

Mémoire

Auteur : Van Hanja, Jonathan

Promoteur(s) : Delille, Bruno

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master en océanographie, à finalité approfondie

Année académique : 2020-2021

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/11769>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



Université de Liège
Faculté des sciences

Variations saisonnières du méthane et de l'oxyde nitreux dans la glace de mer en Arctique central

Van Hanja Jonathan

En vue de l'obtention du diplôme
Master en océanographie à finalité approfondie

2020-2021

"Conformément aux règles imposées à la rédaction, ce mémoire ne doit pas dépasser 50 pages, rédigées en Times 12 ou équivalent"

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier mon promoteur, Bruno Delille, avec qui j'ai pu découvrir les différentes facettes de la recherche et de la science. Vous avez été d'une aide précieuse, que ce soit à travers vos réflexions partagées, votre patience ou vos conseils tout au long de ce mémoire. Avoir pu travailler avec vous a été sincèrement inspirant.

Je tiens également à remercier Sofia Muller, tes commentaires, ta bienveillance et ton expérience ont contribué au bon déroulement de ce mémoire. Nos discussions scientifiques comme celles qui l'étaient moins ont été importantes à mes yeux.

Merci à l'ensemble du laboratoire d'océanographie chimique de l'université de Liège, même si ce ne fut que par des discussions ponctuelles, vos avis et vos points de vue ont été enrichissants et formateurs. Merci à Odile Crabeck pour chacune des réunions partagées, ton esprit critique et ton apport scientifique ont été précieux dans la rédaction ce mémoire.

Parce que je partage tout ou presque avec eux depuis deux ans, je tiens évidemment à remercier Quentin et Hugo, votre soutien dans les pires moments comme dans les meilleurs m'ont permis d'arriver au bout. Nos escapades sous le signe du béret et nos discussions parfois enflammées m'ont énormément apporté.

Un grand merci à Cécile, te savoir à mes côtés a été d'un grand réconfort dans mes moments de doute. Nos discussions, nos plats ratés, nos randonnées à travers le pays, tant de moments qui m'ont permis d'en arriver ici aujourd'hui.

Merci à mes amis Victor, Yannick, Yann, Chloé, Cyrielle, Julien, chacun de vous a contribué aux merveilleux souvenirs que je garderai de mes années d'études.

Enfin je tiens à remercier ma famille pour m'avoir toujours soutenu et encouragé dans mes choix, j'ai pu mûrir grâce à votre confiance.

Résumé

Ce mémoire a pour objectif d'étudier les variations de concentrations de méthane (CH_4) et d'oxyde nitreux (N_2O) dans la glace de mer en Arctique central. L'oxyde nitreux et le méthane sont deux des principaux gaz à effet de serre et l'oxyde nitreux est le principal destructeur d'ozone stratosphérique. Malgré tout, la dynamique de ces gaz dans la glace de mer est peu étudiée à ce jour.

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la campagne MOSAiC qui s'est déroulée entre septembre 2019 et octobre 2020, où le *R.V. Polarstern* a dérivé avec la glace en Arctique central durant un an. Au cours de cette campagne, deux types de glaces ont été échantillonnées, la glace de première année (FYI) et la glace pluri-annuelle (MYI). Les échantillons de glace fondue ont été analysés par chromatographie gazeuse pour la mesure de la concentration en CH_4 et N_2O .

Les gaz se trouvent majoritairement sous forme de bulles au sein de la glace, avec une portion plus faible dissoute dans les saumures. La présence de ces bulles est principalement attribuée à un phénomène physique, le « bubble-driven enrichment ».

Le rôle de la glace de mer comme une source ou un puits pour l'atmosphère est discuté, la glace FYI pourrait ainsi agir comme une source de CH_4 et de N_2O pour l'atmosphère de l'hiver au printemps, le rôle de la glace en été semble moins évident. La formation de « melt ponds » semble fortement impacter les flux de gaz air-glace, notamment pour la MYI. Cette dernière comportait à sa surface des « refrozen melt ponds » qui limitent vraisemblablement le transfert des gaz vers l'atmosphère, aussi les flux vers l'atmosphère de l'hiver au printemps depuis la MYI sont considérés comme très faibles.

Notre travail semble montrer la prépondérance des processus physique dans la dynamique du CH_4 et N_2O durant la campagne MOSAiC, et souligne le peu de compréhension de la perméabilité des gaz dans la glace de mer.

Abstract

The objective of this master thesis is to study methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) concentrations changes in sea ice in Central Arctic. Nitrous oxide and methane are two of the main greenhouse gases and nitrous oxide is the main contributor to stratospheric ozone destruction. However dynamics of these gases in sea ice has received little attention so far.

This work has been carried out in the frame of the MOSAiC survey that took place between September 2019 and October 2020, where the *R.V. Polarstern* drifted with the ice in Central Arctic for one year. During this survey, two types of ice were collected, first-year ice (FYI) and multi-year ice (MYI). The melted ice samples were analysed by gas chromatography to measure CH_4 and N_2O concentration.

The gases were mostly found as bubbles within the ice, with a smaller portion dissolved in the brines. The presence of these bubbles is mainly attributed to the physical process so-called « bubble-driven enrichment ».

The role of sea ice as a source or sink for the atmosphere is discussed, FYI ice could act as a source of CH_4 and N_2O for the atmosphere from winter to spring. The role of ice in summer seems less clear. The formation of melt pond appears to have a strong impact on the air-ice gas fluxes, especially for MYI. MYI had refrozen melt ponds at the top which appears to hamper the transfer of gases to the atmosphere. The fluxes to the atmosphere from the MYI in winter to spring are therefore considered to be insignificant.

Our work show the dominance of physical processes in the dynamics of CH_4 and N_2O during the MOSAiC cruise, and highlights the limited understanding of gas permeability in sea ice.

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	II
Abstract	III
1. État de l'art	1
1.1 L'océan Arctique	1
1.2 Le changement climatique en Arctique	2
1.3 Présentation du N ₂ O et du CH ₄	3
1.3.1 L'oxyde nitreux (N ₂ O)	3
1.3.2 Le méthane (CH ₄)	5
1.3.3 Le N ₂ O dans l'océan Arctique	7
1.3.4 Le CH ₄ dans l'océan Arctique	7
1.4 La glace de mer	8
1.4.1 Présentation générale	8
1.4.2 La dynamique des gaz dans la glace de mer	9
1.5 Le N ₂ O dans la glace de mer	9
1.6 Le CH ₄ dans la glace de mer	10
1.7 Le projet MOSAiC	11
2. Objectifs	13
3. Matériel et méthodes	14
3.1 Récolte des échantillons	14
3.2 Mesures sur le terrain	15
3.3 Analyse des échantillons	16
3.2.1 Préparation des échantillons	16
3.2.2 Chromatographie gazeuse	16

3.3 Calcul des concentrations	16
3.4 Calculs en relation avec les saumures	17
3.4.1 Volume de saumure.....	17
3.4.3 Taux de saturation des gaz	17
4. Résultats	18
4.1 Salinité	18
4.2 Volume des saumures.....	20
4.3 Le méthane.....	22
4.3.1 Concentrations brutes.....	22
4.3.2 Concentrations normalisées	24
4.3.3 Taux de saturation	27
4.4 L'oxyde nitreux	29
4.4.1 Concentrations brutes.....	29
4.4.2 Concentrations normalisées	31
4.4.3 Taux de saturation	33
4.5 Concentrations normalisées dans l'eau de mer	35
5. Discussion	35
5.1 Profil physique.....	35
5.1.1 Glace de première année (FYI)	35
5.1.2 Glace de plusieurs années (MYI)	36
5.2 Dynamique potentielle des gaz dans la glace de mer	37
5.3 Échanges potentiels avec l'atmosphère	41
5.3.1 leg 1 à leg 3	41
5.3.2 leg 4	45
5.4 Contribution potentielle de l'activité biologique	46
5.4.1 Production in situ	46
5.4.2 <i>Melosira arctica</i>	47

5.5 Impact relatif des processus biologiques et physiques	48
5.6 Perspectives	49
5.6.1 Impact des « melt ponds » sur le transport des gaz dans la glace de mer	49
5.6.2 Seuil de perméabilité des gaz	49
6. Conclusion	50
Annexes	51
Bibliographie	52

Table des figures

Figure 1 : Carte représentant l'océan Arctique avec la bathymétrie et les informations géographiques correspondantes (Rudels, 2019).....	1
Figure 2 : Variabilité couplée du volume de glace et de la couverture en multiyear ice (MYI) entre 2003 et 2018 dans l'océan Arctique (Kwok, 2018).....	2
Figure 3 : Emissions historiques et projetées totales de l'oxyde nitreux (Tian et al., 2020). Les émissions projetées sont réalisées selon les 4 scénarios RCP de l'IPCC (2013). Les émissions historiques correspondent aux mesures « bottom-up » (inventaire des émissions, extrapolation spatiale des mesures de flux, modélisation du bilan nutritif et modélisation basée sur les flux terrestres et océaniques) et aux mesures « top-down » (mesures des fractions molaires de N ₂ O, modélisation des transports atmosphériques, optimisation statistique).	4
Figure 4 : Emissions anthropiques de méthane, les cercles verts correspondent à la moyenne des concentrations observées (à 3 mois d'intervalles), les scénarios RCP sont issus de l'IPCC (2013). D'après Nisbet et al. (2019).....	6
Figure 5 : Structure cristalline de la glace, en noir les atomes d'hydrogène et en blanc les atomes d'oxygène (Weeks and Ackley, 1982).	8
Figure 6 : Le N.O. Polarstern ancré dans la glace, 27 juin 2020. Crédit photo : Lianna Nixon	11
Figure 7 : Durée des legs et la trajectoire du N.O. Polarstern correspondante (awi.de).	12
Figure 8 : Agencement des installation et sites d'échantillonnage lors du leg 1 de MOSAiC, les flèches rouges indiquent les deux sites de prélèvements des échantillons utilisés dans ce mémoire (awi.de).	15
Figure 9 : Salinité en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4).	18
Figure 10 : Salinité en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	19
Figure 11 : Volume de saumure pour les carottes de glace FYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%.	20
Figure 12 : Volume de saumure pour les carottes de glace MYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%.	21
Figure 13 : Concentrations de méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). Dans le cadre du leg 4 deux répliquats existent pour le 22/06.	22
Figure 14 : Concentrations brutes de méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	23
Figure 15 : Concentrations de méthane normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). A noter	

que dans le cadre du leg 4 les valeurs sont bien plus importantes que pour les autres leg, aussi l'échelle est différente.	25
Figure 16 : Concentrations de méthane normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	26
Figure 17 : Taux de saturation pour le méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4). A noter que l'échelle est différente pour le leg 4 en raison de valeurs bien inférieures.....	27
Figure 18 : Taux de saturation pour le méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	28
Figure 19 : Concentrations brutes d'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). Dans le cadre du leg 4 deux répliquats existent pour le 22/06.	29
Figure 20 : Concentrations brutes d'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	30
Figure 21 : Concentrations d'oxyde nitreux normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). A noter que dans le cadre du leg 4 les valeurs sont bien plus importantes que pour les autres leg, aussi l'échelle est différente.	31
Figure 22 : Concentrations d'oxyde nitreux normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).....	32
Figure 23 : Taux de saturation pour l'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4). A noter que dans le cas du leg 4 l'échelle est différente en raison de valeurs bien inférieures.	33
Figure 24 : Taux de saturation pour l'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).	34
Figure 25 : Trajet de la dérive de l'expédition MOSAiC. Les étoiles rouges représentent le point de départ (4 octobre 2019) et le point d'arrivée (31 juillet 2020). La bande grise au premier plan correspond à la banquise MOSAiC qui provient des nouvelles îles sibériennes. La couleur grise en arrière-plan indique la bathymétrie. Adapté d'après (Krumpen et al., 2021).	39
Figure 26 : Volume de saumure pour les carottes de glace FYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%, la zone grisée indique le nouveau seuil défini par Mauss et al.(2020) de $2.4 \pm 0.3\%$	42
Figure 27 : Volume de saumure pour les carottes de glace MYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%, la zone grisée indique le nouveau seuil défini par Mauss et al.(2020) de $2.4 \pm 0.3\%$	44

1. État de l'art

1.1 L'océan Arctique

L'océan Arctique est situé dans la partie septentrionale de l'Atlantique et correspond au plus petit océan terrestre (Rudels, 2019). Il est constitué de bassins centraux entourés par des mers épicontinentales peu profondes (Figure 1). Cet océan est caractérisé par un climat froid de haute latitude et la présence d'une couverture de glace (Rudels, 2019). Cette couverture peut être permanente, ce qui représente actuellement 1/3 de l'océan Arctique, mais également saisonnière (Kwok, 2018; Rudels, 2019). L'apport important d'eau douce depuis les rivières en été permet une stratification importante des masses d'eaux, entraînant la formation de glace en hiver lorsque les températures diminuent (Rudels, 2019).

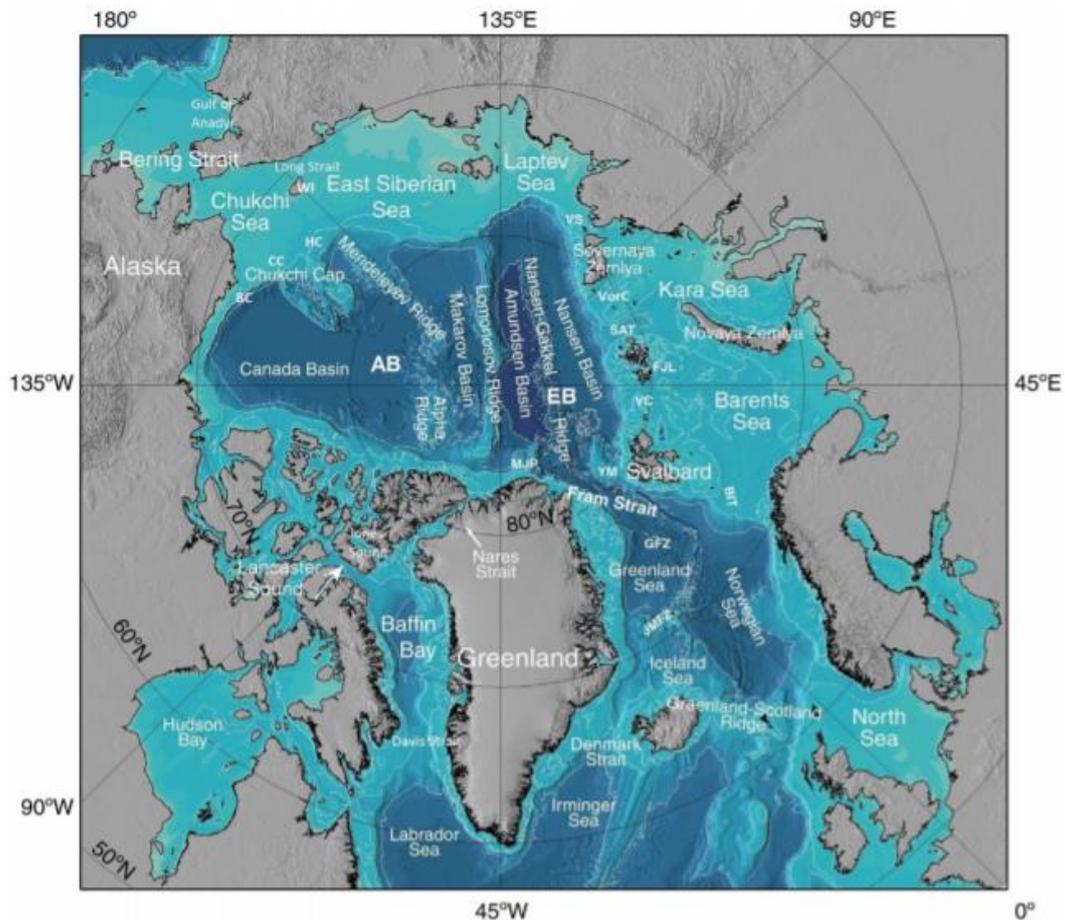


Figure 1 : Carte représentant l'océan Arctique avec la bathymétrie et les informations géographiques correspondantes (Rudels, 2019).

1.2 Le changement climatique en Arctique

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre a conduit à un réchauffement global depuis la révolution industrielle (IPCC, 2013). Les régions polaires sont très sensibles à ce changement climatique, l'augmentation de la température en Arctique est deux fois supérieure à l'augmentation moyenne globale (Yamanouchi and Takata, 2020). Ce phénomène est connu sous le nom d'amplification polaire (Serreze and Barry, 2011). A titre d'exemple, entre 1971 et 2017 la température a augmenté de 2.7°C en Arctique, ce qui représente 2,4 fois le taux d'augmentation moyen dans l'hémisphère Nord (Box et al., 2019). Ce réchauffement provoque une diminution de l'épaisseur de la glace de mer, de 65% entre 1975 et 2012, mais également de la couverture totale et du volume de glace (AMAP, 2017; IPCC, 2013; Kwok, 2018; Lindsay and Schweiger, 2015). Une étude récente a souligné que la diminution de l'épaisseur ainsi que la variabilité interannuelle seraient bien plus importantes que ce que les autres études suggèrent (Mallett et al., 2021).

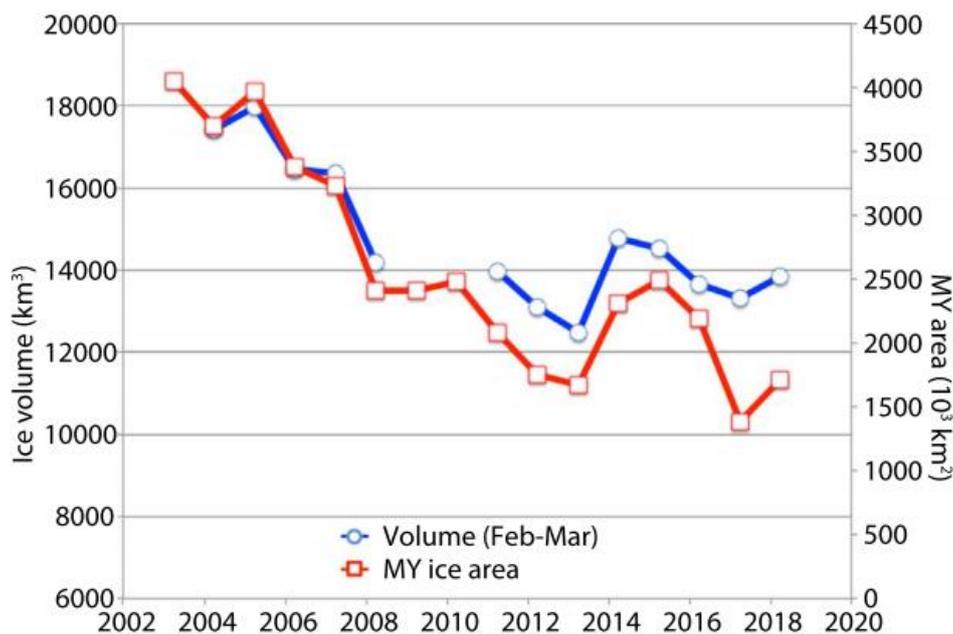


Figure 2 : Variabilité couplée du volume de glace et de la couverture en multiyear ice (MYI) entre 2003 et 2018 dans l'océan Arctique (Kwok, 2018).

Entre 1979 et 2012 la couverture de glace de mer estivale, qui correspond à la surface minimale et pérenne, a diminuée dans des taux compris entre 9.4 à 13.6% par décennie (IPCC, 2013). De plus la glace évolue d'une glace pluriannuelle (multiyear ice - MYI) vers une glace de mer plus poreuse, saisonnière et fine (first-year ice - FYI) (Figure 2), une perte de plus de 50% de MYI entre 1999 et 2017 a ainsi pu être mesurée (AMAP, 2017; IPCC, 2013; Kwok, 2018). Dans la

plupart des simulations CMIP6 l'océan Arctique pourrait ne plus avoir de couverture de glace de mer en septembre d'ici 2050, et cela quel que soit le scénario envisagé (SSP1-1.9, SSP1-2.6, SSP2-4.5, et SSP5-8.5)(Notz and Community, 2020).

La réduction de la couverture en glace de mer entraîne une diminution de l'albedo (qui est plus faible pour l'eau de mer que pour la glace), ce qui a pour conséquence de réchauffer l'océan Arctique et de produire une rétroaction négative (AMAP, 2017). La perte de glace de mer est un des principaux mécanismes de l'amplification polaire (Dai et al., 2019; Dai, 2021; Screen and Simmonds, 2010). Bien que cela soit encore peu documenté, cette diminution pourrait directement impacter les échanges de gaz à effet de serre entre l'océan et l'atmosphère en région Arctique (Kitidis et al., 2010; Parmentier et al., 2015, 2013). Dans le cas du méthane, la diminution de la couverture de glace (et donc l'augmentation de la surface d'eau libre), le passage d'une glace pluriannuelle à saisonnière et la hausse de perméabilité de la glace (causée par l'augmentation de la température) laissent supposer une augmentation des émissions vers l'atmosphère depuis l'océan dans le futur (Lannuzel et al., 2020).

D'un point de vue socio-économique, la perte de la couverture de glace permet une augmentation du commerce maritime, de l'exploitation des ressources, du tourisme et de la pêche ce qui pourrait avoir des conséquences à l'échelle régionale et globale (Alvarez et al., 2020). Cela pourrait également impacter les populations locales, les communautés habituées aux climats les plus froids devant s'acclimater aux plus fortes réductions de la durée de couverture de glace saisonnière (Cooley et al., 2020). Il existe également des impacts sur les écosystèmes adjacents (Vincent, 2020). Cela s'observe sur l'ensemble du réseau trophique, avec à la base une modification possible des dynamiques phytoplanctoniques (Meier et al., 2014) et à l'opposé des prédateurs supérieurs comme l'ours blanc ou le narval qui sont très sensibles à ces changements (Pagano and Williams, 2021). Enfin, la perte de glace de mer pourrait directement impacter la circulation océanique (e.g. Armitage et al., 2020; Sévellec et al., 2017).

1.3 Présentation du N₂O et du CH₄

1.3.1 L'oxyde nitreux (N₂O)

L'oxyde nitreux ou hémioxyde d'azote (N₂O), est un gaz à effet de serre dont la concentration atmosphérique a augmenté de 23% par rapport à l'époque préindustrielle (OMM and GAW, 2019; Tian et al., 2020). Le potentiel de réchauffement du N₂O est bien plus important que celui du CO₂, tout comme son temps de vie (>110 ans) ce qui fait qu'actuellement l'oxyde nitreux

est le troisième plus grand contributeur au forçage radiatif lié à l'activité humaine (Forster et al., 2007; IPCC, 2013). L'oxyde nitreux est également une source majeure de destruction de la couche d'ozone (Freing et al., 2012; IPCC, 2013; Ravishankara et al., 2009).

Deux processus bactériens contrôlent la production de N_2O dans les milieux terrestres et aquatiques, la nitrification, une réaction photo-inhibée qui se déroule en milieu oxygène et la dénitrification, qui se déroule en milieu anoxique comme dans les sédiments (Syakila and Kroeze, 2011; Tian et al., 2020). Le principal puits d'oxyde nitreux dans l'atmosphère est l'oxydation photochimique des NO_x par les ultraviolets dans la stratosphère (Crutzen and Oppenheimer, 2008).

Les émissions naturelles sont de 30 à 40% d'origine océanique et de 60 à 70% d'origine terrestre (Freing et al., 2012; Syakila and Kroeze, 2011; Tian et al., 2020).

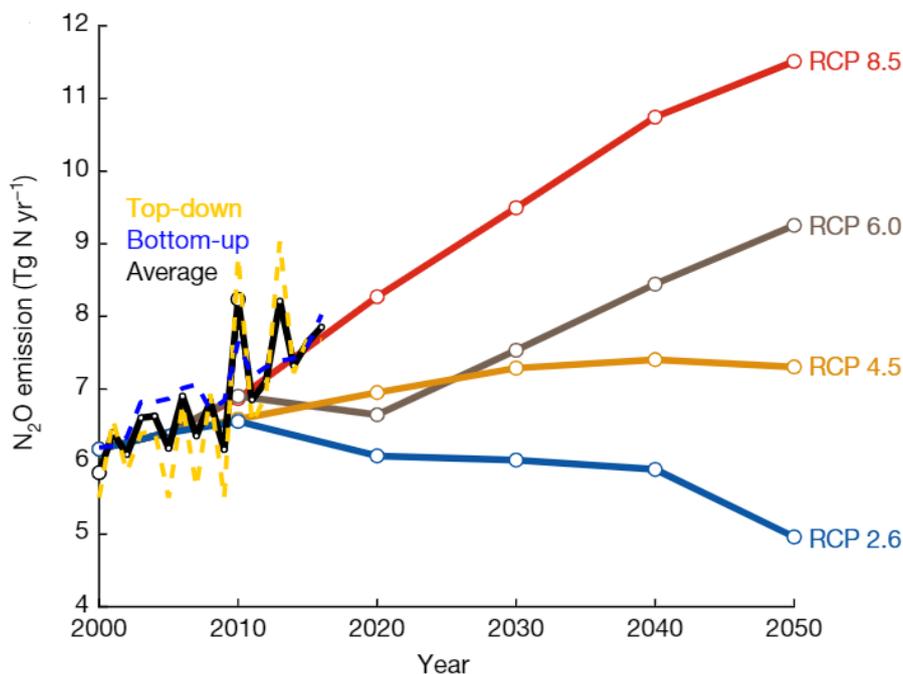


Figure 3 : Émissions historiques et projetées totales de l'oxyde nitreux (Tian et al., 2020). Les émissions projetées sont réalisées selon les 4 scénarios RCP de l'IPCC (2013). Les émissions historiques correspondent aux mesures « bottom-up » (inventaire des émissions, extrapolation spatiale des mesures de flux, modélisation du bilan nutritif et modélisation basée sur les flux terrestres et océaniques) et aux mesures « top-down » (mesures des fractions molaires de N_2O , modélisation des transports atmosphériques, optimisation statistique).

Les émissions anthropiques de N_2O correspondent à environ 40% des émissions globales, avec 60% de ces émissions qui proviennent de l'agriculture (OMM and GAW, 2019; Syakila and Kroeze, 2011). Ces émissions ont augmenté de 30% en 40 ans, ce qui s'explique notamment

par l'utilisation plus intensive d'engrais, et donc l'apport de nitrates, qui vont stimuler l'activité bactérienne dans les sols (OMM and GAW, 2019; Syakila and Kroeze, 2011; Tian et al., 2020). Les concentrations atmosphériques de N₂O (Figure 3) commencent à dépasser tous les principaux scénarios de l'"Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC) alors que pour respecter les objectifs des accords de Paris (limiter le réchauffement à 2°C) la trajectoire idéale se situe en dessous du scénario RCP 2.6 (Tian et al., 2020).

1.3.2 Le méthane (CH₄)

Le méthane correspond au second contributeur au forçage radiatif lié à l'activité humaine après le CO₂, sa concentration atmosphérique en 2018 était 2.6 fois supérieure à celle de l'époque préindustrielle (Saunois et al., 2020). Bien que son temps de vie soit faible (9 ans en 2010) le méthane a un potentiel de réchauffement important, ce qui en fait une cible intéressante pour réduire le changement climatique (Nisbet et al., 2019; Prather et al., 2012; Saunois et al., 2020). Le méthane peut être produit par différents processus avec trois classes d'émissions, microbienne, thermogénique ou pyrogénique (e.g. Saunois et al., 2020).

Les sources anthropiques contribuent de 50% à 70% aux émissions totales de méthane, notamment à travers l'agriculture (riziculture, ruminants) et la combustion de ressources fossiles (Saunois et al., 2020). Une étude récente a mis en avant que près de la moitié des émissions de méthane naturelle et anthropique proviennent des zones aquatiques (Rosentreter et al., 2021), dont la principale source naturelle concerne les zones humides (O'Connor et al., 2010).

Les puits de méthane sont moins nombreux et sont majoritairement liés à la réactivité du méthane dans la chimie de l'atmosphère, notamment par l'oxydation du radical hydroxyle (OH) (environ 90% de la capacité totale de puits) principalement dans la troposphère (Ehhalt, 1974; Saunois et al., 2020). Les variations spatiales et temporelles de l'OH sont encore peu comprises (Saunois et al., 2020), certains modèles présentent une diminution interannuelle des concentrations d'OH liée à une augmentation des émissions de CH₄, ce qui pourrait expliquer l'augmentation récente du méthane atmosphérique (Rigby et al., 2017, 2008; Turner et al., 2017). A contrario d'autres études indiquent une variabilité interannuelle faible, voire même une faible augmentation (Nicely et al., 2018; Zhao et al., 2019).

La divergence entre les modèles de transport des composés chimiques utilisés, le traitement du taux de photolyse de l'ozone (à l'origine de la formation de OH), la modélisation des concentrations d'ozone ainsi que du monoxyde de carbone contribuent à la difficulté de

conclure sur le rôle du changement des concentrations d'OH dans l'augmentation du CH₄ atmosphérique ces dernières années (Nicely et al., 2018; Zhao et al., 2019).

Depuis 2007 une augmentation du méthane atmosphérique est observée (Rigby et al., 2008) avec une augmentation très importante entre 2014 et 2017 (Nisbet et al., 2019).

Plusieurs hypothèses décrites par Saunois et al. (2020) peuvent expliquer cette augmentation. Parmi les principales on retrouve une contribution accrue des sources microbiennes et fossiles (Nisbet et al., 2019; Schwietzke et al., 2016) et des émissions antérieures à 2014 plus faibles en raison d'émissions de combustion de biomasse inférieures (Worden et al., 2017).

Comme vu précédemment, la possible diminution des concentrations d'OH pourrait également être liée à cette augmentation de CH₄ atmosphérique, bien que cela reste sujet à débat (Saunois et al., 2020).

Actuellement les émissions anthropiques de méthane se situent entre les scénarios RCP 4.5 et 8.5 de l'IPCC (Figure 4) ce qui conduirait à une augmentation de plus de 3°C d'ici la fin du siècle, et donc encore une fois au-dessus des limite fixée par l'accord de Paris (Nisbet et al., 2019; Saunois et al., 2020).

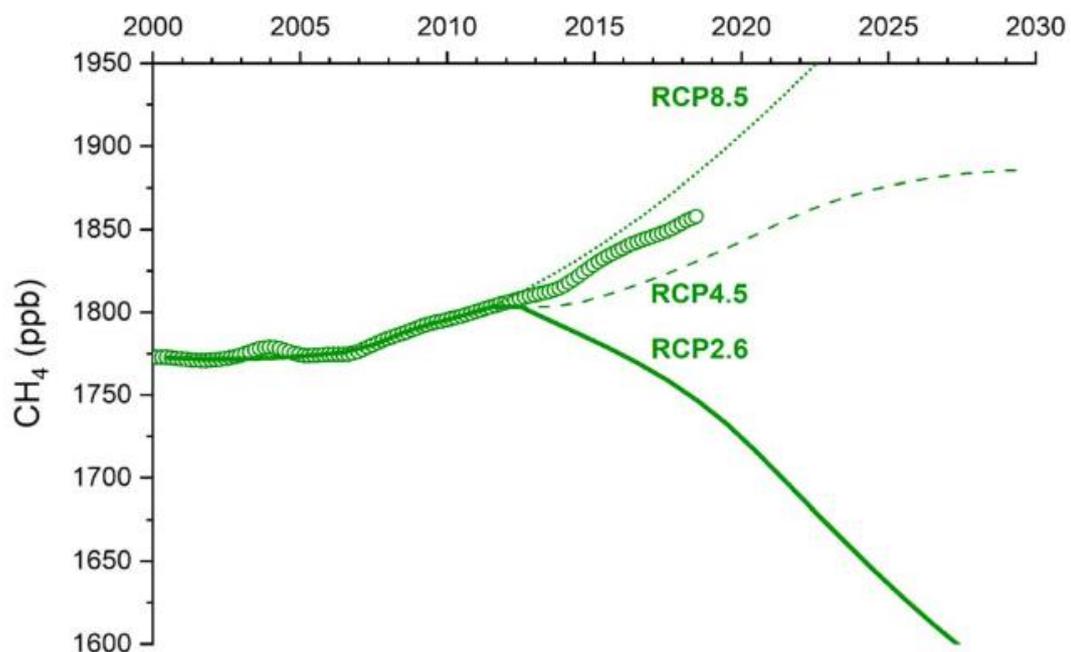


Figure 4 : Emissions anthropiques de méthane, les cercles verts correspondent à la moyenne des concentrations observées (à 3 mois d'intervalles), les scénarios RCP sont issus de l'IPCC (2013). D'après Nisbet et al. (2019).

1.3.3 Le N₂O dans l'océan Arctique

Les données concernant l'oxyde nitreux dans l'océan Arctique sont contrastées, des taux de sursaturation et de sous-saturation par rapport à l'atmosphère ont pu être relevés dans les eaux de surface en été (Fenwick et al., 2017; Kitidis et al., 2010; Kotovitch, 2018; Verdugo et al., 2016; Zhan et al., 2021, 2016; Zhang et al., 2015). Globalement, les bassins centraux présentent des sous-saturations, comme le bassin de Amundsen, alors que les mers épicontinentales à l'Ouest, au Nord et au Sud semblent majoritairement sursaturées. Il existe néanmoins des patches de sursaturations dans le bassin d'Amundsen, et certaines mers sont sous saturées comme la mer des Tchouktches. Il faut également noter que les données en hiver sont presque inexistantes, ce qui ne permet pas de conclure à un budget annuel des flux air-mer de N₂O (Kotovitch, 2018). La plupart des auteurs expliquent les sous-saturations estivales par la fonte de la glace de mer (Fenwick et al., 2017; Kitidis et al., 2010; Zhan et al., 2021, 2016; Zhang et al., 2015). Verdugo et al.(2016) ont également émis l'hypothèse d'une possible fixation du N₂ par des bactéries autotrophiques et hétérotrophiques dans l'océan Arctique, ce qui pourrait expliquer les sous-saturations.

1.3.4 Le CH₄ dans l'océan Arctique

Le méthane dans les eaux de surface de l'Océan arctique présente des taux de saturations très hétérogènes, celui-ci étant directement relié à la localisation des sources et à sa consommation dans la colonne d'eau par oxydation microbienne (Fenwick et al., 2017; Mau et al., 2013; Verdugo et al., 2016). Parmi les sources on retrouve les hydrates de gaz, les sédiments, le permafrost sous-marin, des bulles dans et sous ce permafrost ainsi que des couches de gaz sous-jacentes (Steinbach et al., 2020). Il existe également une potentielle production de méthane en surface liée à la dégradation du diméthylsulfoniopropionate (DMSP) en diméthylsulfure (DMS) (AMAP, 2015; Damm et al., 2008). De plus la région arctique abrite de grands stocks de méthane sous forme de permafrost, qui peuvent directement apporter du méthane dans l'océan par les rivières (AMAP, 2015).

Les stocks sous-marins ainsi que le permafrost sont très sensibles au changement climatique, ce qui pourrait constituer une rétro action négative dans le futur en libérant de grandes quantités de méthane (AMAP, 2015; Shakhova et al., 2010). Il existe néanmoins de nombreuses incertitudes, tout d'abord sur la capacité de la consommation bactérienne à compenser l'augmentation de méthane dans l'océan, ce qui pourrait limiter l'émission de méthane vers l'atmosphère (AMAP, 2015; Dean et al., 2018; James et al., 2016). A l'inverse, le transport par

bulles, qui pourrait dominer les flux air-mer de certaines zones de l'océan Arctique, peut réduire l'efficacité méthanotrophique (James et al., 2016; Thornton et al., 2020). Enfin deux études récentes ont également souligné que lors de la précédente période de déglaciation, les émissions de méthane liées à la fonte du permafrost étaient faibles, ce qui laisse supposer une dynamique similaire avec le réchauffement actuel (Dean et al., 2020; Dyonisius et al., 2020).

1.4 La glace de mer

1.4.1 Présentation générale

La glace de mer se forme lors de la congélation de l'eau de mer. De manière globale, elle correspond à une matrice composée de glace pure, d'inclusions liquide sous forme de saumure (chenaux ou des poches) et de bulles de gaz (Petrich and Eicken, 2016). Les cristaux de glace vont se former selon un système spécifique nommé Ih (Weeks and Ackley, 1982) avec un agencement tétraédrique des molécules d'H₂O selon une symétrie basale d'ordre 6 (Figure 5).

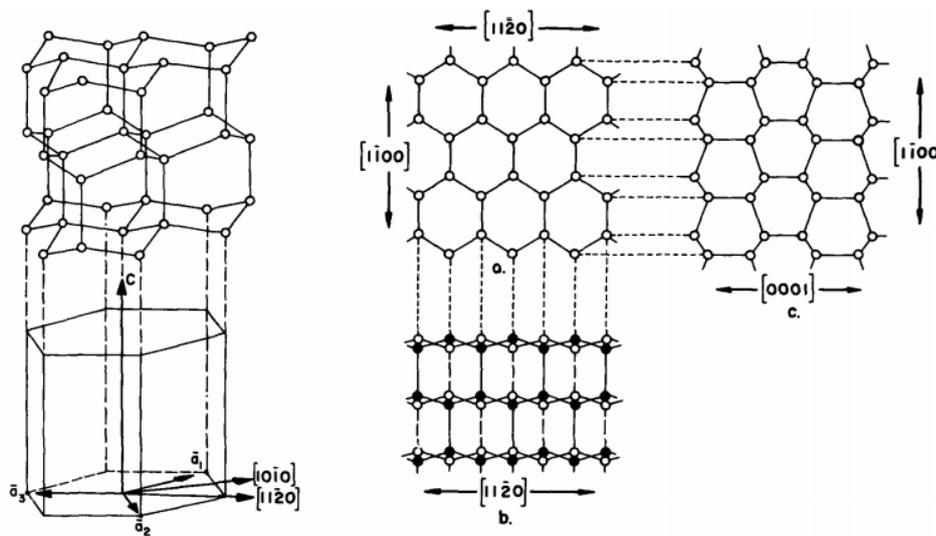


Figure 5 : Structure cristalline de la glace, en noir les atomes d'hydrogène et en blanc les atomes d'oxygène (Weeks and Ackley, 1982).

(Weeks and Ackley, 1982) La croissance de la glace est anisotrope, se développant majoritairement sur l'axe a (Petrich and Eicken, 2016; Weeks and Ackley, 1982). L'ensemble de ces caractéristiques structurelles expliquent les caractéristiques spécifiques de la glace, soit une plus faible densité que l'eau liquide, une incorporation limitée des ions dans le cristal de glace et une croissance principale sur le plan basal (Petrich and Eicken, 2016).

Lors de la formation des cristaux de glace, la majorité des gaz dissous et des ions sont rejetés et vont s'accumuler dans l'eau de mer sous-jacente alors qu'une petite partie va rester

emprisonné dans la glace sous forme de saumure ou de bulles de gaz (Petrich and Eicken, 2016). Cette expulsion va directement influencer la biogéochimie et la circulation des océans polaires (Dieckmann and Hellmer, 2010).

1.4.2 La dynamique des gaz dans la glace de mer

Durant de nombreuses années, la glace a été considérée comme une barrière imperméable pour les échanges de gaz entre la mer et l'atmosphère dans les modèles (Takahashi et al., 2009). Néanmoins de nombreux processus physiques et biogéochimiques affectent la dynamique des gaz dans la glace, ce qui rend impossible de la caractériser comme une barrière inerte (Tison et al., 2016).

Les gaz peuvent se retrouver sous trois formes dans la glace, au sein de précipités de sels, dissous dans les saumures ou en phase gazeuse (bulles dans la matrice) (Tison et al., 2016).

La concentration des gaz va dépendre de l'emprisonnement, du transport, de la nucléation et dissolution et de processus biogéochimiques comme la précipitation de carbonate de calcium (Zhou, 2014).

Le transport va varier selon la forme envisagée, les précipités ayant tendance à rester emprisonnés dans la matrice, les gaz dissous dans les saumures à être rejeté dans l'océan par drainage et les bulles dans la matrice migrent vers le haut (Crabeck et al., 2019; Delille et al., 2014). La dilution des gaz dans les saumures dépend principalement de la température, lorsque celle-ci diminue la taille des chenaux de saumure diminue et la concentration augmente, et réciproquement lorsque la température augmente les chenaux vont s'agrandir et diluer les gaz (Delille et al., 2014; Hunke et al., 2011). La nucléation des bulles va être reliée à la solubilité et à la concentration du gaz, eux même directement corrélés à la température, la pression et au volume de saumure (Crabeck et al., 2019; Zhou et al., 2014).

1.5 Le N₂O dans la glace de mer

A ce jour il n'existe qu'une étude et une thèse qui présentent des mesures de N₂O dans la glace de mer (Kotovitch, 2018; Randall et al., 2012). Randall et al. (2012) a relevé des faibles concentrations de N₂O à la base de la glace, ce qu'il a attribué à la rejection physique de saumure lors de la formation de la glace.

Néanmoins les concentrations restaient supérieures à celles attendues en tenant compte de ce processus physique, c'est pourquoi il a émis l'hypothèse d'une production biologique in situ

sous forme de dénitrification. Deux études ont mis en avant l'existence possible de dénitrification dans des micro environnements anoxiques au sein de la glace (Kaartokallio, 2001; Rysgaard et al., 2008). Cependant les saumures peuvent également être sursaturées en oxygène (Tison et al., 2016) et donc permettre la nitrification. Cette nitrification a été observée dans la banquise côtière en Arctique (Baer et al., 2015) et en Antarctique (Fripiat et al., 2015). Elle a également été relevée dans la glace de mer en Antarctique (Fripiat et al., 2014) et récemment supposée dans la glace de mer en Arctique central (Clark et al., 2020).

Randall et al. (2012) suggèrent que la fonte de la glace pourrait être à l'origine de flux air-mer de N_2O . En hiver et en automne lors de la formation de la glace, les saumures sont expulsées et constituent une source potentielle de N_2O pour le haut de la colonne d'eau. En été et au printemps, la fonte de la glace appauvrie en N_2O peut réduire la concentration de N_2O dans les eaux de surface, et donc les transformer en puits de N_2O atmosphérique (Randall et al., 2012). Le rôle de la fonte de la glace saisonnière dans les sous-saturation des eaux de surface a également été relevée dans d'autres études (Kitidis et al., 2010; Verdugo et al., 2016; Zhang et al., 2015). Kotovitch (2018) a également suggéré que la glace de mer pourrait agir comme une source d'oxyde nitreux pour l'atmosphère.

1.6 Le CH_4 dans la glace de mer

Le rôle de la glace de mer dans les flux de CH_4 dans l'océan Arctique est encore incertain (Tison et al., 2016). Une sursaturation reliée au processus de drainage lors de la fonte et de la formation de la glace existe dans les eaux sous-jacentes (Damm et al., 2015; He et al., 2013; Zhou et al., 2013). La glace pourrait donc limiter les échanges entre ces eaux sursaturées et l'atmosphère (AMAP, 2015). Cependant même si les concentrations de méthane dans la glace sont inférieures aux eaux sous la glace, elles sont en général supérieures aux concentrations atmosphérique (Crabeck et al., 2014; Zhou et al., 2013) ce qui laisse supposer que la glace pourrait agir comme une source de méthane pour l'atmosphère (Damm et al., 2015). Les bulles pourraient notamment promouvoir la migration verticale du méthane dans la glace, et permettre un relargage lorsque la glace devient plus perméable (Tison et al., 2016). Néanmoins He et al. (2013) a relevé des flux de méthane glace-atmosphère et atmosphère-glace, expliquant le flux négatif (atmosphère-glace) par une consommation in situ du méthane par oxydation, quoique ces flux puissent sans doute être expliqués par la dilution des saumures. L'hypothèse d'une consommation biogéochimique reste cependant sujette à débat, Zhou et al. (2014) a étudié les variations temporelles de concentration en méthane dans la glace entre la formation et la fonte

de la glace et a mis en évidence que l'activité biologique sur le méthane est négligeable par rapport aux processus physiques (liés aux changements de température et de salinité).

1.7 Le projet MOSAiC

Comme vu précédemment, la région Arctique est très sensible au changement climatique et sa transformation pourrait avoir de nombreuses répercussions environnementales et socio-économique (voir 1.2). Il est donc primordial de mieux appréhender le système Arctique et ses modifications afin de pouvoir le représenter de manière adéquate dans des modèles prédictifs. C'est cet objectif qui a motivé l'élaboration du projet MOSAiC (Multidisciplinary drifting Observatory for the Study of Arctic Climate) visant à améliorer la compréhension des processus dans le système glace-océan-atmosphère avec une approche multidisciplinaire (Shupe et al., 2020).



Figure 6 : Le N.O. Polarstern ancré dans la glace, 27 juin 2020. Crédit photo : Lianna Nixon

En septembre 2019 le brise-glace de recherche allemand *N.O. Polarstern* de l'institut de recherche AWI (Alfred Wegener Institute) a traversé la mer de Laptev et s'est amarré dans la glace pour une durée de 1 an (Figure 7), se laissant porter par le courant transpolaire jusqu'au détroit de Fram (Krumpen et al., 2020).

Les chercheurs étaient regroupés par discipline en 5 équipes, soit atmosphère (ATMOS), biogéochimie (BGC), glace de mer (ICE), biologie (ECO) et océan (OCEAN) (Alfred Wegener Institute, 2020).

La team BGC a étudié les processus biogéochimiques affectants certains gaz (et notamment les gaz à effets de serre) et les aérosols en Arctique durant chaque saison, ils se sont notamment penchés sur le rôle de la glace de mer. Ils ont considéré les transports atmosphère-glace et glace-océan dans les deux sens, en utilisant des traceurs spécifiques pour quantifier les flux et en prenant en compte les composés transportés dans ce système.

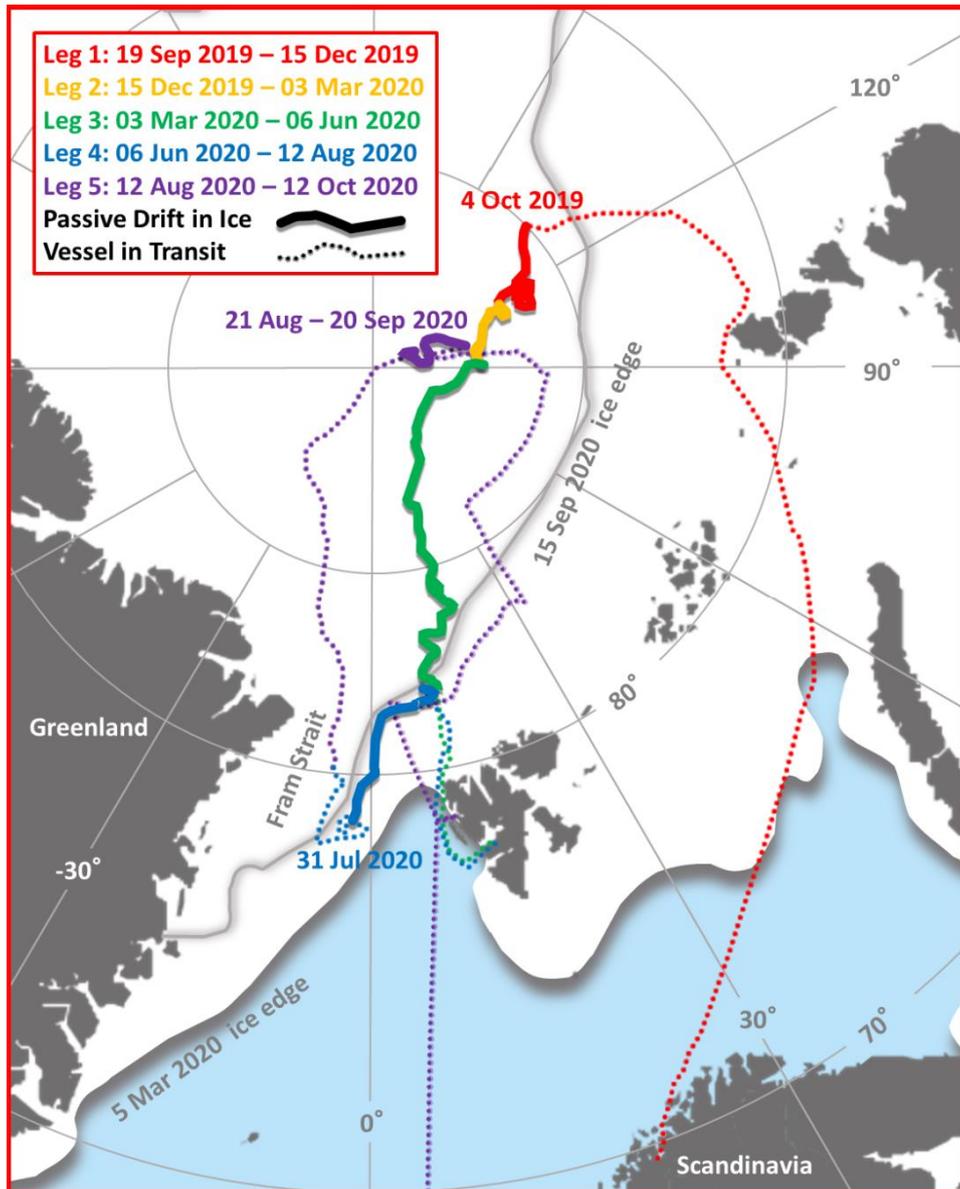


Figure 7 : Durée des legs et la trajectoire du N.O. Polastern correspondante (awi.de).

2. Objectifs

Comme vu précédemment, l'océan Arctique est soumis au phénomène d'amplification polaire et est donc extrêmement sensible aux changements futurs (Serreze and Barry, 2011). Une des conséquences principales est la perte importante de couverture de glace de mer, mais également une diminution de son volume et de son épaisseur (AMAP, 2017). De nombreuses études récentes ont mises en avant les potentiels nombreux impacts liés à la perte de la couverture de glace de mer, qu'ils soient socioéconomiques ou environnementaux (Alvarez et al., 2020; Moon et al., 2019; Pagano and Williams, 2021; Vincent, 2020).

Néanmoins il existe encore de nombreuses incertitudes, l'une des principales concerne les futurs échanges de gaz à effet de serre entre l'océan Arctique et l'atmosphère. L'augmentation temporelle et spatiale de la surface libre en relation avec la perte de glace de mer pourrait notamment directement impacter les échanges entre l'océan Arctique et l'atmosphère (Lannuzel et al., 2020). Il est donc primordial de comprendre la dynamique des gaz à effet de serre dans la glace, à la fois pour améliorer la compréhension des processus d'échanges de gaz à effet de serre en Arctique actuellement mais également pour mieux appréhender les changements futurs.

La dynamique de l'oxyde nitreux et du méthane dans la glace sont peu documentées en comparaison avec le dioxyde de carbone (Tison et al., 2016) et cela malgré leur importance dans le forçage radiatif.

Ce mémoire a donc pour objectif principal d'exploiter les données recueillies dans le cadre de la campagne MOSAiC afin d'améliorer les connaissances sur les variations saisonnières de l'oxyde nitreux et du méthane dans la glace de mer en Arctique central.

Cette étude passera par plusieurs étapes, dans un premier temps les profils de concentrations et de salinité seront présentés pour chaque leg et chaque type de glace. Ces données permettront à la fois de comprendre l'évolution physique de la glace, mais également de déterminer la forme sous laquelle se trouve les gaz au sein de la glace. Cette information est primordiale car très importante dans la dynamique des gaz dans la glace de mer, aussi nous pourrons par la suite estimer les principaux mécanismes à l'origine de la dynamique du CH₄ et du N₂O dans la glace de mer. Enfin, en fonction de sa perméabilité et des taux de saturation pour chaque carotte, nous pourrons nous questionner sur le rôle de la glace de mer comme source ou puits de méthane et d'oxyde nitreux pour l'atmosphère, et cela au fil du temps et selon le type de glace.

3. Matériel et méthodes

3.1 Récolte des échantillons

3.1.1 Sites d'échantillonnage et période

La campagne MOSAiC s'est déroulée en 5 « legs » de durées différentes (Figure 7). Chaque leg regroupait une équipe scientifique distincte. Les prélèvements utilisés proviennent des quatre premiers legs, soit du 20 septembre 2019 au 12 août 2020. Le leg 5 est peu exploité dans ce travail car le protocole d'échantillonnage est différent. Il existe deux sites d'échantillonnage communs aux quatre legs, le premier est celui de la FYI (first-year ice) et le second de la MYI (multiyear ice). Ces sites sont représentés sur la Figure 8. Le site de la MYI a été relocalisé lors du leg 4. Des prélèvements ponctuels d'eau de mer ont également été effectués.

3.1.2 Prélèvement

Les carottes de glace ont été prélevées sur deux sites, soit un correspondant à la FYI et un autre correspondant à la MYI (Figure 8). La zone d'échantillonnage pour chaque journée était petite (25m²) afin de limiter la variabilité spatiale. La glace est découpée à l'aide d'un carottier équipé d'un Kovacs Mark II 9cm.

Durant MOSAiC la découpe s'est effectuée de telle sorte que le bas et le haut ont été découpés à la même résolution verticale, les découpes de hauteur différentes se situent milieu de la glace. La découpe s'est faite sur des longueurs de 10cm.

Les échantillons de glace sont fondus sous vide dans des Tedlar bags. L'eau de fonte est versée dans des bouteilles en verre de 60 mL en évitant la présence de bulles d'air puis empoisonnés avec 60 µL de chlorure de mercure. Les bouteilles sont ensuite scellées à l'aide d'un septum et d'un capuchon en aluminium et stockés à l'abri de la lumière et à température ambiante.

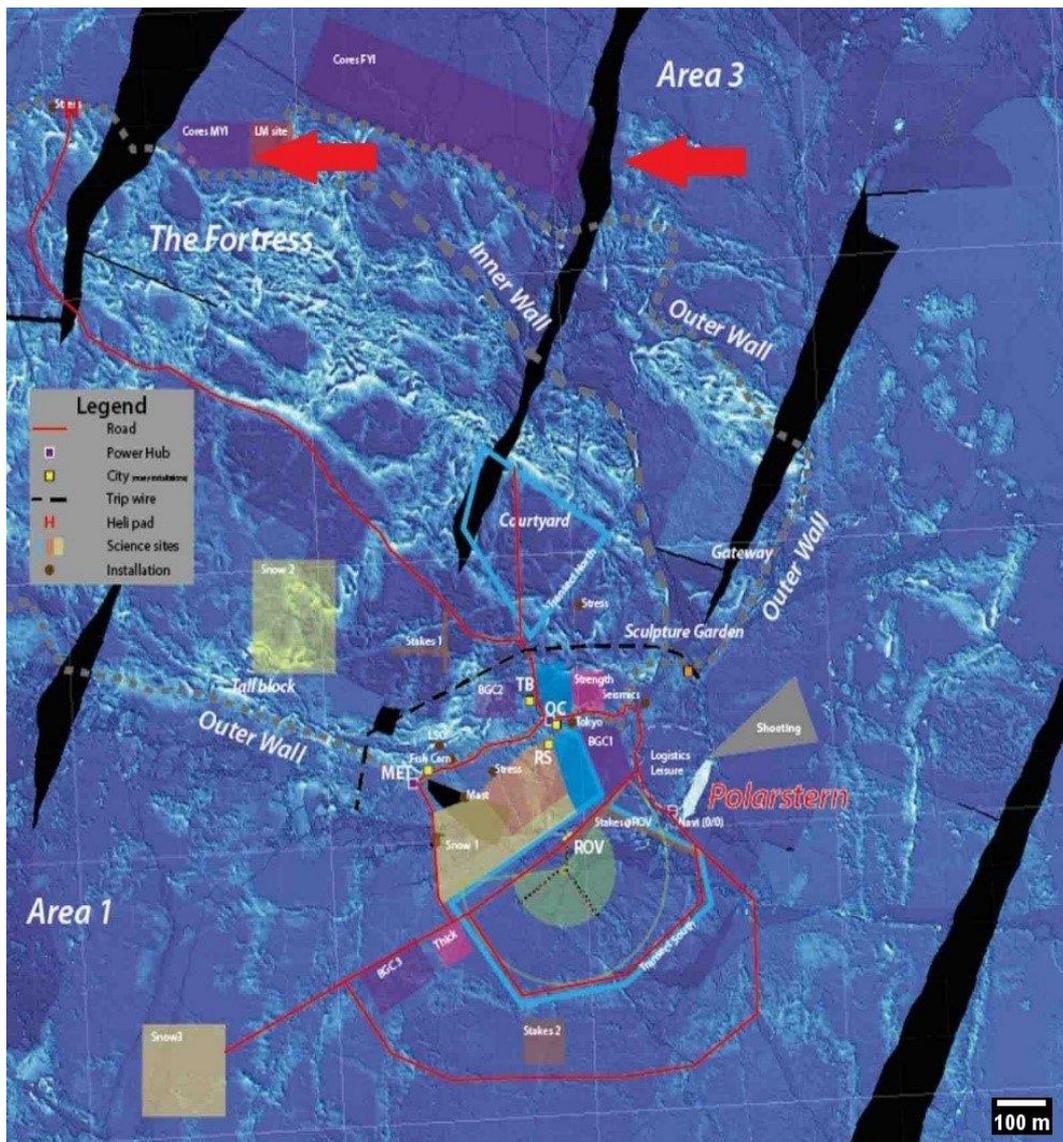


Figure 8 : Agencement des installation et sites d'échantillonnage lors du leg 1 de MOSAiC, les flèches rouges indiquent les deux sites de prélèvements des échantillons utilisés dans ce mémoire (awi.de).

3.2 Mesures sur le terrain

Les données de salinité et de température ont été mesurées sur le terrain pour chaque carotte à chaque profondeur d'échantillonnage.

Dans le cadre du leg 4 des répliquats ont été constitués pour chaque carotte. L'analyse de la salinité de ces répliquats a été faite de manière différée, une à bord du *N.O. Polarstern* et une à l'Alfred Wegener Institute (AWI) en Allemagne. Les concentrations de méthane et d'oxyde nitreux présentées dans ce mémoire ne correspondent qu'aux mesures effectuées à bord du *N.O. Polarstern*, au moment de la rédaction il subsistait des incertitudes sur les concentrations mesurées à l'AWI.

A chaque prélèvement de carotte les profils de températures sont également mesurés à l'aide d'une sonde de température placée dans les trous de prélèvement dans les 2 à 3 minutes après l'extraction de la carotte.

3.3 Analyse des échantillons

3.2.1 Préparation des échantillons

Les mesures de méthane et d'oxyde nitreux sont effectués avec la technique de l'headspace (Upstill-Goddard et al., 1996; Walter et al., 2005). Cette technique nécessite la séparation de la phase gazeuse et de la phase liquide, avec l'analyse sur la partie gazeuse (Wilson et al., 2018). Un « headspace », est créé dans les bouteilles d'échantillonnage en injectant avec une seringue 25mL de diazote dans les bouteilles maintenues vers le bas, l'excédent de liquide étant évacué par une seconde aiguille. Les échantillons sont pesés avant et après l'injection pour déterminer le volume de l'headspace, puis conservés dans un bain à température constante pour une analyse le lendemain. Les bouteilles vides et sèches seront pesées à la fin des analyses afin de déterminer le volume de liquide dans la bouteille.

3.2.2 Chromatographie gazeuse

Les concentrations sont déterminées à l'aide d'un chromatographe (SRI 8610C) calibré avec trois standards. La détection du CH₄ se fait à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) alors que la détection du N₂O se fait à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) (Shellie, 2013). La méthodologie est décrite en détail par Borges et al. (2016).

3.3 Calcul des concentrations

La concentration de l'oxyde nitreux est calculée en utilisant le coefficient de solubilité de Weiss and Price (1980). Concernant le méthane le coefficient de solubilité utilisé est celui de Yamamoto et al. (1976).

Les concentrations sont normalisées à une salinité de 5 en suivant l'équation

$$[X]_{norm5} = \frac{[X] \cdot 5}{S} \quad (1)$$

où [X] représente la concentration en CH₄ ou en N₂O, [X] norm5 représente la concentration normalisée à une salinité de 5, et S correspond à la salinité.

3.4 Calculs en relation avec les saumures

3.4.1 Volume de saumure

Le volume de saumure est calculé à l'aide de la relation présentée par Cox & Weeks (1983). Celle-ci se base sur la salinité et la température de la glace de mer. Le volume de saumure donne des informations sur les connections entre les chenaux de saumure et avec le milieu extérieur à la glace de mer (océan et atmosphère). En dessous de 5% la glace de mer est considérée comme imperméable au transport de saumure, alors qu'au-dessus de 5% elle est perméable et permet donc un échange avec l'atmosphère (Cox and Weeks, 1988; Golden et al., 2007, 1998; Petrich et al., 2006).

3.4.2 Solubilité des saumures

La solubilité des saumures est obtenue à l'aide de la relation proposée par Weiss and Price (1980) pour le N_2O et à l'aide de la relation de Wiesenburg and Guinasso (1979) pour le CH_4 .

3.4.3 Taux de saturation des gaz

La concentration à saturation correspond à la concentration d'un gaz dissous dans un liquide en équilibre avec la pression partielle du gaz. La saturation dans la glace est obtenue en multipliant le volume de saumure par la solubilité des saumures, le rapport entre la concentration du gaz à l'échelle de la glace et cette saturation dans la glace donne le pourcentage de sursaturation qui sera représenté ici.

4. Résultats

4.1 Salinité

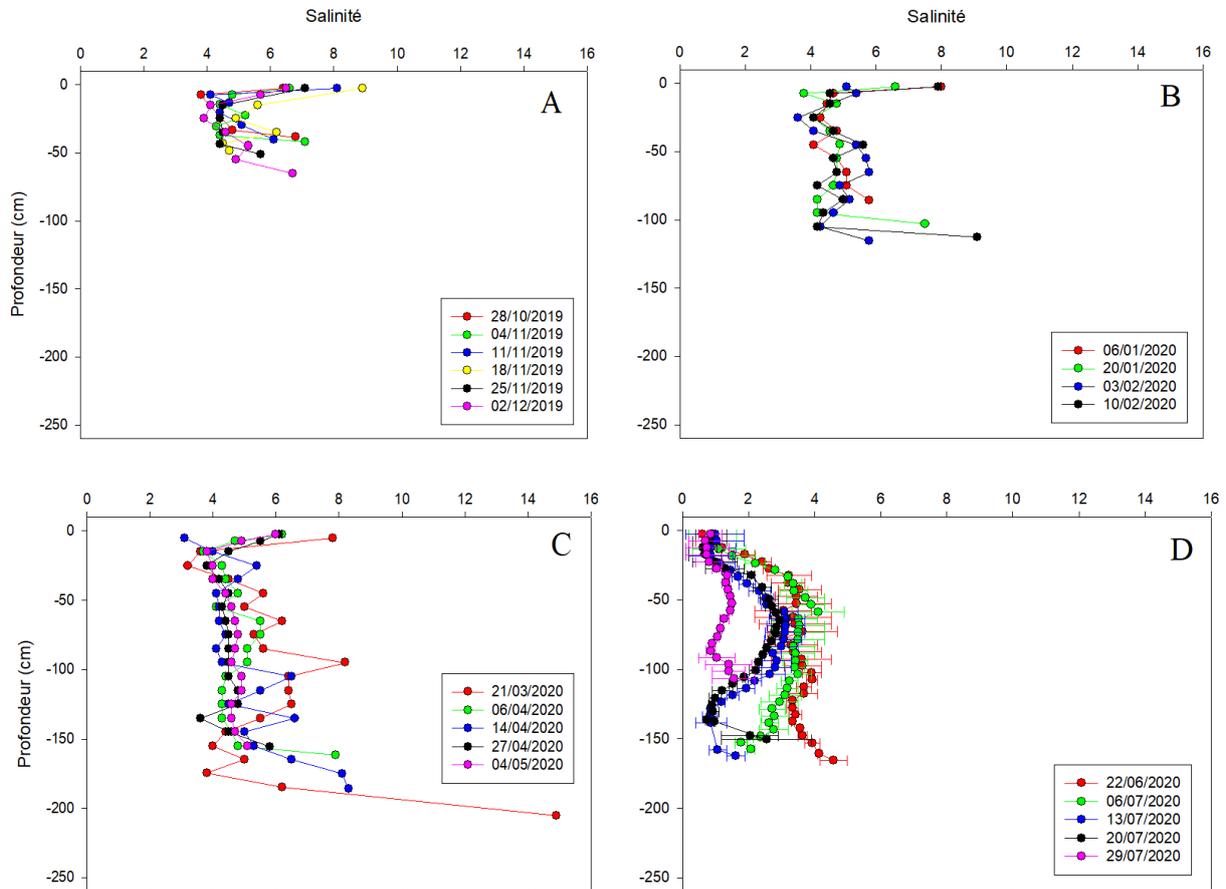


Figure 9 : Salinité en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4).

Concernant la glace jeune, ou FYI, les valeurs de salinité varient de 3.8 à 7.1 pour le leg 1, de 3.6 à 9.1 pour le leg 2 et de 3.1 à 14.9 pour le leg 3 (Figure 9). Durant ces trois legs, les maximums se situent en haut et en bas de la glace, et les valeurs minimales au milieu de la glace.

Dans le cas du leg 4 il existe des répliquats pour chaque date, en l'absence d'erreur systématique la moyenne des répliquats est représentée avec les écart-types correspondants. L'écart-type représenté permet de donner une indication de la variabilité spatiale de la salinité.

Les valeurs pour le leg 4 varient de 0.6 ± 0.4 à 4.5 ± 0.4 sur l'ensemble de la glace. Les valeurs maximales se situent au milieu de la glace, à l'inverse des trois autres legs.

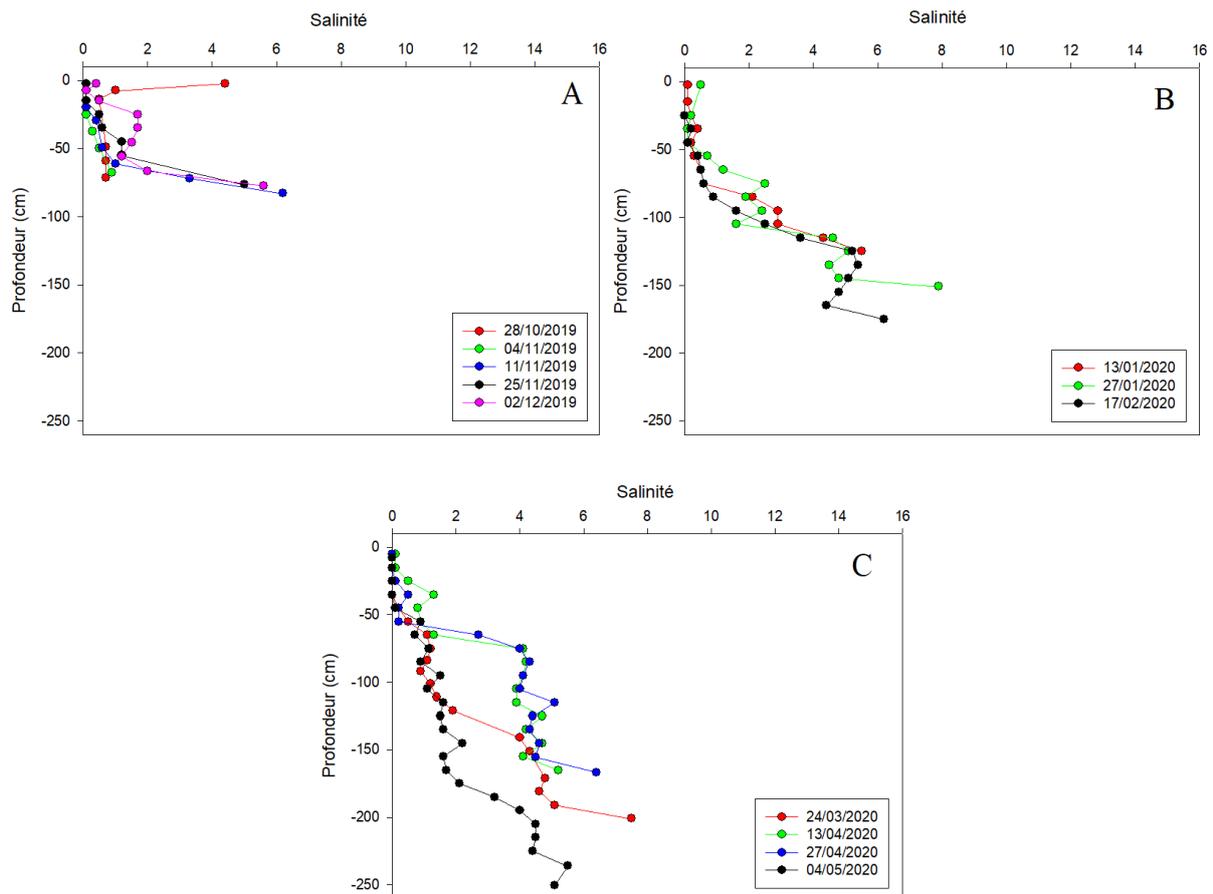


Figure 10 : Salinité en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Les valeurs de salinité maximales pour la MYI sont observées majoritairement en bas de la glace, alors que la couche de surface (50 premiers cm) a une salinité proche de zéro. Les salinités varient de 0.1 à 6.2 pour le leg 1, de 0 à 7.9 pour le leg 2 et enfin de 0 à 7.5 pour le leg 3 (Figure 10).

Il existe également une variation de l'épaisseur de la glace au fil du temps, la profondeur maximale de la FYI pour le leg 1 est de 65 cm (variant entre 35 cm et 65 cm), 115 cm pour le leg 2 (variant entre 85 cm et 115 cm) et 206 cm (variant entre 161 et 206 cm) pour le leg 3 (Figure 9). Le leg 4 possède une épaisseur inférieure au leg 3 avec une profondeur maximale de 167 cm (variant entre 85 cm et 167cm) (Figure 9).

L'épaisseur de la MYI varie de 68 à 78 cm pour le leg 1, de 125 à 175 cm pour le leg 2 et enfin de 165 à 250 cm pour le leg 3 (Figure 10).

4.2 Volume des saumures

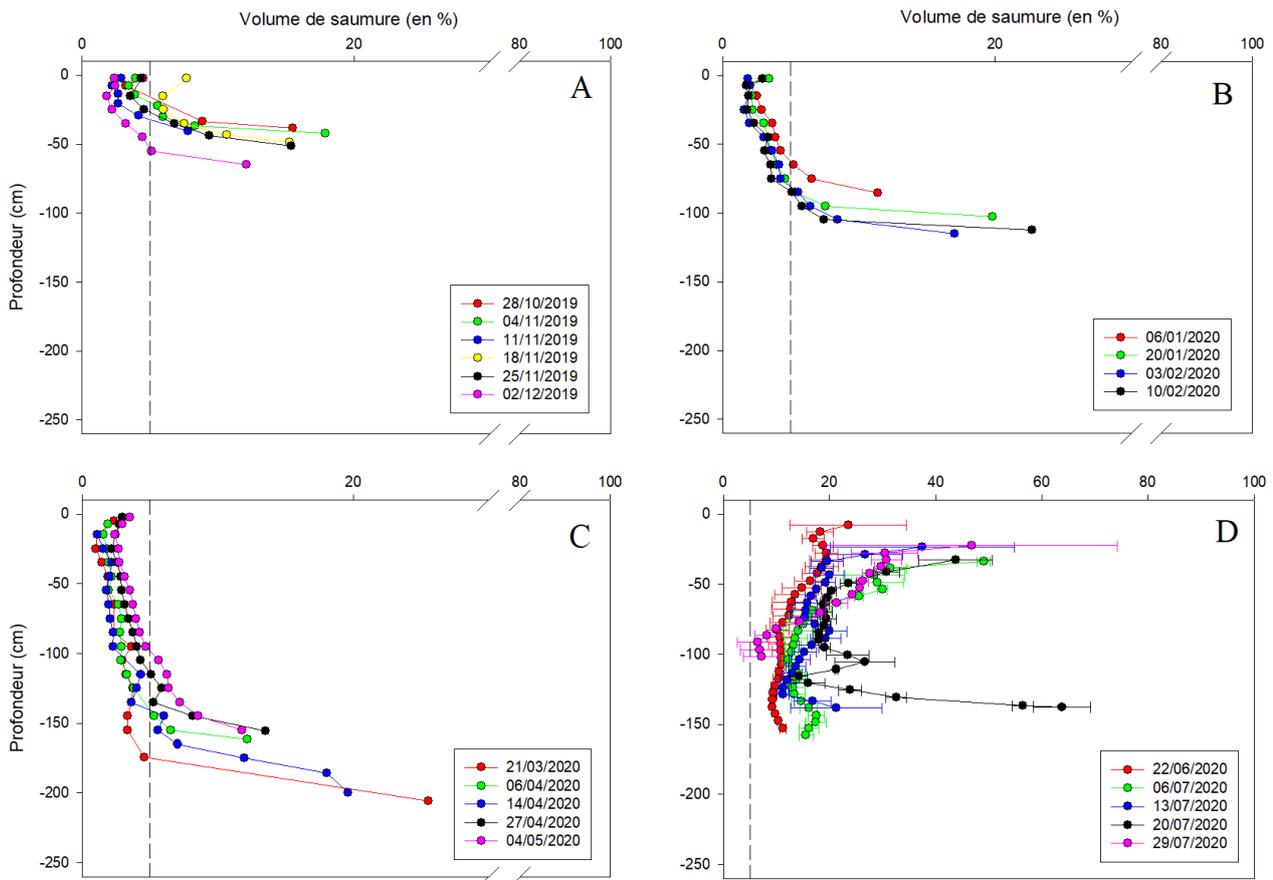


Figure 11 : Volume de saumure pour les carottes de glace FYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%.

Le volume de saumure est inférieur au seuil de 5% sur la majeure partie de la glace pour la FYI (Figure 11). Nous pouvons donc considérer que la glace est imperméable sur cette partie. A noter néanmoins que le volume augmente rapidement à la base de la carotte qui est perméable. Dans le cas du leg 4 les moyennes sont représentées avec les écarts-types correspondants, étant donné que nous avons des répliqués pour la salinité (voir **4.1 Salinité**).

Le volume de saumure pour le leg 4 est largement supérieur à 5% quel que soit la profondeur de la glace, ce qui laisse supposer une glace entièrement perméable.

Les valeurs les plus importantes se trouvent aux extrémités de la carotte.

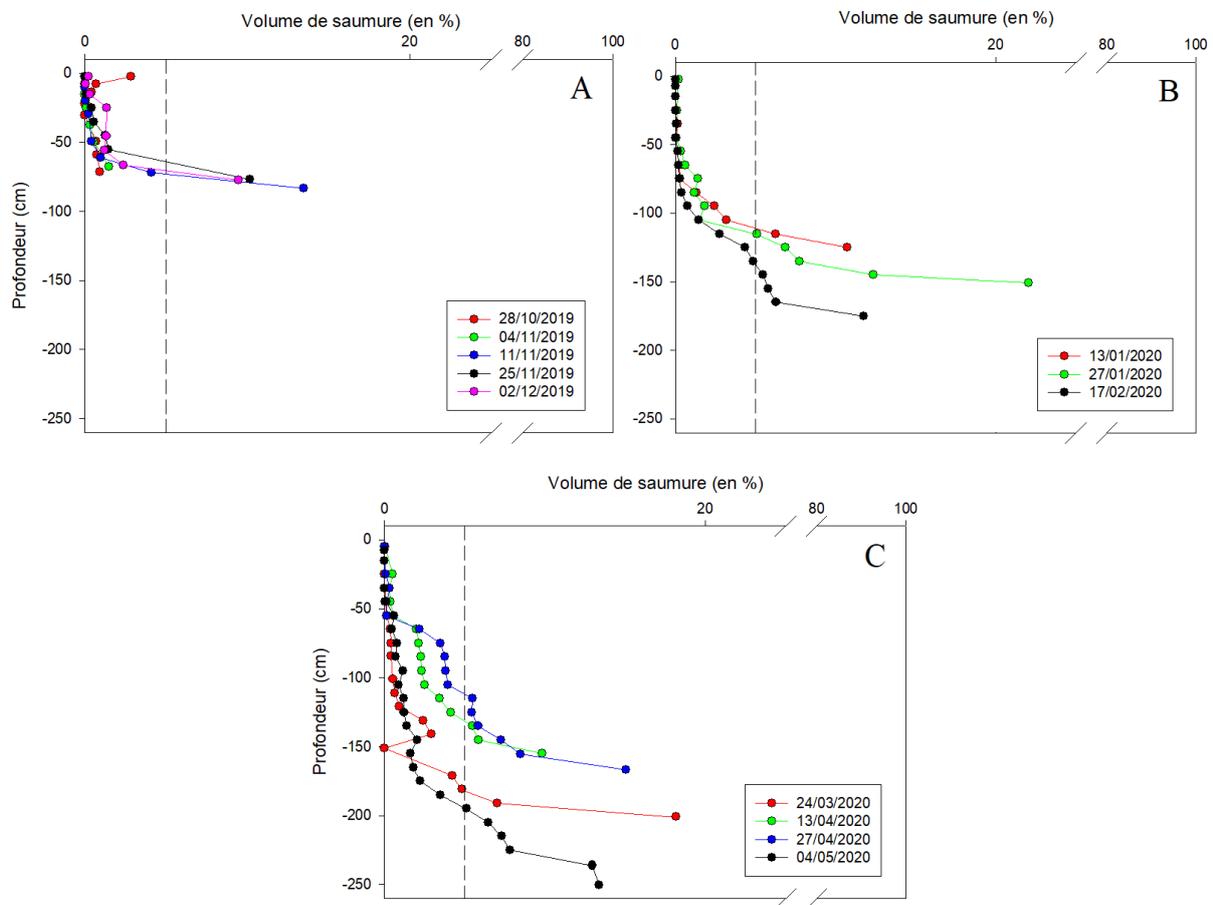


Figure 12 : Volume de saumure pour les carottes de glace MYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%.

La glace MYI présente un profil similaire à la FYI pour les trois premiers legs, la glace est majoritairement imperméable avec un volume de saumure plus important à la base de la glace (Figure 12).

A noter que dans les trois legs les 50 premiers cm de la glace possèdent un volume de saumure inférieur à 1% (Figure 12).

4.3 Le méthane

4.3.1 Concentrations brutes

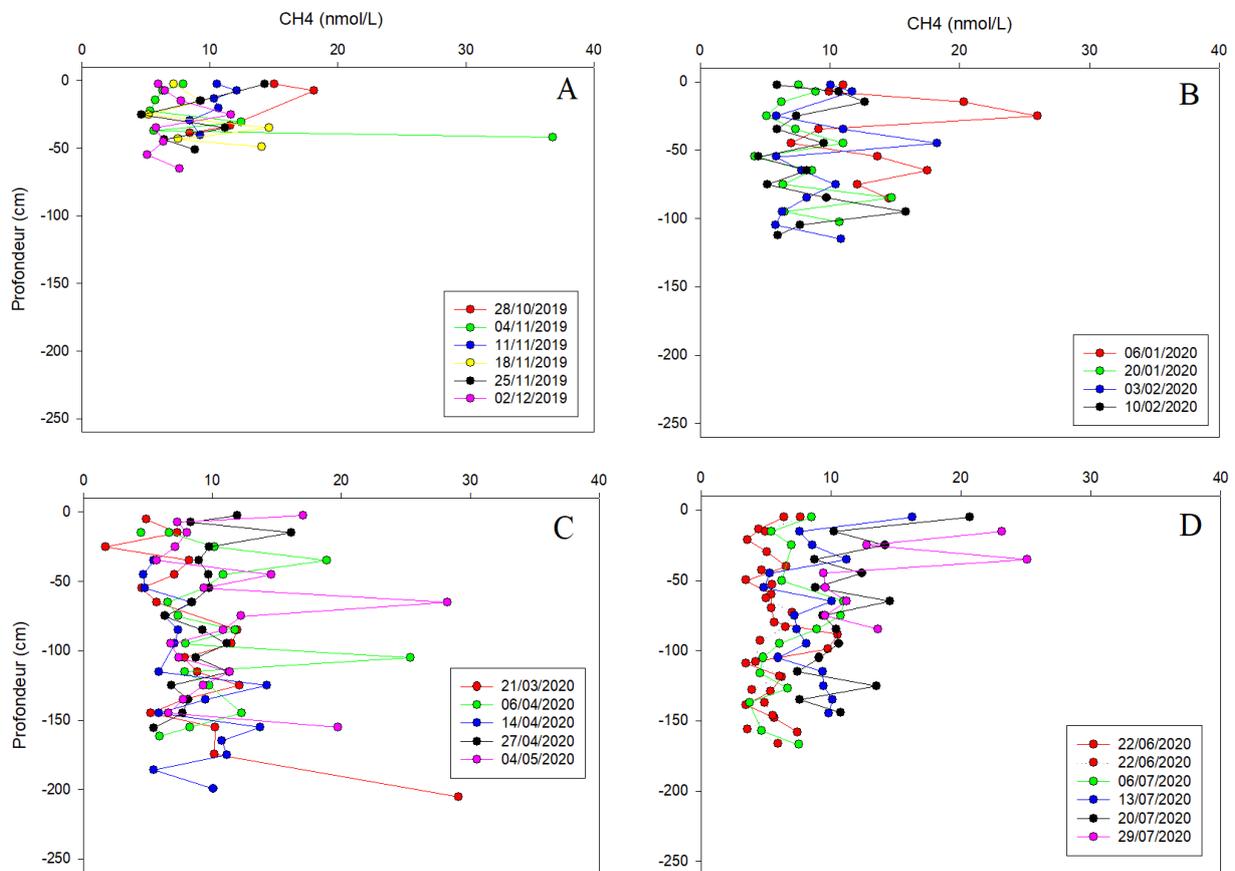


Figure 13 : Concentrations de méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). Dans le cadre du leg 4 deux répliquats existent pour le 22/06.

Les concentrations brutes de méthane de la FYI ne suivent pas une tendance claire quel que soit le leg considéré (Figure 13). Les concentrations sur l'ensemble de la glace pour le leg 1 varient majoritairement de 4.6 à 18.1 nmol/L, il existe néanmoins une valeur extrême à 36.8 nmol/L. Les concentrations sont comprises entre 4.2 et 26 nmol/L pour le leg 2 et entre 0.8 et 29.1 nmol/L pour le leg 3 (Figure 13). Enfin, à l'exception de deux valeurs sous le seuil de détection dans la même série du 06/07/2020, les concentrations varient entre 3.4 et 25 nmol/L pour le leg 4.

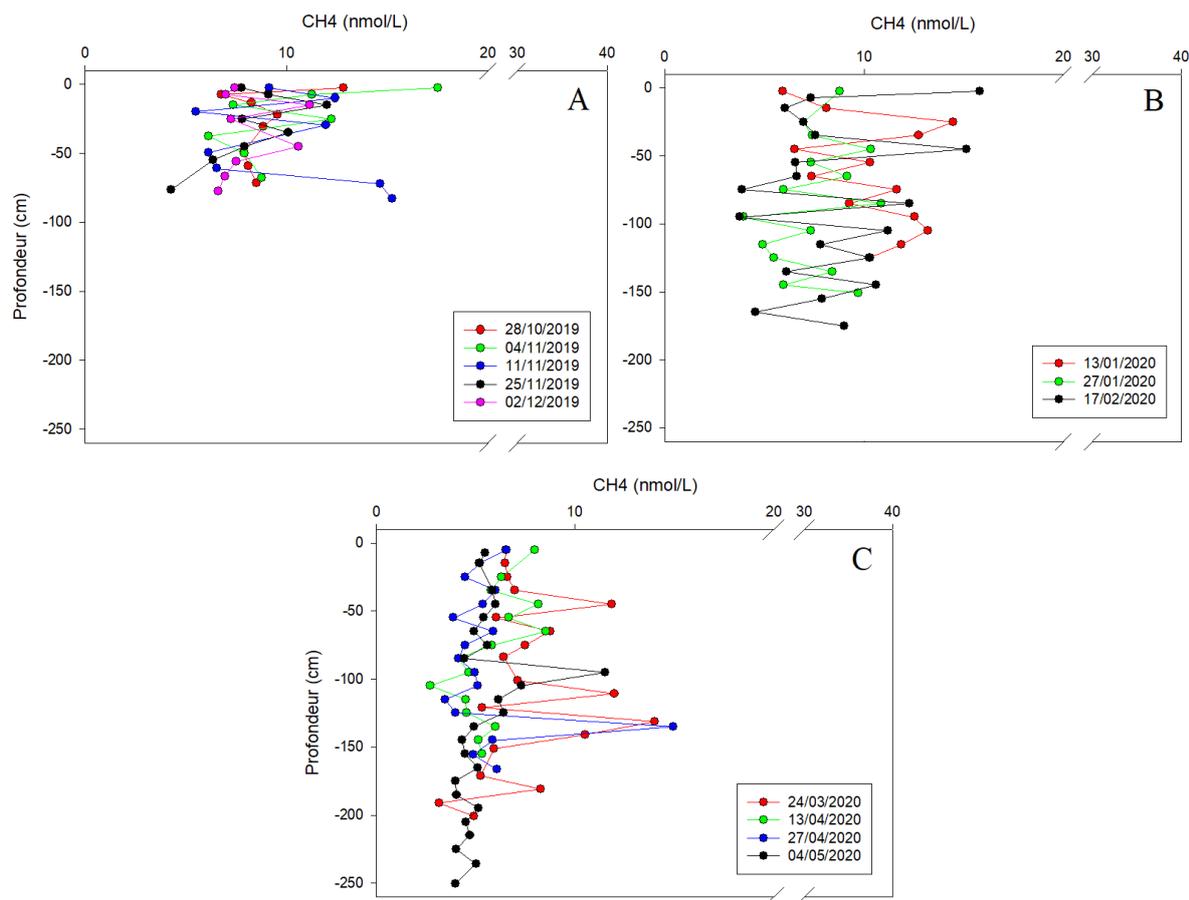


Figure 14 : Concentrations brutes de méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Les concentrations brutes de CH₄ de la glace de MYI restent dans les mêmes gammes de valeurs que celles de la FYI, les valeurs varient de 4.3 à 17.5 nmol/L pour le leg 1, de 3.8 à 15.8 nmol/L pour le leg 2 et enfin de 3.5 à 14.9 nmol/L pour le leg 3 (Figure 14). De même que pour la glace FYI, les concentrations ne suivent pas une tendance claire quel que soit le leg considéré.

À basse concentration le méthane est proche de la limite de détection du chromatographe gazeux, ce qui s'explique entre autres par la faible sensibilité du capteur FID (Wilson et al., 2018). Les concentrations comprises entre 2 et 6 nmol/Kg sont dans la limite de détection selon Wilson et al (2018), bien que cela soit dépendant de l'appareil et de la configuration utilisée. La présence de concentrations parfois sporadiques pourrait se justifier par le fait que ces concentrations soient faibles et se situent donc dans les limites de détection de l'appareil de mesure.

Néanmoins les concentrations mesurées sur l'ensemble de la glace, pour la FYI et la MYI, sont dans la même gamme de valeurs que celles observées par Crabeck et al.(2014) dans le fjord de

Kapisillit (entre 1.8 et 12.1 nmol/L) et Zhou et al. (2014) dans la mer des tchouktches (entre 3.4 et 17.2 nmol/L) et cela quel que soit le lég considéré. Elles sont cependant bien inférieures à celles relevées par Uhlig et al. (2018) (entre 53 et 144 nmol/L) dans la même zone que Crabeck et al. (2014). Ces valeurs importantes sont justifiées par les auteurs par une activité microbienne dans la glace entre le prélèvement et l'analyse des carottes, ce qui s'appuie sur des analyses isotopiques (Uhlig et al., 2018).

Nos valeurs sont également légèrement inférieures à celles relevées par Lorenson and Kvenvolden(1995) dans la mer de Beaufort (de 15 à 40 nmol/L).

Enfin récemment Verdugo et al.(2020) a mesuré des concentrations variant de 4.7 à 5.5 nmol/L dans une glace de première année dans la mer de Svalbard.

Nous pouvons donc considérer que la gamme des valeurs mesurées est réaliste, bien que les valeurs exactes puissent être biaisées.

4.3.2 Concentrations normalisées

Les concentrations sont normalisées à une salinité de 5 afin de soustraire les variations de la concentration observées liées aux variations de salinité. C'est un outil couramment utilisé pour ce type d'étude, mais qui montre ici ses limites à basse salinité en produisant des valeurs aberrantes. Nous présentons néanmoins les calculs pour des valeurs de salinité non nulles, mais proches de zéro, car elles indiquent un fort découplage entre les concentrations en gaz et la salinité. Nous avons cependant écarté les observations réalisées pour des salinité nulles qui donnent des valeurs infinies.

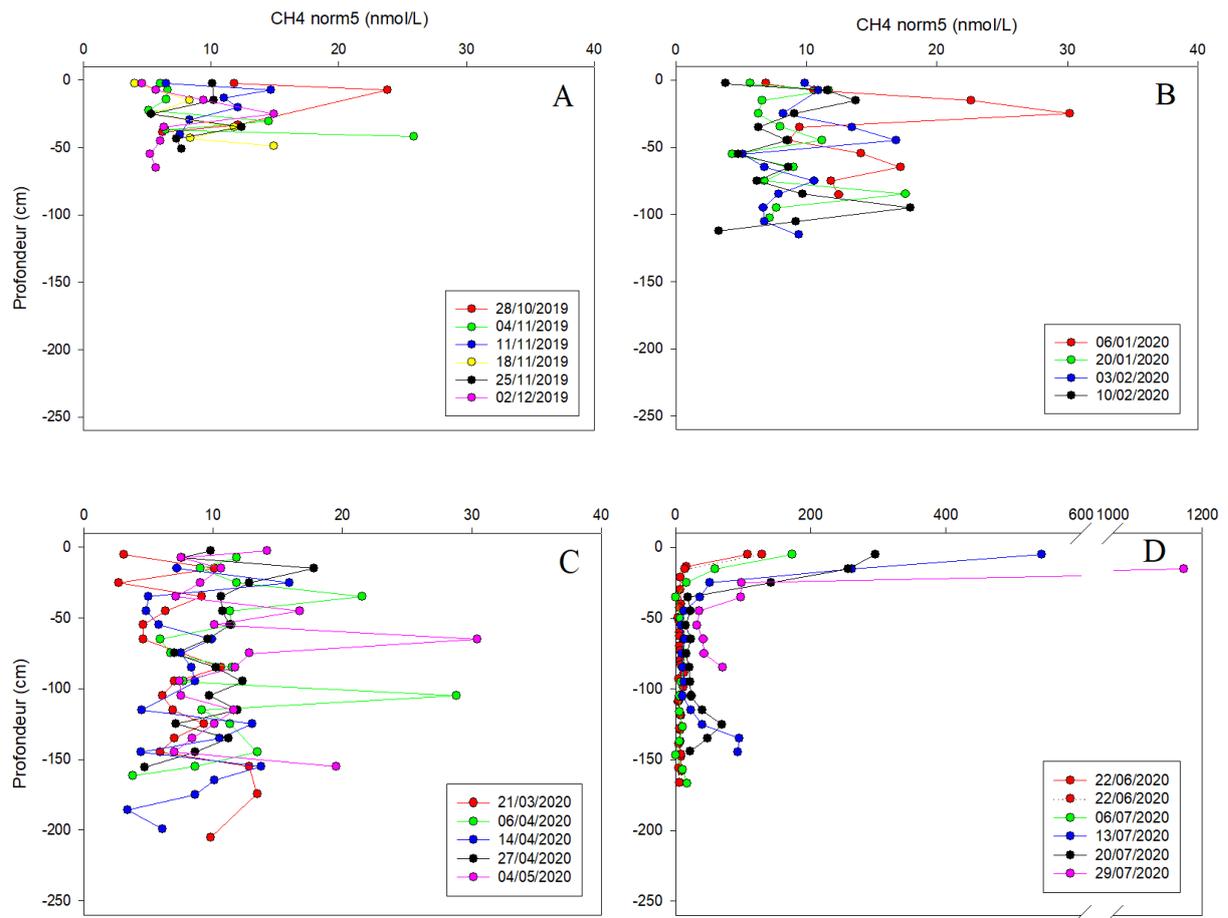


Figure 15 : Concentrations de méthane normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). A noter que dans le cadre du leg 4 les valeurs sont bien plus importantes que pour les autres leg, aussi l'échelle est différente.

Les concentrations normalisées pour la FYI varient entre 4 et 26 nmol/L pour le leg 1, 3 et 30 nmol/L pour le leg 2 et entre 3 et 30 nmol/L pour le leg 3 (Figure 15). Concernant le leg 4 les variations sont plus marquées, avec des valeurs entre 4 et 1156 nmol/L (Figure 15).

Les concentrations normalisées permettent de distinguer une dynamique claire lors du leg 4, la salinité au sommet et à la base de la glace est très faible (Figure 9) alors que les concentrations restent relativement constantes (Figure 13). Cette différence conduit à un profil normalisé avec des concentrations normalisées très élevées au sommet de la glace et également plus importantes au niveau de la base (Figure 15). Pour les autres legs les concentrations normalisées présentent des profils bien moins clairs et semblables aux concentrations brutes (Figure 13 à Figure 14).

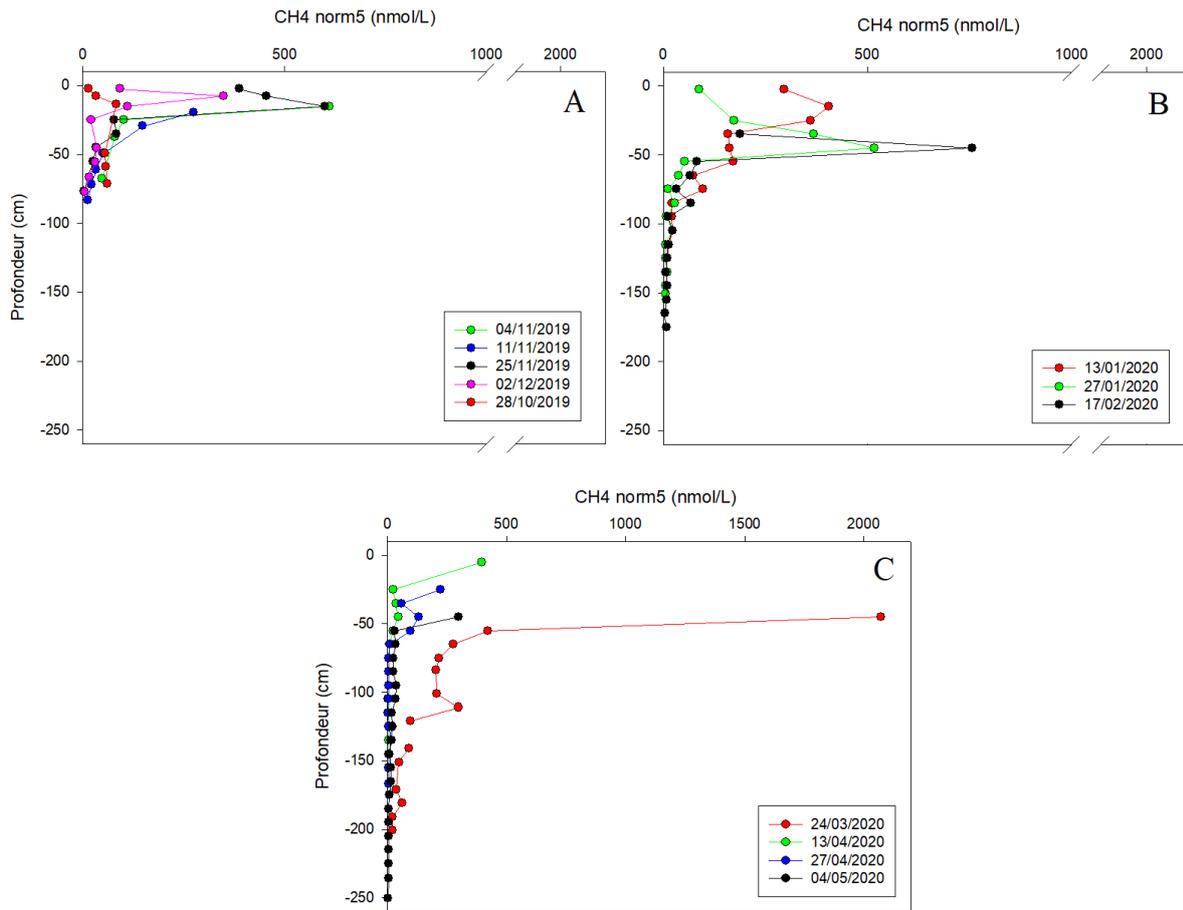


Figure 16 : Concentrations de méthane normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Dans le cas de la MYI les concentrations normalisées sont très élevées en surface (Figure 16), ce qui est lié à une très faible salinité tout comme pour la FYI du leg 4 (Figure 10).

Les concentrations normalisées varient entre 4 et 612 nmol/L pour le leg 1, de 5 à 758 nmol/L pour le leg 2 et enfin de 3 à 398 nmol/L pour le leg 3 (Figure 16).

4.3.3 Taux de saturation

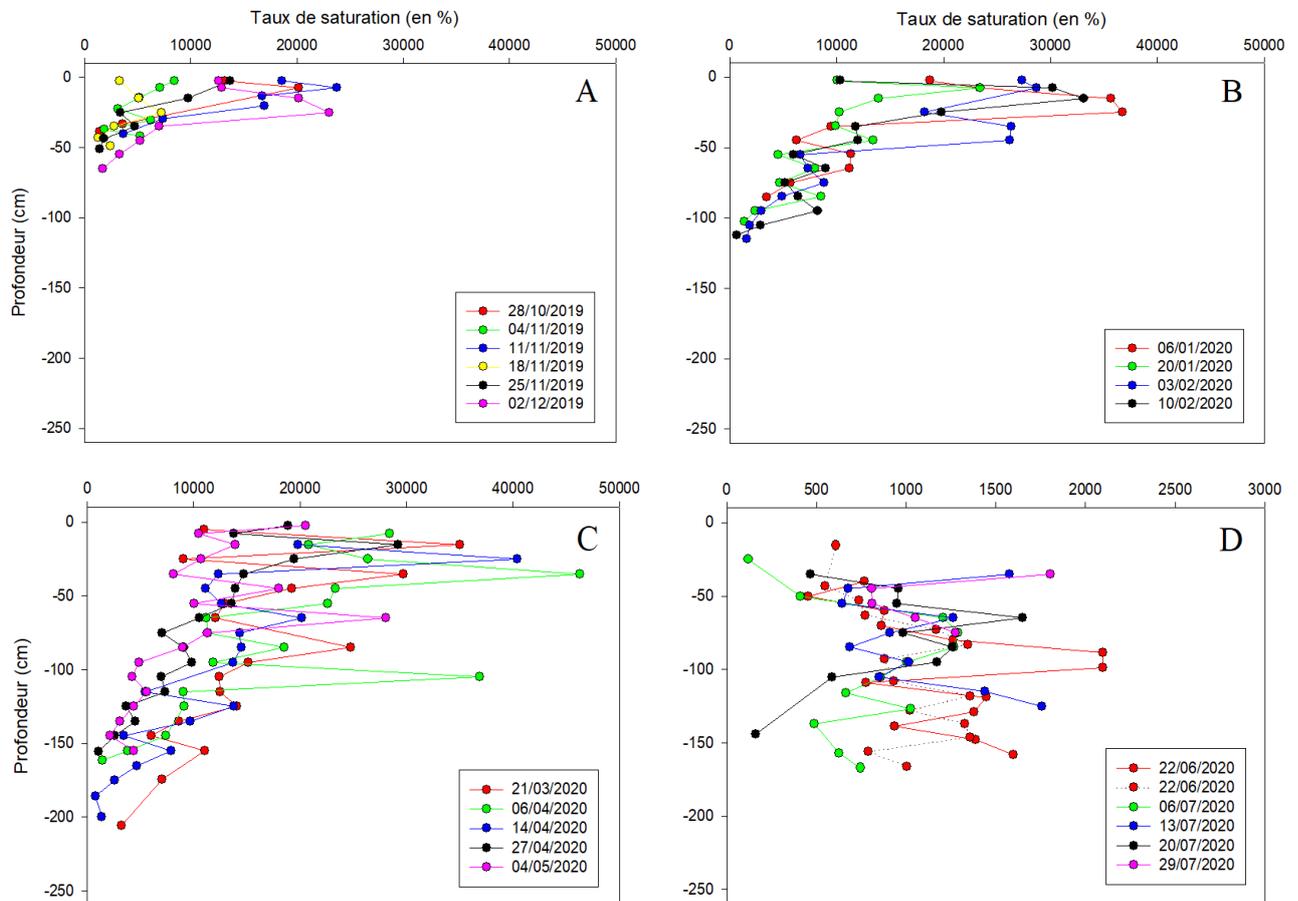


Figure 17 : Taux de saturation pour le méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4). A noter que l'échelle est différente pour le leg 4 en raison de valeurs bien inférieures.

Le taux de saturation pour la FYI est largement supérieur à 100 pour les trois premiers legs sur l'ensemble de la glace (Figure 17). La tendance est similaire dans les trois cas avec une augmentation à la surface (des maxima dans les 50 premiers cm) et une diminution avec la profondeur, les valeurs minimales de saturation étant de 1427% pour le leg 1, de 680 % pour le leg 2 et de 796% pour le leg 3. Les valeurs maximales sont de 23 734% pour le leg 1, 36 730% pour le leg 2 et 46 294% pour le leg 3 (Figure 17).

Les taux de saturation sont plus bas pour le leg 4 (de 119 à 2097%) mais restent néanmoins supérieurs à 100% (Figure 17).

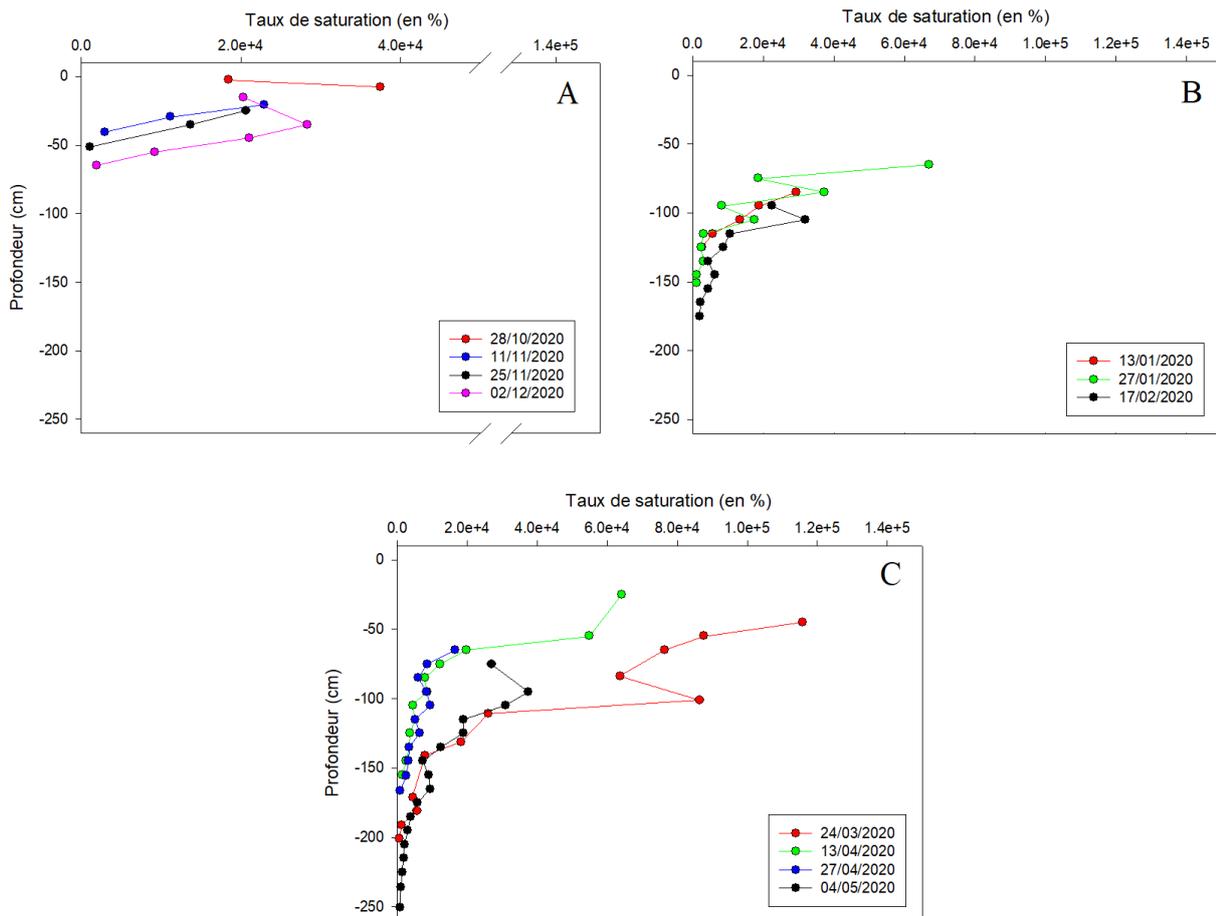


Figure 18 : Taux de saturation pour le méthane en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Dans le cas de la glace MYI les salinités très faibles pour certaines profondeurs ne permettent pas de calculer les saturations sur ces épaisseurs. Aussi les saturations présentées ne concernent qu'une partie réduite de la carotte (Figure 18) ou, pour le 04/11, aucune saturation n'a pu être calculée. Néanmoins les saturations mesurées et présentées ici sont largement supérieures à 100%. Les valeurs minimales sont de 1132% pour le leg 1, 1104% pour le leg 2 et 700% pour le leg 3. Les valeurs maximales sont de 37 455 % pour le leg 1, 66 908% pour le leg 2 et enfin 115 706% pour le leg 3 (Figure 18).

4.4 L'oxyde nitreux

4.4.1 Concentrations brutes

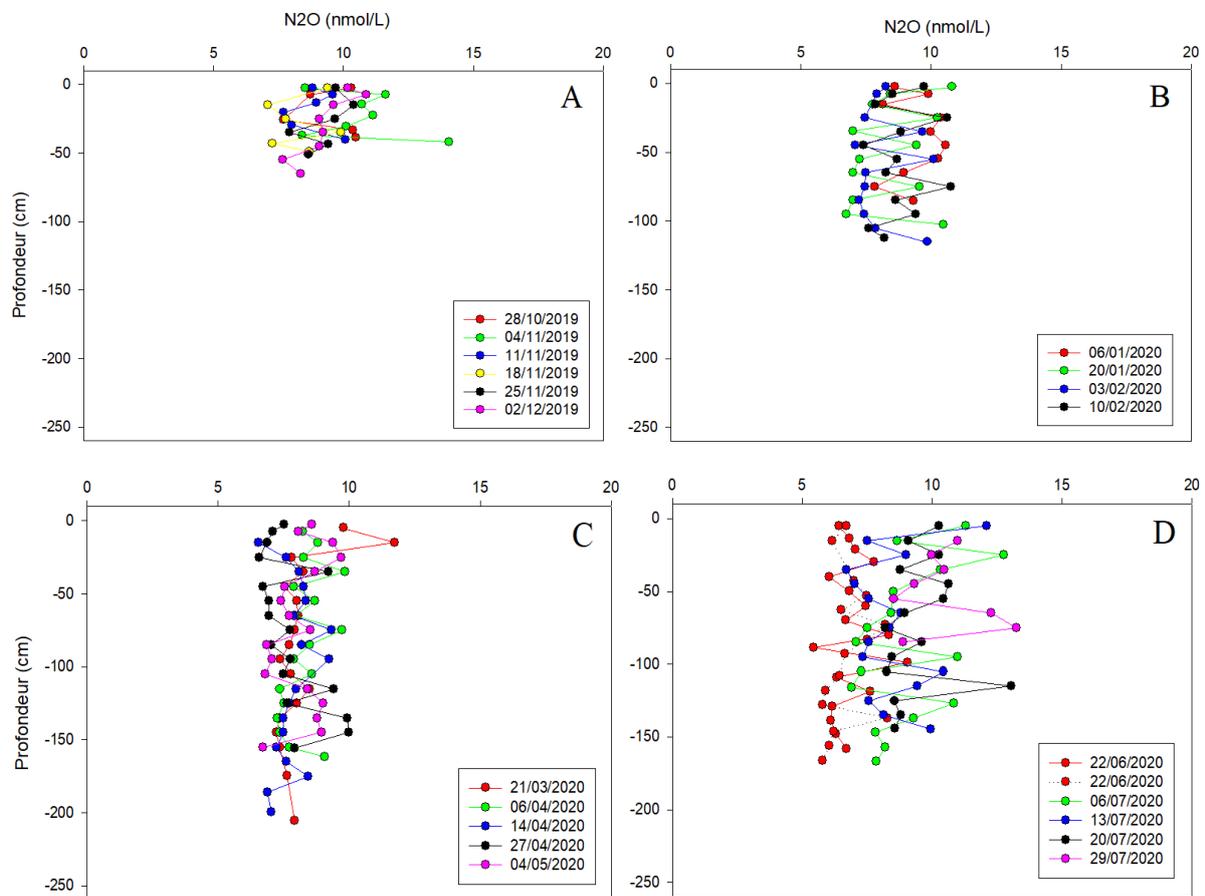


Figure 19 : Concentrations brutes d'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). Dans le cadre du leg 4 deux répliquats existent pour le 22/06.

Les concentrations brutes d'oxyde nitreux dans la glace de première année sont relativement constantes dans la glace mais également entre les différents legs (Figure 19).

Les concentrations varient de 7.1 à 14.1 nmol/L pour le leg 1, de 6.7 à 10.8 nmol/L pour le leg 2, de 6.5 à 11.7 nmol/L pour le leg 3 et enfin de 6 à 13.2 nmol/L pour le leg 4 (Figure 19).

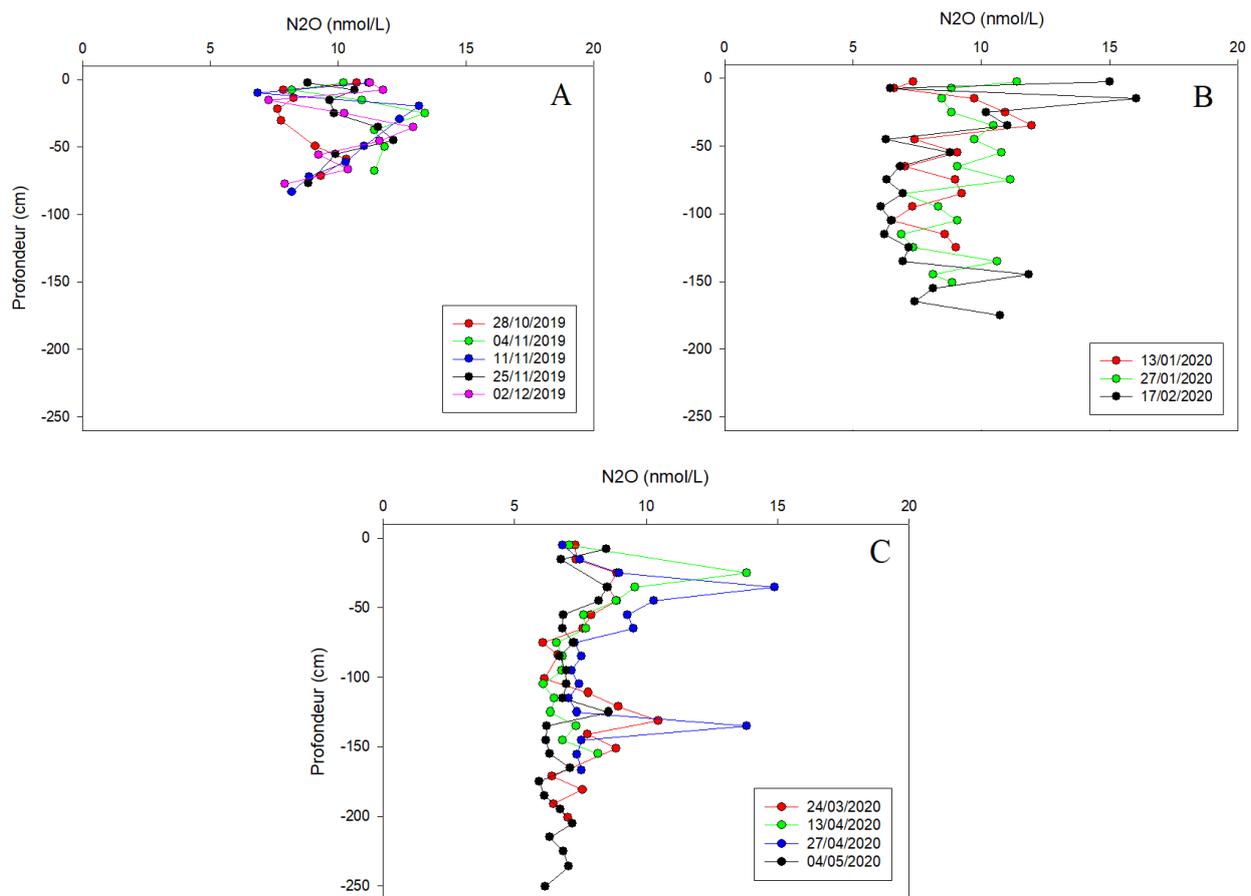


Figure 20 : Concentrations brutes d'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Les concentrations d'oxyde nitreux pour la MYI sont proches de celles de la FYI, avec des variations relativement faibles et des concentrations allant de 6.8 à 13.2 nmol/L pour le leg 1, de 6.1 à 16 nmol/L pour le leg 2 et de 6.1 à 14.9 nmol/L pour le leg 3 (Figure 20).

Les concentrations d'oxyde nitreux restent relativement constantes entre les legs et au sein de la glace, et cela que ce soit pour la glace de première année ou la glace de plusieurs années.

Les concentrations mesurées sont dans la gamme de celles relevées par Kotovitch (2018) dans le bassin de Nansen, soit de 2 nmol/L à 12 nmol/L, ainsi que celles relevées par Randall et al.(2012) dans le golfe d'Amundsen, soit des valeurs inférieures à 3 nmol/L jusqu'à 7.9 ± 1.1 nmol/L.

En termes de profil, Kotovitch (2018) a également mesurée des concentrations relativement uniformes dans la glace, sans distinction apparente entre la glace FYI et la glace MYI.

4.4.2 Concentrations normalisées

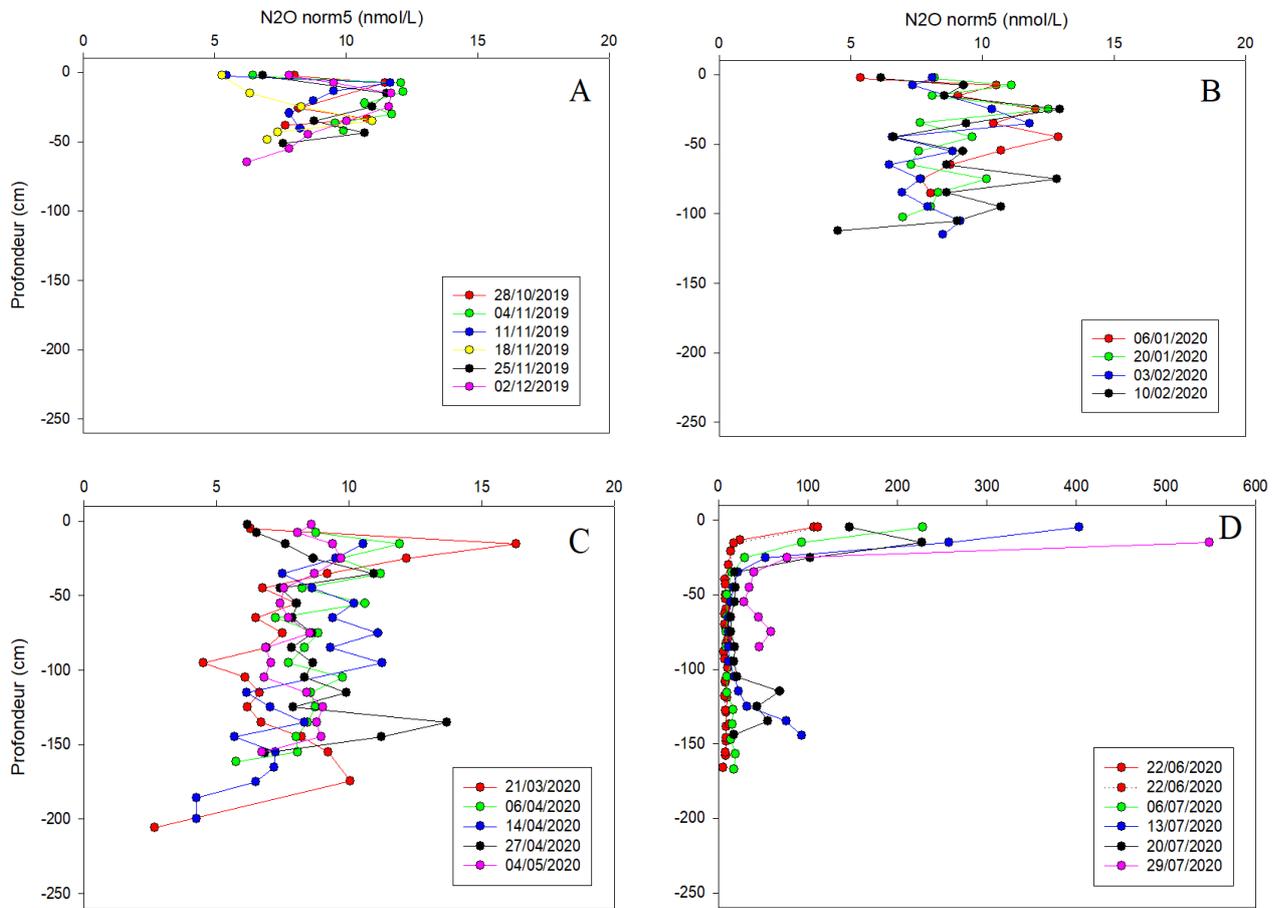


Figure 21 : Concentrations d'oxyde nitreux normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3 ; D=leg 4). A noter que dans le cadre du leg 4 les valeurs sont bien plus importantes que pour les autres leg, aussi l'échelle est différente.

Les concentrations normalisées pour la FYI varient entre 5 et 12 nmol/L pour le leg 1, 5 et 13 nmol/L pour le leg 2, 3 et 16 nmol/L pour le leg 3 et enfin entre 6 et 548 nmol/L pour le leg 4 (Figure 21).

Les profils pour les trois premiers legs ne présentent pas une tendance évidente, concernant le leg 4 les concentrations sont bien plus importantes en surface (Figure 21).

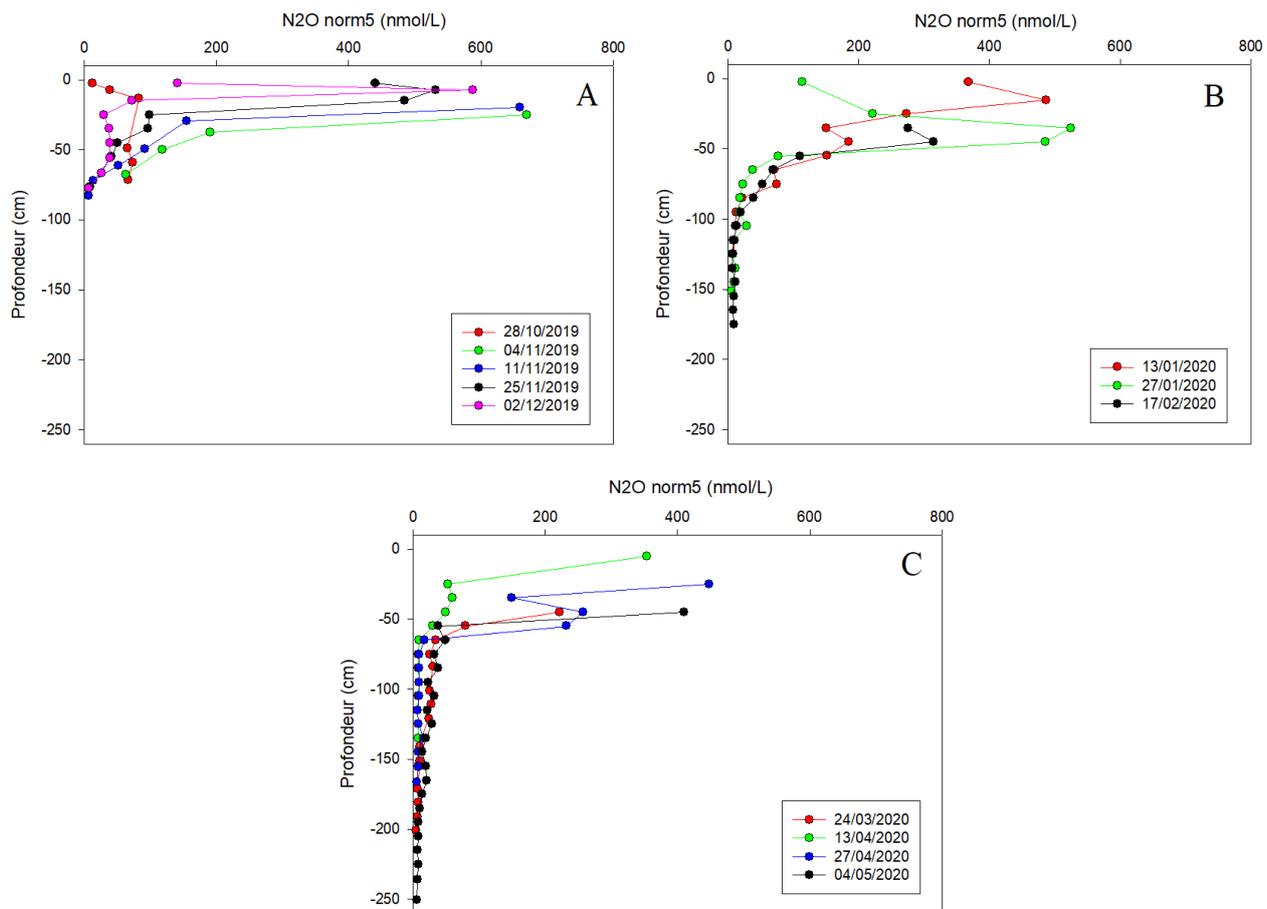


Figure 22 : Concentrations d'oxyde nitreux normalisées pour une salinité de 5 en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

Les concentrations normalisées pour la MYI varient entre 7 et 670 nmol/L pour le leg 1, 6 et 524 nmol/L pour le leg 2 et enfin entre 5 et 448 nmol/L pour le leg 3 (Figure 22).

A l'instar du méthane les concentrations normalisées d'oxyde nitreux pour la MYI présentent des valeurs très hautes au sommet de la glace et diminuent rapidement à partir de 50 cm (Figure 22).

4.4.3 Taux de saturation

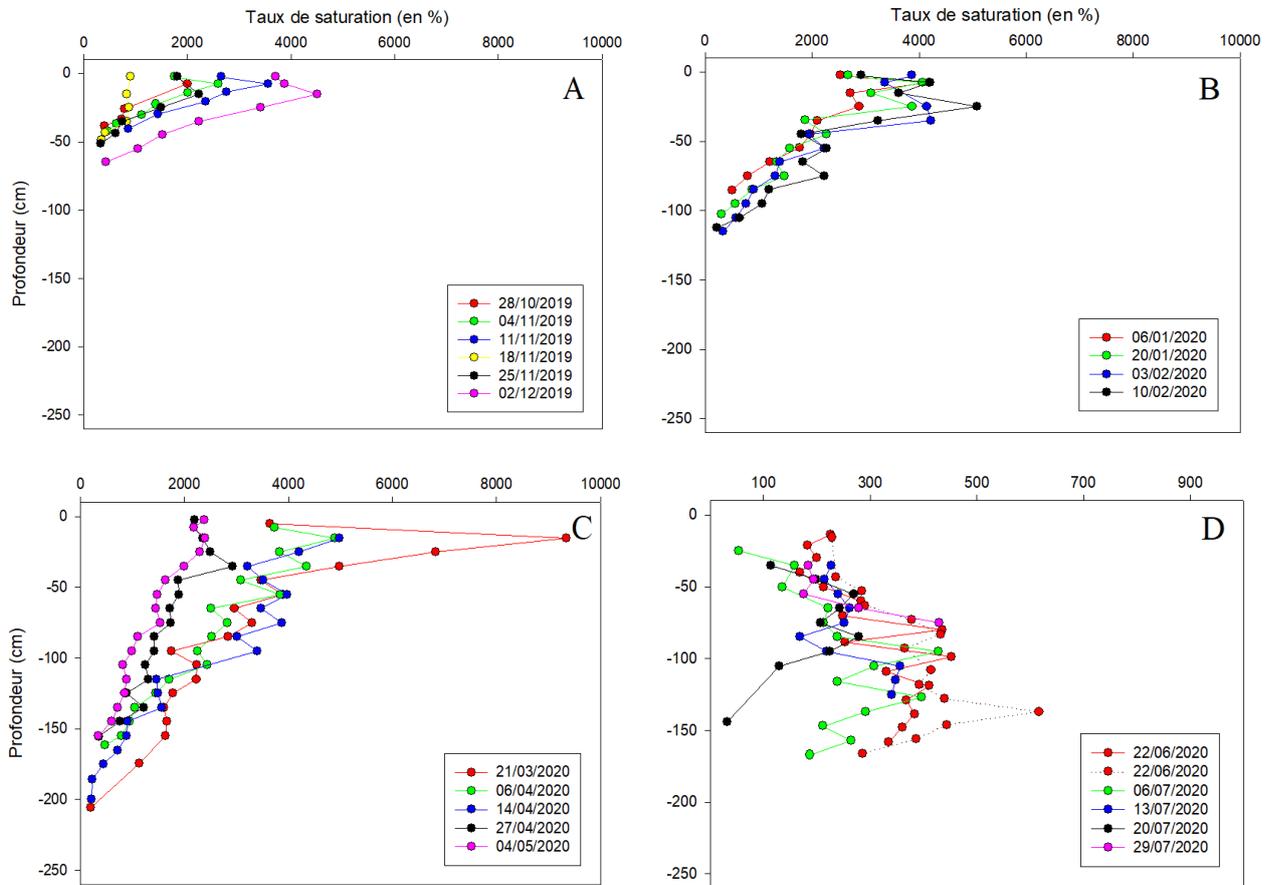


Figure 23 : Taux de saturation pour l'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de FYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3, D= leg 4). A noter que dans le cas du leg 4 l'échelle est différente en raison de valeurs bien inférieures.

Les taux de saturation de l'oxyde nitreux pour la glace FYI sont, tout comme pour le méthane, en large excès dans la partie supérieure de la glace pour les trois premiers legs. Les taux de saturation varient entre 328 et 4503% pour le leg 1, 214 et 5078% pour le leg 2, 196 et 9347% pour le leg 3, et enfin de 32 à 616% pour le leg 4 (Figure 23).

Les taux de saturations pour le leg 4 sont très proches de 100% en comparaison avec les autres legs.

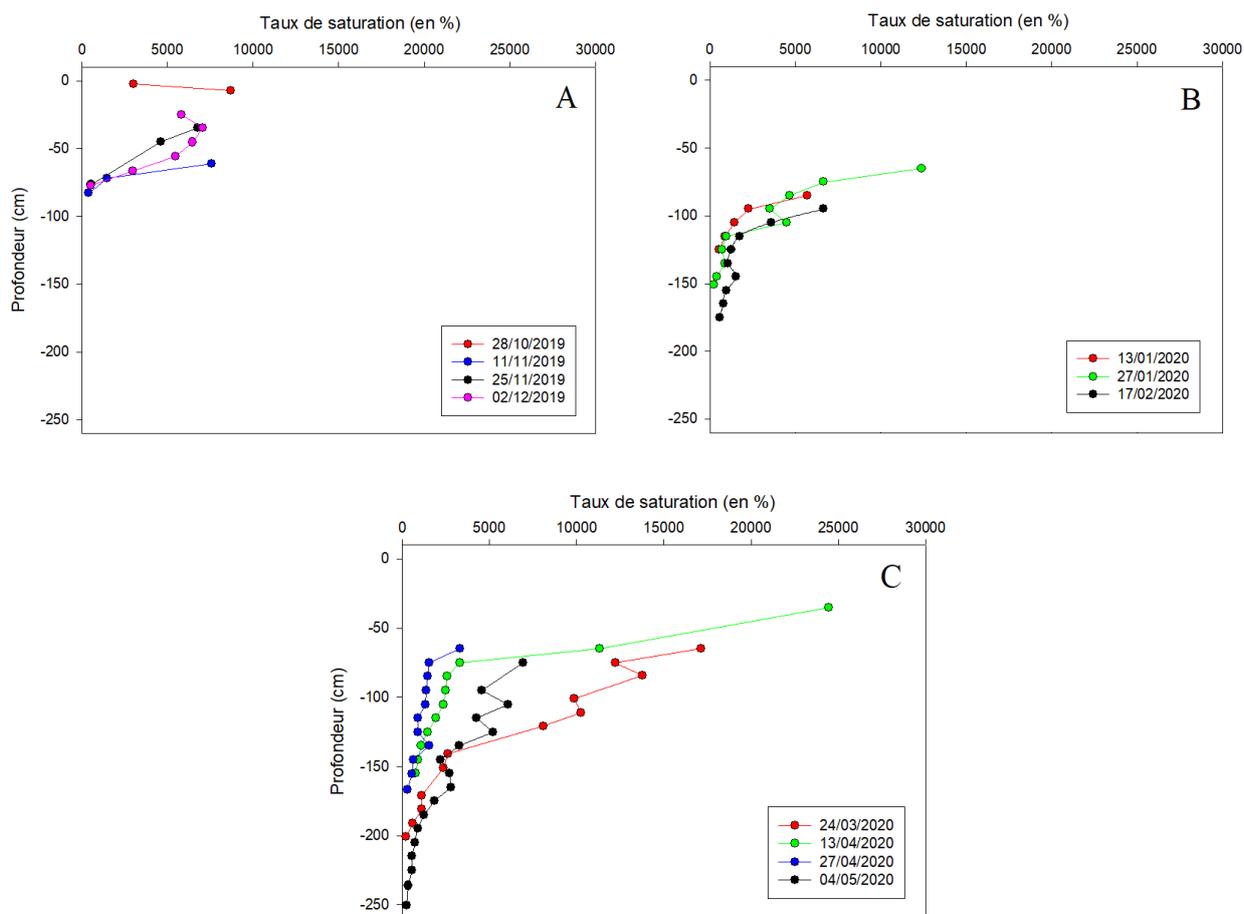


Figure 24 : Taux de saturation pour l'oxyde nitreux en fonction de la profondeur pour les carottes de MYI, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3).

A l'instar du méthane, les salinités très faibles pour certaines profondeurs ne permettent pas de calculer les saturations sur ces épaisseurs. Les taux de saturation pour la MYI restent néanmoins largement supérieurs à 100% sur l'ensemble de la glace (Figure 24).

Les valeurs maximales sont de 8710% pour le leg 1, 12 386% pour le leg 2 et 24 437% pour le leg 3 (Figure 24).

Les valeurs minimales sont de 368% pour le leg 1, 234% pour le leg 2 et enfin 230% pour le leg 3 (Figure 24).

4.5 Concentrations normalisées dans l'eau de mer

Les concentrations en méthane et en oxyde nitreux dans l'eau de mer normalisés à une salinité de 5 (afin de pouvoir comparer avec les concentrations normalisées de la glace de mer) sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 1).

Tableau 1: Concentrations brutes et normalisées de méthane et d'oxyde nitreux pour l'eau de mer en surface

Date	CH ₄	CH ₄ norm5	N ₂ O	N ₂ O norm5
01/11/2019	6.02	0.6	13.98	2.17
13/11/2019	5.55	0.8	14.50	2.20
19/11/2019	5.97	0.9	15.3	2.35
05/12/2019	6.17	1	14.99	2.31

5. Discussion

5.1 Profil physique

5.1.1 Glace de première année (FYI)

La salinité des carottes de FYI pour les trois premiers legs (Figure 9) correspond à un « C-shape profile » (Malmgren, 1927; Petrich and Eicken, 2016). Ce profil de salinité indique que la glace est en croissance, ce qui s'observe également par l'augmentation de l'épaisseur de la glace entre les legs 1 et 3 (Figure 9). Le principal mécanisme à l'origine de cette désalinisation à la base de la glace est le drainage par gravité (Cook et al., 2019; Notz and Worster, 2009). Ce phénomène repose sur un profil de densité instable lors de la formation de la glace (Turner et al., 2013). En effet chaque gradient de température dans la glace est lié à un gradient de salinité dans les saumures pour maintenir l'équilibre, or en hiver le refroidissement en surface engendre une diminution de la température au sommet de la glace, ce qui provoque une hausse de la densité et une instabilité avec la base de la glace (Cook et al., 2019; Notz and Worster, 2009; Turner et al., 2013). En fonction de la perméabilité de la glace, cette instabilité peut conduire à un remplacement des saumures par l'eau de mer sous-jacente moins salée (Cook et al., 2019; Notz and Worster, 2009; Turner et al., 2013). L'écoulement des saumures entraîne la dissolution de

cristaux de glace et la formation de chenaux de saumures où l'écoulement descendant se concentre, l'écoulement ascendant est réalisé par convection à travers la matrice intercrystalline (Turner et al., 2013; Worster, 1997). Un autre mécanisme à l'origine de la désalinisation, important dans la dynamique des gaz dans la glace, est le mécanisme d'expulsion des saumures (Notz and Worster, 2009). Lorsque la glace se refroidit les saumures vont commencer à se congeler, formant de la glace pure (Cook et al., 2019; Notz and Worster, 2009). La glace ayant une densité moins élevée que les saumures, elle va occuper un volume plus important, ce qui conduit à un accroissement local de pression (Crabeck et al., 2019), et éventuellement à la fracturation locale des cristaux. Le gradient de pression va conduire à une expulsion vers le haut ou le bas des saumures (Cook et al., 2019; Notz and Worster, 2009).

Durant le leg 4 le profil de salinité change (Figure 9) et présente un profil nommé « ?-shape profile » (Malmgren, 1927). La hausse de la température entraîne une fonte de la glace de surface ainsi que de la neige sus-jacente, ces eaux de fonte vont traverser la glace et remplacer les saumures en les expulsant dans l'océan, ce mécanisme est connu sous le nom de « flushing » (Eicken, 2002; Vancoppenolle et al., 2007). Cette fonte explique une partie de la diminution de l'épaisseur de la glace observée entre les legs 3 et 4, même s'il a toutefois été observée une ablation à la base (M. Shupe, communication personnelle).

Il est important de souligner que la percolation de l'eau de fonte peut être stoppée par la formation de glace fraîche interposée entre cette masse d'eau et la glace poreuse, phénomène connu sous le nom de « percolation blockage » (Polashenski et al., 2017). Ceci a comme conséquence la formation de bassins d'eau de fonte, ou « melt ponds » (Polashenski et al., 2012) qui occupaient une portion significative (> 50%) de la couverture de glace durant l'été lors de la campagne.

5.1.2 Glace de plusieurs années (MYI)

La glace de MYI présente une couche de très faible salinité en surface, avec des salinités principalement inférieures à 1 sur les 50 premiers cm (Figure 10). La présence de cette couche de glace de faible salinité à la surface est commune pour la glace de seconde année, où le « flushing » par les eaux de fonte conduit à une diminution de la salinité de la glace plus accentuée près du sommet de la glace. Il est d'ailleurs possible de lier la salinité à l'âge de la glace, les processus de désalinisation présentés précédemment ayant déjà été effectifs lors des précédentes saisons (Vancoppenolle et al., 2006), et la salinité diminue à chaque itération.

Néanmoins lors du prélèvement des échantillons les chercheurs ont observé que le site de prélèvement était constitué de « refrozen melt ponds », et non de glace de mer non altérée qui aurait perdu son sel du fait des processus de désalinisation. Comme vu précédemment les « melt ponds » ou bassins de fonte apparaissent lors de la fonte de glace de surface couplée à la formation d'une glace fraîche en dessous (Polashenski et al., 2012). Ces bassins peuvent geler en automne partiellement ou complètement et former des « refrozen melt ponds » (Flocco et al., 2015).

Les « refrozen melt ponds » sont caractérisés par une salinité proche de zéro et une texture granulaire semblable à celle de la glace d'eau douce (e.g. Tian et al., 2018). Bien que les données concernant la texture de la glace ne soient pas connues lors de la rédaction de ce mémoire, les profils de salinité concordent bien l'existence de ces « refrozen melt ponds » avec une couche de surface presque douce et un changement brutal de salinité correspondant au passage entre le « refrozen melt pond » et la glace MYI (Figure 10).

Il existe quelques études ayant mesurées la salinité en été de la MYI en Arctique. Ainsi Eicken et al. (1995), Tucker et al. (1999) ainsi que plus récemment Wang et al. (2020) ont pu relever des profils de salinité dans la glace MYI en été en Arctique, la couche de surface était presque douce et la salinité augmentait progressivement avec la profondeur, ce qui témoigne de la différence avec nos profils où l'augmentation est beaucoup plus brutale, appuyant donc l'hypothèse de la présence de « refrozen melt ponds ». Cette observation doit néanmoins être confirmée par les observations de la texture de la glace que nous n'avons pas encore pu consulter.

5.2 Dynamique potentielle des gaz dans la glace de mer

L'une des interrogations majeures concernant les gaz dans la glace de mer est la détermination de la phase sous laquelle se trouve les gaz. La phase va avoir un impact crucial sur les processus, et notamment sur le transport, un mécanisme critique pour déterminer les flux air-glace-eau potentiels. Deux principales hypothèses existent ici, la présence de ces gaz sous forme dissoute dans les saumures et la présence sous forme gazeuse dans des bulles emprisonnées dans les inclusions de la glace (Tison et al., 2016). Les impuretés, et notamment les composés dissous comme les sels, ou les gaz dissous sont concentrés dans les saumures, la matrice de glace étant quasiment exclusivement de l'eau pure. Les processus de désalinisation de la glace, et en particulier la migration des saumures vers le bas du fait de leur densité, et leur départ de la glace, vont faire diminuer la salinité de glace. Si on émet l'hypothèse que les gaz se trouvent majoritairement sous forme dissoute dans ces saumures, une diminution de la salinité doit

coïncider avec une diminution des concentrations brutes dans les mêmes proportions ; il s'agit d'une dynamique des gaz conservatrice avec la salinité (Tison et al. 2016). Toutefois, lors du leg 4 une diminution de la salinité est observée au sommet et à la base de la glace de première année (voir **5.1.1 Glace de première année (FYI)**) ce qui témoigne des processus de désalinisation, alors que les concentrations en gaz restent relativement constantes (Figure 13, Figure 19). Cette distinction s'observe plus clairement sur les profils normalisés, avec une augmentation du CH₄ normalisé et du N₂O normalisé au sommet et à la base de la glace de première année (Figure 15, Figure 21). Le découplage entre la salinité et les concentrations brutes permet d'émettre l'hypothèse que lorsque les sels sont évacués, le N₂O et le CH₄ restent dans la glace. Ainsi il est peu probable que la majorité des gaz soient dissous dans les saumures, mais au contraire qu'ils soient sous forme de bulles de gaz emprisonnés dans la glace.

Ceci est également confirmé par la présence de gaz à la surface (50 premiers cm) de la glace MYI (Figure 14, Figure 20) où la salinité est de zéro tout au long des saisons (Figure 10).

Deux autres arguments permettent d'appuyer cette hypothèse. Tout d'abord les profils indiquant les volumes de saumure (voir **4.2 Volume des saumures**) montrent clairement des volumes très faibles de saumure dans la glace de FYI et de MYI en surface. Or comme vu précédemment les concentrations restent relativement constantes au sein de la glace, ce qui appuie la présence de gaz en dehors des saumures dans cette partie de la glace et donc probablement sous forme de bulles.

Enfin le calcul des concentrations de méthane et d'oxyde nitreux normalisés à une salinité de 5 indique que les concentrations normalisées dans la glace sont significativement supérieures aux concentrations normalisées à 5 de l'eau de mer. Les concentrations normalisées de méthane pour la FYI et la MYI sont à minima 3 fois supérieures aux concentrations normalisées de l'eau de mer, et cela sur l'ensemble des legs (Figure 16, Figure 17, Tableau 1). Concernant l'oxyde nitreux les valeurs de concentrations normalisées dans la glace FYI et MYI sont à minima 2 fois supérieures aux valeurs normalisées pour l'eau de mer (Figure 21, Figure 22, Tableau 1).

Deux processus permettent d'expliquer cette présence de bulles dans la glace, et en enrichissement relatif par rapport à l'eau de mer sous-jacente : l'incorporation de bulles lors de la formation de la glace, bulles qui proviendrait de flux d'ébullition depuis le sédiment, et le « bubble driven enrichment » où la formation de bulles est provoquée par l'abaissement de la solubilité dans les saumures, cette formation de bulles s'accompagnant d'un enrichissement progressif en gaz dans la glace.

Incorporation de bulles issues de flux d'ébullition

L'incorporation dans la glace de bulles de méthane issues de flux d'ébullition a été relevé par Shakhova et al.(2015).

Si plusieurs études se sont penchées sur le devenir des bulles de méthane depuis les sédiments en milieu peu profond (inférieur à 100m) dans l'océan Arctique (e.g. Michel et al., 2021; Pohlman et al., 2017; Shakhova et al., 2015, 2010; Thornton et al., 2016), il n'existe à ce jour à notre connaissance aucune étude portant sur l'ébullition dans la zone de dérive de MOSAiC (Figure 25).

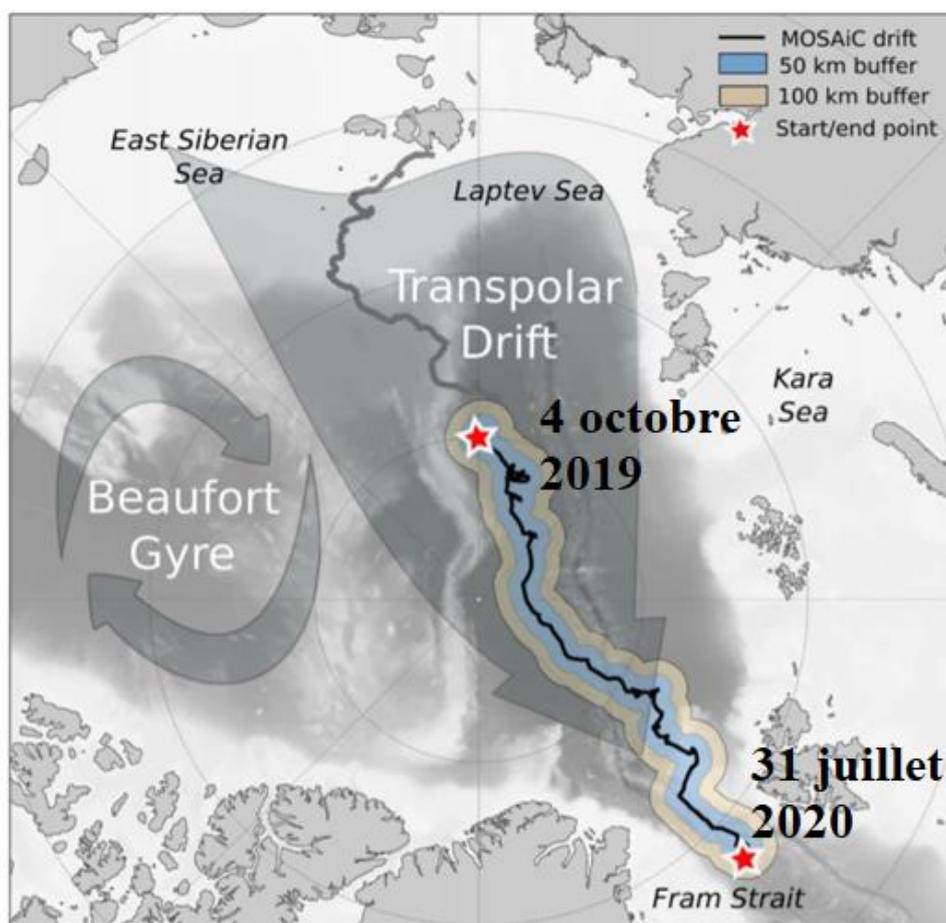


Figure 25 : Trajet de la dérive de l'expédition MOSAiC. Les étoiles rouges représentent le point de départ (4 octobre 2019) et le point d'arrivée (31 juillet 2020). La bande grise au premier plan correspond à la banquise MOSAiC qui provient des nouvelles îles sibériennes. La couleur grise en arrière-plan indique la bathymétrie. Adapté d'après (Krumpen et al., 2021).

Cependant l'ébullition depuis les sédiments est associée à une ascension rapide des bulles, limitant l'équilibration des gaz avec l'eau lors de la remontée (Keller and Stallard, 1994). Aussi, si les bulles peuvent atteindre la surface en milieu peu profond (e.g. McGinnis et al., 2006;

Michel et al., 2021; Shakhova et al., 2010) il semble peu probable qu'en océan profond cela soit le cas. La zone de dérive du navire, en Arctique central (Figure 25), s'est faite au-dessus d'une profondeur variant de 2 à 4km, il est donc peu probable que les bulles puissent atteindre la surface dans cette zone.

Krumpen et al.(2020) ont néanmoins associés la présence de sédiments dans la glace de mer au fait qu'elle ait pu être en contact, lors d'une phase précoce de croissance, avec les eaux de la mer de Laptev (plateau continental Arctique Est) (Figure 25). Il est possible qu'un processus d'ébullition ait eu lieu dans cette zone. Aussi, si on ne peut écarter à ce stade la contribution des flux d'ébullition provenant du sédiment au sommet de la glace qui a été formée au-dessus du sédiment dans la mer de Laptev (Figure 25), nous pouvons cependant relever qu'à la base de la glace (Arctique Central profond), les concentrations en gaz sont du même ordre de grandeur que pour le sommet de la glace, alors que la contribution des flux d'ébullition doit être très faible du fait de la profondeur importante de la colonne d'eau lors de la formation de la glace (Figure 25).

« *Bubble-driven enrichment* »

L'accroissement de CO₂ dans la glace lors de la croissance a été décrit par Van der Linden (2020) comme le « *bubble-driven enrichment* ». Comme évoqué auparavant, la solubilité des gaz est liée à la température et à la salinité. Lorsque la glace se forme, la solubilité dans les saumures diminue en raison de l'augmentation de la salinité. La sursaturation des gaz conduirait à la nucléation de bulles qui vont majoritairement migrer vers le sommet de la glace en raison de leur flottabilité (Tison et al., 2016). Il a été décrit que ces bulles vont pouvoir se retrouver piégées dans la matrice de glace sous la couche superficielle imperméable (Tison et al., 2016). Le phénomène de drainage des saumures (voir **5.1.1 Glace de première année (FYI)**) va entraîner un remplacement des saumures par l'eau de mer sous-jacente, et donc apporter de l'eau enrichie en gaz. Cette eau sera soumise à la diminution nette de la solubilité des gaz dans les saumures, entraînant potentiellement la formation et migration de bulles et donc l'augmentation de la concentration des gaz dans la glace de mer (van der Linden, 2020). La concentration normalisée à une même salinité dans la glace de mer est donc à terme plus importante que celle de l'eau de mer du fait de l'accumulation de ces bulles dans la matrice de la glace.

Les mesures de la signature isotopique du méthane prévus dans le projet MOSAiC sont susceptibles de donner des informations sur la source de méthane, mais à ce stade nous faisons quand même l'hypothèse que la formation de bulles dans la glace est sans doute plutôt liée à des processus physiques lors de la formation de la glace, plutôt qu'à un transport de méthane depuis le sédiment. Ce transport est significatif dans certaines zones comme le plateau Est Sibérien (Shakhova et al., 2015, 2010; Steinbach et al., 2021), mais peut être localisé et sa contribution à plus grand échelle aux flux de méthane est sujette à débat (Thornton et al., 2020).

5.3 Échanges potentiels avec l'atmosphère

5.3.1 leg 1 à leg 3

En hiver et au printemps la glace FYI est entièrement sursaturée en méthane et en oxyde nitreux par rapport à l'atmosphère (voir **4.3.3 Taux de saturation** et **4.4.3 Taux de saturation**). Le pourcentage de saumure indique néanmoins que selon le seuil de 5% (Golden et al., 1998), la glace est considérée comme imperméable durant cette même période (voir **4.2 Volume des saumures**).

Dans un premier temps il est important de noter que le calcul du taux de saturation se base sur le postulat que les gaz sont entièrement sous forme dissoute dans les saumures, ce qui n'est probablement pas le cas ici comme nous l'avons vu précédemment.

Cependant les sursaturations excessives donnent tout de même une indication sur le rôle de la glace comme une source de méthane et d'oxyde nitreux vers l'atmosphère, ces forts gradients devant conduire à des flux de méthane et d'oxyde nitreux depuis la glace vers l'atmosphère.

Des flux de CO₂ ont déjà été observés depuis une glace considérée comme imperméable en hiver par Van der Linden (2020), Miller et al. (2011) et Sievers et al. (2015). La présence de ces flux permet de supposer qu'il existe une dynamique similaire pour le méthane et l'oxyde nitreux. Donc en hiver et au printemps, malgré le fait que la glace soit considérée comme imperméable, la glace agirait comme une source de CH₄ et de N₂O pour l'atmosphère.

La présence de ces flux peut s'expliquer par deux hypothèses : i) une mauvaise connaissance du seuil de perméabilité et ii) la présence de fractures de la glace à micro-échelle.

La première hypothèse correspond à la définition même du taux de perméabilité. En effet dans ce mémoire nous avons considéré que le seuil de perméabilité pour les gaz était similaire à celui des liquides. Or à ce jour le seuil de perméabilité des gaz dans la glace n'est pas bien défini et reste débattu. Le principe théorique repose sur l'idée que les bulles vont migrer vers le haut à travers les réseaux de saumures, or de par leur tortuosité ces réseaux vont limiter le mouvement

ascendant des bulles (Zhou et al., 2013). Aussi le volume de saumure retenu comme seuil de perméabilité pour les gaz est considéré comme plus important que pour les liquides, soit entre 7.5 et 10% selon les observations sur le terrain (Zhou et al., 2013) et un seuil de 10% selon les modèles (Moreau et al., 2014).

Néanmoins Van der Linden (2020) a supposé, en se basant sur ses profils de $p\text{CO}_2$ et des mesures de flux de CO_2 , que le seuil de perméabilité pour les gaz dans la glace de mer se situerait sous le seuil de 5%.

Une étude récente a également mesuré un seuil de perméabilité pour les liquides dans la glace bien plus faible que le seuil admis de 5% (Maus et al., 2020). Les chercheurs ont utilisé une technique basée sur la combinaison de l'imagerie par rayons X et des simulations numériques (Maus et al., 2020). Ils ont ainsi estimé que le seuil de perméabilité dans leur glace était d'un volume de saumure de $2.4 \pm 0.3\%$, soit près de deux fois moins que le seuil admis de 5% (Cox and Weeks, 1988; Golden et al., 2007, 1998; Petrich et al., 2006).

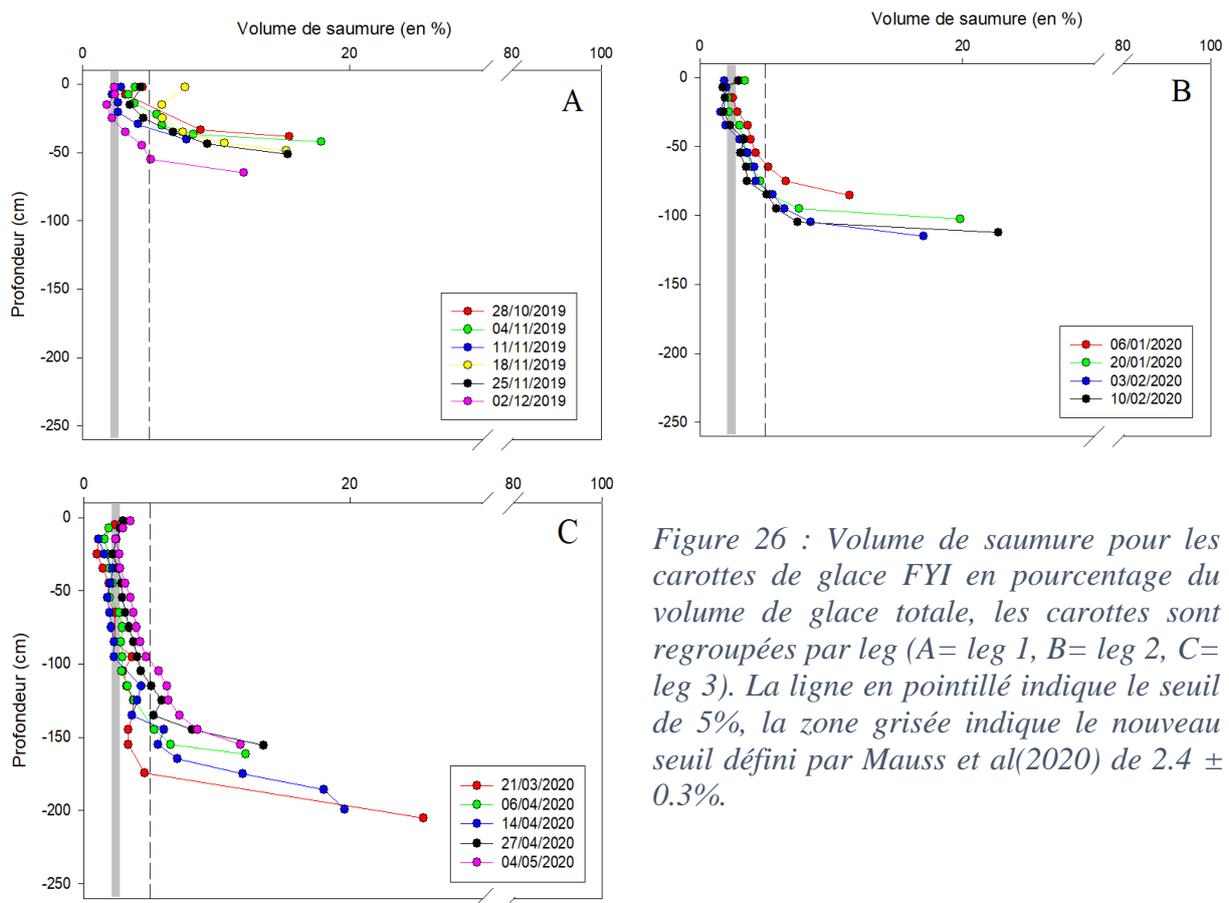


Figure 26 : Volume de saumure pour les carottes de glace FYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%, la zone grisée indique le nouveau seuil défini par Mauss et al(2020) de $2.4 \pm 0.3\%$.

En considérant ce nouveau seuil et en admettant comme précédemment que le seuil de perméabilité des gaz dans la glace est similaire à celui des liquides, nous pouvons relever qu'une partie plus importante de la glace FYI pour les trois premiers legs s'avère être perméable (Figure 25). En surface (50 premiers cm), la glace pour le leg 1 devient par exemple perméable pour la majorité des échantillons.

La seconde hypothèse permettant de justifier l'argument d'un flux depuis une glace considérée comme imperméable est la présence de « micro-cracks » dans la partie supérieure de la glace. Cet argument a été avancé par Van der Linden (2020) pour justifier la présence des flux de CO₂ depuis une glace imperméable en hiver. La présence de micro-fractures dans le sommet de la glace a notamment été observée en Arctique par Dempsey et al. (2018) à travers une étude acoustique. Ces micro-fractures pourraient permettre d'augmenter localement la perméabilité et donc entraîner un flux vers l'atmosphère. L'apparition de fracture en Arctique est associée à un stress thermique avec des chutes de température en hiver et au printemps (Milne, 1972).

Toutefois, ces flux de gaz vers l'atmosphère sont généralement associés à une diminution de la concentration en gaz de la glace en surface comme cela a été observé pour le CO₂ (Geilfus et al., 2013; Van der Linden et al., 2020) ou pour toute l'épaisseur de glace comme cela a été rapporté pour l'argon (Zhou et al., 2013). Or ces diminutions apparaissent peu marquées pour le CH₄ et le N₂O durant MOSAiC où les profils sont assez constants, que ce soit le long de la verticale, ou d'une station à une autre au cours de l'année. Il semble dès lors que les échanges de gaz à l'atmosphère air-glace soient limités.

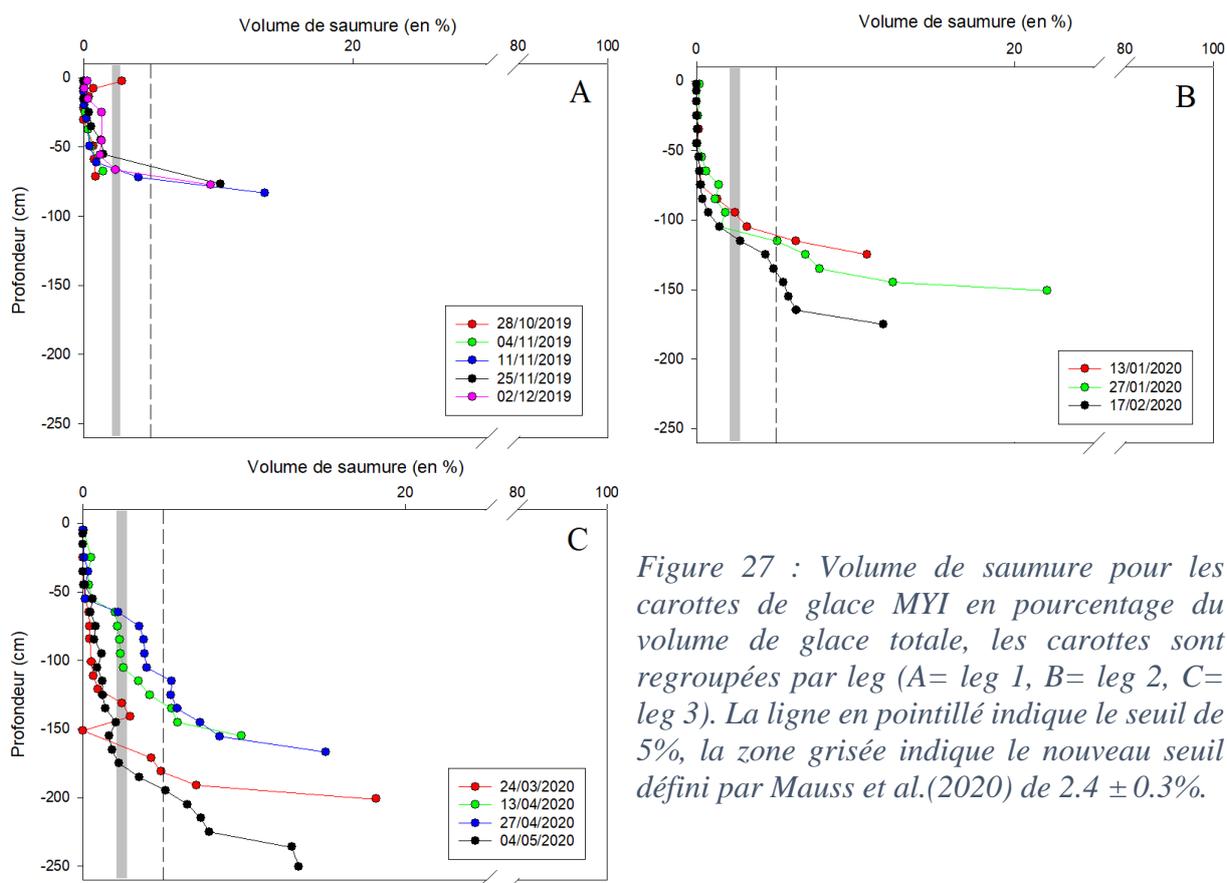


Figure 27 : Volume de saumure pour les carottes de glace MYI en pourcentage du volume de glace totale, les carottes sont regroupées par leg (A= leg 1, B= leg 2, C= leg 3). La ligne en pointillé indique le seuil de 5%, la zone grisée indique le nouveau seuil défini par Mauss et al.(2020) de $2.4 \pm 0.3\%$.

Concernant la MYI quel que soit le seuil considéré la glace est imperméable en surface (Figure 12, Figure 26). Nous savons cependant qu’au-dessus de la MYI se trouvent des « refrozen melt ponds » (voir **5.1.2 Glace de plusieurs années (MYI)**), aussi il faut appréhender de manière différente cette couche de surface. Le calcul de volume de saumure pour estimer la perméabilité n’est plus pertinent car c’est ici de la glace d’eau avec une salinité presque nulle. La présence d’une couche de glace d’eau douce au-dessus de la glace MYI est supposé limiter les flux de gaz depuis la glace de mer vers l’atmosphère, étant donné que la glace d’eau douce est considérée comme peu perméable au transport des gaz (Albert and Perron, 2000; Björkman et al., 2010).

Cette limitation des échanges dû à une couche de glace d’eau douce en surface a été déjà rapporté par d’autres types de glace d’eau douce comme la glace surimposée résultant de la congélation de l’eau de fonte de la neige au contact de la glace (Nicolaus et al., 2003). Plusieurs études sur les flux de CO_2 à l’interface glace de mer – atmosphère ont estimé que la présence d’une couche de glace d’eau douce surimposée au-dessus de la glace limitait fortement les échanges avec l’atmosphère (e.g. Delille et al., 2014; Nomura et al., 2018, 2010). Bien que qu’il n’existe pas d’étude à ce jour portant sur l’impact de ces couches de glace d’eau douce sur les

flux de CH₄ et de N₂O, nous pouvons supposer que la dynamique est similaire à celle du CO₂ et donc que la présence des « refrozen melt ponds » sur la glace MYI limite les échanges avec l’atmosphère, de la même manière que la glace surimposée.

Il convient de noter que les concentrations du N₂O et du CH₄ restent relativement constantes dans l’ensemble des carottes de MYI, y compris sur la partie supérieure qui correspond au « refrozen melt pond ». Ce profil est étonnant au vu des considérations précédentes. Comme vu précédemment nous supposons que le N₂O et le CH₄ se trouve majoritairement sous forme de bulles dans la glace de mer. Or on peut supposer que les bulles vont migrer vers le haut en raison de leur flottabilité (Tison et al., 2016). Cette migration couplée à la présence d’une couche imperméable en surface devrait conduire à l’accumulation de bulles sous cette couche de surface imperméable. Ce phénomène a été observé par Van der Linden (2020), bien qu’elle souligne que ce phénomène est difficile à confirmer en raison de la méconnaissance actuelle de la perméabilité de la glace pour les gaz. Cependant dans nos échantillons la concentration est relativement constante au sein de la glace FYI ou MYI, y compris à l’intérieur du « refrozen melt pond » (Figure 14, Figure 20). Aussi ce phénomène d’accumulation n’est pas directement observable, ce qui permet de supposer que la dynamique des gaz dans la glace FYI et MYI est relativement statique avec un transport vertical limité, non seulement à l’interface glace – atmosphère, mais également dans les couches intermédiaires de la glace. L’absence de migration peut être liée à la structure de la glace, une glace granulaire étant par exemple moins perméable (Golden et al., 1998).

Néanmoins en l’absence de données granulométriques il est difficile de conclure sur l’absence visible de dynamique dans la glace.

Cette question reste primordiale pour comprendre les flux entre la glace de mer et l’atmosphère en Arctique, une grande abondance de « melt ponds » ayant pu être observée lors de la campagne MOSAiC (Krumpen et al., 2021).

5.3.2 leg 4

En supposant que les gaz se trouvent majoritairement sous forme de bulles, nous pouvons supposer que la glace devienne une source en été. En effet la fonte de la couche supérieure pourrait permettre aux bulles d’être libérées dans l’atmosphère. Ce phénomène serait néanmoins probablement court dans le temps ou temporaire.

Crabeck et al.(2014) ont par exemple supposé que la glace pourrait agir comme une source en été, durant les périodes hivernales le méthane pourrait s’accumuler dans ou sous la glace de mer

et être ensuite relargué durant la saison estivale (fonte de la glace, fractures...). Zhou et al. (2014) ainsi que Damm et al. (2015) ont également supposé que lors de la fonte de la glace il y avait un relargage de méthane, soit à travers les saumures et le phénomène du drainage des saumures (Damm et al., 2015) soit par la libération des bulles lors de la fonte de la glace (Zhou et al., 2014).

Néanmoins nos profils de concentrations restent relativement constants au sein de la glace, et similaires aux legs précédents (Figure 13 à Figure 14, Figure 19 à Figure 20). Ceci suggère un transport vertical limité des gaz durant MOSAiC, même durant l'été. A contrario Zhou et al. (2014) avaient observé une diminution de la concentration dans l'ensemble de la glace et avaient associé ça au dégazage des bulles dans l'atmosphère. Toutefois, nous avons vu précédemment que la formation de « melt ponds » peut s'accompagner de la formation d'une couche de glace d'eau douce à l'interface entre la glace et le « melt pond » (Polashenski et al., 2017). Ainsi, on peut supposer que la formation des « melt ponds » s'accompagne d'une limitation des échanges de gaz entre la glace et l'atmosphère.

En outre, les saturations diminuent fortement à la surface de la glace, ce qui laisse supposer que s'il existe un flux, il pourrait également être de l'atmosphère vers la glace.

Aussi il est difficile de conclure sur le rôle de la glace de mer en tant que source ou puits en été, la littérature associe la hausse de la perméabilité associée à l'augmentation de la température à un relargage des gaz, néanmoins l'absence d'une diminution notable des concentrations malgré l'augmentation de perméabilité en surface permet de remettre en question cette hypothèse dans notre cas.

La baisse de la saturation couplée à la dilution des saumures par les eaux de fontes permet également de supposer que la glace peut agir comme un puits pour l'atmosphère durant l'été.

5.4 Contribution potentielle de l'activité biologique

5.4.1 Production in situ

L'activité biologique au sein de la glace a été relativement négligée en raison du manque de données au moment de la rédaction de ce mémoire. Une étude récente a démontré que la majeure partie du nitrate contenu dans la glace de mer en Arctique central proviendrait d'une activité biologique (près de 60%) (Clark et al., 2020). Ils associent cette production biologique à de la nitrification dans la glace de mer, nitrification qui a pu être observée à de nombreuses

reprises dans la banquise côtière Arctique (Baer et al., 2015) et Antarctique (Fripiat et al., 2015) ainsi que dans la glace de mer en Antarctique (Fripiat et al., 2014).

Aussi il semble probable qu'il y ait bien une production de N₂O dans la glace de mer, bien que celle-ci reste à quantifier. L'absence d'augmentation visible sur les profils de concentration pourrait s'expliquer par le fait que la production in situ par nitrification est compensée par les flux dans la glace. Cette question sera au cœur de la thèse menée par Sofia Muller, qui étudiera notamment les isotopes de l'azote afin de déterminer la présence d'une activité biologique.

Concernant le méthane, Verdugo et al. (2020) ont observé une oxydation du méthane dans de la glace de mer ayant une structure spécifique (en crête ou « rafted »), l'oxydation se produisant dans des couches perméables entourées par des couches considérées comme imperméables.

Néanmoins Uhlig et al. (2018) ont mesuré une abondance très faible de bactéries méthano-oxydante dans la glace, avec des valeurs maximales à l'interface glace-neige.

Enfin, Damm et al. (2015) ont, sur la base d'analyses isotopiques, supposés qu'il existait un recyclage conséquent du méthane dans les saumures, notamment à travers une dégradation de la matière organique en conditions anoxiques.

Aussi au vu des données actuelles il est compliqué de conclure sur l'importance de l'activité biologique dans la glace sur les flux de méthane, l'étude des isotopes du méthane par Ellen Damm dans le cadre de la campagne MOSAiC permettra d'avoir plus d'informations sur ce sujet.

5.4.2 *Melosira arctica*

En dehors d'une production in situ, des observations photos permettent de discuter de l'impact potentiel de *Melosira arctica*, une espèce de diatomée endémique en Arctique (Poulin et al., 2014). Des photographies prises lors du leg 4 indiquent en effet la présence possible d'agrégats d'algues sous la glace de mer dans la zone d'échantillonnage. L'option la plus probable serait un agrégat de *Melosira arctica* qui correspond au type d'agrégat dominant sous la glace dans la partie centrale de l'Arctique en été (Katlein et al., 2015). La distribution spatiale des agrégats sous la glace dépend principalement de la topographie de la glace et du régime hydrodynamique (Katlein et al., 2015). Ils apparaissent au début de l'été lorsque la glace commence à fondre et vont s'accumuler par la turbulence sous-jacente à la glace (Fernández-Méndez et al., 2014). Les agrégats sont constitués d'une muqueuse gélatineuse formée d'EPS (extracellular polymeric substances) qui va contribuer à l'agrandissement des agrégats (Ewert and Deming,

2013). La saisonnalité de la formation et disparition de ces agrégats est décrite en détail par Fernandez-Méndez et al.(2014).

La flottabilité de ces agrégats sous la glace est assurée par la présence de bulles de gaz piégées dans la matrice muqueuse (Fernández-Méndez et al., 2014). Une partie des agrégats peut être incorporée dans la glace lors du gel (Katlein et al., 2015). Bien que cela ne soit pas encore étudié, ces bulles pourraient donc se retrouver piégées lors de la formation de la glace. De plus il est intéressant de relever que les agrégats sont également des zones de recyclage de l'azote avec un potentiel de nitrification et de dénitrification, et donc potentiellement un apport de N₂O (Fernández-Méndez et al., 2014).

D'un point de vue physique, une étude menée par Krembs et al.(2011) indique que la glace de mer possédant des EPS de *Melosira arctica* retenait plus de sels, possédait une fraction du volume de saumure plus importante, une microstructure plus tortueuse et une baisse dans la perméabilité en comparaison avec plusieurs témoins (glace sans EPS). La baisse de perméabilité, qu'elle soit observée ou modélisée, est notamment importante (Krembs et al., 2011; Steffen et al., 2018).

5.5 Impact relatif des processus biologiques et physiques

À ce stade, une étude plus approfondie, que ce soit des paramètres biologiques, ou de la signature isotopique du méthane et de l'azote, est nécessaire pour discuter plus en détail de la contribution des processus biologiques sur la dynamique du CH₄ et du N₂O dans la glace durant MOSAiC. Toutefois, en première approximation, il semblerait que les processus biologiques ont un impact non significatif sur les concentrations de méthane et d'oxyde nitreux. En effet les variations de concentrations entre les legs, et donc entre les saisons, sont peu marquées (Figure 13 à Figure 14, Figure 19 à Figure 20) ce qui ne laisse pas entrevoir de puits ou de source biologiques marqués, à moins que les puits et les sources s'équilibrent avec les flux de gaz vers ou depuis la glace.

Toutefois, on peut relever que lors de la formation de glace jeune en dessous de la glace préexistante, celle-ci prends très rapidement des concentrations similaires. Cette rapidité suggère que les processus physiques sont prépondérants. Cette prédominance des processus physique sur les processus biologiques pour la dynamique du méthane dans la glace de mer a déjà été suggérée par Zhou et al.(2014)

Comme vu précédemment, les gaz se trouvent majoritairement sous forme de bulles (voir **5.2 Dynamique potentielle des gaz dans la glace de mer**), aussi le principal mécanisme physique

à l'origine de l'enrichissement en méthane et en oxyde nitreux est supposé être le « bubble-driven enrichment » (van der Linden, 2020), un mécanisme qui se produit lors de la croissance de la glace, et qui explique de manière cohérente la rapide augmentation de la concentration en gaz dans le bas de la glace lors de la progression vers le bas du front de gel.

5.6 Perspectives

5.6.1 Impact des « melt ponds » sur le transport des gaz dans la glace de mer

La perméabilité de la glace de mer est liée à sa porosité (Golden et al., 2007, 1998), néanmoins cette relation n'est plus tout à fait exacte lors de la formation de « melt ponds » sur de la glace de mer. En effet, lors de la formation de ces bassins, le phénomène de « percolation blockage » se produit (Polashenski et al., 2017). L'eau de fonte douce va geler dans les voies de connexion, en formant donc une couche imperméable qui peut ne pas affecter de manière importante ni la porosité globale, ni la salinité (Polashenski et al., 2017). Cette couche n'est donc pas mesurable à l'aide du calcul de volume de saumure par exemple, et elle pourrait néanmoins avoir un impact sur le transport des gaz. Bien que cela ne soit pas encore étudié, la migration verticale des bulles pourrait notamment être limitée.

5.6.2 Seuil de perméabilité des gaz

Comme relevé par Van der Linden (2020) il est primordial de mieux définir le seuil de perméabilité dans la glace pour les gaz. Actuellement notre compréhension de la perméabilité se heurte à de nombreuses incohérences, des flux depuis la glace vers l'atmosphère existent depuis des glaces imperméables (e.g. Miller et al., 2011; Sievers et al., 2015; van der Linden, 2020). A contrario dans nos échantillons de MYI les bulles dans le bas de la glace ne semblent pas migrer vers le haut, ce qui implique une dynamique fixe dans une glace pourtant considérée comme perméable.

6. Conclusion

Dans ce mémoire nous avons exploité les données issues de la campagne MOSAiC afin d'améliorer nos connaissances sur le rôle de la glace de mer dans les cycles de N_2O et de CH_4 en Arctique central.

La première observation est que la majeure partie des gaz se trouvent probablement sous forme de bulles dans nos échantillons, et donc que la dynamique des gaz est en partie découplée de celles des saumures. Lors d'évènements de fonte en été les gaz restent dans la glace de mer alors que les saumures sont expulsées. La présence importante de ces bulles est attribuée au mécanisme de « bubble-driven enrichment » décrit par Van der Linden(2020). Les mécanismes physiques sont considérés comme prépondérants dans la dynamique du CH_4 et du N_2O dans nos échantillons.

Les taux de saturations calculés permettent de supposer que la glace FYI agit comme une source d'oxyde nitreux et de méthane en hiver et au printemps, néanmoins la glace étant considérée comme imperméable durant cette période il reste de nombreuses incertitudes sur la présence et l'explication des flux depuis la glace vers l'atmosphère.

En été les taux de saturation sont bien moindres, la fonte peut permettre un relargage ponctuel des bulles dans l'atmosphère mais le rôle de la glace en tant que puits ou source est encore peu clair.

La présence de « refrozen melt ponds » au sommet des carottes de MYI rend difficile toute conclusion, y compris hypothétique, sur la dynamique des flux dans cette glace au cours de l'année. La glace est largement sursaturée en hiver et au printemps, néanmoins la présence d'une couche de glace d'eau douce sus-jacente pourrait limiter considérablement les flux.

De nombreuses interrogations subsistent donc, tout d'abord il convient d'améliorer nos connaissances sur le seuil de perméabilité des gaz dans la glace de mer. Notre définition actuelle se heurtant à des incohérences. Il faudrait également déterminer l'impact des « refrozen melt ponds » en tant que potentielles barrières physiques.

La dynamique saisonnière des flux depuis la glace vers l'atmosphère doit encore être caractérisée, en prenant en compte la variété structurelle de la glace ainsi que les différentes formes sous laquelle se trouvent les gaz.

Enfin, il est probable qu'il existe une activité biologique dans la glace à l'origine de la production ou la dégradation du CH_4 et du N_2O . Celle-ci doit être quantifiée et intégrée dans notre compréhension actuelle de la dynamique des gaz dans la glace de mer.

Annexes



Annexe 1 : Photographie d'un agrégat d'algues sous une carotte de glace lors de la campagne MOSAiC le 13 juin 2020, probablement *melosira Arctica* (crédit photo : Allison Fong)

Bibliographie

- Albert, M.R., Perron, F.E., 2000. Ice layer and surface crust permeability in a seasonal snow pack. *Hydrological Processes* 14. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20001230\)14:18<3207::AID-HYP196>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20001230)14:18<3207::AID-HYP196>3.0.CO;2-C)
- Alfred Wagener Institute, 2020. Main scientific focus areas [WWW Document]. <https://mosaic-expedition.org/science/scientific-focus-areas/>.
- Alvarez, J., Yumashev, D., Whiteman, G., 2020. A framework for assessing the economic impacts of Arctic change. *Ambio* 49, 407–418. <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01211-z>
- AMAP, 2017. Snow, Water, Ice and Permafrost in the Arctic (SWIPA) 2017, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
- AMAP, 2015. AMAP assessment 2015: Methane as an Arctic climate forcer, AMAP assessment report.
- Armitage, T.W.K., Manucharyan, G.E., Petty, A.A., Kwok, R., Thompson, A.F., 2020. Enhanced eddy activity in the Beaufort Gyre in response to sea ice loss. *Nature Communications* 11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14449-z>
- Baer, S.E., Connelly, T.L., Bronk, D.A., 2015. Nitrogen uptake dynamics in landfast sea ice of the Chukchi Sea. *Polar Biology* 38. <https://doi.org/10.1007/s00300-014-1639-y>
- Björkman, M.P., Morgner, E., Cooper, E.J., Elberling, B., Klemetsson, L., Björk, R.G., 2010. Winter carbon dioxide effluxes from Arctic ecosystems: An overview and comparison of methodologies. *Global Biogeochemical Cycles* 24. <https://doi.org/10.1029/2009GB003667>
- Borges, A. v., Champenois, W., Gypens, N., Delille, B., Harlay, J., 2016. Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas. *Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep27908>
- Box, J.E., Colgan, W.T., Christensen, T.R., Schmidt, N.M., Lund, M., Parmentier, F.J.W., Brown, R., Bhatt, U.S., Euskirchen, E.S., Romanovsky, V.E., Walsh, J.E., Overland, J.E., Wang, M., Corell, R.W., Meier, W.N., Wouters, B., Mernild, S., Mård, J., Pawlak, J., Olsen, M.S., 2019. Key indicators of Arctic climate change: 1971-2017. *Environmental Research Letters* 14. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aafc1b>

- Clark, S.C., Granger, J., Mastorakis, A., Aguilar-Islas, A., Hastings, M.G., 2020. An Investigation Into the Origin of Nitrate in Arctic Sea Ice. *Global Biogeochemical Cycles* 34. <https://doi.org/10.1029/2019GB006279>
- Cook, A.D., Skatulla, S., MacHutchon, K., Ricken, T., Schröder, J., 2019. A review on modelling of brine transport mechanisms in sea ice, in: *Advances in Engineering Materials, Structures and Systems: Innovations, Mechanics and Applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429426506-62>
- Cooley, S.W., Ryan, J.C., Smith, L.C., Horvat, C., Pearson, B., Dale, B., Lynch, A.H., 2020. Coldest Canadian Arctic communities face greatest reductions in shorefast sea ice. *Nature Climate Change* 10, 533–538. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0757-5>
- Cox, G.F.N., Weeks, W.F., 1988. Numerical simulations of the profile properties of undeformed first-year sea ice during the growth season. *Journal of Geophysical Research* 93. <https://doi.org/10.1029/JC093iC10p12449>
- Cox, G.F.N., Weeks, W.F., 1983. Equations for Determining the Gas and Brine Volumes in Sea-Ice Samples. *Journal of Glaciology* 29. <https://doi.org/10.1017/S0022143000008364>
- Crabeck, O., Delille, B., Thomas, D., Geilfus, N.X., Rysgaard, S., Tison, J.-L., 2014. CO₂ and CH₄ in sea ice from a subarctic fjord under influence of riverine input. *Biogeosciences* 11. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6525-2014>
- Crabeck, O., Galley, R.J., Mercury, L., Delille, B., Tison, J.-L., Rysgaard, S., 2019. Evidence of Freezing Pressure in Sea Ice Discrete Brine Inclusions and Its Impact on Aqueous-Gaseous Equilibrium. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 124, 1660–1678. <https://doi.org/10.1029/2018JC014597>
- Crutzen, P.J., Oppenheimer, M., 2008. Learning about ozone depletion. *Climatic Change* 89. <https://doi.org/10.1007/s10584-008-9400-6>
- Dai, A., Luo, D., Song, M., Liu, J., 2019. Arctic amplification is caused by sea-ice loss under increasing CO₂. *Nature Communications* 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07954-9>
- Dai, H., 2021. Roles of Surface Albedo, Surface Temperature and Carbon Dioxide in the Seasonal Variation of Arctic Amplification. *Geophysical Research Letters* 48. <https://doi.org/10.1029/2020GL090301>
- Damm, E., Kiene, R.P., Schwarz, J., Falck, E., Dieckmann, G., 2008. Methane cycling in Arctic shelf water and its relationship with phytoplankton biomass and DMSP. *Marine Chemistry* 109, 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.12.003>

- Damm, E., Rudels, B., Schauer, U., Mau, S., Dieckmann, G., 2015. Methane excess in Arctic surface water- triggered by sea ice formation and melting. *Scientific Reports* 5. <https://doi.org/10.1038/srep16179>
- Dean, J.F., Meisel, O.H., Martyn Rosco, M., Marchesini, L.B., Garnett, M.H., Lenderink, H., van Logtestijn, R., Borges, A. v., Bouillon, S., Lambert, T., Röckmann, T., Maximov, T., Petrov, R., Karsanaev, S., Aerts, R., van Huissteden, J., Vonk, J.E., Dolman, A.J., 2020. East Siberian Arctic inland waters emit mostly contemporary carbon. *Nature Communications* 11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15511-6>
- Dean, J.F., Middelburg, J.J., Röckmann, T., Aerts, R., Blauw, L.G., Egger, M., Jetten, M.S.M., de Jong, A.E.E., Meisel, O.H., Rasigraf, O., Slomp, C.P., in't Zandt, M.H., Dolman, A.J., 2018. Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World. *Reviews of Geophysics* 56, 207–250. <https://doi.org/10.1002/2017RG000559>
- Delille, B., Vancoppenolle, M., Geilfus, N.X., Tilbrook, B., Lannuzel, D., Schoemann, V., Becquevort, S., Carnat, G., Delille, D., Lancelot, C., Chou, L., Dieckmann, G., Tison, J.-L., 2014. Southern Ocean CO₂ sink: The contribution of the sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119, 6340–6355. <https://doi.org/10.1002/2014JC009941>
- Dempsey, J.P., Cole, D.M., Wang, S., 2018. Tensile fracture of a single crack in first-year sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 376. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0346>
- Dieckmann, G., Hellmer, H.H., 2010. The Importance of Sea Ice: An Overview, in: *Sea Ice*. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK. <https://doi.org/10.1002/9780470757161.ch1>
- Dyonisius, M.N., Petrenko, V. v., Smith, A.M., Hua, Q., Yang, B., Schmitt, J., Beck, J., Seth, B., Bock, M., Hmiel, B., Vimont, I., Menking, J.A., Shackleton, S.A., Baggenstos, D., Bauska, T.K., Rhodes, R.H., Sperlich, P., Beaudette, R., Harth, C.M., Kalk, M., Brook, E.J., Fischer, H., Severinghaus, J.P., Weiss, R.F., 2020. Old carbon reservoirs were not important in the deglacial methane budget. *Science* 367. <https://doi.org/10.1126/science.aax0504>
- Ehhalt, D.H., 1974. The atmospheric cycle of methane. *Tellus* 26. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1974.tb01952.x>
- Eicken, H., 2002. Tracer studies of pathways and rates of meltwater transport through Arctic summer sea ice. *Journal of Geophysical Research* 107. <https://doi.org/10.1029/2000JC000583>

- Eicken, H., Lensu, M., Leppäranta, M., Tucker, W.B., Gow, A.J., Salmela, O., 1995. Thickness, structure, and properties of level summer multiyear ice in the Eurasian sector of the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 100. <https://doi.org/10.1029/95JC02188>
- Ewert, M., Deming, J.W., 2013. Sea Ice Microorganisms: Environmental Constraints and Extracellular Responses. *Biology* 2. <https://doi.org/10.3390/biology2020603>
- Fenwick, L., Capelle, D.W., Damm, E., Zimmermann, S., Williams, W.J., Vagle, S., Tortell, P.D., 2017. Methane and nitrous oxide distributions across the North American Arctic Ocean during summer, 2015. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 122, 390–412. <https://doi.org/10.1002/2016JC012493>
- Fernández-Méndez, M., Wenzhöfer, F., Peeken, I., Sørensen, H.L., Glud, R.N., Boetius, A., 2014. Composition, Buoyancy Regulation and Fate of Ice Algal Aggregates in the Central Arctic Ocean. *PLoS ONE* 9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107452>
- Flocco, D., Feltham, D.L., Bailey, E., Schroeder, D., 2015. The refreezing of melt ponds on Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120. <https://doi.org/10.1002/2014JC010140>
- Forster, Raga Mexico, G., Nakajima, T., Ramanathan, V., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van, R., Solomon, C., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I.
- Freing, A., Wallace, D.W.R., Bange, H.W., 2012. Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 367, 1245–1255. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0360>
- Fripiat, F., Sigman, D.M., Fawcett, S.E., Rafter, P.A., Weigand, M.A., Tison, J.-L., 2014. New insights into sea ice nitrogen biogeochemical dynamics from the nitrogen isotopes. *Global Biogeochemical Cycles* 28. <https://doi.org/10.1002/2013GB004729>
- Fripiat, F., Sigman, D.M., Massé, G., Tison, J.-L., 2015. High turnover rates indicated by changes in the fixed N forms and their stable isotopes in Antarctic landfast sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120. <https://doi.org/10.1002/2014JC010583>
- Geilfus, N.-X., Carnat, G., Dieckmann, G.S., Halden, N., Nehrke, G., Papakyriakou, T., Tison, J.-L., Delille, B., 2013. First estimates of the contribution of CaCO₃ precipitation to the release of CO₂ to the atmosphere during young sea ice growth. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 118, 244–255. <https://doi.org/10.1029/2012JC007980>

- Golden, K.M., Ackley, S.F., Lytle, V.I., 1998. The Percolation Phase Transition in Sea Ice. *Science* 282. <https://doi.org/10.1126/science.282.5397.2238>
- Golden, K.M., Eicken, H., Heaton, A.L., Miner, J., Pringle, D.J., Zhu, J., 2007. Thermal evolution of permeability and microstructure in sea ice. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL030447>
- He, X., Sun, L., Xie, Z., Huang, W., Long, N., Li, Z., Xing, G., 2013. Sea ice in the Arctic Ocean: Role of shielding and consumption of methane. *Atmospheric Environment* 67, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.029>
- Hunke, E.C., Notz, D., Turner, A.K., Vancoppenolle, M., 2011. The multiphase physics of sea ice: A review for model developers. *Cryosphere* 5, 989–1009. <https://doi.org/10.5194/tc-5-989-2011>
- IPCC, 2013. Climate change 2013 : the physical science basis : summary for policymakers, a report of Working Group I of the IPCC, technical summary.
- James, R.H., Bousquet, P., Bussmann, I., Haeckel, M., Kipfer, R., Leifer, I., Niemann, H., Ostrovsky, I., Piskozub, J., Rehder, G., Treude, T., Vielstädte, L., Greinert, J., 2016. Effects of climate change on methane emissions from seafloor sediments in the Arctic Ocean: A review. *Limnology and Oceanography*. <https://doi.org/10.1002/lno.10307>
- Kaartokallio, H., 2001. Evidence for active microbial nitrogen transformations in sea ice (Gulf of Bothnia, Baltic Sea) in midwinter. *Polar Biology* 24. <https://doi.org/10.1007/s0030000000169>
- Katlein, C., Fernández-Méndez, M., Wenzhöfer, F., Nicolaus, M., 2015. Distribution of algal aggregates under summer sea ice in the Central Arctic. *Polar Biology* 38. <https://doi.org/10.1007/s00300-014-1634-3>
- Keller, M., Stallard, R.F., 1994. Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama. *Journal of Geophysical Research* 99. <https://doi.org/10.1029/92JD02170>
- Kitidis, V., Upstill-Goddard, R.C., Anderson, L.G., 2010. Methane and nitrous oxide in surface water along the North-West Passage, Arctic Ocean. *Marine Chemistry* 121, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.006>
- Kotovitch, M., 2018. CO₂ and N₂O dynamics in the ocean-sea ice-atmosphere system.
- Krembs, C., Eicken, H., Deming, J.W., 2011. Exopolymer alteration of physical properties of sea ice and implications for ice habitability and biogeochemistry in a warmer Arctic. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108. <https://doi.org/10.1073/pnas.1100701108>

- Krumpen, T., Birrien, F., Kauker, F., Rackow, T., von Albedyll, L., Angelopoulos, M., Jakob Belter, H., Bessonov, V., Damm, E., Dethloff, K., Haapala, J., Haas, C., Harris, C., Hendricks, S., Hoelemann, J., Hoppmann, M., Kaleschke, L., Karcher, M., Kolabutin, N., Lei, R., Lenz, J., Morgenstern, A., Nicolaus, M., Nixdorf, U., Petrovsky, T., Rabe, B., Rabenstein, L., Rex, M., Ricker, R., Rohde, J., Shimanchuk, E., Singha, S., Smolyanitsky, V., Sokolov, V., Stanton, T., Timofeeva, A., Tsamados, M., Watkins, D., 2020. The MOSAiC ice floe: Sediment-laden survivor from the Siberian shelf. *Cryosphere* 14, 2173–2187. <https://doi.org/10.5194/tc-14-2173-2020>
- Krumpen, T., von Albedyll, L., Goessling, H.F., Hendricks, S., Juhls, B., Spreen, G., Willmes, S., Belter, H.J., Dethloff, K., Haas, C., Kaleschke, L., Katlein, C., Tian-Kunze, X., Ricker, R., Rostosky, P., Rueckert, J., Singha, S., Sokolova, J., 2021. The MOSAiC Drift: Ice conditions from space and comparison with previous years. *The Cryosphere Discuss.* [preprint]. <https://doi.org/10.5194/tc-2021-80>
- Kwok, R., 2018. Arctic sea ice thickness, volume, and multiyear ice coverage: Losses and coupled variability (1958-2018). *Environmental Research Letters* 13. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae3ec>
- Lannuzel, D., Tedesco, L., van Leeuwe, M., Campbell, K., Flores, H., Delille, B., Miller, L., Stefels, J., Assmy, P., Bowman, J., Brown, K., Castellani, G., Chierici, M., Crabeck, O., Damm, E., Else, B., Fransson, A., Fripiat, F., Geilfus, N.X., Jacques, C., Jones, E., Kaartokallio, H., Kotovitch, M., Meiners, K., Moreau, S., Nomura, D., Peeken, I., Rintala, J.M., Steiner, N., Tison, J.-L., Vancoppenolle, M., van der Linden, F.C., Vichi, M., Wongpan, P., 2020. The future of Arctic sea-ice biogeochemistry and ice-associated ecosystems. *Nature Climate Change*. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00940-4>
- Lindsay, R., Schweiger, A., 2015. Arctic sea ice thickness loss determined using subsurface, aircraft, and satellite observations. *The Cryosphere* 9. <https://doi.org/10.5194/tc-9-269-2015>
- Lorenson, T.D., Kvenvolden, A., 1995. Methane in coastal sea water, sea ice, and bottom sediments, Beaufort Sea, Alaska.
- Mallett, R.D.C., Stroeve, J.C., Tsamados, M., Landy, J.C., Willatt, R., Nandan, V., Liston, G.E., 2021. Faster decline and higher variability in the sea ice thickness of the marginal Arctic seas when accounting for dynamic snow cover. *The Cryosphere* 15. <https://doi.org/10.5194/tc-15-2429-2021>

- Malmgren, F., 1927. On the properties of sea ice. Norwegian North Polar Expedition with the ‘Maud’ 1918–1925, Scientific Results 1a, 1–67.
- Mau, S., Blees, J., Helmke, E., Niemann, H., Damm, E., 2013. Vertical distribution of methane oxidation and methanotrophic response to elevated methane concentrations in stratified waters of the Arctic fjord Storfjorden (Svalbard, Norway). *Biogeosciences* 10, 6267–6268. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6267-2013>
- Maus, S., Schneebeli, M., Wiegmann, A., 2020. An X-ray micro-tomographic study of the pore space, permeability and percolation threshold of young sea ice. *The Cryosphere Discuss.* [preprint].
- McGinnis, D.F., Greinert, J., Artemov, Y., Beaubien, S.E., Wüest, A., 2006. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JC003183>
- Meier, W.N., Hovelsrud, G.K., van Oort, B.E.H., Key, J.R., Kovacs, K.M., Michel, C., Haas, C., Granskog, M.A., Gerland, S., Perovich, D., Makshtas, A., Reist, J.D., 2014. Arctic sea ice in transformation: A review of recent observed changes and impacts on biology and human activity. *Reviews of Geophysics* 52. <https://doi.org/10.1002/2013RG000431>
- Michel, A.P.M., Preston, V.L., Fauria, K.E., Nicholson, D.P., 2021. Observations of Shallow Methane Bubble Emissions From Cascadia Margin. *Frontiers in Earth Science* 9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.613234>
- Miller, L.A., Papakyriakou, T.N., Collins, R.E., Deming, J.W., Ehn, J.K., Macdonald, R.W., Mucci, A., Owens, O., Raudsepp, M., Sutherland, N., 2011. Carbon dynamics in sea ice: A winter flux time series. *Journal of Geophysical Research* 116. <https://doi.org/10.1029/2009JC006058>
- Milne, A.R., 1972. Thermal tension cracking in sea ice: A source of underice noise. *Journal of Geophysical Research* 77. <https://doi.org/10.1029/JC077i012p02177>
- Moon, T.A., Overeem, I., Druckenmiller, M., Holland, M., Huntington, H., Kling, G., Lovecraft, A.L., Miller, G., Scambos, T., Schädel, C., Schuur, E.A.G., Trochim, E., Wiese, F., Williams, D., Wong, G., 2019. The Expanding Footprint of Rapid Arctic Change. *Earth’s Future* 7. <https://doi.org/10.1029/2018EF001088>
- Moreau, S., Vancoppenolle, M., Zhou, J., Tison, J.-L., Delille, B., Goosse, H., 2014. Modelling argon dynamics in first-year sea ice. *Ocean Modelling* 73. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2013.10.004>

- Nicely, J.M., Canty, T.P., Manyin, M., Oman, L.D., Salawitch, R.J., Steenrod, S.D., Strahan, S.E., Strode, S.A., 2018. Changes in Global Tropospheric OH Expected as a Result of Climate Change Over the Last Several Decades. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123. <https://doi.org/10.1029/2018JD028388>
- Nicolaus, M., Haas, C., Bareiss, J., 2003. Observations of superimposed ice formation at melt-onset on fast ice on Kongsfjorden, Svalbard. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28, 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2003.08.048>
- Nisbet, E.G., Manning, M.R., Dlugokencky, E.J., Fisher, R.E., Lowry, D., Michel, S.E., Myhre, C.L., Platt, S.M., Allen, G., Bousquet, P., Brownlow, R., Cain, M., France, J.L., Hermansen, O., Hossaini, R., Jones, A.E., Levin, I., Manning, A.C., Myhre, G., Pyle, J.A., Vaughn, B.H., Warwick, N.J., White, J.W.C., 2019. Very Strong Atmospheric Methane Growth in the 4 Years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement. *Global Biogeochemical Cycles* 33, 318–342. <https://doi.org/10.1029/2018GB006009>
- Nomura, D., Granskog, M.A., Fransson, A., Chierici, M., Silyakova, A., Ohshima, K.I., Cohen, L., Delille, B., Hudson, S.R., Dieckmann, G.S., 2018. CO₂ flux over young and snow-covered Arctic pack ice in winter and spring. *Biogeosciences* 15. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3331-2018>
- Nomura, D., Yoshikawa-Inoue, H., Toyota, T., Shirasawa, K., 2010. Effects of snow, snowmelting and refreezing processes on air–sea-ice CO₂ flux. *Journal of Glaciology* 56. <https://doi.org/10.3189/002214310791968548>
- Notz, D., Community, S., 2020. Arctic Sea Ice in CMIP6. *Geophysical Research Letters* 47, 1–11. <https://doi.org/10.1029/2019GL086749>
- Notz, D., Worster, M.G., 2009. Desalination processes of sea ice revisited. *Journal of Geophysical Research* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JC004885>
- O'Connor, F.M., Boucher, O., Gedney, N., Jones, C.D., Folberth, G.A., Coppell, R., Friedlingstein, P., Collins, W.J., Chappellaz, J., Ridley, J., Johnson, C.E., 2010. Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle under future climate change: A review. *Reviews of Geophysics*. <https://doi.org/10.1029/2010RG000326>
- OMM, GAW, 2019. Bulletin de l'OMM sur les gaz à effet de serre.
- Pagano, A.M., Williams, T.M., 2021. Physiological consequences of Arctic sea ice loss on large marine carnivores: unique responses by polar bears and narwhals. *The Journal of Experimental Biology* 224. <https://doi.org/10.1242/jeb.228049>

- Parmentier, F.J.W., Christensen, T.R., Sørensen, L.L., Rysgaard, S., McGuire, A.D., Miller, P.A., Walker, D.A., 2013. The impact of lower sea-ice extent on Arctic greenhouse-gas exchange. *Nature Climate Change* 3, 195–202. <https://doi.org/10.1038/nclimate1784>
- Parmentier, F.J.W., Zhang, W., Mi, Y., Zhu, X., van Huissteden, J., Hayes, D.J., Zhuang, Q., Christensen, T.R., McGuire, A.D., 2015. Rising methane emissions from northern wetlands associated with sea ice decline. *Geophysical Research Letters* 42, 7214–7222. <https://doi.org/10.1002/2015GL065013>
- Petrich, C., Eicken, H., 2016. Overview of sea ice growth and properties. *Sea Ice: Third Edition* 1–41. <https://doi.org/10.1002/9781118778371.ch1>
- Petrich, C., Langhorne, P.J., Sun, Z.F., 2006. Modelling the interrelationships between permeability, effective porosity and total porosity in sea ice. *Cold Regions Science and Technology* 44. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2005.10.001>
- Pohlman, J.W., Greinert, J., Ruppel, C., Silyakova, A., Vielstädte, L., Casso, M., Mienert, J., Bünz, S., 2017. Enhanced CO₂ uptake at a shallow Arctic Ocean seep field overwhelms the positive warming potential of emitted methane. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114. <https://doi.org/10.1073/pnas.1618926114>
- Polashenski, C., Golden, K.M., Perovich, D.K., Skillingstad, E., Arnsten, A., Stwertka, C., Wright, N., 2017. Percolation blockage: A process that enables melt pond formation on first year Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 122. <https://doi.org/10.1002/2016JC011994>
- Polashenski, C., Perovich, D., Courville, Z., 2012. The mechanisms of sea ice melt pond formation and evolution. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117. <https://doi.org/10.1029/2011JC007231>
- Poulin, M., Underwood, G.J.C., Michel, C., 2014. Sub-ice colonial *Melosira arctica* in Arctic first-year ice. *Diatom Research* 29. <https://doi.org/10.1080/0269249X.2013.877085>
- Prather, M.J., Holmes, C.D., Hsu, J., 2012. Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry. *Geophysical Research Letters* 39. <https://doi.org/10.1029/2012GL051440>
- Randall, K., Scarratt, M., Levasseur, M., Michaud, S., Xie, H., Gosselin, M., 2012. First measurements of nitrous oxide in Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117. <https://doi.org/10.1029/2011JC007340>

- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S., Portmann, R.W., 2009. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* 326. <https://doi.org/10.1126/science.1176985>
- Rigby, M., Montzka, S.A., Prinn, R.G., White, J.W.C., Young, D., O'Doherty, S., Lunt, M.F., Ganesan, A.L., Manning, A.J., Simmonds, P.G., Salameh, P.K., Harth, C.M., Mühle, J., Weiss, R.F., Fraser, P.J., Steele, L.P., Krummel, P.B., McCulloch, A., Park, S., 2017. Role of atmospheric oxidation in recent methane growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616426114>
- Rigby, M., Prinn, R.G., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., Langenfelds, R.L., Huang, J., Cunnold, D.M., Steele, L.P., Krummel, P.B., Weiss, R.F., O'Doherty, S., Salameh, P.K., Wang, H.J., Harth, C.M., Mühle, J., Porter, L.W., 2008. Renewed growth of atmospheric methane. *Geophysical Research Letters* 35. <https://doi.org/10.1029/2008GL036037>
- Rosentreter, J.A., Borges, A. v., Deemer, B.R., Holgerson, M.A., Liu, S., Song, C., Melack, J., Raymond, P.A., Duarte, C.M., Allen, G., Olefeldt, D., Poulter, B., Battin, T.I., Eyre, B.D., 2021. Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nature Geoscience* 14. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00715-2>
- Rudels, B., 2019. Arctic ocean circulation, in: *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Elsevier, pp. 262–277. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11209-6>
- Rysgaard, S., Glud, R.N., Sejr, M.K., Blicher, M.E., Stahl, H.J., 2008. Denitrification activity and oxygen dynamics in Arctic sea ice. *Polar Biology* 31. <https://doi.org/10.1007/s00300-007-0384-x>
- Saunio, M., Stavert, A.R., Poulter, B., Bousquet, P., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Raymond, P.A., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., 2020. The Global Methane Budget 2000 – 2017 1561–1623.
- Schwietzke, S., Sherwood, O.A., Bruhwiler, L.M.P., Miller, J.B., Etiope, G., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Arling, V.A., Vaughn, B.H., White, J.W.C., Tans, P.P., 2016. Upward revision of global fossil fuel methane emissions based on isotope database. *Nature* 538. <https://doi.org/10.1038/nature19797>
- Screen, J.A., Simmonds, I., 2010. The central role of diminishing sea ice in recent Arctic temperature amplification. *Nature* 464. <https://doi.org/10.1038/nature09051>
- Serreze, M.C., Barry, R.G., 2011. Processes and impacts of Arctic amplification: A research synthesis. *Global and Planetary Change* 77. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.03.004>

- Sévellec, F., Fedorov, A. v., Liu, W., 2017. Arctic sea-ice decline weakens the Atlantic Meridional Overturning Circulation. *Nature Climate Change* 7. <https://doi.org/10.1038/nclimate3353>
- Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A., Yusupov, V., Kosmach, D., Gustafsson, O., 2010. Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science* 327, 1246–1250. <https://doi.org/10.1126/science.1182221>
- Shakhova, N., Semiletov, I., Sergienko, V., Lobkovsky, L., Yusupov, V., Salyuk, A., Salomatin, A., Chernykh, D., Kosmach, D., Panteleev, G., Nicolsky, D., Samarkin, V., Joye, S., Charhin, A., Dudarev, O., Meluzov, A., Gustafsson, O., 2015. The East Siberian Arctic Shelf: Towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 373. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0451>
- Shellie, R.A., 2013. Gas Chromatography, in: *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00245-2>
- Shupe, M.D., Rex, M., Dethloff, K., Damm, E., Fong, A.A., Gradinger, R., Heuzé, C., Loose, B., Makarov, A., Maslowski, W., Nicolaus, M., Perovich, D., Rabe, B., Rinke, A., Sokolov, V., Sommerfeld, A., 2020. NOAA Arctic Report Card 2020 The MOSAiC Expedition: A Year Drifting with the Arctic Sea Ice. <https://doi.org/10.25923/9g3v-xh92>
- Sievers, J., Sørensen, L.L., Papakyriakou, T., Else, B., Sejr, M.K., Haubjerg Søgaard, D., Barber, D., Rysgaard, S., 2015. Winter observations of CO₂ exchange between sea ice and the atmosphere in a coastal fjord environment. *The Cryosphere* 9. <https://doi.org/10.5194/tc-9-1701-2015>
- Steffen, K.R., Epshteyn, Y., Zhu, J., Bowler, M.J., Deming, J.W., Golden, K.M., 2018. Network Modeling of Fluid Transport Through Sea Ice with Entrained Exopolymeric Substances. *Multiscale Modeling & Simulation* 16. <https://doi.org/10.1137/17M1117513>
- Steinbach, J., Holmstrand, H., Shcherbakova, K., Kosmach, D., Brüchert, V., Shakhova, N., Salyuk, A., Sapart, C.J., Chernykh, D., Noormets, R., Semiletov, I., Gustafsson, Ö., 2021. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 118, 1–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.2019672118>
- Steinbach, J., Holmstrand, H., Shcherbakova, K., Kosmach, D., Brüchert, V., Shakhova, N., Salyuk, A., Sapart, C.J., Chernykh, D., Noormets, R., Semiletov, I., Gustafsson, O., 2020.

- Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. <https://doi.org/10.1073/pnas.2019672118/-/DCSupplemental>
- Syakila, A., Kroeze, C., 2011. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management* 1, 17–26. <https://doi.org/10.3763/ghgmm.2010.0007>
- Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C., Watson, A., Bakker, D.C.E., Schuster, U., Metzl, N., Yoshikawa-Inoue, H., Ishii, M., Midorikawa, T., Nojiri, Y., Körtzinger, A., Steinhoff, T., Hoppema, M., Olafsson, J., Arnarson, T.S., Tilbrook, B., Johannessen, T., Olsen, A., Bellerby, R., Wong, C.S., Delille, B., Bates, N.R., de Baar, H.J.W., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>
- Thornton, B.F., Geibel, M.C., Crill, P.M., Humborg, C., Mörrth, C.-M., 2016. Methane fluxes from the sea to the atmosphere across the Siberian shelf seas. *Geophysical Research Letters* 43. <https://doi.org/10.1002/2016GL068977>
- Thornton, B.F., Prytherch, J., Andersson, K., Brooks, I.M., Salisbury, D., Tjernström, M., Crill, P.M., 2020. Shipborne eddy covariance observations of methane fluxes constrain Arctic sea emissions.
- Tian, H., Xu, R., Canadell, J.G., Thompson, R.L., Winiwarter, W., Suntharalingam, P., Davidson, E.A., Ciais, P., Jackson, R.B., Janssens-Maenhout, G., Prather, M.J., Regnier, P., Pan, N., Pan, S., Peters, G.P., Shi, H., Tubiello, F.N., Zaehle, S., Zhou, F., Arneeth, A., Battaglia, G., Berthet, S., Bopp, L., Bouwman, A.F., Buitenhuis, E.T., Chang, J., Chipperfield, M.P., Dangal, S.R.S., Dlugokencky, E.J., Elkins, J.W., Eyre, B.D., Fu, B., Hall, B., Ito, A., Joos, F., Krummel, P.B., Landolfi, A., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Li, W., Lienert, S., Maavara, T., MacLeod, M., Millet, D.B., Olin, S., Patra, P.K., Prinn, R.G., Raymond, P.A., Ruiz, D.J., van der Werf, G.R., Vuichard, N., Wang, J., Weiss, R.F., Wells, K.C., Wilson, C., Yang, J., Yao, Y., 2020. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. *Nature* 586, 248–256. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2780-0>
- Tian, L., Gao, Y., Ackley, S.F., Stammerjohn, S., Maksym, T., Weissling, B., 2018. Stable Isotope Clues to the Formation and Evolution of Refrozen Melt Ponds on Arctic Sea Ice. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 123. <https://doi.org/10.1029/2018JC013797>

- Tison, J.-L., Delille, B., Papadimitriou, S., 2016. Gases in sea ice. *Sea Ice: Third Edition* 433–471. <https://doi.org/10.1002/9781118778371.ch18>
- Tucker, W.B., Gow, A.J., Meese, D.A., Bosworth, H.W., Reimnitz, E., 1999. Physical characteristics of summer sea ice across the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 104. <https://doi.org/10.1029/98JC02607>
- Turner, A.J., Frankenberg, C., Wennberg, P.O., Jacob, D.J., 2017. Ambiguity in the causes for decadal trends in atmospheric methane and hydroxyl. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616020114>
- Turner, A.K., Hunke, E.C., Bitz, C.M., 2013. Two modes of sea-ice gravity drainage: A parameterization for large-scale modeling. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 118. <https://doi.org/10.1002/jgrc.20171>
- Uhlig, C., Kirkpatrick, J.B., D'Hondt, S., Loose, B., 2018. Methane-oxidizing seawater microbial communities from an Arctic shelf. *Biogeosciences* 15. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3311-2018>
- Upstill-Goddard, R.C., Rees, A.P., Owens, N.J.P., 1996. Simultaneous high-precision measurements of methane and nitrous oxide in water and seawater by single phase equilibration gas chromatography. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 43. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(96\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(96)00074-X)
- van der Linden, F.C., 2020. Autumn to spring inorganic carbon processes in pack and landfast sea ice in the Ross Sea, Antarctica.
- Van der Linden, F.C., Tison, J.L., Champenois, W., Moreau, S., Carnat, G., Kotovitch, M., Fripiat, F., Deman, F., Roukaerts, A., Dehairs, F., Wauthy, S., Lourenço, A., Vivier, F., Haskell, T., Delille, B., 2020. Sea Ice CO₂ Dynamics Across Seasons: Impact of Processes at the Interfaces. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 125. <https://doi.org/10.1029/2019JC015807>
- Vancoppenolle, M., Bitz, C.M., Fichefet, T., 2007. Summer landfast sea ice desalination at Point Barrow, Alaska: Modeling and observations. *Journal of Geophysical Research* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JC003493>
- Vancoppenolle, M., Fichefet, T., Bitz, C.M., 2006. Modeling the salinity profile of undeformed Arctic sea ice. *Geophysical Research Letters* 33. <https://doi.org/10.1029/2006GL028342>
- Verdugo, J., Damm, E., Nikolopoulos, A., 2020. Methane cycling within sea ice; results from drifting ice during late spring, north of Svalbard. *The Cryosphere Discuss* [preprint].

- Verdugo, J., Damm, E., Snoeijs, P., Díez, B., Farías, L., 2016. Climate relevant trace gases (N₂O and CH₄) in the Eurasian Basin (Arctic Ocean). *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 117, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.08.016>
- Vincent, W.F., 2020. Arctic Climate Change: Local Impacts, Global Consequences, and Policy Implications, in: *The Palgrave Handbook of Arctic Policy and Politics*. Springer International Publishing, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20557-7_31
- Walter, S., Peeken, I., Lochte, K., Webb, A., Bange, H.W., 2005. Nitrous oxide measurements during EIFEX, the European Iron Fertilization Experiment in the subpolar South Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters* 32. <https://doi.org/10.1029/2005GL024619>
- Wang, Q., Lu, P., Leppäranta, M., Cheng, B., Zhang, G., Li, Z., 2020. Physical Properties of Summer Sea Ice in the Pacific Sector of the Arctic During 2008–2018. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 125. <https://doi.org/10.1029/2020JC016371>
- Weeks, W.F., Ackley, S.F., 1982. The growth, structure, and properties of sea ice.
- Weiss, R.F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry* 8. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9)
- Wiesenburg, D.A., Guinasso, N.L., 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 24. <https://doi.org/10.1021/jc60083a006>
- Wilson, S.T., Bange, H.W., Arévalo-Martínez, D.L., Barnes, J., Borges, A. v., Brown, I., Bullister, J.L., Burgos, M., Capelle, D.W., Casso, M., de la Paz, M., Farías, L., Fenwick, L., Ferrón, S., Garcia, G., Glockzin, M., Karl, D.M., Kock, A., Laperriere, S., Law, C.S., Manning, C.C., Marriner, A., Myllykangas, J.-P., Pohlman, J.W., Rees, A.P., Santoro, A.E., Tortell, P.D., Upstill-Goddard, R.C., Wisegarver, D.P., Zhang, G., Rehder, G., 2018. An intercomparison of oceanic methane and nitrous oxide measurements. *Biogeosciences* 15. <https://doi.org/10.5194/bg-15-5891-2018>
- Worden, J.R., Bloom, A.A., Pandey, S., Jiang, Z., Worden, H.M., Walker, T.W., Houweling, S., Röckmann, T., 2017. Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget. *Nature Communications* 8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02246-0>
- Worster, M.G., 1997. Convection in mushy layers. *Annual Review of Fluid Mechanics* 29. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.29.1.91>

- Yamamoto, S., Alcauskas, J.B., Crozier, T.E., 1976. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data* 21. <https://doi.org/10.1021/je60068a029>
- Yamanouchi, T., Takata, K., 2020. Rapid change of the Arctic climate system and its global influences - Overview of GRENE Arctic climate change research project (2011–2016). *Polar Science*. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2020.100548>
- Zhan, L., Chen, L., Zhang, J., Yan, J., Li, Y., Wu, M., 2016. A permanent N₂O sink in the Nordic Seas and its strength and possible variability over the past four decades. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 121, 5608–5621. <https://doi.org/10.1002/2016JC011925>
- Zhan, L., Zhang, J., Ouyang, Z., Lei, R., Xu, S., Qi, D., Gao, Z., Sun, H., Li, Y., Wu, M., Liu, J., Chen, L., 2021. High-resolution distribution pattern of surface water nitrous oxide along a cruise track from the Okhotsk Sea to the western Arctic Ocean. *Limnology and Oceanography* 66. <https://doi.org/10.1002/lno.11604>
- Zhang, J., Zhan, L., Chen, L., Li, Y., Chen, J., 2015. Coexistence of nitrous oxide undersaturation and oversaturation in the surface and subsurface of the western Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120, 8392–8401. <https://doi.org/10.1002/2015JC011245>
- Zhao, Y., Saunio, M., Bousquet, P., Lin, X., Berchet, A., Hegglin, M.I., Canadell, J.G., Jackson, R.B., Hauglustaine, D.A., Szopa, S., Stavert, A.R., Abraham, N.L., Archibald, A.T., Bekki, S., Deushi, M., Jöckel, P., Josse, B., Kinnison, D., Kirner, O., Marécal, V., O'Connor, F.M., Plummer, D.A., Revell, L.E., Rozanov, E., Stenke, A., Strode, S.A., Tilmes, S., Dlugokencky, E.J., Zheng, B., 2019. Inter-model comparison of global hydroxyl radical (OH) distributions and their impact on atmospheric methane over the 2000–2016 period. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19. <https://doi.org/10.5194/acp-19-13701-2019>
- Zhou, J., 2014. The physical and biological controls on the distribution of gases and solutes in sea ice from ice growth to ice decay. Bruxelles.
- Zhou, J., Delille, B., Eicken, H., Vancoppenolle, M., Brabant, F., Carnat, G., Geilfus, N.X., Papakyriakou, T., Heinesch, B., Tison, J.-L., 2013. Physical and biogeochemical properties in landfast sea ice (Barrow, Alaska): Insights on brine and gas dynamics across seasons. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 118. <https://doi.org/10.1002/jgrc.20232>

Zhou, J., Tison, J.-L., Carnat, G., Geilfus, N.X., Delille, B., 2014. Physical controls on the storage of methane in landfast sea ice. *Cryosphere* 8, 1019–1029. <https://doi.org/10.5194/tc-8-1019-2014>