry, 14: 315 – 337
- **Belzile** C., Johannessen S.C., Gosselin M., Demers S. et Miller W.L. (2000) Ultraviolet attenuation by dissolved and particulate constituents of first-year ice during late spring in an Arctic polynya, Limnol. Oceanogr., 45: 1265 – 1273
- **Bennington** K.O. (1963) Some crystal growth features of sea ice, Journal of Glaciology, 4(36):669
- **Berresheim** H. (1987) Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and antarctic oceans, J. Geophys. Res., 92:13,245 - 13,262
- **Blunden** G., Smith B., Irons M.W., Yang M., Roch O.G. et Patel A.V. (1992) Betaines and tertiary sulphonium compounds from 62 species of marine algae, Biochem. Syst. Ecol., 20 : 373 – 388
- **Brierley** A.S. et Thomas D.N. (2002) Ecology of Southern Ocean pack ice, Advances in Marine Biology 43, 171 – 276
- **Brimblecombe** P. et Shooter D. (1986) Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous solution, Mar. Chem., 19: 343 – 353
- **Bratbak** G., Levasseur M., Michaud S., Cantin G., Fernandez E., Heimdal BR & Heldal M (1995) Viral activity in relation to *Emiliania huxleyi* blooms: A mechanism of DMSP release? Mar. Ecol. Prog. Ser. 128: 133-142.
- **Challenger** F. (1951) Biological methylation, Adv. Enzymol., 12 : 429 – 491

- **Charlson** R.J., Lovelock J.E., Andreae M.O. et Warren S.G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326: 655 – 661
- **Charlson** R. J., Schwartz S.E., Hales J.M., Cess R.D., Coakley JR J.A., Hansen J.E., Hofman D.J (1992) Climate forcing by Anthropogenic Aerosols, *Science* 255 : 423 - 430
- **Charlson** R.J. et Wigley T.M.L. (1994) Sulphate aerosol and climatic change, *Scientific American*, 270: 48 - 57
- **Chatfield** R.B. et Crutzen P.J. (1990) Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry?, *J. Geophys. Res.*, 95: 22319 - 22341
- **Christaki** U., Belviso S., Dolan J.R. et Corn M. (1996) Assessment of the role of copepods and ciliates in the release to solution of particulate DMSP, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 141: 119 -127
- **Cline** J.D. et Bates T.S. (1983) Dimethylsulphide in the equatorial Pacific Ocean: A natural source of sulfur to the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 10:949 – 952
- **Comiso** J.C. (2003) Large-scale characteristics and variability of the global sea ice cover, In: *Sea Ice: An Introduction to its Physics, Chemistry, Biology and Geology*, Thomas D.N. et Dieckmann G.S. (eds.), Blackwell Science, Chapter 4: 112 - 142
- **Cox** G. F. N. et Weeks W.F. (1974) Salinity variations in sea ice, *Journal of Glaciology*, 13, 109 - 120
- **Cox** G. F. N. et Weeks W. F. (1986) Equations for Determining the Gas and Brine Volumes in Sea-Ice Samples, *Journal of Glaciology*, Volume 29, No. 102, pp. 306-316
- **Crutzen** P. J. (1982) The global distribution of hydroxyl, In: *Goldberg, E. D. (Ed.) Atmospheric Chemistry*, pp. 313 – 328, Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin
- **Curran** M. A. J., Jones H. et Burton H. (1998) Spatial distribution of dimethylsulphide and dimethylsulphoniopropionate in the Australian sector of the Southern Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 103, No D13, 16 677 – 16 689
- **Dacey** J.W.H. et Wakeham S.G. (1986) Oceanic dimethylsulphide: production during zooplankton grazing on phytoplankton, *Science*, 233:1314 - 1316
- **Dacey** J.W.H. et Blough N.V. (1987) Hydroxide decomposition of DMSP to form DMS, *Geophysical Research Letters* 14 (12): 1246-1249
- **Daykin** E.P. et Wine P.H. (1990) Rate of reaction of IO radicals with dimethyl sulphide [J], *J. Geophys. Res.*, 95: 18547 - 18553
- **Dickson** D.M.J., Kirst G.O. (1986) The role of beta-dimethylsulphoniopropionate, glycine betaine and homarine in the osmoacclimation of *Platymonas subcordiformis*, *Planta.*, 167: 536 - 543
- **DiTullio** G.R. et Smith W.O. (1995) Relationship between dimethylsulphide and phytoplankton pigment concentration in the Ross Sea, Antarctica, *Deep-Sea Research*, 42(6), 873 - 892
- **DiTullio** G., Garrison D.L. et Mathot, S. (1998), Dimethylsulphoniopropionate in sea ice algae from the Ross Sea polynya, *Antarct Res Series* 73: 139– 146
- **Eicken** H. et Lange M.A. (1989) development and properties of sea ice in the coastal regime of the Southeastern Weddell Sea, *Journal of Geophysical Research*, 94 8193 - 8206
- **Eicken** H. (1998) Deriving modes and rates of ice growth in the Weddell Sea from micro structural, salinity and stable-isotope data, *Antarctic sea ice : physical processes, interactions and variability*, Antarctic Research Series, Vol. 74 89 – 122, American Geophysical Union, Jeffries M.O., U.S.A.
- **Eicken** H., Krouse H.R., Kadko D. et Perovich D.K. (2002) Tracer studies of pathways and rates of meltwater transport through Arctic summer sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 107(C10), 8046, doi:10.1029/2000JC000583
- **El-Sayed** S. Z. (1988) Productivity of the Southern Ocean: a closer look, *Comparative Biochemical Physiology*, 90B : 489 – 498
- **Fetterer** F. et Untersteiner N. (1998) Observations of melt ponds on Arctic sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 103 821 – 835
- **Fogelqvist** E. (1991) Dimethylsulphide (DMS) in the Weddell Sea surface and bottom water, *Mar. Chem.*, 35: 169 – 177
- **Gabric** A. J., Ayers G.P. et Sander G.C. (1995) Independent marine and atmospheric model estimates of the sea-air flux of dimethylsulphide in the Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 22: 3521 – 3524
- **Gabric** A.J., Whetton P. et Cropp R. (2001) Dimethylsulphide production in the subantarctic Southern Ocean under enhanced greenhouse conditions, *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, 53: 273 – 287
- **Geider** R.J. et Laroche J. (1994) The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron limitation of primary productivity in the sea, *Photosyn. Res.* In press
- **Gibson** J.A.E., Garrick R.C. et Burtor H.R. (1990) Dimethylsulphide and the alga *Phaeocystis pouchetii* in antarctic coastal waters, *Mar. Biol.*, 104: 339 – 346

- **Golden** K.M., Ackley S.F., Lytle V.I. (1998) The percolation phase transition in sea ice, *Science*, 282, 2238-2241
- **Gounot** A. M. et Russell N. J. (1999) Physiology of cold-adapted microorganisms, In : *Cold-Adapted Organisms*, pp. 33 – 55
- **Gow** A.J., Ackley S.F., Govoni J.W. et Weeks W.F. (1982) Physical and structural characteristics of Antarctic sea ice, *Annals of Glaciology*, 3 113 – 117
- **Haas** P. (1935) The liberation of methyl sulphide by sea-weed, *Biochem. J.*, 29:1297 -1299
- **Haas** C. et Eicken H. (2001) Interannual variability of summer sea ice thickness in the Siberian and Central Arctic under different atmospheric circulation regimes, *Journal of Geophysical Research*, 106 4449 - 4462
- **Haas** C., Thomas D.N. et Bareiss J. (2001) Surface properties and processes of perennial Antarctic sea ice in summer, *Journal of Glaciology*, 47 613 – 625
- **Hansen** T.A., Quist P., Van der Maarel M.J.E.C. et Dijkhuizen L. (1993) Isolation of marine dimethylsulphide-oxidizing bacteria, In: Restelli G., Angeletti G. (eds) *DMS: oceans, atmosphere and climate*, Kluwer, Brussels, p 37- 41
- **Hanson** A.D., Rivoal J., Paquet L. et Gage D.A. (1994) Biosynthesis of 3 -dimethylsulfonylpropionate in *Wollastonia biflora* (L.): Evidence that S-methylmethionine is an intermediate, *Plant Physiol.*, 105: 103 - 110
- **Hatton** A.D., Malin G., Turner S.M. et Liss P.S. (1996) DMSO: a significant compound in the biogeochemical cycle of DMS, In: Kiene R.P., Visscher P.T., Keller M.D., Kirst G.O. (eds) *Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds*, Plenum Press, New York, pp. 405 - 412
- **Hill** R. W., Dacey J. W. H. et Krupp D. A. (1995) Dimethylsulphonylpropionate in reef corals, *Bulletin of Marine Science*, 57: 489 – 494
- **Holligan** P.M., Turner S.M. et Liss P.S. (1987) Measurements of dimethyl sulphide in frontal regions, *Cont. Shelf Res.*, 7: 213 - 224
- **Horne** I. et McEwan A.G. (1998) Dimethylsulfoxide enhances phototrophic growth of *Rhodobacter sphaeroides* in blue light, *Microbiology letters*, 168 n°2, 283-288
- **Horner** R.A. (1985) *Sea Ice Biota*, Boca Raton, CRC Press, 215 p
- **Horner** R. A., Ackley S.F., Dieckmann G.S., Gulliksen B., Hoshiai T., Legendre L., Melnikov I.A., Reeburgh W.S., Spindler M. et Sullivan C.W. (1992), *Ecology of sea ice biota*, 1. Habitat, terminology, and methodology, *Polar Biol.* 12, 417-427
- **Hoshiai** T. (1985) Autumnal proliferation of ice-algae in Antarctic sea-ice, *Antarctic Nutrients Cycles and Food Webs*, ed. By W.R. Siegfried et al. Berlin, Springer, 89-92
- **Inomata** Y. Matsunaga K., Hayashi M., Osada K. et Iwasaka Y. (1997) Volatile sulfur compounds in the atmosphere and seawater during Antarctic cruise of Shirase, *Polar Meteorology and Glaciology*, n°11, Natl. Inst. Pol. Res., Tokyo
- **Jacobsen** A., Bratbak G. et Haldal M. (1996) Isolation and characterisation of a virus infecting *Phaeocystis pouchetii* (Prymnesiophyceae), *J. Phycol.*, 32: 923 - 927
- **Jeffries** M.O. (1994) Antarctic sea ice: physical processes, interactions and variability, *Antarctic Research Series*, Vol. 74 355 – 374, American Geophysical Union, U.S.A.
- **Jones** G.B., Curran M.A.J. et Broadbent A.D. (1994) Dimethylsulphide in the South Pacific, In: *Recent Advances in Marine Science and Technology '94*, Edit: Bellwood O., Choat H. et Saxena N., Pub: Paeon International and James Cook University of North Queensland, 183 – 190
- **Karsten** U., Wiencke, C., Kirst, G.O (1992) Dimethylsulphonylpropionate (DMSP) accumulation in green macroalgae from polar to temperate regions: interactive effects of light versus salinity and light versus temperature, *Polar Biol.* 12 : 603–607.
- **Karsten** U., Kück K., Vogt C. et Kirst G.O. (1996) Dimethylsulfonylpropionate production in phototrophic organisms and its physiological function as a cryoprotectant, In: Kiene R.P., Visscher R.P., Keller M.D., Kirst G.O. (eds) *Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds*, Plenum Press, New York, p 143 – 153
- **Kawamura** T., Ohshima K.I., Takizawa T., Ushio S. (1997) Physical, structural and isotopic characteristics and growth processes of fast sea ice in Lützow-Holm Bay, Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, 102 3345 – 3355
- **Keller** M.D., Bellois W.K., Guillard R.R.L. (1989a) Dimethyl sulphide production and marine phytoplankton : an additional impact of unusual blooms, In: Cosper E.M, Bricell V.M, Carpenter E.J (eds) *Novel phytoplankton blooms*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 101 – 115
- **Keller** M.D., Bellows W.K., Guillard R.R.L. (1989b) Dimethylsulphide production in marine phytoplankton, In: Saltzman E.S, Cooper W.J (eds) : *Biogenic sulfur in the environment*, Am. Chem. Soc., Washington DC, pp. 167 – 182

- **Keller** M.D. & Korjef-Bellows W (1996) Physiological aspects of the production of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) by marine phytoplankton. In: Kiene RP, Visscher PT, Keller MD & Kirst GO (Eds) Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds (pp 131-142).
- **Keller** M.D., Kiene RP, Matrai PA & Bellows WK (1999a) Production of glycine betaine and dimethylsulfoniopropionate in marine phytoplankton. I. Batch cultures. *Marine Biology*, 135: 237-248.
- **Kettle** A.J., Andreae M.O., Amouroux D., Andreae T.W., Bates T.S., Berresheim H., Bingemer H., Boniforti R., Curran M.A.J., DiTullio G.R., Helas G., Jones G.B., Keller M.D., Kiene R.P., Leck C., Levasseur M., Malin G., Maspero M., Matrai P., McTaggart A.R., Mihalopoulos N., Nguyen B.C., Novo A., Putaud J.P., Rapsomanikis S., Roberts G., Schebeske G., Sharma S., Simo R., Staubes R., Turner S. et Uher G. (1999) A global database of sea surface dimethylsulphide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month, *Global Biogeochem. Cycles*, 13: 399 – 444
- **Kettle** A.J. et Andreae M.O. (2000) Flux of dimethylsulphide from the oceans: A comparison of updated data seas and flux models, *JGR-Atmospheres*, 105(D22): 26793 - 26808
- **Kiene** R.P., Oremland R.S., Catena A., Miller L.G. et Capone D.G. (1986) Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen, *Appl. Environ. Microbiol.*, 52: 1037 - 1045
- **Kiene** R.P. et Bates T.S. (1990) Biological removal of dimethyl sulphide from sea water, *Nature*, 345: 702 - 705
- **Kiene** R.P. (1993) Microbial sources and sinks for methylated sulfur compounds in the marine environment, In: *Microbial growth on C₁ compounds*, Volume 7, D.P. Kelly and J.C. Murrell (eds.), pp. 15 - 36
- **Kiene** R.P. et Gerard G. (1994), Determination of trace levels of dimethylsulfoxide (DMSO) in seawater and rainwater, *Marine Chemistry*, 47, 1-12
- **Kiene** R. P et Bruton J.A. (2000) New and important roles for DMSP in marine microbial communities, *J. Sea Res.*, 43:209 – 224
- **Kingery** W.D. et Goodnow W.H. (1963) Brine migration in salt ice, In : *Ice and Snow Properties, Processes and Applications* (W.D. Kingery, Ed.), Cambridge, Massachusetts: MIT Press, p. 237 – 247
- **Kirst**, G. O. (1990) Salinity tolerance of eukaryotic marine algae, *Annu. Rev. Plant Physiol., Plant Mol. Biol.*, 41: 21 - 53
- **Kirst** G.O., Thiel C., Wolff H., Nothnagel J., Wanzek M. et Ulmke R. (1991), Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in ice-algae and its possible biological role, *Marine Chemistry*, 35, 381-388
- **Kirst** G.O. et Wiencke C. (1995) Ecophysiology of polar algae, *Journal of Phycology*, 131:181 -199
- **Kolber** Z. (1994) Iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 371: 145 - 149
- **Knauss** J.A. (1997) Introduction to physical oceanography, Prentice Hall
- **Krembs** C., Deming J.W. et Eicken H. (2006), Exopolymeric Substances in Sea Ice: Consequences for Sea-ice Properties, Habitat Microstructure and Ice-algal Attachment, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*
- **Kwint** R.L.J., Irigoien X., Kramer K.J.M. (1996) Copepods and DMSP, In: Kiene R.P., Visscher P.T., Keller M.D. et Kirst G.O. (Eds.), *Biological and Environmental Chemistry of DMSP and Related Sulfonium Compounds*, Plenum Press, New York, pp. 239 – 252
- **Lake** R.A. et Lewis E.L. (1970) Salt rejection by sea ice during growth, *Journal of Geophysical Research*, 75, 583 - 597
- **Lange** M.A., Ackley S.F., Wadhams P., Dieckmann G.S., Eicken H. (1989) Development of sea ice in the Weddell Sea, *Annals of Glaciology*, 12 92 – 96
- **Leck** C., Larsson U., Bagander L.E., Johansson S. et Hajdu S.(1990) Dimethylsulphide in the Baltic Sea: Annual variability in relation to biological activity, *J. Geophys. Res.*, 95: 3353 – 3364
- **Legrand** M., Feniet-Saigne C, Saltzman ES, Germain C, Barkov NI, Petrov VN (1991) Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycle, *Nature, Lond* 350 :144-146
- **Legrand** M. (1997) Atmospheric Chemistry of Sulfur in Relation to Aerosols, Clouds, and climate, *Biological Sciences*, Vol. 352, No. 1350, 241 - 250
- **Lee** P. A. et DeMora S.J. (1999) Intracellular DMSO in unicellular marine organisms: Speculations on its origin and possible biological role, *J. Phycol.*, 35: 8 – 18
- **Lee** P.A., de Mora S.J., Gosselin M., Levasseur M., Bouillon R.-C., Nozais C. et Michel C. (2001) Particulate dimethylsulfoxide in sea-ice algae: the cryoprotectant hypothesis revisited, *Journal of Phycology*, 37: 488 – 499
- **Levasseur** M., Gosselin M., Michaud S. (1994a) A new source of dimethylsulphide (DMS) for the arctic atmosphere: ice diatoms, *Mar. Biol.*, 121: 381 – 387

- **Levasseur M.**, Michaud S., Egge J., Cantin G., Nejstgaard J.C., Sanders R., Fernandez E., Solberg P.T., Heimdal B. et Gosselin M. (1996) Production of DMSP and DMS during a mesocosm study of an *Emiliania huxleyi* bloom: influence of bacteria and *Calanus finmarchicus* grazing, *Mar. Biol.*, 126: 609 – 618
- **Liss P.S.** et Merlivat L. (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis, In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, P. Buat-Menard, ed., Reidel, Hingham, MA, 113 - 127
- **Liss P.S.**, Malin G., Turner S.M. et Holligan P.M. (1994) Dimethyl sulphide and Phaeocystis, a review, *J. Mar. Sys.*, 5: 41 - 53
- **Lizotte M. P.** et Sullivan C.W. (1992) Photosynthetic capacity in microalgae associated with Antarctic pack ice, *Polar Biology*, 12:497 – 502
- **Lizotte M.P.** (2001), The contributions of sea ice algae to Antarctic marine primary production, *American Zoologist*, 41, 57-73
- **Malin G.**, Turner S. et Liss P. (1992) Sulfur: the plankton/climate connection, *J. Phycol.*, 28: 590 – 597
- **Malin G.**, Liss P.S., Turner S.M. (1994) Dimethyl sulphide: production and atmospheric consequences, In: Green J.C., Leadbeater B.S.c (eds) *The haptophyte algae*, Systematics Association Spec., Vol 51., Clarendon Press, Oxford, pp. 303-320
- **Malin G.** et Kirst G.O. (1997) Algal production of dimethyl sulphide and its atmospheric role, *Journal of Phycology*, 33: 889 – 896
- **Martin J.H.** et Fitzwater S.E. (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, 331:341 – 343
- **Matrai P.A.** et Keller MD (1993) Dimethylsulfide In A Large-Scale Coccolithophore Bloom In The Gulf Of Maine, *Cont. Shelf Res.* 13 : 831-843
- **Meyerdierks D.** (1997) Ecophysiology of the dimethylsulfoniopropionate (DMSP) content of temperate and polar phytoplankton communities in comparison with cultures of the coccolithophore *Emiliania huxleyi* and the Antarctic diatom *Nitzschia lecontei*, *Ber. Polarforsch.* 233
- **Moor E.** et Stauffer B. (1984) Instruments and methods: a new dry extraction system for gases in ice, *Journal of Glaciology* Vol. 30, n°106, pp 358 -361, International Glaciology Society, Cambridge
- **Nguyen B.C.**, Belviso S., Mihalopoulos N., Gostan J. et Nival P. (1988) Dimethylsulphide production during natural phytoplanktonic blooms, *Mar. Chem.*, 24: 133 – 141
- **Nguyen B.C.**, Mihalopoulos N. et Belviso S. (1990) Seasonal variation of atmospheric dimethylsulphide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 11:123 – 141
- **Nguyen B. C.**, Mihalopoulos N. et Putaud J. P. (1992) Covariation in oceanic dimethylsulphide, its oxidation products and rain acidity at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 15: 39 - 53
- **Nicol S.**, Pauly T., Bindoff N.L., Wright S., Thiele D., Hosie G.W., Strutton P.G. et Woehler E. (2000) Ocean circulation off east Antarctica affects ecosystem structure and sea-ice extent, *Nature*, 406: 504 – 507
- **Nicolaus M.**, Haas C. et Bareiss J. (2003) Observations of superimposed ice formation at melt-onset fast ice on Kongsfjorden, Svalbard, *Physics and Chemistry of the Earth*, 28 1241 – 1248
- **Niedrauer T.M.**, Martin S. (1979) An experimental study of brine drainage and convection in young sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 84 (C3), 1176–1186
- **Perovich D.K.** et Gow A.J. (1996) Quantitative description of sea ice inclusions, *Journal of Geophysical Research*, 101 18327-18343
- **Putaud, I. P.**, Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Campin, J. M., and Belviso, S. (1992) Seasonal variations of atmospheric sulfur dioxide and dimethylsulfide concentrations at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, in press.
- **Quinn P.K.**, Covert D.S., Bates T.S., Kapustin V.N., Ramsey-Bell D.C. et McInnes L.M. (1993) The DMS/CCN/climate system: relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, 98: 10411 - 10427
- **Raymond J. A.** et Knight C.A.(2003), Ice binding, recrystallization inhibition, and cryoprotective properties of ice-active substances associated with Antarctic sea ice diatoms, *Cryobiology* 46, 174-181
- **Reed R.H.** (1983) Measurement and osmotic significance of dimethylsulfoniopropionate in marine macroalgae, *Mar. Biol. Lett.*, 4: 173 - 181
- **Ridgeway R.G.**, Bandy, A.R. et Thornton, D, C. (1991) Determination of aqueous dimethylsulphide using isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry, *Marine Chem.*, In press
- **Saigne C.** et Legrand M. (1987) Measurements of MSA in Antarctic ice, *Nature* 330, 240 - 242
- **Sciare J.** et Mihalopoulos N. (2000) A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO), *Atmos. Environ.*, 34: 151 – 156
- **Shaw G.E.** (1983) Bio-controlled thermostat involving the sulfur cycle, *Climate Change*, 5: 297 - 303

- **Simo R.**, Grimalt J.O. et Albaiges J. (1996) Sequential method for the field determination of nanomolar concentrations of dimethyl sulfoxide in natural waters, *Anal. Chem.*, 68: 1493 – 1498
- **Simo R.**, Grimalt J.O., Albaiges J. (1997) Dissolved dimethylsulphide, dimethylsulphonioacetate and dimethylsulphoxide in western Mediterranean waters, *Deep Sea Res.*, 44: 929 – 950
- **Simo R.**, Hatton A.D., Malin G. et Liss P.S. (1998) Particulate dimethylsulfoxide in seawater : production by microplankton, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 167: 191 – 196
- **Simo R.** (2001) Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links, *Trends Ecol. Evol.*, 16: 287 – 294
- **Smetacek V.**, Barber R. T., Falkowski P.G. (1996) Biochemical controls and feedbacks on ocean primary production, *Science* 281 : 200 – 206
- **Staley J.T.** et Gosink J.J. (1999) Poles apart : biodiversity and biogeography of sea ice bacteria, *Annu. Rev. Microbiol.*, 53:189-215
- **Stapleford L.S.** et Smith R.E.H. (1996) The interactive effects of temperature and silicon limitation on the psychrophilic ice diatom, *Pseudonitzschia seriata*, *Polar Biol.*, 16 : 589 – 594
- **Stefels J.**, Dijkhuizen L. et Gieskes W.W.C. (1995) DMSP-lyase activity in a spring phytoplankton bloom off the Dutch coast, related to *Phaeocystis* sp. Abundance, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 123 : 235 – 243
- **Stefels J.** et Dijkhuizen L. (1996) Characteristics of DMSP-lyase in *Phaeocystis* sp. (Prymnesiophyceae), *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 131: 307 – 313
- **Stefels J.** et van Leeuwe MA (1998) Effects of iron and light stress on the biochemical composition of Antarctic *Phaeocystis* sp. (Prymnesiophyceae). I. Intracellular DMSP concentrations. *J. Phycol.*, 34 : 486-495
- **Stefels J.**, Steinke M., Turner S., Malin G. et Belviso S. (2007) Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling, accepted for publication in *Biogeochemistry*
- **Steudler P. A.**, Peterson B. J. (1984) Contribution of gaseous sulfur from salt marshes to the global sulfur cycle, *Nature*, Lond 31, 1: 455 – 457
- **Strom S.**, Wolfe G, Slajer A, Lambert S & Clough J (2003b) Chemical defense in the microplankton II: Inhibition of protist feeding by beta-dimethylsulfoniopropionate (DMSP). *Limnol. Oceanogr.*, 48 : 230-237
- **Taylor B.F.** et Kiene R.P. (1989) Microbial metabolism of dimethyl sulphide, In: *Biogenic Sulfur in the Environment*, Saltzman E.S. and Cooper W.J. eds, ACS Symposium Series 393, Chapter 13, pp. 202 – 221
- **Taylor B.F.** (1993) Bacterial transformations of organic sulfur compounds in marine environments, In: Oremland, R. S (ed.), *The biogeochemistry of global change: radiatively active trace gases*, Chapman and Hall, New York, pp. 745 – 781
- **Thomas D. N.** et Dieckmann G. S. (2002) Biogeochemistry of Antarctic sea ice, *Oceanography and Marine Biology : an Annual Review*, 40:143 – 169
- **Tison J.-L.**, Lancelot C., Chou L., Lannuzel D., De Jong J., Schoeman V., Becquevort S., Trevena A., Verbeke V., Lorrain R., Delille B. (2004) Biogéochimie de la glace de mer dans la perspective des changements climatiques, *ARC rapport annuel 2003-2004*, 71 pages
- **Tison J.-L.**, Lancelot C., Chou L., Lannuzel D., De Jong J., Schoeman V., Becquevort S., Delille B. (2004) Biogéochimie de la glace de mer dans la perspective des changements climatiques, *ARC rapport annuel 2005-2006*, 92 pages
- **Tison J.-L.**, Lancelot C., Chou L., Lannuzel D., De Jong J., Schoeman V., Becquevort S., Delille B. (2004) Biogéochimie de la glace de mer dans la perspective des changements climatiques, *ARC rapport annuel 2006-2007*, 70 pages
- **Tison J.-L.**, Brabant F., Carnat G., Goossens T., Dumont I., Chou L., Schoemann V., Becquevort S. et Stefels J. (2007) DMSP/DMS dynamics in spring Antarctic first-year sea ice (ARISE experiment, Australian sector of the Indian Ocean) Gordon Research Conference on Polar Marine Science, Ventura, USA, 25 – 30 March
- **Tison J.-L.**, Brabant F., Carnat G., Goossens T., de Jong I.J., Trevena A.J. et Stefels J. (2007) Can we trust delayed DMS(P) measurements on Sea Ice Cores? A comparative study on twin cores from the ISPOL cruise (Western Weddell Sea, Antarctica) Gordon Research Conference on Polar Marine Science, Ventura, USA, 25 – 30 March
- **Trevena A.J.**, Jones G.B., Wright S.W. et Van Den Enden R.L. (2000) Profiles of DMSP, algal pigments, nutrients and salinity in pack ice from eastern Antarctica, *Journal of Sea Research*, 43, 265-273
- **Trevena A.J.** et Jones G.B. (2005) Dimethylsulphide and dimethylsulphonioacetate in Antarctic sea ice and their release during sea ice melting, *Marine Chemistry*
- **Tucker W.B.**, Gow A.J., Richter J.A. (1984) On small-scale horizontal variations of salinity in first-year sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 89 (C4), 6506-65 14
- **Tucker M.J.** et Burton H.R. (1988) The inshore marine ecosystem off the Vestfold Hills, Antarctica, *Springer*, 165 : 129 – 139

- **Turner S.M.**, Malin G., Liss P.S., Harbour D.S. et Holligan P.M. (1988) The seasonal variation of dimethyl sulphide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters, *Limnol. Oceanogr.*, 33: 364 - 375
- **Turner S.M.**, Nightingale P.D., Spokes L.J., Liddicoat M.I. et Liss P.S. (1996) Increased dimethyl sulphide concentrations in sea water from in situ iron enrichment, *Nature*, 383, 513 - 517
- **Untersteiner N.** (1968) Natural desalination and equilibrium salinity profile of perennial sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 73, 1251 – 1257
- **Vairavamurthy A.**, Andreae M.O. et Iverson R.L. (1985) Biosynthesis of dimethyl sulphide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations, *Limnol. Oceanogr.*, 30: 59 -70
- **Wadhams P.**, Lange M.A. et Ackley S.F. (1987) The ice thickness distribution across the Atlantic sector of the Antarctic ocean in midwinter, *Journal of Geophysical Research*, 92 14535 – 14552
- **Wakatsuchi M.** et Saito T. (1985) On brine drainage channels of young sea ice, *Ann. Glaciol.*, 6, 200 - 202
- **Wakatsuchi M.** et Kawamura T. (1987) Formation processes of brine drainage channels in sea ice, *Journal of Geophysical Research*, 92 7195-7197
- **Wanninkhof R.H.** (1992) Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97: 7373 - 7382
- **Weber L. H.** et El Sayed S. Z. (1985) Spatial variability of phytoplankton and the distribution and abundance of krill in the Indian sector of the Southern Ocean, In: Siegfried W. R., Condy P. R., Laws R. M. (eds.) *Antarctic nutrient cycles and food webs*, Springer, Berlin, pp. 284 - 293
- **Weeks W.F.** et Ackley S.F. (1986) The growth, structure and properties of sea ice, *The Geophysics of Sea Ice*, Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht
- **Weeks W.F.** (1998) Growth conditions and the structure and properties of sea ice, *Physics of Ice-Covered Seas*, 24 -104, Univ. of Helsinki Press, Helsinki
- **Wettlaufer J.S.** (1998) Introduction to crystallization phenomena in natural and artificial sea ice, *Physics of Ice-Covered Seas*, 105 – 194, Univ. of Helsinki Press, Helsinki
- **White R.H.** (1982), Analysis of dimethylsulphonium compounds in marine algae, *Journal of Marine Research*, 40, 529-535
- **Wolfe G.V.** et Steinke M. (1996) Grazing-activated production of dimethyl sulphide (DMS) by two clones of *Emiliana huxleyi*, *Limnol. Oceanogr.*, 41: 1151 – 1160
- **Zubkov M. V.**, Fuchs B. M., Archer S. D., Kiene R. P., Amann R., et Burkill P. H. (2001) Linking the composition of bacterioplankton to rapid turnover of dissolved dimethylsulphoniothiopropionate in an algal bloom in the North Sea, *Environmental Microbiology*, 3(5): 304 – 311