

MESURES D'ALCALINITE TOTALE ET DE CARBONE INORGANIQUE TOTAL DISSOUS

Nicolas METZL et Bernard BRES

(LPCM, Université P. et M. Curie, boîte 134, 4 place Jussieu, 75 252 Paris)

L'alcalinité totale (TA) et le carbone inorganique total dissous (TCO_2) ont été mesurés sur les 12 stations de la radiale OLIPAC, et sur la plupart des stations longues durée (5°S et 16°S). L'instrumentation qui avait été mise en place et utilisée lors de FLUPAC (Brunet, Poisson et Schauer/LPCM), a été de nouveau utilisée au cours d'OLIPAC ainsi que le même type d'étalons de références en TCO_2 (les étalons de la même série transmise par A. Dickson) assurant ainsi la cohérence de l'ensemble des données TA et TCO_2 du programme EPOPE.

Echantillonnage :

L'eau de mer est prélevée des bouteilles Niskin dans un flacon en verre de 0,5l avec bouchon à vis. Au moment de l'échantillonnage, les bouteilles Niskin sont munies d'un petit tuyau en silicone de façon que le remplissage des flacons se fasse par le fond. Après 2 rinçages, les flacons sont remplis en laissant déborder 1 à 2 fois leur volume. Il est laissé une petite bulle d'air pour éviter l'explosion du flacon lorsque l'eau de mer se réchauffe pendant le stockage en attente du dosage. Tous les échantillons ont été dosés à bord dans les 12 heures qui suivaient la station.

Mesure :

On utilise une méthode potentiométrique adaptée de celle d'Edmond (1970) : l'eau de mer est considérée comme une base faible. En première approximation, son dosage, dans une enceinte étanche, par un acide fort (HCl 0.1N) donne les 2 points équivalents de l'acide carbonique formé par le CO_2 dissous. L'alcalinité totale est proportionnelle au volume d'acide au deuxième point équivalent; la concentration en TCO_2 est proportionnelle à la différence des volumes aux 2 points équivalents.

La courbe du potentiel en fonction du volume d'acide ajouté est enregistrée. Les 2 points équivalents sont calculés par la méthode de Gran (1952). Une autre méthode, prenant en compte l'ensemble de la courbe potentiel/volume enregistrée (DOE Handbook, 1994) peut être employée.

Etalonnage:

Nous avons utilisé les étalons de référence certifiés (DOE Handbook, 1994) communiqués par A. Dickson (Univ. California, San Diego). Un ou deux étalonnages ont été effectués chaque jour pendant les stations de la radiale et les stations longue durée. Les résultats de ces étalonnages sont présentés sur la figure 1. En considérant, les erreurs sur les étalons de référence ($1.6 \mu\text{mol/kg}$, mais des écarts ponctuels de 8 voire $10 \mu\text{mol/kg}$ pour un échantillon ont été identifiés), les erreurs sur l'instrumentation à bord ($\pm 2 \mu\text{mol/kg}$) et la dérive éventuelle des étalons au cours du temps (non estimées mais possible d'après des résultats obtenus dans l'océan Indien par Winn et Dickson, 1995), les résultats obtenus au cours d'OLIPAC sont corrects ($\pm 3.5 \mu\text{mol/kg}$ sur l'ensemble des mesures d'étalonnage, figure 1).

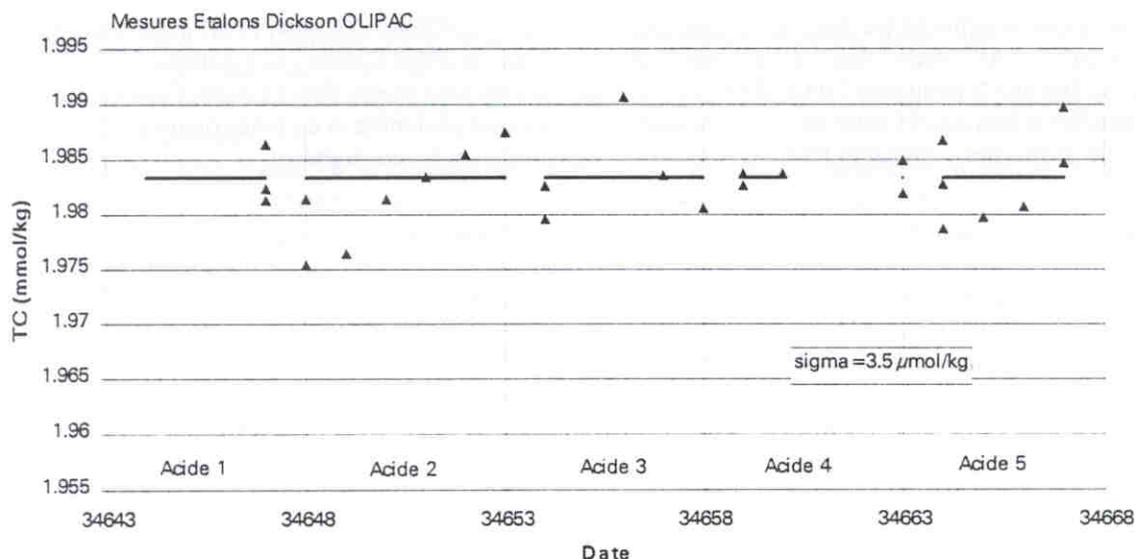
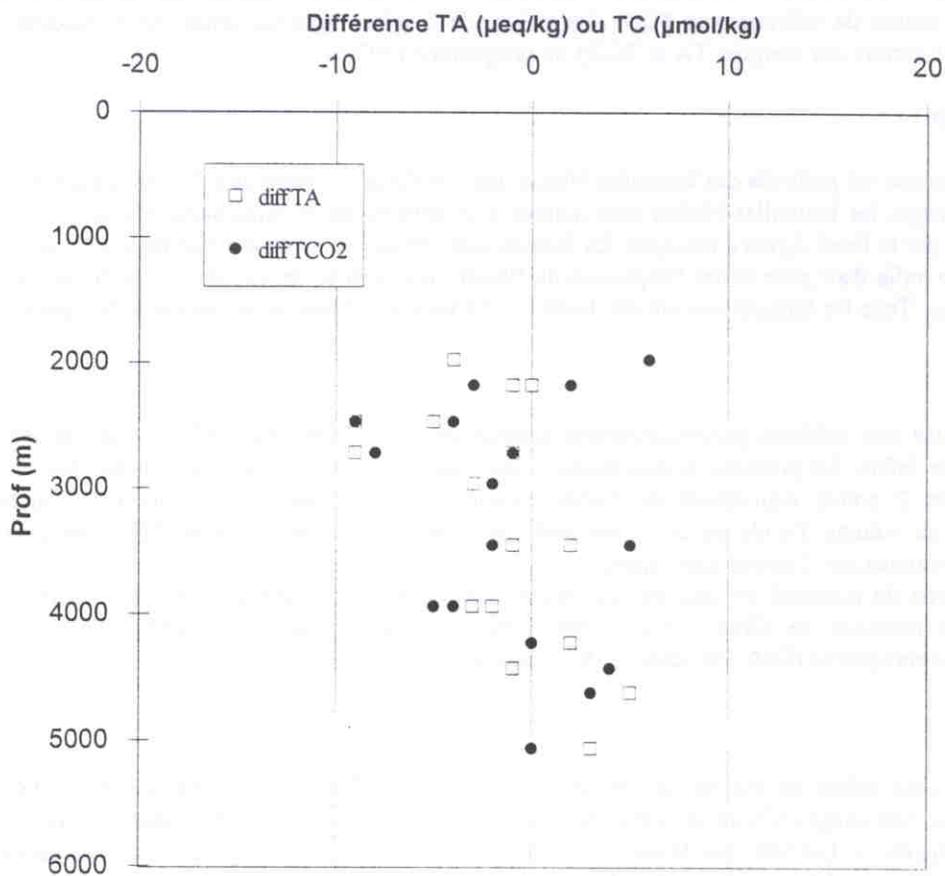


Figure 1: Résultats des mesures d'étalonnage (triangles) effectués sur les étalons de référence (trait continu à 1,984 mmol/kg) lors de la campagne OLIPAC du 5/11/94 au 30/11/94 (pour chaque acide).

Reproductibilité:

La reproductibilité de la méthode peut être évaluée à partir des mesures d'échantillons prélevés sur deux bouteilles différentes fermées successivement à la même profondeur lors des palanquées profondes des deux stations "core parameters" à 5°S (Point fixe 1) et 16°S (Point Fixe 2). Les écart-types sur ces 17 mesures couplées à même profondeur (figure 2, ci-dessous) sont de 3.9 $\mu\text{eq/kg}$ pour TA et 4.4 $\mu\text{mol/kg}$ pour TCO₂. La reproductibilité ainsi calculée (type de bouteille, prélèvement et mesure) est de 0.16% pour TA et 0.19% pour TCO₂.



Comparaison avec d'autres campagnes:

Nous avons sélectionné les données de campagnes GEOSECS (1974) et CGC-90 (1990) qui ont eu lieu dans la même région qu'OLIPAC (station fixe 2 dans la zone subtropicale du Pacifique Central). Les stations GEOSECS sont un peu plus au Sud que le point fixe 2 d'OLIPAC. Les stations CGC-90 sont un peu plus à l'ouest. Cette comparaison permet d'identifier le bon accord entre les trois campagnes pour les eaux profondes et de fond (figure 3). En profondeur, les profils des campagnes récentes (CGC-90 et OLIPAC) sont moins bruités.

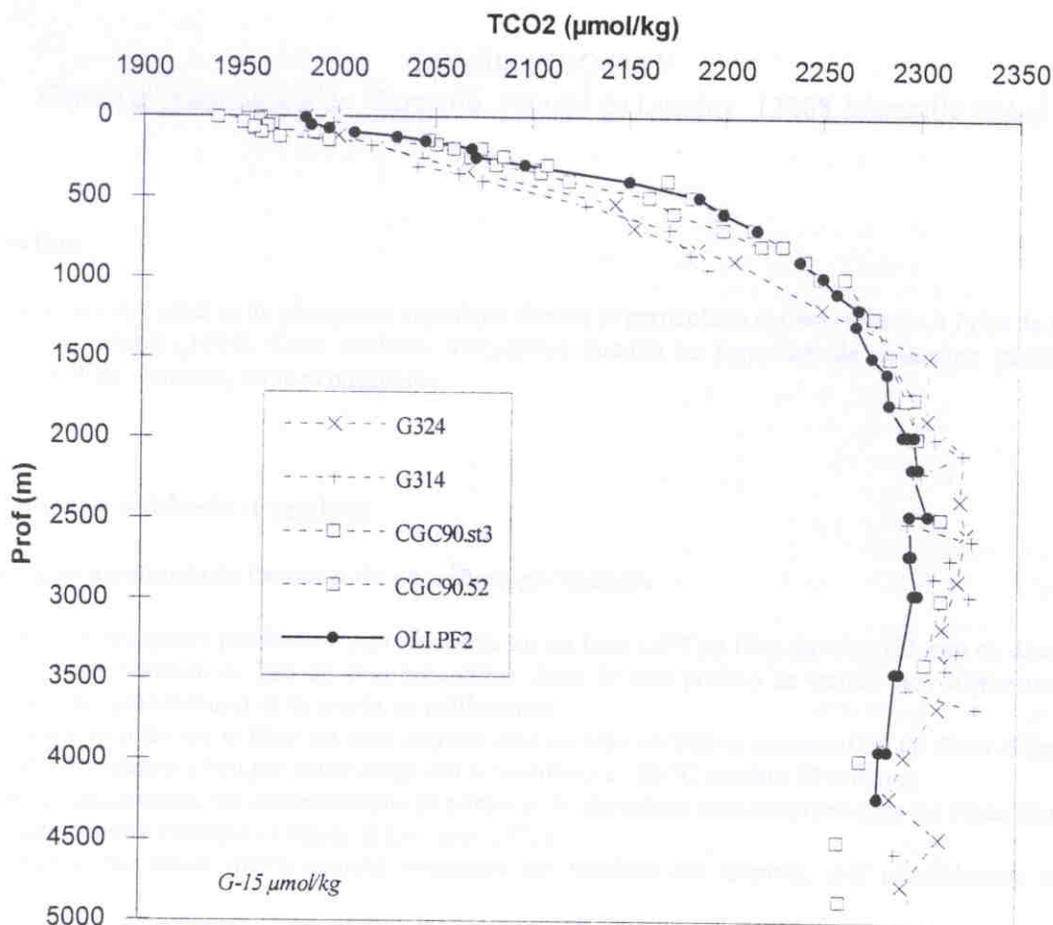


Figure 3: Profils de TCO₂ (μmol/kg) dans la zone subtropicale de l'océan Pacifique central. Stations OLIPAC.PF2 (16°S-150°S), GEOSECS 314 (23.5°S-153.5°W), GEOSECS 324 (23°S-146°W), CGC90.st3 (16.5°S-170°W) et CGC90.st2 (15°S-170°W). La campagne GEOSECS a eu lieu en 1974 (Broecker et al., 1982). Suivant les recommandations de Broecker et Takahashi, (1978), une correction de -15 μmol/kg a été appliquée sur les mesures de TCO₂ de GEOSECS Pacifique. La campagne CGC90 a eu lieu en 1990 (ORNL-CDIAC 84, 1995).

Références :

- Broecker, W.S. and T. Takahashi, 1978. The relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. *Deep-Sea Res.*, 25, 65-95.
- Broecker, W.S., D.W. Spencer and H.Craig, 1982. GEOSECS Pacific Expedition. Vol 3, Hydrographic Data, 1973-1974. NSF, Washington, D.C.
- DOE Handbook (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water (A.G.Dickson and C.Goyet eds.). ORNL/CDIAC-74, version 2- Sept. 1994.
- Edmond, J.M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total CO₂ of sea-water by potentiometric titration. *Deep Sea Res.*, 17, 737-750.
- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II, *Analyst*, 7, 661-671.
- ORNL-CDIAC 84, 1995. Total carbon dioxide, hydrographic and nitrate measurements in the southwest Pacific during austral autumn 1990: results from NOAA/PMEL CGC-90 cruise. PMEL/Seattle and AOML/Miami contrib. ORNL/CDIAC-84, NDP-052, Oak Ridge, Tennessee.
- Winn, C.D. and A.G.Dickson, 1995. Global survey continues to yield high-quality CO₂ data from the Indian Ocean. U.S. JGOFS newsletter, 6, 4, July 1995.