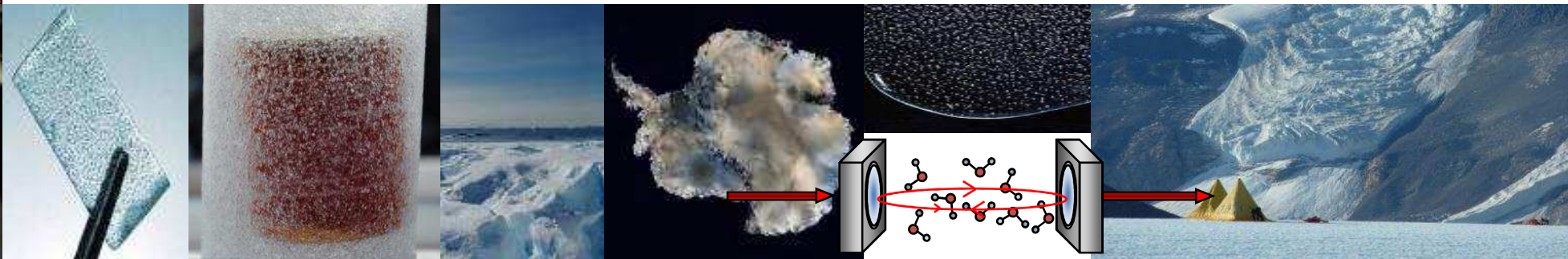
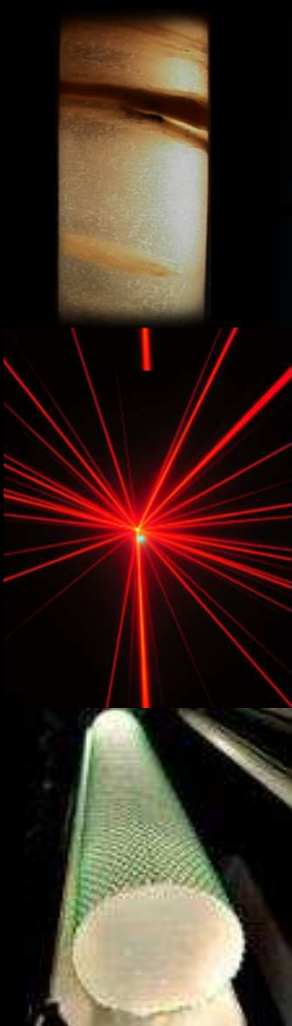


Spectrométrie à Amplification Résonnante d'Absorption pour l'analyse du monoxyde de carbone (CO) dans la glace

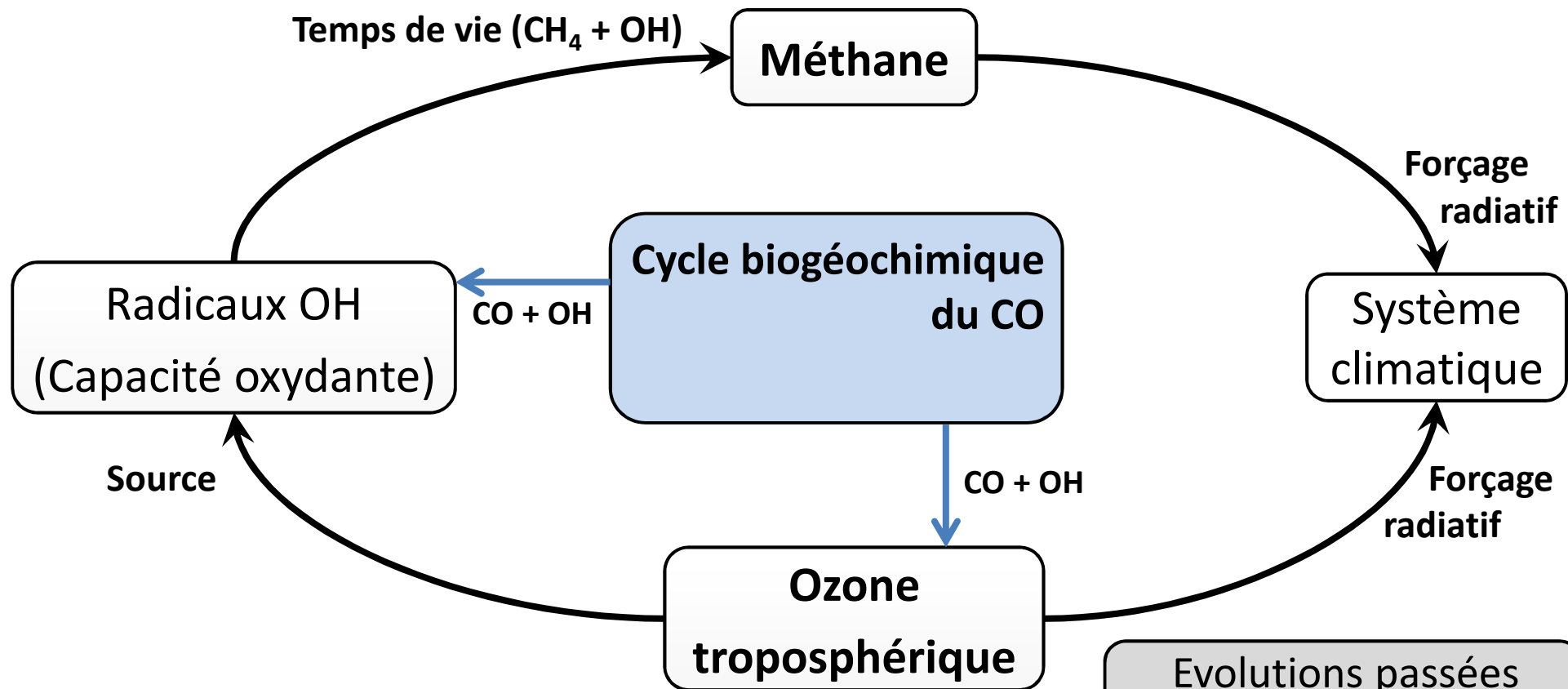


Xavier Fain, Jérôme Chappellaz, R. Dallmayr, O. Pascual - LGGE

Daniele Romanini, Erik Kerstel - LIPhy

Atelier Expérimentation & Instrumentation INSU - 29 Mars 2012

Atmosphères passées : pourquoi étudier le CO ?



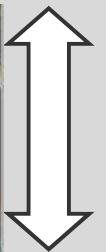
Le monoxyde de carbone

⇒ affecte le temps de vie du méthane

⇒ affecte le cycle de l'ozone

Interactions Chimie-Climat

Evolutions passées du climat



Variabilité du cycle biogéochimique du CO ?

Contexte

Détection OFCEAS

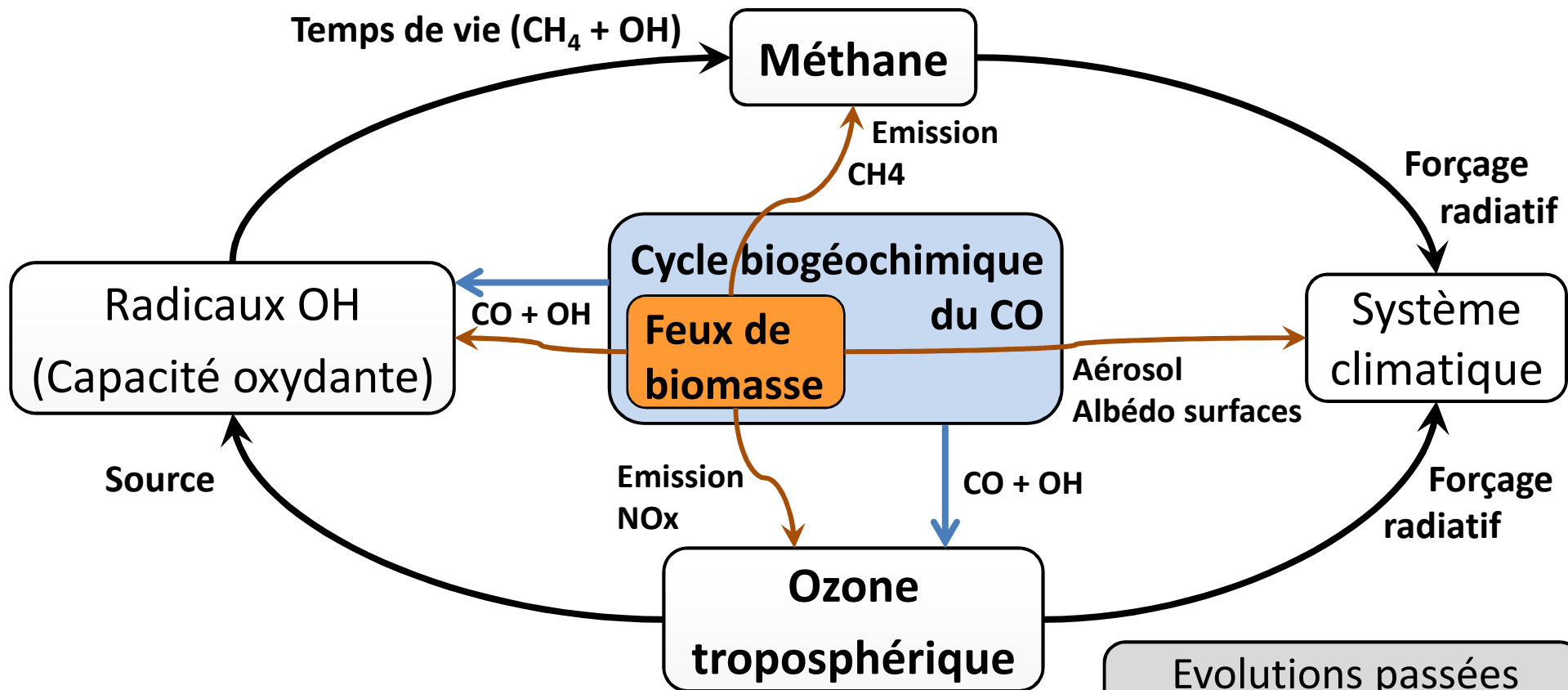
Couplage OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA : premiers résultats CO

OFCEAS et terrain

Perspectives

Atmosphères passées : pourquoi étudier le CO ?



Le monoxyde de carbone

⇒ affecte le temps de vie du méthane

⇒ affecte le cycle de l'ozone

⇒ traceur des feux de biomasse

Interactions Chimie-Climat

Evolutions passées du climat



Variabilité du cycle biogéochimique du CO ?

Contexte

Détection OFCEAS

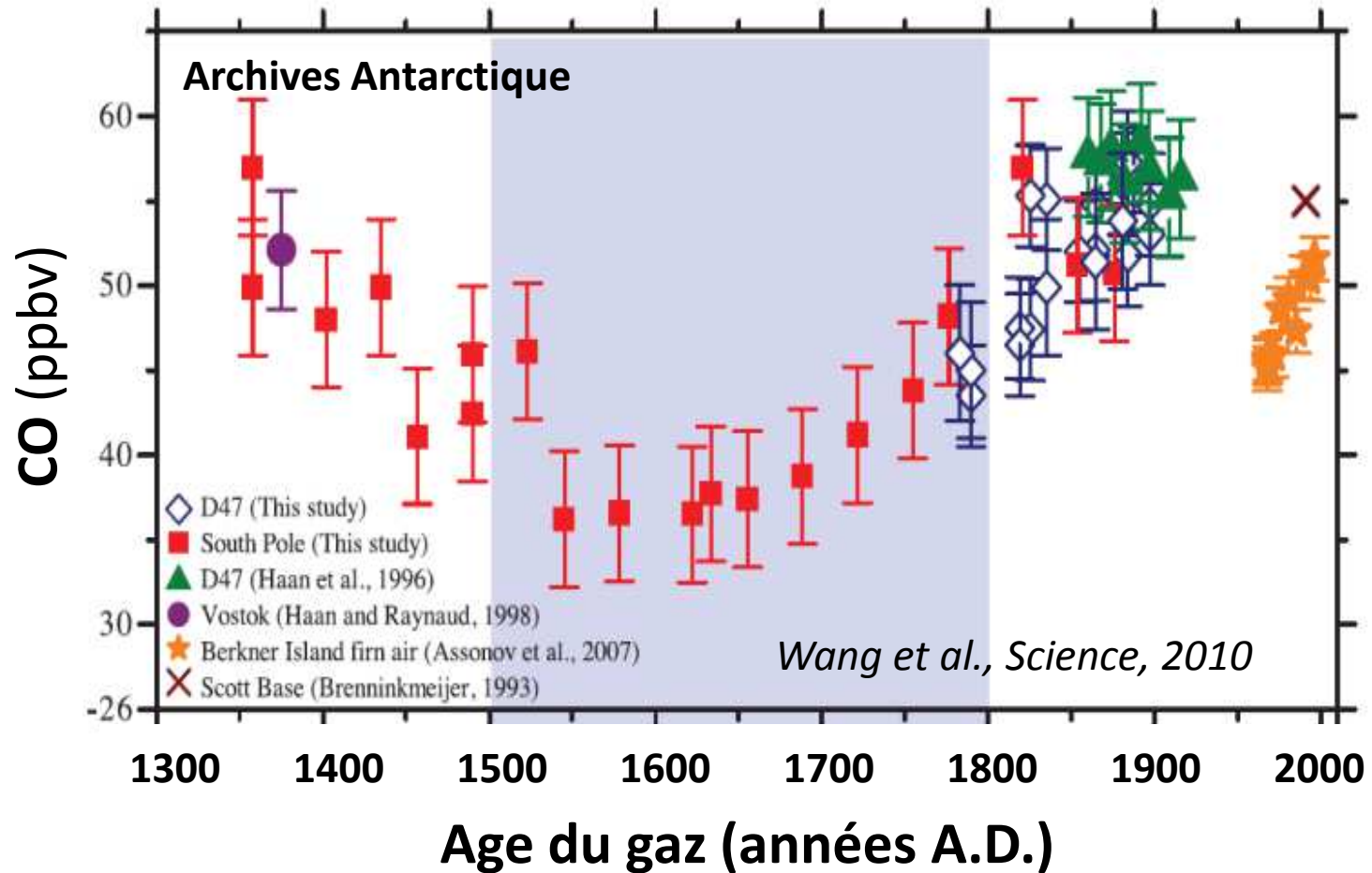
Couplage OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA : premiers résultats CO

OFCEAS et terrain

Perspectives

Les archives glaciaires, archives du CO passé



Les reconstructions sont rares et ne renseignent que les derniers 2000 ans

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Archives glaciaires et spectrométrie laser

■ Approche classique :

- ✓ extraction sur échantillon unique
- ✓ mesure par GC ou par irMS

■ Précisions limitées à :

- ± 4 à ± 15 ppbv pour CH_4
- ± 4 ppbv pour N_2O
- ± 5 ppbv pour CO

■ Interprétation des gaz-traces dans les archives glaciaires requièrent maintenant :

- ✓ meilleure résolution temporelle
- ✓ meilleure précision
- ✓ accès à de nouveaux signaux apportant de nouvelles contraintes

La spectrométrie laser appliquée à la détection de gaz-traces dans les archives glaciaires : repousser les limites et les contraintes des approches « classiques »

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

LGGE-LIPhy : une collaboration unique sur le pôle grenoblois

LGGE – équipe CLIPS

Expertise sur le cycle de l'eau à long terme
partir des archives glaciaires

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

LIPhy – équipe LAME

Techniques spectroscopiques
innovantes appliquées aux monitorages
environnementaux et industriels

**Application de l'OFCEAS, technique ultra-sensible
brevetée LIPhy aux archives glaciaires**

Financements:

ANR IMPACT-BOREAL 2006-2009, ANR NEEM 2008-2011, ITN GREENCYCLES-II 2010-2013,
ANR COCLICO 2011-2013, **équipement INSU 2010**, ERC ICE&LASER 2012-2016

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

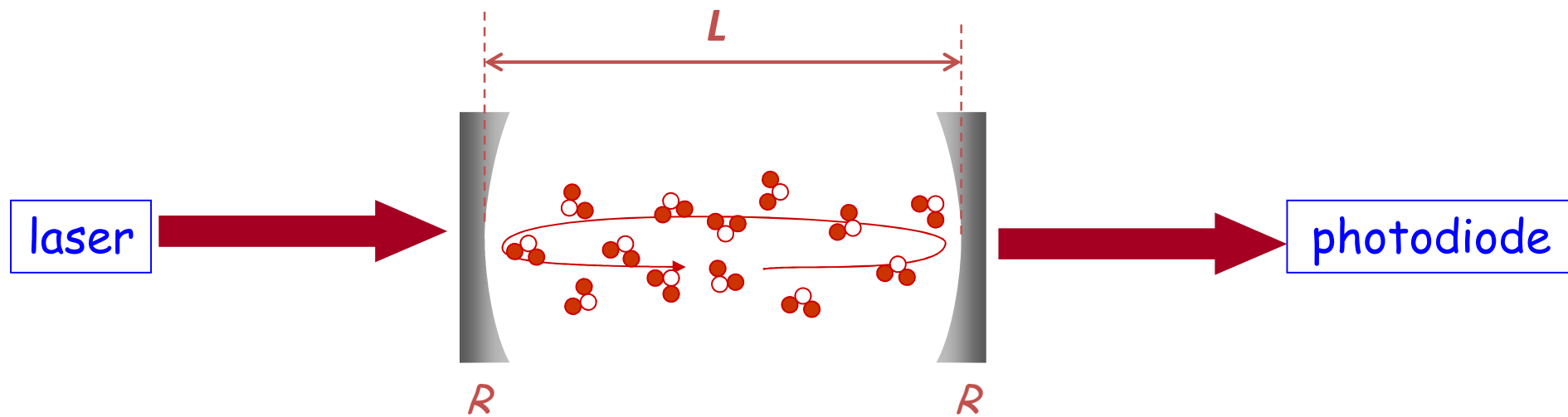
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Mesure du CO dans la glace : détection par OFCEAS

$$\text{Absorption : } I = I_0 \cdot e^{-\alpha L}$$



$$\text{Ex : } L = 1\text{m, } R = 99.99\% \Rightarrow L_{\text{eff}} = 10\,000\text{ m}$$

Contexte

Détection
OFCEAS

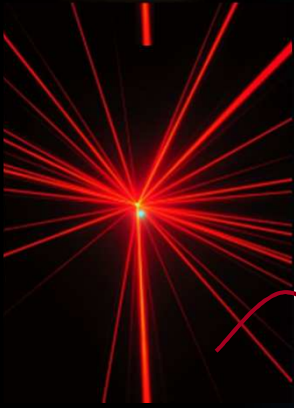
Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

La cavité : un résonateur optique



Contexte

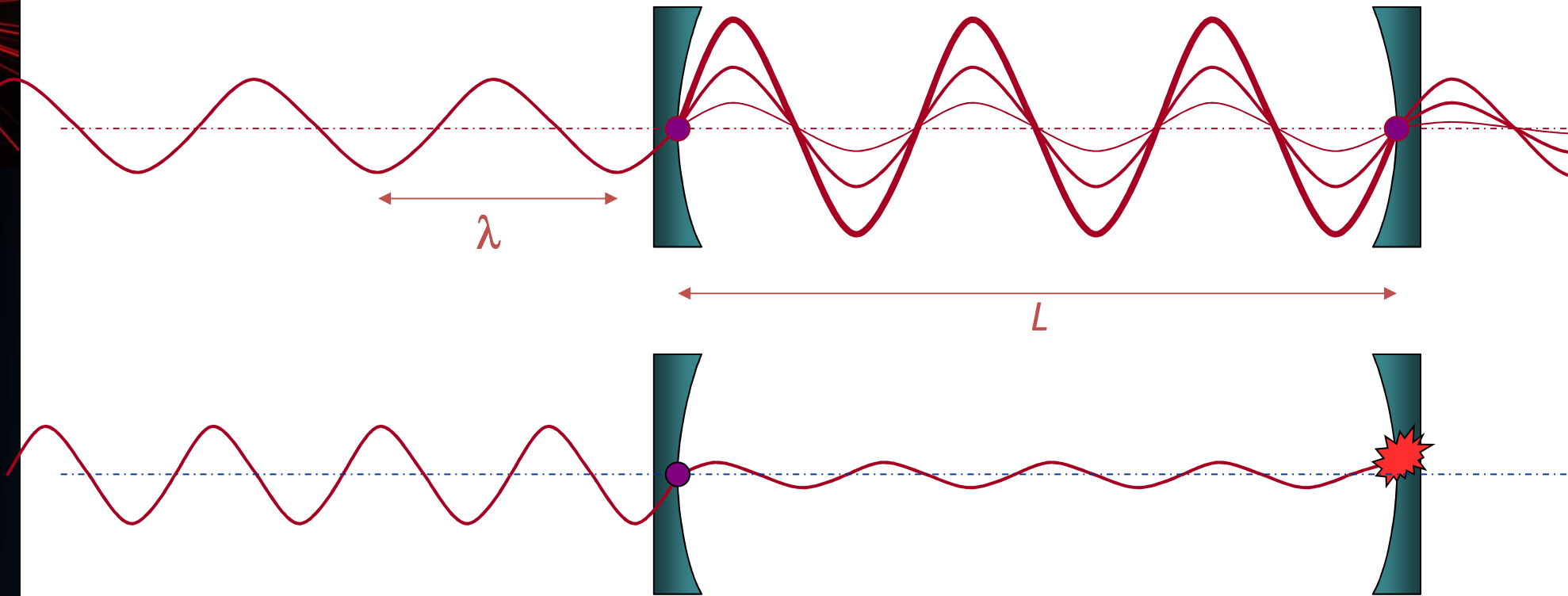
Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

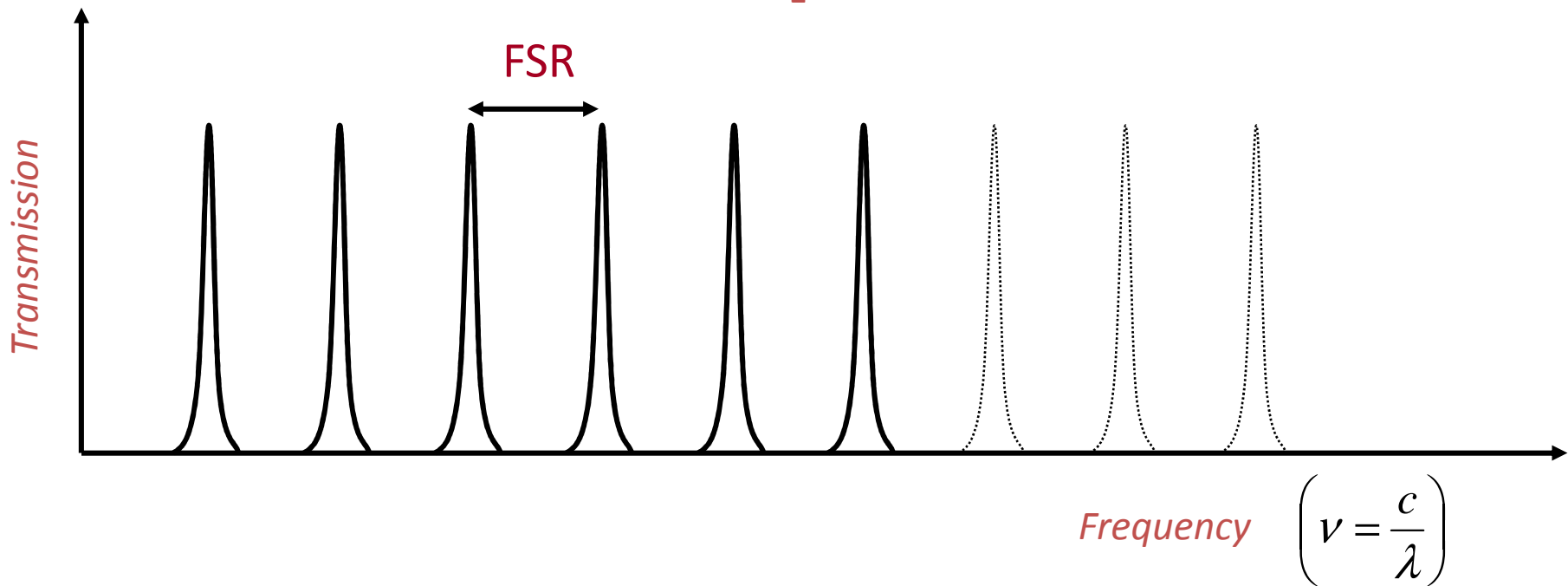
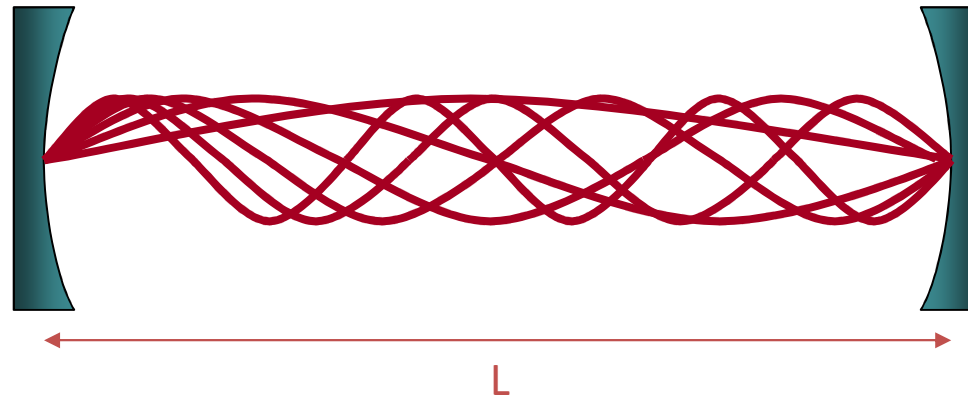
Perspectives



Résonances optiques pour : $L = p \frac{\lambda}{2} \Leftrightarrow \lambda_p = \frac{2L}{p}$

Mesure du CO dans la glace : détection par OFCEAS

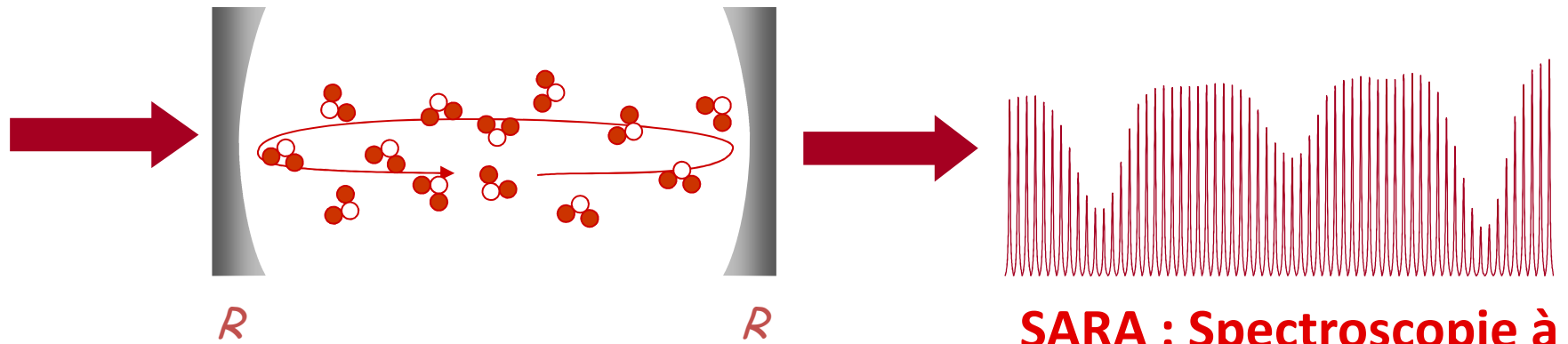
La cavité : un résonateur optique



- Contexte
- Détection OFCEAS
- Couplage OFCEAS-CFA
- OFCEAS-CFA : premiers résultats CO
- OFCEAS et terrain
- Perspectives

Mesure du CO dans la glace : détection par OFCEAS

Intensité transmise



**SARA : Spectroscopie à
Amplification Résonnante
d'Absorption**

**CEAS : Cavity Enhanced
Absorption Spectroscopy**

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

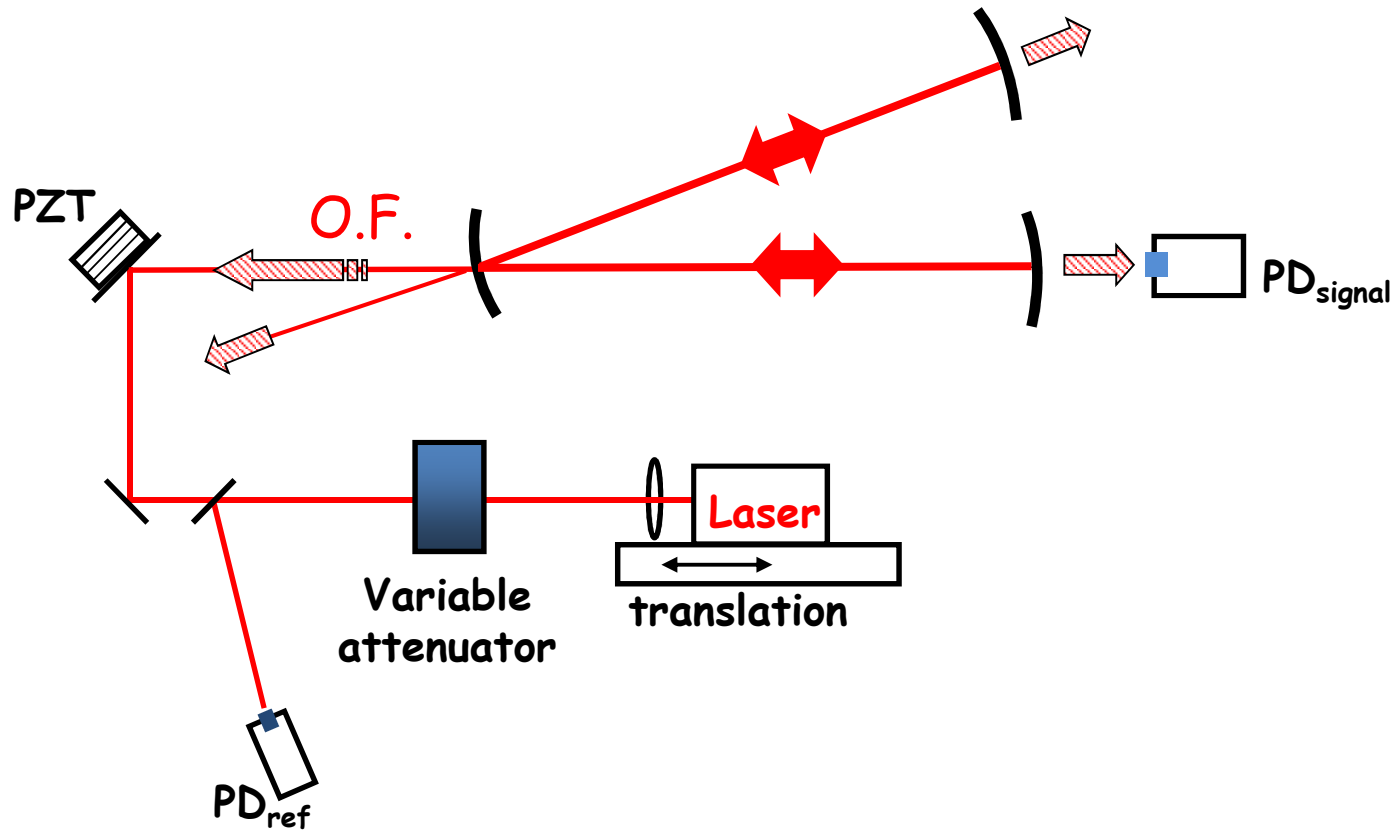
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Mesure du CO dans la glace : détection par OFCEAS

OF-CEAS : *Optical – Feedback* CEAS Rétroaction optique



Cavité en V

=> Optical Feedback ne se produit qu'aux résonnances

J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, and D. Romanini, Appl. Phys. B, 80, 1027 (2005)

Patent WO03031949

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Mesure du CO dans la glace : détection par OFCEAS

Espèce	Limite de détection à 1Hz [ppb]	λ [μm]
Dioxyde de carbone CO_2	300	1.6
Monoxyde de carbone CO	1	2.3
Sulfure d'hydrogène H_2S	100	1.6
Ethylène C_2H_4	50	1.62
Méthane CH_4	0.5	1.66 et 2.3
Ammoniac NH_3	2	1.53 et 2.3
Eau (vapeur) H_2O	1	1.39
Acide chloridrique HCl	1	1.74
Acide fluoridrique HF	0.5	1.3
Protoxyde d'azote N_2O	1	2.27
Dioxyde d'azote NO_2	5	0.41

Diode laser DFB
Télécom

OFCEAS optimal pour une application « glace »

- Limite de détection CO à 1Hz: 1 ppb
- Cavité optique : 12 cm^3 & pression de 20mbar : volume échantillon minimal
- Mesure non destructive : analyses en série
- Simple d'utilisation (e.g., calibration absolue)

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

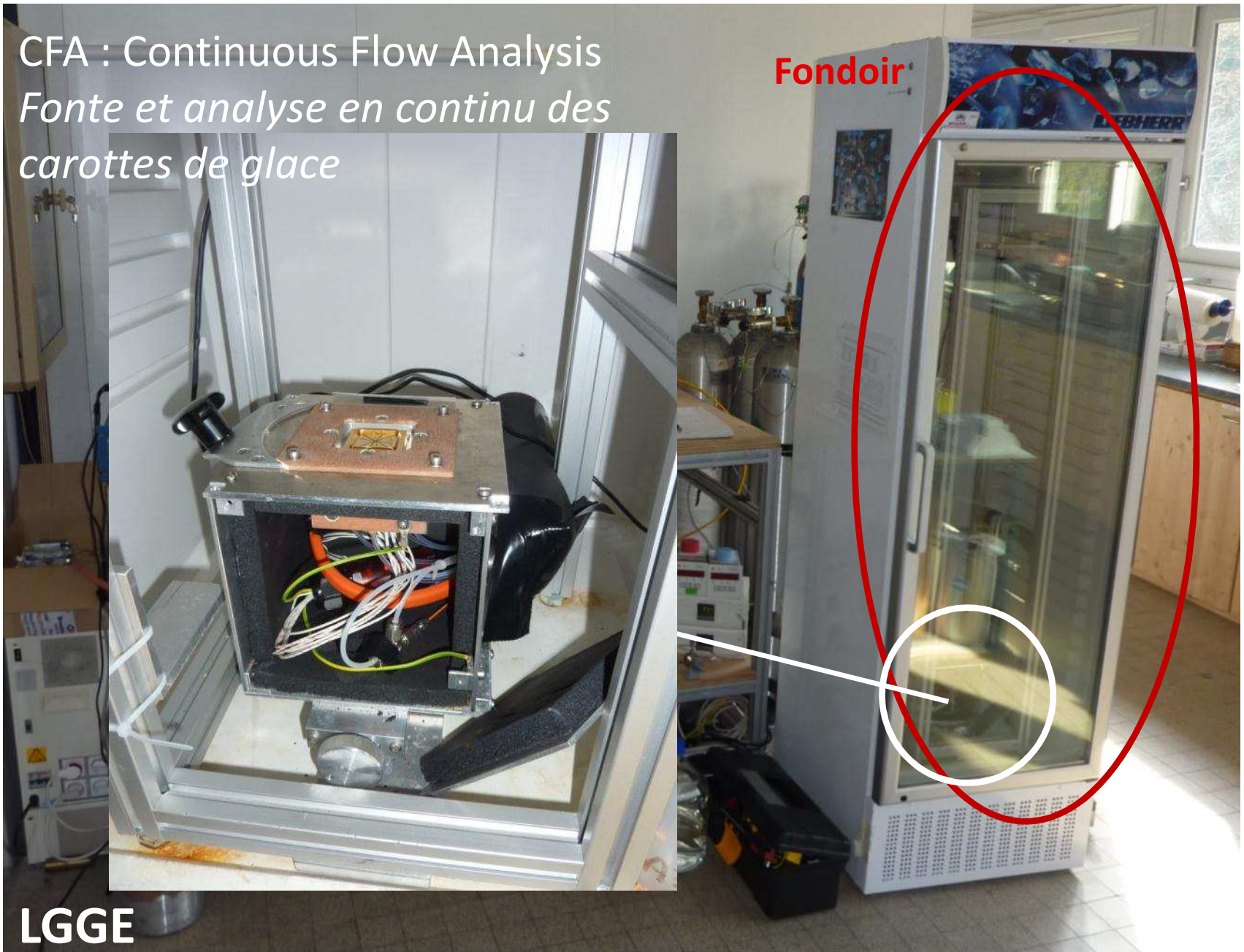
OFCEAS et
terrain

Perspectives

Mesure du CO dans la glace : couplage OFCEAS-CFA

CFA : Continuous Flow Analysis
Fonte et analyse en continu des carottes de glace

Fonduir



LGGE

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

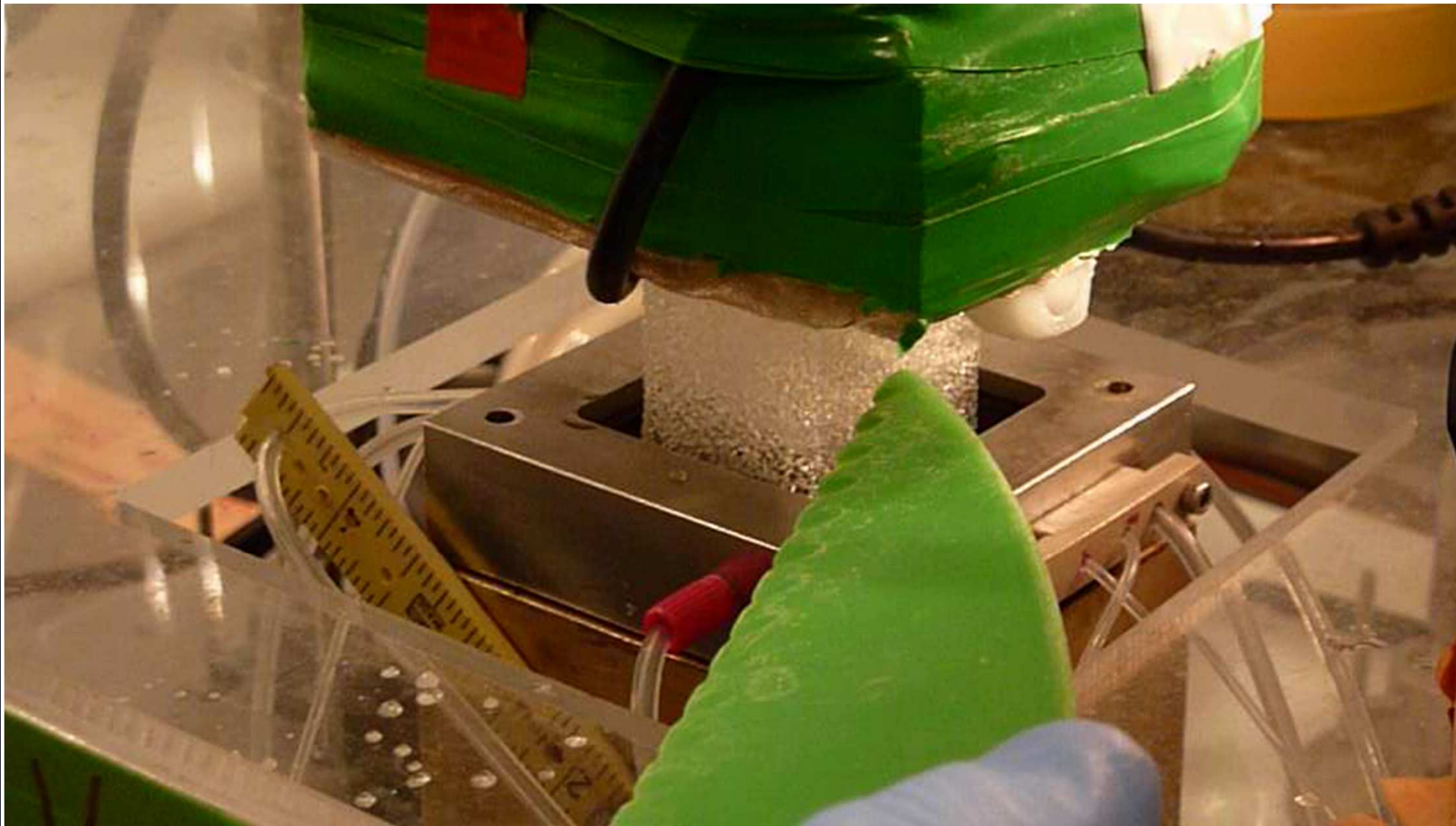
OFCEAS et
terrain

Perspectives

Mesure du CO dans la glace : couplage OFCEAS-CFA

CFA : Continuous Flow Analysis

Fonte et analyse en continu des carottes de glace



Contexte

Détection
OFCEAS

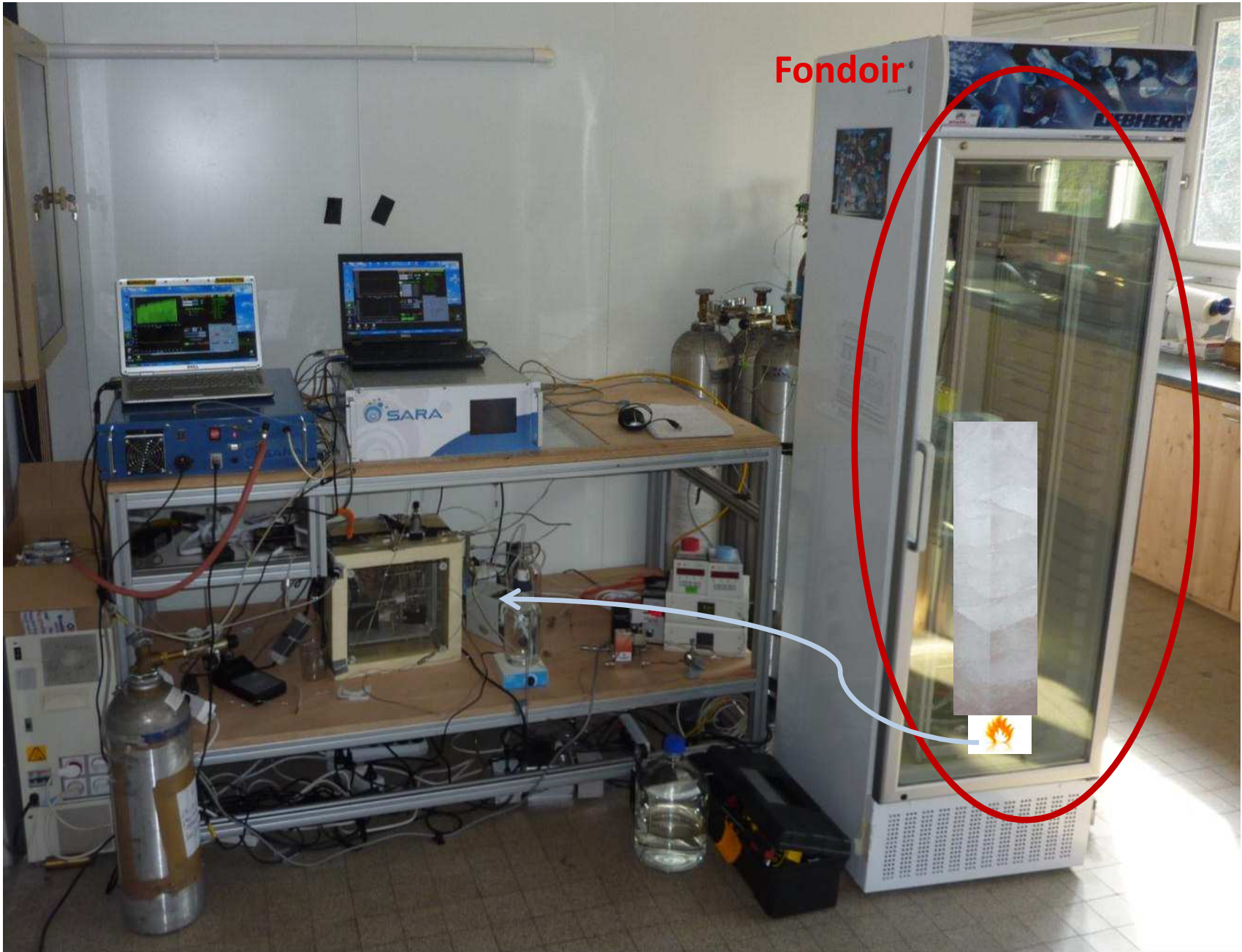
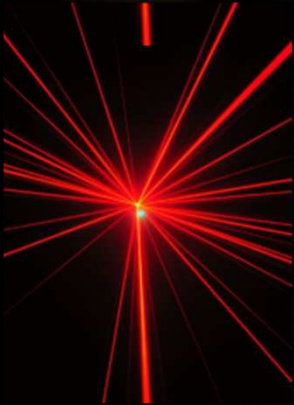
Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

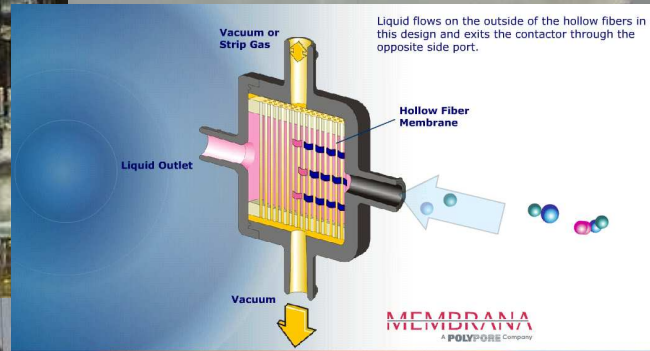
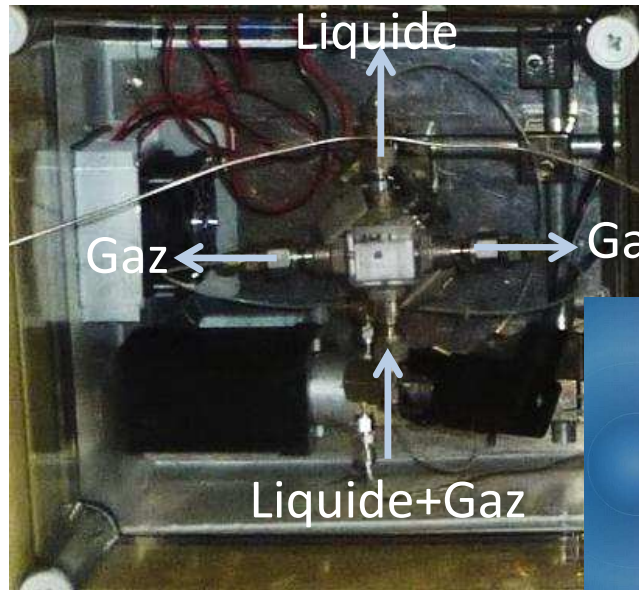
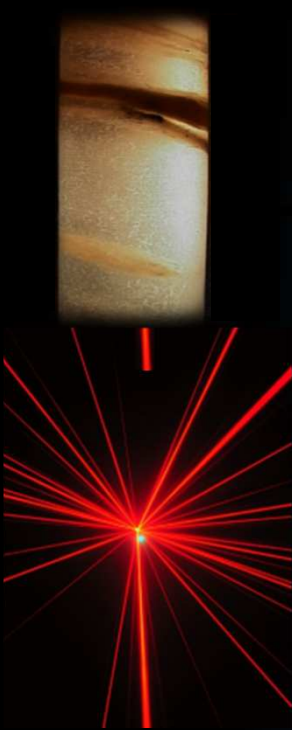
Perspectives

Mesure du CO dans la glace : couplage OFCEAS-CFA



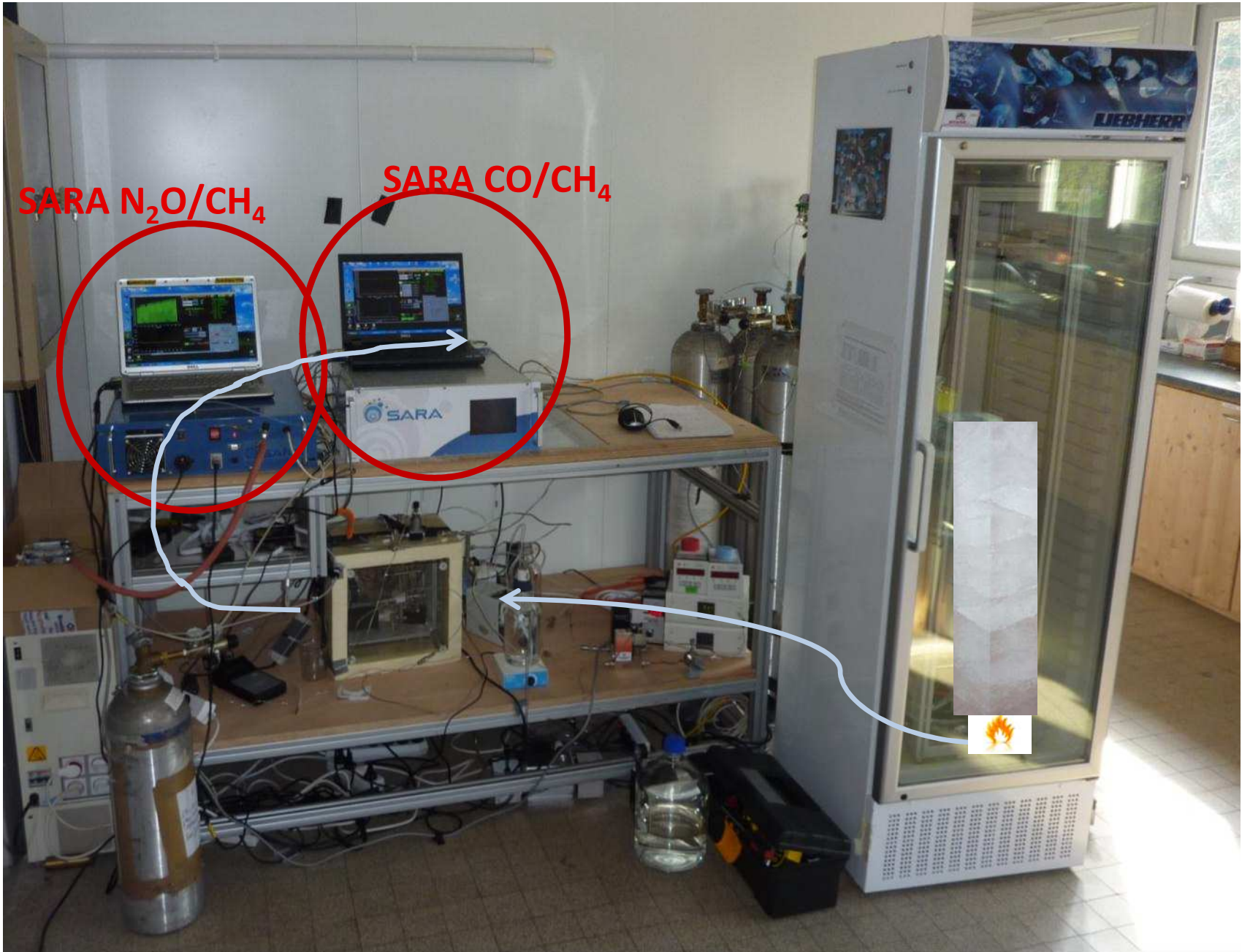
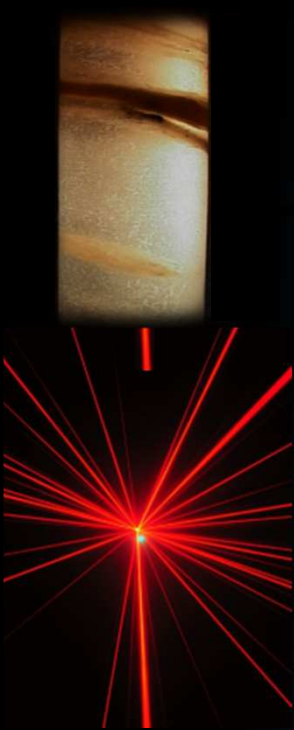
- Contexte
- Détection OFCEAS
- Couplage OFCEAS-CFA
- OFCEAS-CFA : premiers résultats CO
- OFCEAS et terrain
- Perspectives

Mesure du CO dans la glace : couplage OFCEAS-CFA



- Contexte
- Détection OFCEAS
- Couplage OFCEAS-CFA
- OFCEAS-CFA : premiers résultats CO
- OFCEAS et terrain
- Perspectives

Mesure du CO dans la glace : couplage OFCEAS-CFA



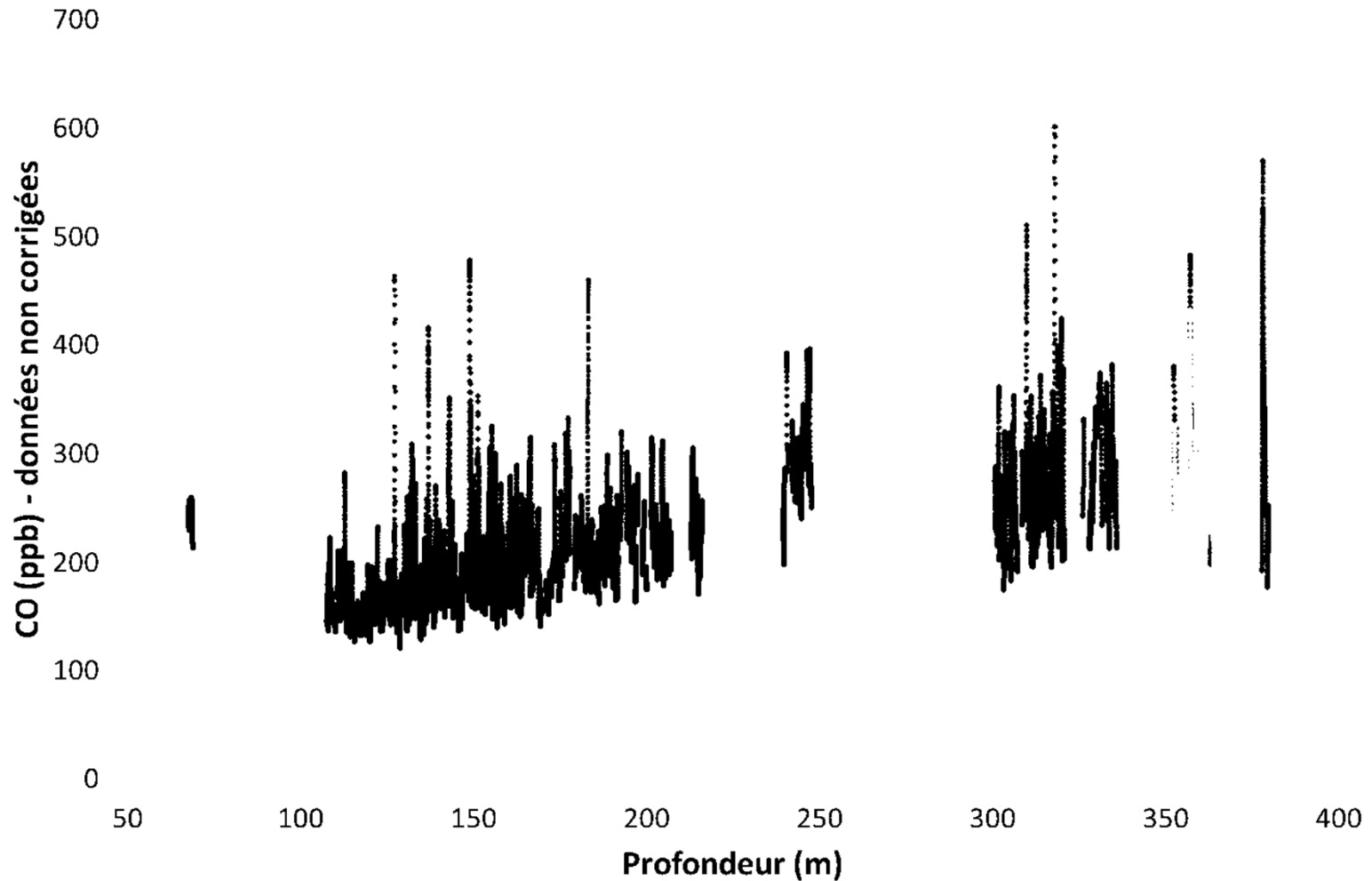
SARA N₂O/CH₄ SARA CO/CH₄

- Contexte
- Détection OFCEAS
- Couplage OFCEAS-CFA
- OFCEAS-CFA : premiers résultats CO
- OFCEAS et terrain
- Perspectives

Couplage OFCEAS – CFA : premiers résultats pour le CO

Carotte NEEM-S1, Groenland – Septembre 2011

Collaboration LGGE – CIC (Copenhague) – DRI (Reno, USA)



Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

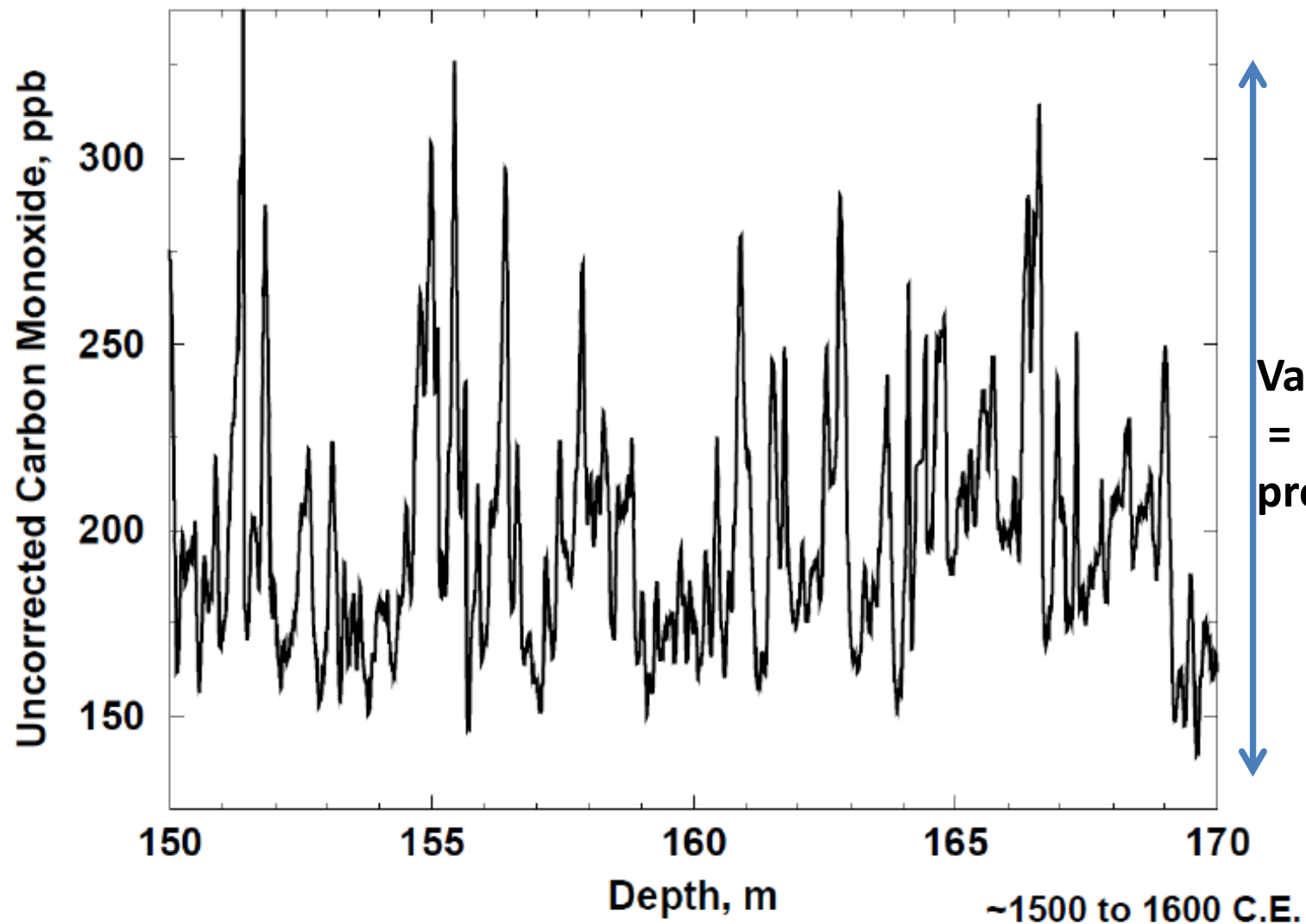
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Couplage OFCEAS – CFA : premiers résultats pour le CO

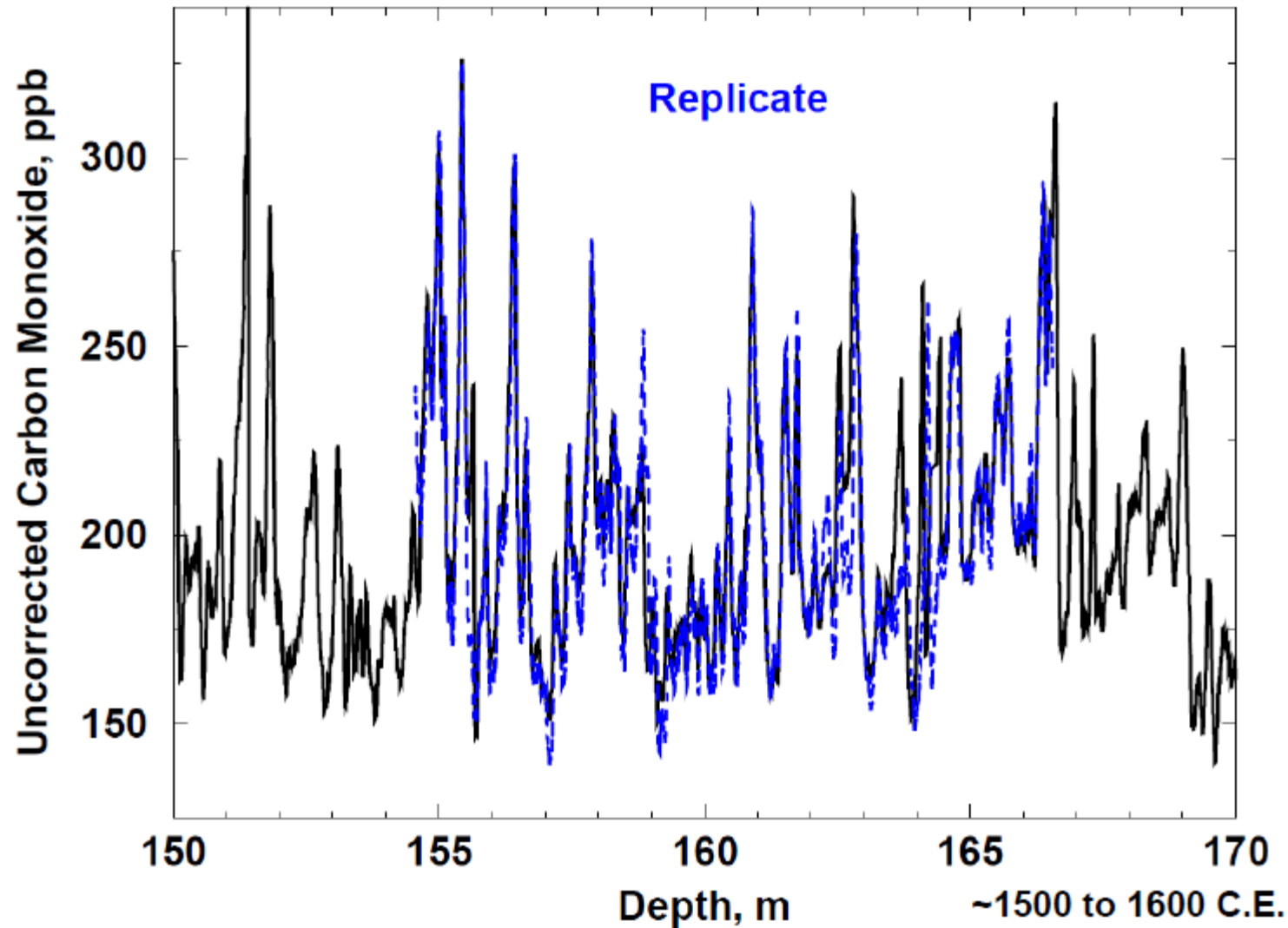
NEEM S1 Ice Core: Preliminary Results – CO



- Contexte
- Détection OFCEAS
- Couplage OFCEAS-CFA
- OFCEAS-CFA : premiers résultats CO
- OFCEAS et terrain
- Perspectives

Couplage OFCEAS – CFA : premiers résultats pour le CO

NEEM S1 Ice Core: Preliminary Results – CO



**Excellente
répétabilité !**

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

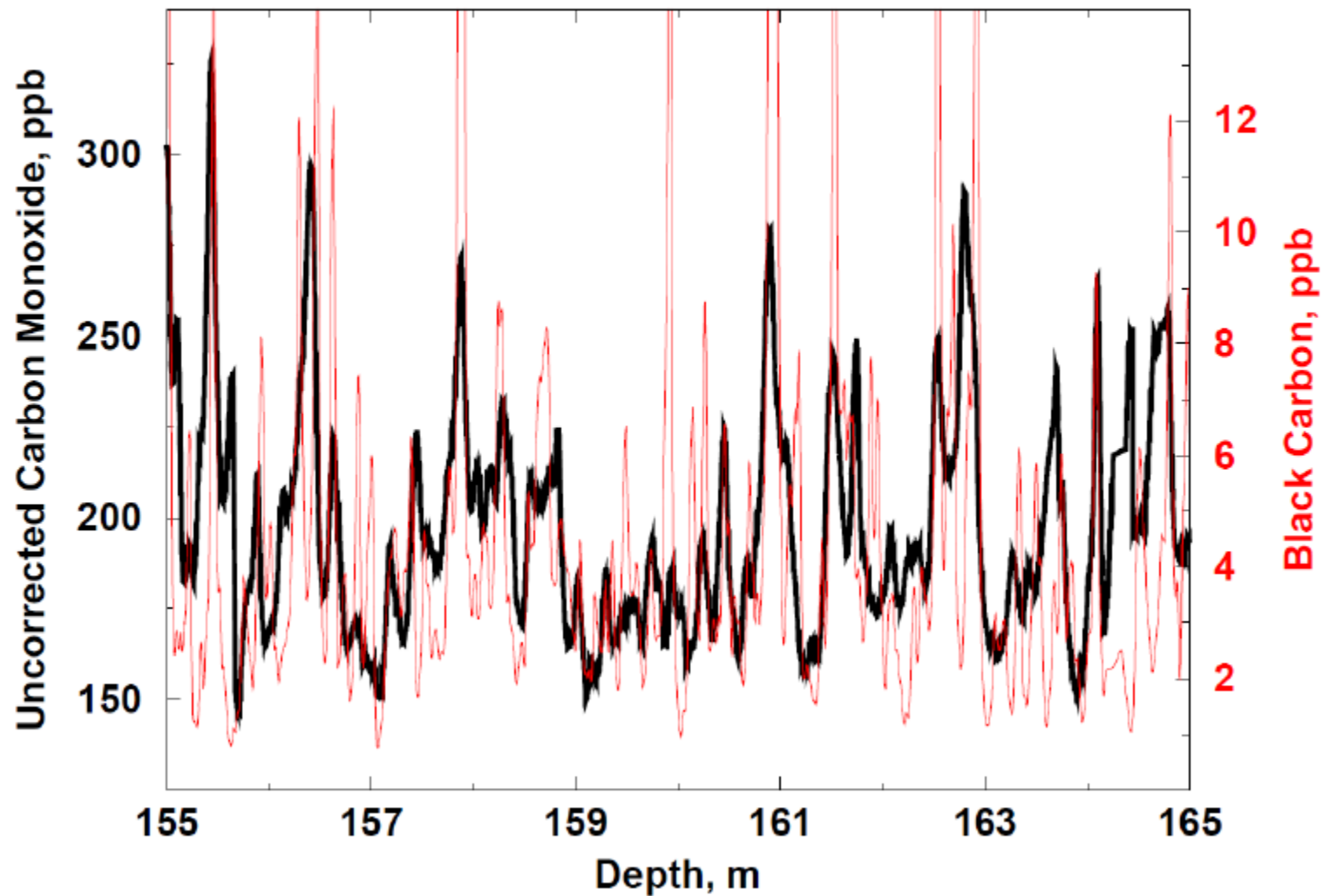
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Couplage OFCEAS – CFA : premiers résultats pour le CO

NEEM S1 Ice Core: Preliminary Results – CO



Mesures sur phases gaz et liquide coupables

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

OFCEAS et archives glaciaires : applications « terrain »

Couplage OFCEAS-CFA sur le terrain : campagne NEEM-Groenland
Avec un SARA N_2O/CH_4 et un Picarro (danois)

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives



OFCEAS et archives glaciaires : autres applications « terrain »

Taylor Glacier, Antarctique – nov/dec 2011

- **SARA-CO/CH₄ utilisé sous tente pendant 2 mois**
- Zone d'ablation et stratigraphie basculée : échantillons gros volume pour analyses ultra sensibles (e.g. C¹⁷O)?
- Collaboration LGGE-SCRIPPS/OSU (USA)

Contexte

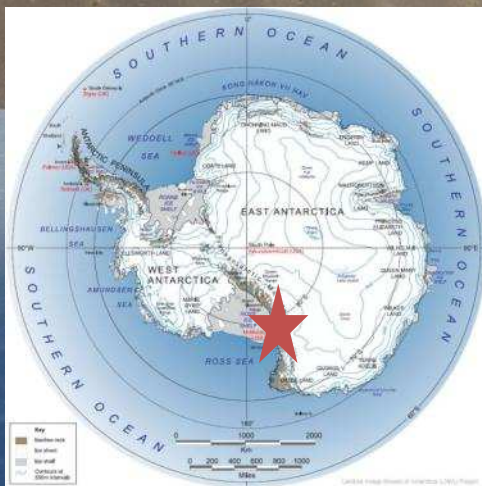
Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

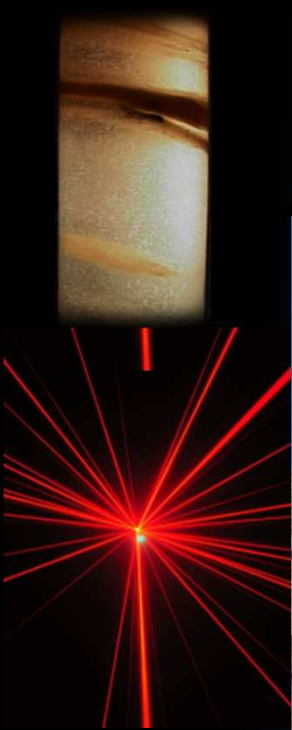
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives



OFCEAS et archives glaciaires : autres applications « terrain »



SARA CO/CH₄

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

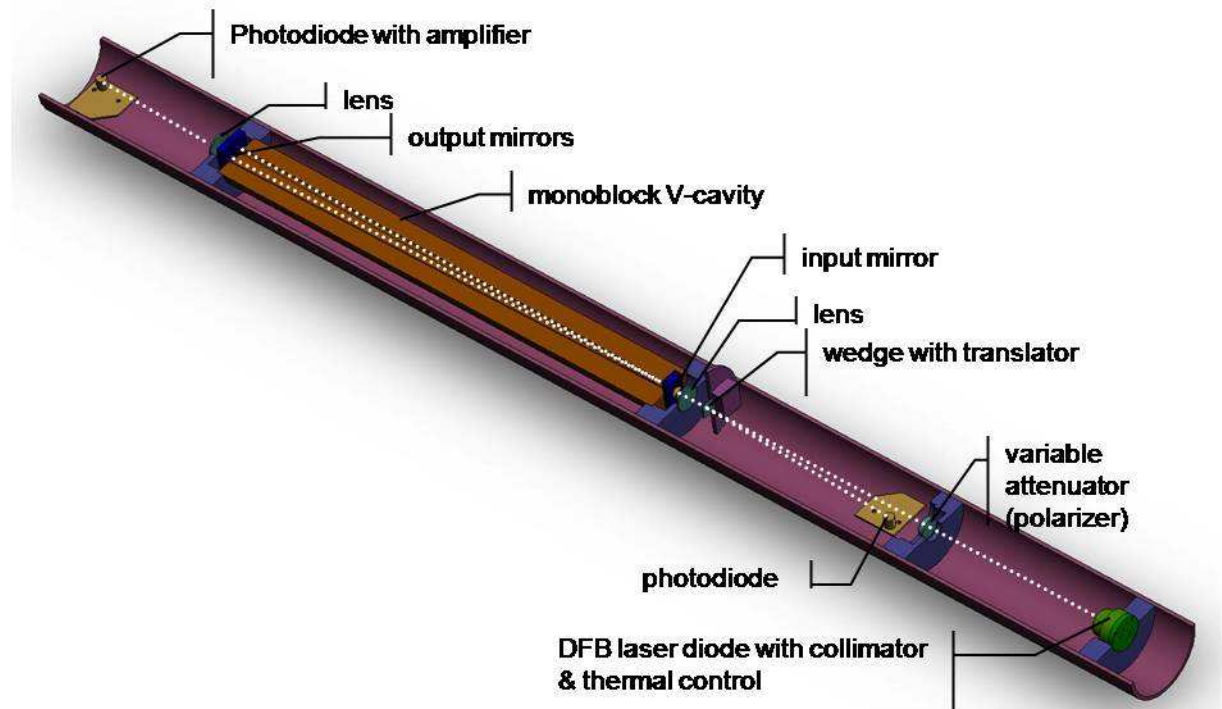
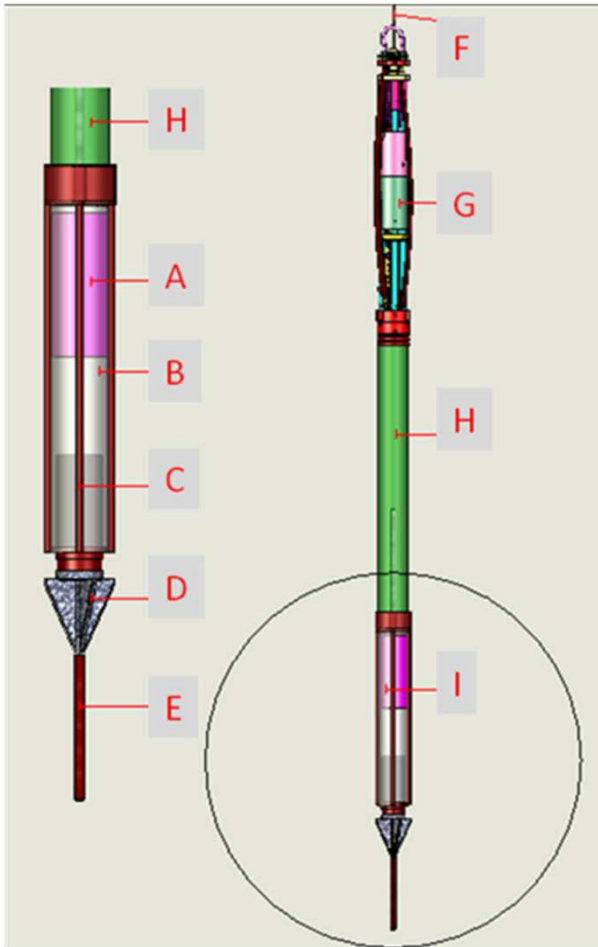
OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives

Projets ERC ICE&LASER et ANR SUBGLACIOR

(PIs J. Chappellaz & O. Alémany, LGGE)



Sonde in-situ pour recherche de glace ayant ~1,5 millions d'années

Contexte

Détection OFCEAS

Couplage OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA : premiers résultats CO

OFCEAS et terrain

Perspectives

Projets ERC ICE&LASER et ANR SUBGLACIOR

(PIs J. Chappellaz & O. Alémany, LGGE)

OFCEAS dans l'IR moyen (~4 μ m, laser QCL):

- Absorptions plus intenses
- Accès aux signatures isotopiques (e.g., $^{13}\text{CO}_2$ et $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)
- Analyses discrètes sur échantillons de glace
- Une alternative à la spectrométrie de masse?

Contexte

Détection
OFCEAS

Couplage
OFCEAS-CFA

OFCEAS-CFA :
premiers
résultats CO

OFCEAS et
terrain

Perspectives



Merci pour votre attention !