



**HAL**  
open science

# Étude isotopique de l'hélium atmosphérique à haute précision : applications environnementales et volcaniques

Christine Boucher

► **To cite this version:**

Christine Boucher. Étude isotopique de l'hélium atmosphérique à haute précision : applications environnementales et volcaniques. Géochimie. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0194 . tel-01906014

**HAL Id: tel-01906014**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01906014>**

Submitted on 16 Sep 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



CRPG



AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
ANR



---

École doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)

---

## Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité **Géosciences, par :**

**Christine BOUCHER**

# Étude isotopique de l'hélium atmosphérique à haute précision : applications environnementales et volcaniques

*Soutenance publique le 15 septembre 2017*

---

*Membre du jury :*

Rapporteurs :	M. Manuel Moreira	Professeur, Université Paris Diderot, Institut de Physique du Globe de Paris, France.
	M. Philippe Sarda	Professeur, Faculté des Sciences D'Orsay, Université Paris Sud, France.
Directeur de thèse:	M. Bernard Marty	Professeur, Université de Lorraine, CRPG-CNRS, Nancy, France.
Examineurs :	M. Daniele Luigi Pinti	Professeur, GEOTOP-UQAM, Montréal, Qc, Canada.
	Mme Clara Castro	Professeur, University of Michigan, États-Unis.
	Mme Élise Fourré	Chargé de Recherche, LSCE, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France.
Invités	M. Albert Galy	Professeur, Université de Lorraine, CRPG-CNRS, Nancy, France.
	M. Pierre-Henry Blard	Chargé de Recherche, CRPG-CNRS, Nancy, France.

---

**Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques UMR 7358,  
54 500 Vandoeuvre-lès Nancy, France**



*Au-delà des mots et du temps,  
je dédie ce mémoire à Pete Burnard.*



# Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Bernard Marty ainsi que mon codirecteur Pete Burnard qui m'ont guidé et m'ont accordé leur confiance pour l'aboutissement de ce projet. Grâce à vous, j'ai développé mes compétences sur plusieurs domaines spécialement liés aux gaz nobles, à la rédaction de papiers scientifiques et à la communication des résultats en conférence internationale.

Je voudrais remercier tous les membres du jury pour avoir consacré du temps à la révision de cette thèse et pour leur présence à ma soutenance. Pour avoir accepté de juger ce manuscrit, j'exprime ma gratitude aux rapporteurs, M. Manuel Moreira et M. Philippe Sarda. Je tiens également à remercier Daniele Luigi Pinti, Maria Clara Castro et Élise Fourré pour votre participation enthousiaste. Ma reconnaissance va également aux invités Albert Galy et Pierre-Henry Blard. Je remercie l'université de Lorraine et le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) pour m'avoir permis de travailler sur mon sujet de thèse se déroulant en France. Ma gratitude va également au support de « European Research Council » et de « Deep Carbon Observatory » grâce à qui l'élaboration de ce projet de thèse fut possible. Je remercie également les membres de « DCO summer school » m'ayant permis de collecter des échantillons à Yellowstone et m'ayant enseigné les particularités géologiques locales.

Je voudrais remercier toute l'équipe du laboratoire des gaz rares du CRPG. Je tiens à exprimer ma gratitude envers les post-doctorantes Jennifer Mabry et Tefang Lan, qui m'ont toutes deux guidée dans le protocole d'analyse au laboratoire des gaz rares et m'ont assisté lors de l'écriture de quelques papiers et lors de problèmes techniques. Merci à Laurent Zimmermann pour l'aide apportée afin de régler les problèmes techniques rencontrés avec le spectromètre de masse, tout particulièrement pour le changement de filament. Merci à Bouchaib Tibari, toujours disponible pour donner un coup de main sur les manipulations techniques périlleuses. Merci à Allan Bauer pour le réglage de certains problèmes informatiques survenant lors des manipulations. Merci au doctorant David Bekaert pour le support au laboratoire.

Je remercie tous les collaborateurs qui ont participé à l'échantillonnage de mes échantillons prélevés à travers le monde : Philippe Robidoux (Mexique), Bernard Marty et Yugi Sano (Japon), Axel Hoffman (Afrique du Sud), Alexander N. Krot (Hawaï), Ray Langenfelds (Cape Grim), David Bekaert (Chinon), Théo Renaud (Océan Atlantique). Merci à Thierry Verdel pour son aide en statistique.

Ma reconnaissance va également à mes collègues de bureau, tout particulièrement à Shuofei Dong, Isabella Pignatelli, Isabella Zelano et Aurore de Bigault de Granrut. Vous m'avez soutenu moralement avec quelques chocolats et scientifiquement avec des idées, des articles et des méthodes de travail. Merci à Gaston Giuliani pour ces visites de bureau bien plaisantes et instructives. Merci à Larry et à Émilie pour les invitations à des sorties extérieures et pour l'encouragement. Je tiens à remercier les membres du CRPG, vous m'avez tous chaleureusement accueilli et vous m'avez permis d'approfondir mes connaissances sur de multiples sujets.

Je remercie mes nombreux colocataires actuels et passés (Rudy Patel, Ivetta, Sarka Löflerova, Gaelle Mollex, Shuofei Dong, Yumi Kitayama, Gregory Shelton) avec qui j'ai découvert la vie européenne. Je remercie les nombreux couchsurfers sur Nancy qui m'ont bien accueilli et m'ont aidé à m'installer. Merci à Vague-à-l'Est (Yumi Kitayama, Gregory Shelton, Pere Pardo) qui m'a apporté des pauses musicales, gastronomiques et des surprises inédites... Pour leur accueil chaleureux dans une partie de leur pays respectif, merci à Dong, Yumi, Pere et à leur famille. Merci aux imprivoisés qui s'avèrent bien inspirés ?

Je remercie ma famille qui m'a soutenu à distance et qui est en partie venue me voir malgré les difficultés liées au vol en plein milieu d'une tempête de neige, la durée du trajet et le décalage horaire. Merci Myriam, pour les petits voyages de Videomusique. Merci à mes parents Roger et Jacinthe, qui m'ont soutenu à distance. Merci Patrice, pour m'avoir aidé pour le traitement de mes résultats.



## RÉSUMÉ

Le rapport isotopique de l'hélium atmosphérique ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) est lié aux flux naturels et anthropiques de  ${}^3\text{He}$  et de  ${}^4\text{He}$  en provenance de la Terre (et de l'espace pour  ${}^3\text{He}$ ). Les activités industrielles ont émis des gaz riches en  ${}^4\text{He}$  radiogénique (exploitation des combustibles fossiles) et en  ${}^3\text{He}$  (activités nucléaires). Du fait de ces flux d'hélium, il a été proposé que le rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air a varié dans le temps et dans l'espace. De telles variations pourraient permettre l'utilisation de ce rapport comme nouveau traceur des émissions atmosphériques de polluants anthropiques et/ou naturelles. Pour vérifier ces possibilités, nous avons entrepris la mesure haute-précision (2-6‰,  $2\sigma$ ) de la composition isotopique de l'hélium atmosphérique au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Université de Lorraine et Centre National de la Recherche Scientifique, Vandœuvre-lès-Nancy, France). Nous avons effectué des analyses d'intercalation avec un spectromètre de masse double collecteur (Helix Split Flight Tube de la société Thermo Instruments). Au cours de ces analyses, plusieurs analyses individuelles d'un échantillon d'air sont effectuées en alternance avec un standard d'air. Nous n'avons détecté aucune évidence de variation temporelle du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air de France piégé dans des boules de pétanque (1965, 1990, 2010, 2013), dans des réservoirs métalliques (2010, 2016) et dans un carburateur de voiture (1910). Nous avons également re-analysé des échantillons d'air ancien prélevés dans des réservoirs métalliques depuis 1978 à Cape Grim (Tasmanie, Australie). En incluant les mesures de Mabry *et al.* (2015) pour certains de ces réservoirs, nous obtenons une tendance commune de  $-0.05 \pm 2.46$  ‰, montrant l'absence de variation statistiquement significative sur une période de 106 ans. Au niveau mondial, nous avons seulement détecté deux échantillons d'air sur seize (Dôme C, Antarctique; Tokyo, Japon) dont les compositions sont statistiquement distinctes, marquées par des excès en  ${}^3\text{He}$  de  $2.0 \pm 1.4$  ‰, et  $1.7 \pm 1.5$  ‰, respectivement (intervalle de confiance de 95%). Ces excès pourraient être liés aux flux d'hélium locaux par : (i) les précipitations aurorales en Antarctique ; (ii) les volcans et/ou les déchets nucléaires (Fukushima Dai-Ichi) au Japon. Dans la région de l'Afar (Éthiopie), nous avons détecté des excès en  ${}^3\text{He}$  de  $\sim 1$  % au-dessus du lac de lave du volcan Erta Ale, pouvant être utilisés pour tracer des gaz réactifs (*e.g.*  $\text{CO}_2$ ) simultanément émis. Ces excès sont toutefois rapidement dilués dans les masses d'air régionales. L'isolation des gaz libérés par le sol du cratère de l'Erta Ale à l'aide d'un contenant inversé placé à sa surface a permis d'évaluer les flux diffusifs en  ${}^3\text{He}$  (*via* l'augmentation du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air isolé) et en  $\text{CO}_2$ . Globalement, cette thèse conforte l'utilisation de  $R_A$  comme standard inter-laboratoire. Dans certaines régions (Dôme C, Japon), une investigation plus poussée dans le temps devrait être effectuée pour contraindre les sources d'hélium atmosphérique pouvant engendrer de faibles variations locales.

*Mots-clés : hélium, isotopes, gaz nobles, atmosphère*

## ABSTRACT

The helium isotopic composition of air ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) is related to the natural and anthropogenic fluxes of  ${}^3\text{He}$  and  ${}^4\text{He}$  from the Earth (and from space for  ${}^3\text{He}$ ). Industrial activities emit gases enriched in radiogenic  ${}^4\text{He}$  (exploitation of fossil fuels) and in  ${}^3\text{He}$  (nuclear activities). It has been proposed that the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio in air has varied over time and also spatially because of these helium fluxes. Such variations could allow the use of this ratio as a new tracer of anthropogenic and/or natural pollutants. To verify these possibilities, we undertook high-precision measurements of the composition of atmospheric helium ( $2\text{-}6\%$ ,  $2\sigma$ ) at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géo-chimiques (University of Lorraine, Centre National de Recherche Scientifique, Vandoeuvre-lès-Nancy, France). We performed sample-standard bracketing analyses with a double collector Helix SFT Mass Spectrometer. During each of these analyses, several individual analyses of an air sample are conducted in alternation with an air standard. We found no evidence of temporal variation of the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio in French air trapped in petanque balls (1965, 1990, 2010, 2013), metallic tanks (2010, 2016) and in a carburettor (1910). Including the measurements of Mabry et al. (2015) for the Cape Grim air archive (Tasmania, Australia), we obtained a trend of  $-0.05 \pm 2.46\%$  over 106 years. At the global level, we only detected two air samples out of sixteen (Dôme C-Antarctica, Tokyo-Japan) whose compositions are statistically distinct, marked by  ${}^3\text{He}$  excesses of  $2.0 \pm 1.4\%$ , and  $1.7 \pm 1.5\%$ , respectively (95% confidence interval). These excesses could be related to local and regional helium fluxes input such as: (i) auroral precipitation in Antarctica; (ii) volcanoes and/or nuclear releases (Fukushima Dai-Ichi) in Japan. In the Afar region (Ethiopia), we detected  ${}^3\text{He}$  excesses of  $\sim 1\%$  above the lava lake of the Erta Ale volcano, which can be used to trace reactive gases (e.g.  $\text{CO}_2$ ) released simultaneously. These excesses are quickly affected by air mixing with the regional air of Afar. The diffusive soil fluxes of  ${}^3\text{He}$  (*via* increase of the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio) and  $\text{CO}_2$  have been estimated from the accumulation of gases released from the soil of the Erta Ale crater in an inverted chamber placed on its surface. Overall, this thesis supports the use of  $R_A$  as an inter-laboratory standard. In some areas (Dôme C, Japon), a more thorough investigation should be carried out over time to constrain the sources that may cause small helium isotopic variations in air.

*Keywords: helium, isotopes, noble gases, atmosphere*

# Table des matières

<b>CHAPITRE 1- INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
1.2. L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE ET SES CONSTITUANTS CHIMIQUES .....	7
1.2.1 La structure vertical de l'atmosphère: délimitation avec l'altitude .....	9
1.2.2 La circulation atmosphérique : circulation de Brewer-Dobson .....	12
1.2.3 Distribution du dioxyde de carbone et de quelques éléments chimiques dans l'atmosphère en fonction de la circulation atmosphérique et océanique.....	14
1.2.3.1 <i>Distribution atmosphérique du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)</i> .....	16
1.3 LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN HÉLIUM DES RAYONS COSMIQUES ET DE LA TERRE (ATMOSPHÈRE, CROÛTE, MANTEAU) .....	17
1.3.1 Signature isotopique en hélium des rayons cosmiques.....	18
1.3.2 Signature isotopique en hélium de la croûte terrestre.....	20
1.3.3 Signature isotopique en hélium du manteau terrestre .....	20
1.3.4 Signature isotopique en hélium de l'atmosphère; un débat non résolu .....	21
1.4 FLUX ATMOSPHÉRIQUE D'HÉLIUM ( <sup>3</sup> He, <sup>4</sup> He) ; SOURCES ET PERTES .....	23
1.4.1 Pertes d'hélium vers l'espace.....	26
1.4.2 Sources principales de <sup>4</sup> He.....	28
1.4.3 Sources principales de <sup>3</sup> He.....	29
1.4.3.1 <i>Flux de <sup>3</sup>He lié à la production et à la distribution du tritium (cosmogénique/anthropique)</i> .....	30
1.4.3.2 <i>Flux de <sup>3</sup>He en provenance des précipitations aurorales</i> .....	33
1.4.3.3 <i>Flux de <sup>3</sup>He de la poussière cosmique</i> .....	34
1.4.3.4 <i>Flux primordiaux via les océans</i> .....	35
1.4.3.5 <i>Flux primordiaux subaériens</i> .....	37
1.5 CONCLUSION.....	38

## CHAPITRE 2- MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....41

2.1	PRÉPARATION DES STANDARDS ET DES ÉCHANTILLONS.....	41
2.1.1	Les standards (interne et externe) .....	41
2.1.2	Échantillons : air ambiant .....	43
2.1.3	Échantillons : boules de pétanque et pièce de voiture françaises .....	43
2.1.4	Échantillons : chambre d'accumulation .....	45
2.2	PURIFICATION ET ANALYSE DES ISOTOPES DE L'HÉLIUM.....	46
2.2.1	Système de purification.....	46
2.2.2	Spectromètre de masse "Split Flight Tube" .....	48
2.3	MESURES DES ISOTOPES DE L'HÉLIUM À PARTIR D'ANALYSES RÉPÉTÉES EN "SAMPLE-STANDARD BRACKETING", DIT D'INTERCALATION : EXAMEN ET PROPOSITIONS.....	49
2.3.1	Résumé.....	50
2.3.2	Mise en contexte .....	50
2.3.3	Étude de quatre méthodes de traitements des données .....	54
2.3.4	Résultats et discussion .....	59
2.3.5	Pourquoi la méthode B est-elle plus précise? .....	62
2.3.6	Simulation des résultats à partir des observations effectuées sur les analyses d'intercalation.....	63
2.3.7	Conclusion .....	64

## CHAPITRE 3- ÉTUDE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'HÉLIUM ATMOSPHÉRIQUE DEPUIS LE DÉBUT DU 20<sup>ÈME</sup> SIÈCLE .....65

3.1	RÉSUMÉ .....	65
3.2	CONTEXTE HISTORIQUE DE L'ÉTUDE.....	66
3.2.1	Changements abrupts : Les essais nucléaires aériens et souterrains.....	66
3.2.2	Changements graduels : Exploitation et consommation des hydrocarbures.....	67
3.2.3	Historique des mesures du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ d'échantillons d'air.....	68
3.2.4	La variation temporelle du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'air ; un débat non résolu .....	71
3.3	STRATÉGIE - SÉLECTION DES ÉCHANTILLONS AU CRPG .....	72

3.4	MÉTHODOLOGIE.....	75
3.5	RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	77
3.5.1	Composition isotopique en He de l'air de Cape Grim (CGAA) et de la France (boules de pétanque, réservoir d'air du parc de Brabois) depuis 1910.....	77
3.5.1.1	<i>L'air du Parc de Brabois, Villers-Lès-Nancy, France (2010, 2016) .....</i>	78
3.5.1.2	<i>L'air de Cape Grim (1978, 1988) .....</i>	79
3.5.1.3	<i>L'air des boules de pétanque, France (1965, 1990, 2010, 2013).....</i>	79
3.5.1.4	<i>L'air du carburateur de voiture Renault (1910) .....</i>	80
3.5.2	Aucune évidence de variation temporelle du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'air depuis 1910.....	80
3.5.3	Aucune évidence de variation temporelle pour les échantillons collectés à proximité de sites proches d'activité nucléaire.....	82
3.6	FLUX D'HÉLIUM POTENTIELS LIÉS À L'EXPLOITATION DES COMBUSTIBLES FOSSILES (HYDROCARBURES LIQUIDES, CHARBON, GAZ NATUREL).....	84
3.6.1	Provenance des hydrocarbures et de l'hélium exploitables.....	84
3.6.2	Variation temporelle du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ à partir de l'étude de la production mondiale en hélium des gaz naturels depuis le début du 20 <sup>ème</sup> siècle .....	85
3.6.3	Hélium primordial ( $^3\text{He}$ ) d'origine mantellique dans les hydrocarbures.....	88
3.6.4	L'exploitation des carburants liquides et des charbons .....	90
3.7	REVUE DE L'HÉLIUM LIÉ AUX ACTIVITÉS NUCLÉAIRES.....	91
3.8	CONCLUSION.....	92
<b>CHAPITRE 4- ANALYSE SPATIALE DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN HÉLIUM DE L'AIR SUR TERRE : IMPLICATIONS GÉOCHIMIQUES ET ENVIRONNEMENTALES.....</b>		
<b>93</b>		
4.1	RÉSUMÉ .....	94
4.2	MISE EN CONTEXTE.....	95
4.3	ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODE.....	98

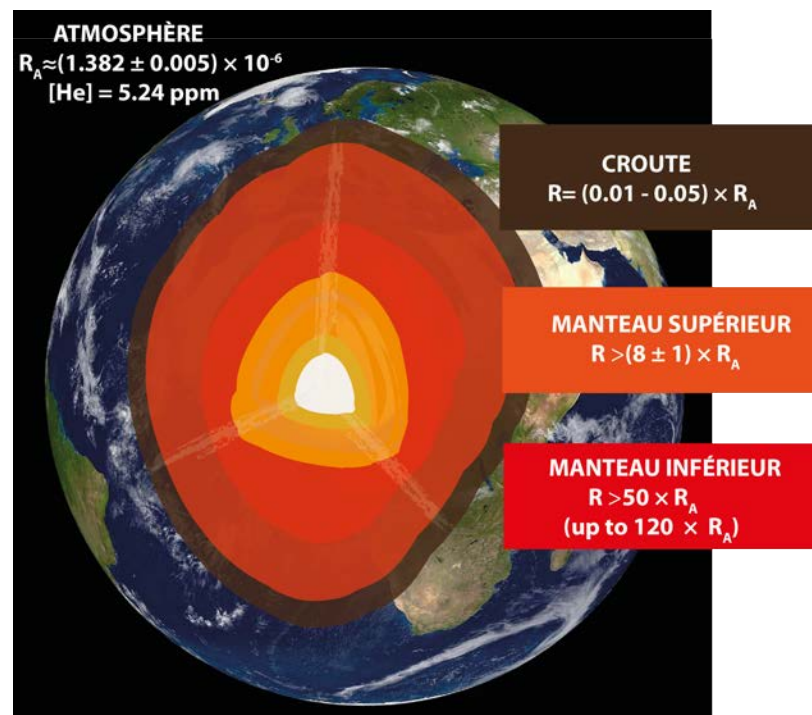
4.4	RÉSULTATS.....	99
4.4.1	Mesures de la stabilité du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ de l'air de BB (2013 à 2016).....	99
4.4.2	Le rapport isotopique de l'hélium dans l'air collecté à travers le monde .....	102
4.5	DISCUSSION.....	104
4.5.1	Variation au Dôme C, en Antarctique?.....	106
4.5.2	Variation à Tokyo, au Japon? .....	108
4.6	CONCLUSION.....	109
 <b>CHAPITRE 5- LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN HÉLIUM DE L'AIR COMME TRACEUR DES ÉMISSIONS VOLCANIQUES ; ERTA ALE, ÉTHIOPIE .....</b>		<b>111</b>
5.1	CONTEXTE GÉOLOGIQUE DE L'AFAR ET DE L'ERTA ALE, ÉTHIOPIE.....	112
5.1.1	La province de l'Afar et le panache Afar .....	112
5.1.2	Histoire tectonique et magmatique abrégée de l'Afar, depuis la formation d'un point chaud.....	115
5.1.3	Contexte géologique de la région de l'Erta Ale .....	116
5.2	ATMOSPHERIC HELIUM ISOTOPE COMPOSITION AS A TRACER OF VOLCANIC EMISSIONS : A CASE OF ERTA ALE VOLCANO, ETHIOPIA.....	118
5.2.1	Résumé.....	118
5.2.2	Abstract.....	120
5.2.3	Introduction.....	121
5.2.4	Geological Background .....	123
5.2.5	Sampling and Analysis .....	126
5.2.6	Results and Discussion .....	127
5.2.6.1	<i>Survey of <math>^3\text{He}/^4\text{He}</math> variations in air from the Erta Ale volcano (lava lake, crater) and the rift zone of Afar .....</i>	<i>127</i>
5.2.6.2	<i>Fumaroles compositions .....</i>	<i>129</i>
5.2.6.3	<i>Soil gas fluxes .....</i>	<i>130</i>
5.2.6.4	<i>Helium-3 fluxes and relation to other gas species in the Erta Ale area.....</i>	<i>133</i>
5.2.7	Conclusions.....	137
5.2.8	Acknowledgments.....	138
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>		<b>139</b>
 <b>RÉFÉRENCES.....</b>		<b>143</b>

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Introduction générale

Les isotopes sont des atomes d'un même élément possédant une masse atomique caractéristique due à un nombre de neutrons distinct dans le noyau. L'hélium est un gaz noble possédant deux isotopes stables, soit l'hélium-3 ( $^3\text{He}$ ) et l'hélium-4 ( $^4\text{He}$ ). Les sources et les puits de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  sont distincts. Ainsi, les réservoirs terrestres possèdent des signatures isotopiques en hélium qui permettent de les caractériser (Fig.1.1). Par convention, le rapport isotopique de l'hélium ( $R = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ) est considéré constant sur une échelle globale dans l'atmosphère (Lupton, 1983), avec une valeur  $R_A$  de l'ordre de  $(1.382 \pm 0.005) \times 10^{-6}$  (Sano *et al.*, 2013). Dans le manteau, ce rapport augmente avec la profondeur, avec des valeurs comprises entre 8 et 50  $R_A$  (Graham, 2002 ; Stuart *et al.*, 2003). Dans la croûte, ce rapport varie généralement entre 0.01 et 0.05  $R_A$  (Ozima et Podosek, 2002).



**Figure 1.1** — Rapport isotopique de l'hélium ( $R = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ) dans les différents réservoirs terrestres.

La composition isotopique de l'hélium dans l'atmosphère est le résultat complexe de processus d'échanges avec la Terre solide et l'espace au cours du temps. La concentration de l'hélium dans l'air, de 5.24 ppm par volume (Gluckauf, 1946 ; Gluckauf et Paneth, 1946), est inférieure à celle prédite par le dégazage de la Terre solide (Kockart et Nicolet, 1962). Cela est dû aux pertes d'hélium vers l'espace, par des processus thermiques et non thermiques, qui pourraient permettre l'atteinte d'un équilibre séculaire sur des échelles de temps géologiques (Sheldon et Kern, 1972). Ces pertes sont caractéristiques de l'hélium, qui s'avère le plus léger des gaz nobles, suivi du néon (Ne), de l'argon (Ar), du krypton (Kr), du xénon (Xe) et du radon (Rn). Puisque le temps de résidence de l'hélium, de plus de  $10^6$  ans (Torgersen, 1989), est nettement supérieur au temps de mélange de l'air, de quelques années (Tans *et al.* 1989), l'air est considéré relativement bien mélangé et homogène. Néanmoins, l'hypothèse de la constance de  $R_A$  est fondée sur un nombre limité de mesures contradictoires (*e.g.* Brennwald *et al.* 2013). De plus, les flux en provenance de la Terre solide, pouvant être enrichis en  $^3\text{He}$  (d'origine magmatique) et/ou en  $^4\text{He}$  (d'origine crustale) par rapport à la concentration atmosphérique moyenne, présentent une distribution hétérogène sur Terre.

Dans les trois premiers kilomètres habitables, formant la couche limite de l'atmosphère, l'impact des émissions polluantes naturelles et anthropiques est de l'ordre de quelques heures à quelques semaines. Ces émissions, potentiellement enrichies en  $^3\text{He}$  ou en  $^4\text{He}$ , se dispersent en fonction des obstacles et des paramètres météorologiques. Puisque le temps de mélange de l'hélium est de l'ordre d'une dizaine d'années (Tans *et al.*, 1989), la détection d'une variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de la couche limite n'est pas impossible avec la technologie actuelle permettant des mesures de haute précision. Ces anomalies sont fonction de l'importance des flux, enrichis soit en  $^3\text{He}$  ou en  $^4\text{He}$ , ainsi que des conditions atmosphériques locales régissant le mélange des masses d'air. Des variations locales du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourraient être générées par des phénomènes naturels comme les précipitations aurorales (Sano *et al.* 2010), l'augmentation de la fonte du pergélisol et de la glace (Pierson-Wickmann *et al.*, 2001) ou encore par des activités magmatiques importantes. Si réelles, ces variations pourraient être utilisées pour tracer et quantifier les gaz réactifs simultanément libérés. Par exemple, le  $\text{CO}_2$  d'origine volcanique pourrait être tracé et quantifié par l'intermédiaire des anomalies du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air couplé au rapport  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  des roches mères. Cela permettrait de distinguer le signal volcanique du signal global en  $\text{CO}_2$ , affecté par une multitude de paramètres liés à la réactivité importante de cet élément.



Depuis le début de l'ère industrielle, les activités anthropiques ont produit un impact significatif sur la chimie de l'atmosphère. Cet impact, parfois abrupt, est marqué par des changements de la composition chimique de l'air. L'impact des essais nucléaires des années 1945-1980 était tel que certains radionucléides émis, comme le tritium ( $^3\text{H}$ ) atteignant la stratosphère, ont été utilisés pour mieux comprendre la circulation atmosphérique à l'échelle globale. De manière plus graduelle, un enrichissement en gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) dans l'atmosphère a été généré principalement par l'exploitation des énergies fossiles (liquides combustibles, charbons, gaz naturels) et par les procédés industriels. Entre 1800 et 1994, la quantité de carbone accumulé dans l'atmosphère en provenance des énergies fossiles et de la production de ciment atteignait  $165 \pm 4$  Gt (1 Gt = 1 Pg) (Sabine *et al.* 2004). Les émissions anthropiques de carbones sont plus conséquentes à partir du 20<sup>e</sup> siècle. Entre 1976 et 1982, les observatoires de NOAA (« Pt. Barrow » en Alaska, « Mauna Loa à Hawaï » [MLO], « American Samoa » [SMO] et au « South Pole » [SPO]) ont reporté une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère de  $\sim 1.5 \pm 0.2$  ppm/an (Gammon *et al.* 1985). Les émissions de carbone en provenance des énergies fossiles se sont accélérées à l'échelle mondiale de 1.1%/an (1990-1999) à plus de 3%/an (2000-2004), avec une libération équivalente à 7.9 Gt de carbone (GtC) en 2005 (Raupach *et al.*, 2007). Le traçage du carbone émis depuis ces exploitations est toutefois complexe. En effet, la signature globale du carbone dans l'air résulte de multiples sources naturelles (*p.ex.* volcan, érosion, etc.) et anthropiques (*p.ex.* déforestation, énergies fossiles, procédés industriels) ayant des puits divers (*p.ex.* roches et sédiments, océans, matières organiques). La réactivité chimique du carbone permet son accumulation dans plusieurs types de réservoir présents dans l'environnement.

L'étude du  $\text{CO}_2$  s'avère cruciale puisqu'il représente un gaz à effet de serre ayant des répercussions majeures sur le climat. Afin de faciliter le traçage du  $\text{CO}_2$  libéré par les énergies fossiles, Sano *et al.* (1989) a proposé d'utiliser l'hélium atmosphérique, inerte chimiquement. L'hélium libéré par l'exploitation et la combustion des combustibles fossiles possède une signature isotopique principalement d'origine crustale (enrichie en  $^4\text{He}$ ), distincte de la signature atmosphérique. Ces activités anthropiques ont ainsi engendré une augmentation des flux d'hélium crustaux vers l'atmosphère. De ce fait, elles pourraient avoir occasionné des variations de la composition isotopique en hélium dans l'air au niveau du pour mille (*e.g.* Brennwald *et al.*, 2013). Cette possibilité est toutefois controversée puisque la quantité d'hélium libérée par ces activités pourrait avoir été surestimée par l'utilisation de données qui proviennent principalement d'exploitations effectuées aux États-Unis (*e.g.* Mabry *et al.*,

2015). Cette surestimation est d'autant plus importante puisque l'hélium-3 libéré simultanément est normalement négligé. Pourtant, plusieurs bassins d'hydrocarbures à travers le monde montrent des enrichissements en gaz d'origine mantellique, riches en  $^3\text{He}$  (e.g. Pinti et Marty., 2000). Les mesures récentes du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air supportent plutôt l'absence de variations significative de celui-ci, particulièrement entre 1973 et 2003 (Lupton et Graham, 1991 ; Lupton et Evans, 2004 ; Lupton et Evans ; 2013 ; Mabry *et al.*, 2015).

La vérification expérimentale d'une possible variation temporelle et géographique du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air peut avoir des implications scientifiques importantes puisque cette variation pourrait ; (1) permettre le traçage régional du carbone émis dans l'atmosphère notamment par les combustibles fossiles et par les régions volcaniques (2) remettrait en question la validité de l'utilisation de l'air comme standard universel au niveau du pour mille. En effet, les gaz nobles représentent d'excellents traceurs de l'origine des éléments volatils. Les anomalies en xénon-133 ont permis, par exemple, de tracer le panache de contamination atmosphérique libéré lors de l'accident nucléaire de Fukushima Dai-Ichi (Stohl *et al.*, 2012). De façon comparable, une augmentation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourrait indiquer, par exemple, une contribution magmatique alors qu'une diminution de ce rapport pourrait indiquer une contribution crustale dans l'air. Usuellement, la composition isotopique de l'hélium dans l'air est utilisée comme standard isotopique dans plusieurs laboratoires à travers le monde depuis des décennies. La constance du rapport  $R_A$  permet aux laboratoires mondiaux de comparer leurs mesures isotopiques en hélium normalisées par les mesures de l'air collecté localement (Lupton et Evans, 2004). De plus, le rapport  $R_A$  permet de corriger la composition en gaz nobles mesurée pour des échantillons divers (aqueux/rocheux) affectés par de la contamination atmosphérique (Hoffman et Nier, 1993).

Le Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France) a obtenu un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et de « European Research Council » (FP7/2007/2013, no. 267255) afin d'approfondir la recherche sur la variation potentielle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air. Grâce à ce financement, un système de purification de l'air ainsi qu'un système de mesures ont été élaborés par Mabry *et al.* (2013) au laboratoire des gaz nobles du CRPG. Ces systèmes, couplés avec un spectromètre de masse spécialisé pour les mesures en simultané des isotopes de l'hélium (Split Flight Tube ou SFT, Thermo Fisher), nous ont permis d'obtenir des mesures de haute précision du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air (2‰,  $2\sigma$ ). Quatre projets principaux ont ainsi été entrepris comprenant

l'étude de la précision obtenue à long terme (Projet 1) et la vérification de la possibilité de variation(s) de la composition isotopique en hélium dans l'air au cours des temps modernes (Projet 2) et dans l'espace (Projet 3-4).

### Projet 1 (Chapitre 2)

---

- Titre* Mesures des isotopes de l'hélium à partir d'analyses répétées en « sample-standard bracketing », dit d'intercalation : examen et propositions.
- Objectif* Déterminer la méthode de traitements des données, parmi quatre méthodes, la mieux adaptée pour traiter les données isotopiques en hélium mesurées dans notre laboratoire. Cette méthode doit exposer une bonne précision et une bonne reproductibilité à long terme pour des analyses effectuées sur un même échantillon d'air.
- Méthode* Utilisation d'une base de données comportant plusieurs analyses répétées de la composition isotopique en hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) d'un même échantillon d'air (standard externe) pour comparer les quatre méthodes de traitement des données.

### Projet 2 (Chapitre 3)

---

- Titre* Étude de la composition isotopique de l'hélium atmosphérique depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle.
- Objectif* Vérifier la présence d'une variation temporelle du rapport isotopique de l'hélium dans l'air ( $R_A$ ) depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle pour deux localisations distinctes (France, Cape Grim). Dans ce contexte, nous voulons également évaluer l'influence potentielle de la décroissance du tritium libéré par les activités nucléaires.
- Méthode* La composition isotopique en hélium d'air anciennement scellé depuis le début de l'ère industrielle dans des réservoirs métalliques fut analysée au CRPG. Ces échantillons d'air proviennent de réservoirs en acier inoxydable archivés à Cape Grim (Australie), de boules de pétanque françaises anciennes (marque OBUT) et d'un carburateur de voiture Renault de 1910. Également, nous avons collecté de

l'air au Japon (Fukushima Dai Ichi, Honshu) et à proximité d'une centrale nucléaire (France) pour vérifier l'influence possible liée à l'activité nucléaire.

### Projet 3 (Chapitre 4)

---

- Titre* Analyse spatiale de la composition isotopique en hélium de l'air sur Terre : implications géochimiques et environnementales.
- Objectif* Approfondir expérimentalement la possibilité d'une variation géographique mondiale du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air.
- Méthode* Comparaison des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés, avec une précision au niveau du pour mille, pour des échantillons d'air collectés à travers le monde (16 localisations). Ces échantillons furent prélevés dans des réservoirs en acier inoxydable.

### Projet 4 (Chapitre 5)

---

- Titre* La composition isotopique de l'hélium de l'air comme traceur des émissions volcaniques ; Erta Ale, Éthiopie.
- Objectif* Détecter une ou des variation(s) régionale(s) et/ou locale(s) du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air collecté à proximité d'une source importante de  $^3\text{He}$  en région volcanique. Ces variations pourraient permettre de quantifier le dégazage simultané régional en  $\text{CO}_2$ , à l'aide du rapport  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  des volatiles initiaux.
- Méthode* Des échantillons de gaz du sol et d'air furent prélevés dans la région de l'Afar, tout particulièrement dans la région volcanique de l'Erta Ale, située dans le nord de l'Éthiopie. Cette région est caractérisée par un dégazage important découlant de l'activité volcanique. Les échantillons furent analysés au CRPG pour leur composition isotopique en hélium. Les gaz du sol, accumulés dans un contenant inversé disposé à la surface du sol, ont également subi des mesures de  $\text{CO}_2$ , pour deux sites, afin d'estimer les flux de  $\text{CO}_2$  en provenance du sol. Les gaz de quelques fumerolles ont également été mesurés pour l'hélium, le néon et le  $\text{CO}_2$ .

Les recherches effectuées sur la composition isotopique de l'hélium dans l'atmosphère prennent rarement en compte les effets locaux liés aux particularités de l'atmosphère terrestre (structure de l'atmosphère, circulation atmosphérique, conditions météorologiques locales). Nous ferons ainsi une brève introduction sur la chimie de l'atmosphère terrestre, sur la structure verticale de l'atmosphère et sur la circulation atmosphérique globale. Ces connaissances sont importantes puisqu'elles définissent les paramètres pouvant affecter la distribution des gaz dans l'atmosphère. D'autre part, l'étude des signatures isotopiques en gaz nobles de l'atmosphère terrestre (haute atmosphère, troposphère) et de la Terre (roches et gaz en provenance du manteau et de la croûte) permet d'estimer les différentes étapes de formation de notre atmosphère, depuis la formation de la Terre. Ainsi, nous exposerons brièvement les signatures isotopiques en hélium mesurées dans la haute atmosphère (rayons cosmiques), dans le manteau, dans la croûte et dans la troposphère. Ces signatures, en provenance de sources distinctes, nous permettront d'exposer par la suite les différents flux d'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) pouvant survenir entre ces sources.

## 1.2 L'atmosphère terrestre et ses constituants chimiques

L'atmosphère est définie par une enveloppe gazeuse entourant une masse condensée (solide et/ou liquide) d'une planète. L'atmosphère de la Terre est composée principalement d'azote, d'oxygène, d'argon, de gaz carbonique et de vapeur d'eau (Tab. 1.1). Elle est le résultat de plusieurs phénomènes tels que : la capture d'une atmosphère primitive, le dégazage de la Terre depuis sa formation, les pertes gazeuses vers l'espace et l'apparition de la vie. Elle est formée d'air, un mélange de gaz, dont la masse molaire est d'environ  $29 \text{ g mol}^{-1}$ . Par approximation, l'air atmosphérique peut être considéré comme un mélange de gaz parfait. Chacune des espèces gazeuses  $i$  composant ce mélange possède une pression partielle  $P_i$ , équivalant à la pression de cette espèce si elle était la seule présente dans un volume  $V$ . Notons que la température est considérée comme identique pour toutes espèces d'un même mélange gazeux, ou d'air.

$$P_i V = n_i R^* T \quad (2,1)$$

Où  $P_i$  est la pression partielle de l'espèce gazeuse  $i$ ,  $V$  est le volume occupé par cette espèce,  $T$  est la température et  $R^*$  est la constante des gaz parfaits égale à  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**Tableau 1.1** — Constituants gazeux principaux de l’atmosphère terrestre. Les espèces présentant des rapports de mélange pouvant varier significativement sont en gras. Ces espèces sont particulièrement affectées par les activités anthropiques récentes.

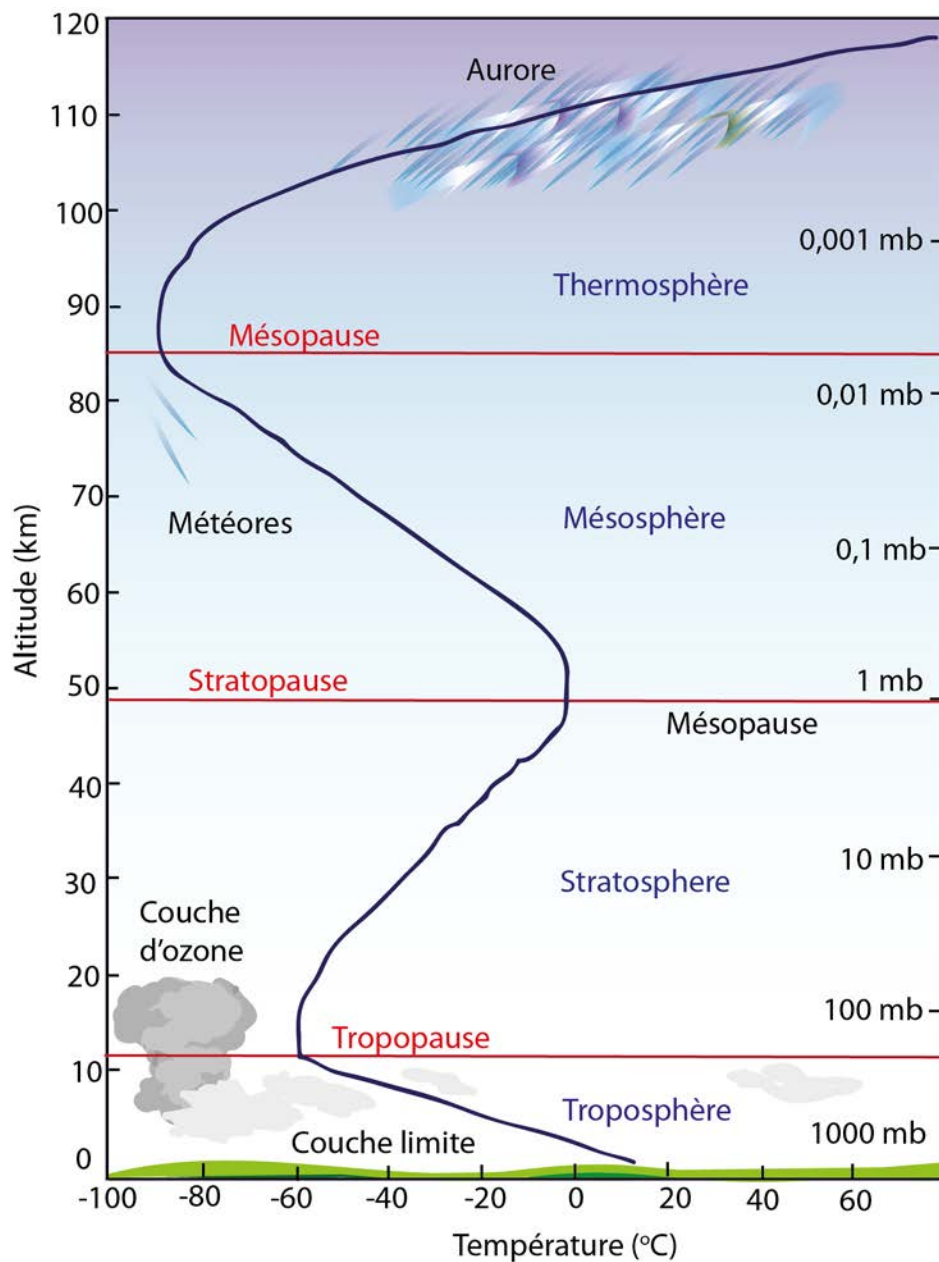
		Espèces gazeuses		Rapport de mélange
Constituants majeurs		Azote	N <sub>2</sub>	78.09 %
		Oxygène	O <sub>2</sub>	20.95 %
		Argon	Ar	0.93 %
		<b>Gaz carbonique</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>0.035 %</b>
		<b>Vapeur d’eau</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>0 à 4 %</b>
Constituants à l’état de traces	à	Néon	Ne	18 ppmv
		Hélium	He	5.24 ppmv
		<b>Méthane</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>1.75 ppmv</b>
		Krypton	Kr	1.0 ppmv
		Hydrogène	H <sub>2</sub>	0.5 ppmv
		<b>Oxyde nitreux</b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>0.3 ppmv</b>
		<b>Ozone</b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>0-0.1 ppmv</b>
		Xénon	Xe	0.08 ppmv

Un ensemble de particules d’air de masse volumique et de température uniforme se déplaçant adiabatiquement (sans échange de chaleur) peut être défini en météorologie par la notion de « parcelle d’air ». Les parcelles d’air sont caractérisées par une température distincte de celle de l’environnement. De ce fait, une parcelle d’air plus chaude que l’environnement peut s’élever et se refroidir par détente adiabatique grâce à la diminution de pression avec l’altitude. Ce mouvement de convection est un moyen générant la condensation de la vapeur d’eau dans la basse atmosphère.

Le déplacement des masses d’air dans l’atmosphère est lié aux phénomènes externes à la Terre (*p.ex.* radiation solaire, vent solaire) pouvant agir sur le champ magnétique terrestre et à la surface terrestre (transfert de chaleur/évaporation). Ce mouvement est également influencé par la nature de la surface terrestre (*p.ex.* albédo, effet de friction lié à la continentalité). La circulation atmosphérique résultante est définie par une structure verticale et horizontale. L’ampleur du déplacement horizontal ( $L$ , en kilomètre) permet de distinguer les phénomènes atmosphériques se produisant sur une échelle synoptique ou planétaire ( $L > 1000$ ), régionale ou méso ( $20 < L < 1000$ ) et urbaine ( $L < 20$ ). L’échelle urbaine comprend l’échelle convective ( $1 < L < 10$ ) et la microéchelle ( $< 1$ ).

### 1.2.1 La structure verticale de l'atmosphère : délimitation avec l'altitude

La composition chimique de l'atmosphère terrestre évolue avec l'altitude en fonction des paramètres physico-chimiques et météorologiques. Ces paramètres délimitent l'atmosphère terrestre en couches atmosphériques : la troposphère (0 à 8-18 km) ; la stratosphère (8-18 à 50 km) ; la mésosphère (50 à 85 km) ; la thermosphère (85 à 350-800 km) ; l'exosphère atteignant 50 000 km d'altitude (Fig. 1.2).



**Figure 1.2** — Structure verticale de l'atmosphère terrestre. Illustration basée sur plusieurs documents (Caron et Gauthier, 2007 ; Ahrens, 2012).

La troposphère détient environ 80 % de la masse de l'atmosphère. Débutant au niveau du sol, elle est le lieu privilégié des événements météorologiques. Elle est caractérisée par une diminution de température de  $\sim 6.5$  °C/km en s'éloignant de la surface terrestre, qui est émettrice de chaleur. La quantité de vapeur d'eau pouvant atteindre la couche supérieure, soit la stratosphère, est ainsi limitée puisque cette vapeur se condense avec l'altitude. La présence de barrages (*p.ex.* montagne) peut ainsi contribuer à la formation des nuages en forçant les masses d'air à prendre de l'altitude. Indiquons que les nuages sont formés grâce à la présence d'aérosols, qui sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air servant de noyau de nucléation. La troposphère comporte la couche limite atmosphérique, définissant une zone affectée par les flux de surface terrestre (0 à  $\sim 3$  km d'altitude). Dans cette couche, la turbulence est influencée par l'environnement (relief, obstacle, type de surface, couche nuageuse). La composition de l'air de cette zone est sensible aux phénomènes de dégazage survenant sur une courte échelle de temps, typiquement sur un cycle diurne. Certaines sources ponctuelles, comme les volcans, peuvent générer des panaches de gaz chaud déclenchant l'apparition d'une couche d'inversion locale. Cette couche d'inversion, définie par une augmentation de température locale avec l'altitude, peut favoriser le piégeage des gaz entre le sol et l'inversion lorsque la vitesse du panache n'est pas suffisante pour la traverser. La dispersion subséquente des gaz peut être simplifiée par des modèles gaussiens, admettant une diffusion turbulente passive de ces gaz par l'intermédiaire des vents.

La tropopause représente la limite entre la troposphère et la stratosphère. Son altitude varie avec la latitude, entre  $\sim 8$  km au niveau des pôles et  $\sim 18$  km au niveau équatorial. Elle peut être légèrement modifiée en fonction des saisons et des conditions météorologiques. La tropopause est définie par un changement de gradient de température, marqué par un gradient isotherme et une augmentation graduelle avec l'altitude. Cette augmentation de température est causée par l'absorption des rayons ultraviolets par l'ozone, dont la concentration maximale se situe entre  $\sim 20$  et 30 km d'altitude. La stratosphère inférieure comporte une quantité variable d'aérosols troposphériques, apportés notamment par les éruptions volcaniques et il y a plusieurs décennies, par les explosions nucléaires. Les temps de résidence de ces aérosols peuvent varier de plusieurs mois à plusieurs années. La couche supérieure, soit la mésosphère, montre une diminution de température avec l'altitude générée par l'émission infrarouge du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Enfin, la thermosphère est marquée par l'absorption du rayonnement solaire ultraviolet et la présence de particules ionisées par les radiations solaires. Étant donné cette ionisation importante, la thermosphère est quelques fois



indiquée par « l'ionosphère ».

La structure verticale de l'atmosphère peut également être divisée en fonction des régimes dynamiques. Cette division indique trois grandes régions : l'homosphère (entre 0 km et 100 km) ; la thermosphère (entre 100 km et 500 km) ; l'exosphère (plus de 500 km). L'homosphère comporte la troposphère, la stratosphère et la mésosphère. Cette région est caractérisée par un régime turbulent contribuant à une distribution indépendante de la masse des espèces, qui se répartissent ainsi dans une proportion relative quasi constante avec l'altitude. La transition vers la thermosphère, marquée par la thermopause, est liée à l'apparition de la diffusion moléculaire (*e.g.* Kockarts, 1973). Dans la thermosphère, la température augmente avec l'altitude par l'absorption du rayonnement solaire. L'homosphère et la thermosphère font partie de la barosphère, qui s'avère une partie de l'atmosphère où les collisions entre molécules sont courantes. La transition vers l'exosphère est liée à une réduction majeure des collisions, dont l'occurrence devient mineure. La couche de transition entre la barosphère (milieu très collisionnel) et l'exosphère (milieu quasi non collisionnel) est nommée exobase ou altitude critique. Au-dessus de l'exobase, dans l'exosphère, le libre parcours moyen des particules est grand par rapport à la hauteur d'échelle de pression. L'exosphère est dominée par la présence d'hydrogène et d'hélium. Cette zone expose des ions magnétosphériques et des protons/électrons en provenance des vents solaires. Elle constitue la zone d'échappement atmosphérique et est généralement considérée isotherme.

Dans ce mémoire, le régime dynamique caractérisant l'homosphère représente notre centre d'intérêt puisque notre investigation porte sur des échantillons d'air collectés à proximité du sol. Dans l'homosphère, la composition des constituants principaux ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ ) est presque constante avec l'altitude étant donné l'ampleur des phénomènes de brassage (convection, turbulence, vents). Certains composés mineurs, notamment l'ozone ( $O_3$ ) ainsi que les acides nitriques ( $HNO_3$ ) et sulfuriques ( $H_2SO_4$ ), peuvent néanmoins suivre des distributions verticales différentes de celles des mélanges parfaits. Les constituants minoritaires, notamment à courte durée de vie dans l'atmosphère, se retrouvent concentrés à proximité de leur source. Plus un constituant est rare, plus sa distribution est sensible aux mécanismes de productions et de pertes ainsi qu'aux phénomènes de transport. La connaissance du régime dynamique des zones subséquentes est néanmoins importante puisque des échanges peuvent survenir entre ces régions atmosphériques.

### 1.2.2 La circulation atmosphérique : circulation de Brewer-Dobson

La circulation de Brewer-Dobson (Holton *et al.*, 1995) implique la convection d'air troposphérique vers la stratosphère au niveau des tropiques, puis le déplacement de ces masses d'air vers les pôles et leur descente vers la troposphère des moyennes et hautes latitudes (Fig. 1.3).

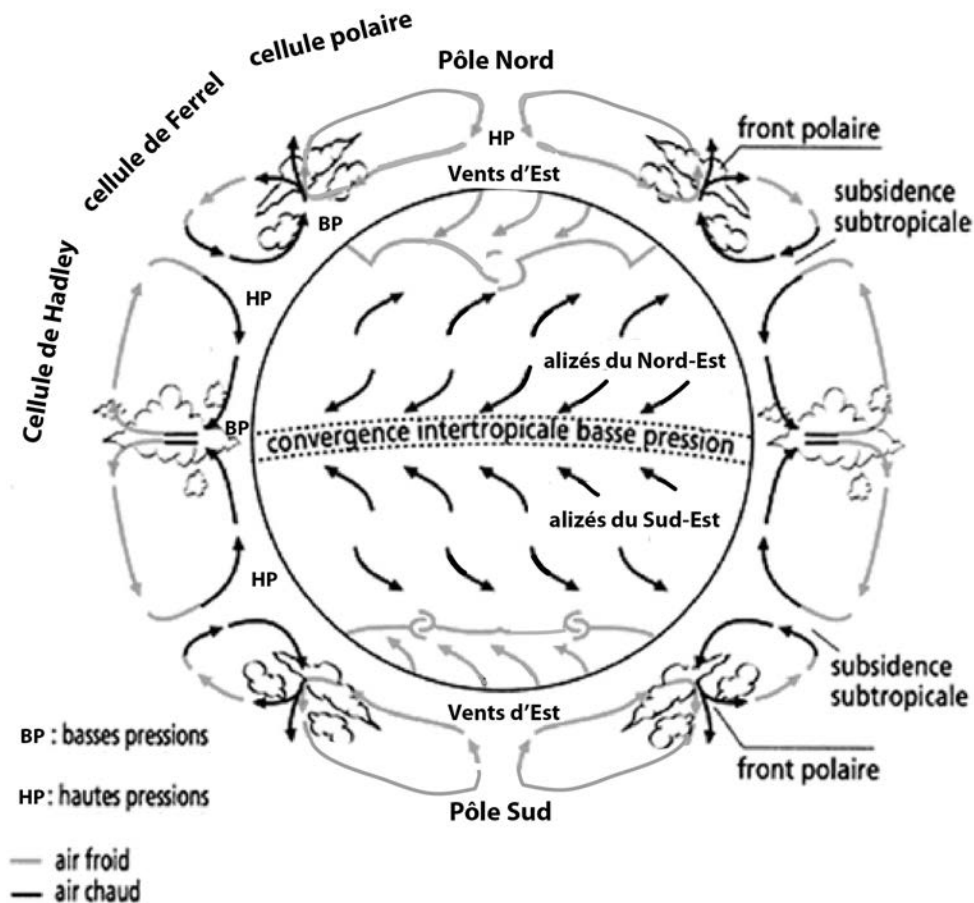


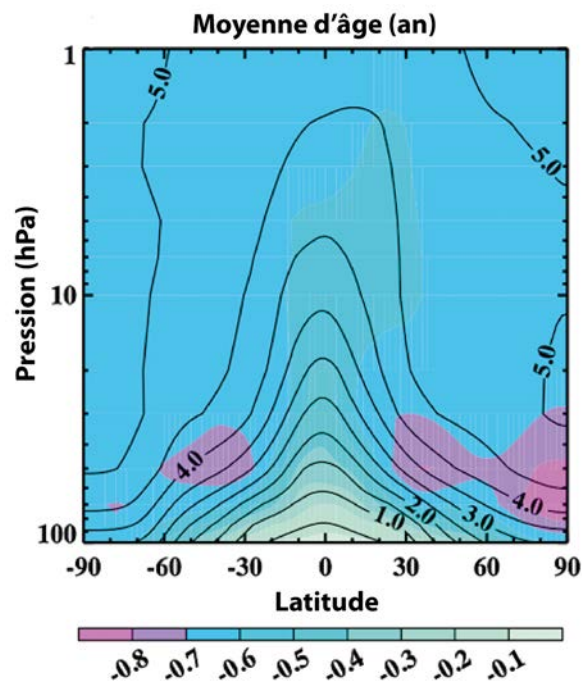
Figure 1.3 — Circulation atmosphérique globale (d'après Merlin, 2013).

Ce modèle de circulation atmosphérique est caractérisé par une circulation propre aux deux hémisphères avec des échanges limités entre ceux-ci. L'écoulement des masses d'air est lié aux forces de gradients de pression. Ces masses se déplacent à partir des zones de hautes pressions vers les zones de basses pressions et donc, de manière globale, de l'équateur vers les pôles. Lors de ce déplacement vers les pôles, l'air est dévié vers l'est par la force de Coriolis. Cette force, générée par la rotation de la Terre, provoque la formation de régimes de

circulation atmosphérique distincts, simplifiés par les cellules de Hadley, de Ferrel et par les cellules polaires (Fig. 1.3). La circulation atmosphérique est modifiée par la continentalité pouvant provoquer (1) un blocage des masses d'air parfois lié à des mouvements ascendants et descendants causant certains phénomènes météorologiques et (2) une augmentation de l'amplitude thermique superficielle (réchauffement/refroidissement) liée à la réaction rapide des continents aux flux de chaleur radiatifs. En conséquence, les continents influencent les phénomènes météorologiques survenant localement. L'influence continentale plus importante dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud provoque une différenciation de la circulation atmosphérique entre ces deux hémisphères. Dans l'hémisphère Nord, l'obstruction continentale amplifie les ondes de Rossby, qui sont des mouvements ondulatoires générés par les variations de la force de Coriolis. Cet effet contribue à la détérioration du vortex polaire dans cet hémisphère. Ce vortex, qui s'avère un mot latin désignant un tourbillon, est défini par une région de faible pression en altitude de grande taille, localisée près des pôles géographiques terrestres. Il est marqué par une dépression d'altitude tenace de la tropopause et des vents descendants en un « tourbillon polaire » (*e.g.* Muller, 2012). En Antarctique, l'anticyclone généré en surface est formé d'air dense et sec tourbillonnant sur lui-même. Pour une latitude similaire, le vortex polaire de l'Antarctique est plus important que celui de l'hémisphère Nord étant donné l'absence d'obstruction continentale.

Le modèle de circulation atmosphérique de Dobson et Brewer fut proposé afin d'expliquer les distributions observées de l'ozone (Dobson *et al.*, 1929 ; Dobson, 1956 ; Dobson, 1973) et de la vapeur d'eau (Brewer, 1949 ; Dobson et Brewer, 1951) dans l'atmosphère. Ce transport mondial fut tracé à partir de particules radioactives, notamment celles libérées lors des activités nucléaires des années 50, et de particules volcaniques d'éruptions majeures (Dyer et Hicks, 1968). Il comporte des raffinements variés élaborés à partir de plusieurs modèles. Ce transport peut être défini par une circulation diabatique (Murgatroyd et Singleton, 1961), par un modèle Euralien basé sur la circulation moyenne et sur les processus de Eddy (*e.g.* Dunkerton, 1978; McIntyre, 1980) ou encore sur le modèle généralisé Lagrangien (Dunkerton, 1978). Ces modèles utilisent la notion de parcelle d'air. Une parcelle d'air est généralement formée d'un mélange d'air provenant de sources distinctes, ayant emprunté des trajectoires multiples. Le temps nécessaire pour le déplacement d'une parcelle d'air depuis sa localisation d'origine, généralement fixée au niveau de la tropopause tropicale, représente l'âge moyen de l'air (Waugh et Hall, 2002). Cet âge est

fonction du transport lié aux circulations diabatiques ou aux circulations résiduelles moyennes caractérisées par des mouvements bidirectionnels et par de l'agitation rapide (Hall et Plumb, 1994 ; Plumb, 2007). Les âges les plus anciens surviennent aux hautes altitudes pour toutes les latitudes. L'air présent au niveau de la stratosphère inférieure des régions polaires est le plus ancien (Fig. 1.4), avec un âge de ~5 à 6 ans au niveau de l'Antarctique (Waught et Hall, 2002, Li *et al.*, 2012).



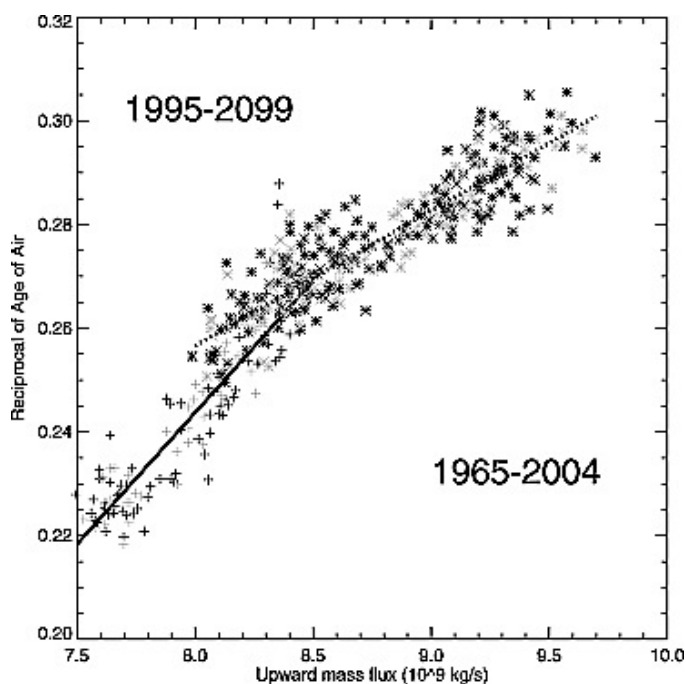
**Figure 1.4** — Moyenne annuelle de l'âge de l'air (en années), simulée pour l'année 2000 (contours) et jusqu'en 2080 (en couleur). (Li *et al.* 2012).

### 1.2.3 Distribution du dioxyde de carbone et de quelques autres éléments chimiques dans l'atmosphère en fonction de la circulation atmosphérique et océanique

La chimie de l'atmosphère met en lumière les processus de mélanges liés aux mouvements des parcelles d'air. Les changements de composition chimique de la stratosphère et de la troposphère peuvent indiquer des processus de mélange survenant entre ces deux couches. Ces échanges, nommés « STE » pour « Stratospheric Tropospheric Exchange », peuvent se produire grâce à des mécanismes à mésoéchelle et à échelle synoptique. Les mécanismes à mésoéchelle comportent notamment les courants-jets, les cellules de convection liées à la dynamique tropicale et extratropicale ainsi que le système hydrologique. Au niveau de la stratosphère extratropicale, l'intrusion d'air implique des processus à

mésoéchelle et à échelle synoptique, dont les plus importants comportent la tropopause feuilletée et les « cutoff low ». La tropopause feuilletée, ou « tropopause fold », désigne des discontinuités du gradient de température formant des « trous » dans la surface de la tropopause qui permettent le transport de la matière. D'autre part, les « cutoff low » désignent une dépression froide se déplaçant vers les tropiques.

Les espèces anthropiques troposphériques transportées dans la stratosphère sont responsables en grande partie de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique (e.g. World Meteorological Organization et United States, 1995). D'autre part, les transports d'air stratosphérique dans la troposphère représentent un apport important d'ozone et d'espèces stratosphériques réactives, qui s'appauvrissent dans la stratosphère (e.g. Levy *et al.*, 1980). Les échanges chimiques STE peuvent affecter la balance radiative de ces deux couches atmosphériques et jouer un rôle dans le forçage radiatif lié au changement climatique global (e.g. Holton *et al.* 1995). Ces échanges pourraient avoir augmenté de 2-3% par décennies étant donné l'augmentation des teneurs en CO<sub>2</sub> liée aux activités anthropiques (Butchart et Scaife., 2001 ; Butchart *et al.*, 2000, 2006). Selon Rind *et al.* (2001), le doublement de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> pourrait résulter en un flux massique supérieure de 30 % entre la troposphère et la stratosphère. Cette augmentation serait cohérente avec une diminution de l'âge moyen des parcelles d'air atmosphérique (Fig. 1.5 ; Austin et Li, 2006).



**Figure 1.5** — Âge moyen de l'air stratosphérique (60°N à 47 hPa) en fonction des flux simulés (kg/s). Les symboles plus et les astérisques dénotent respectivement les résultats obtenus pour la simulation passée et future (dates en gras). Les régressions linéaires proviennent des résultats passés et futurs (Austin et Li, 2006).

L'intrusion d'air stratosphérique dans la troposphère peut être indiquée par l'augmentation des concentrations en béryllium-10 ( $^{10}\text{Be}$ ), en tritium ( $^3\text{H}$  ou T) et en ozone ( $\text{O}_3$ ) près de la surface. La composition de l'air stratosphérique en hélium-3 est peu connue, mais il est possible qu'elle présente un enrichissement par rapport à la troposphère étant donnée la présence de gaz d'origine volcanique (*e.g.* Halmer *et al.*, 2002), de particules extraterrestres (IDPs — «interplanetary dust particles») et de la production cosmogénique locale.

### 1.2.3.1 – Distribution atmosphérique du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )

L'étude de la distribution naturelle et anthropique du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est complexe. Le  $\text{CO}_2$  est libéré par de multiples sources naturelles, tels les volcans, le métamorphisme, l'érosion des roches et les feux de forêt. Le  $\text{CO}_2$  est également libéré par les activités humaines, notamment par l'intermédiaire de l'exploitation des combustibles fossiles ainsi que par la production de ciment (Tab. 1.2).

**Tableau 1.2** — Budget anthropique du  $\text{CO}_2$  pour les périodes 1800-1994 et 1980-1999  
(Sabine *et al.*, 2004)

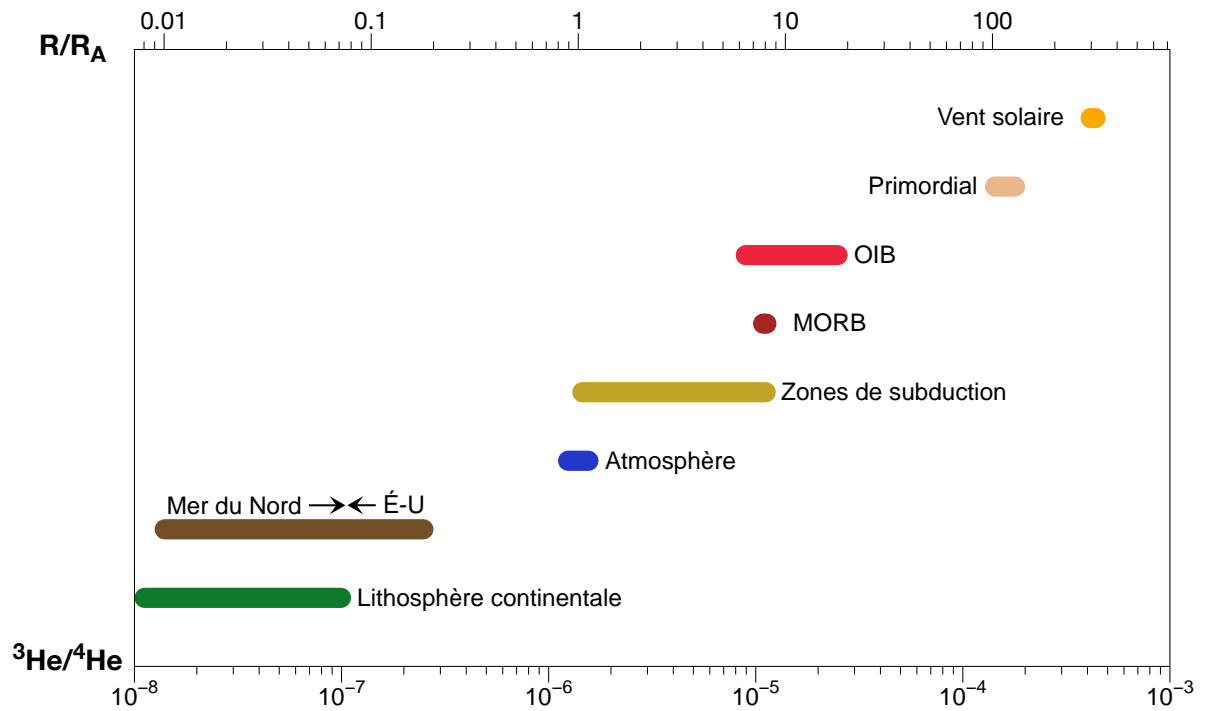
Sources et puits de $\text{CO}_2$	1800 - 1994 (Pg C)*	1980 - 1999 (Pg C)**
Sources et Puits		
(1) Émissions par les combustibles fossiles et par la production de ciment.	$240 \pm 20^a$	$117 \pm 5$
	$-165 \pm 4^b$	$-65 \pm 1$
(2) Stockage dans l'atmosphère.	$-118 \pm 19^c$	$-37 \pm 8$
(3) Absorption et stockage dans l'océan.	$39 \pm 28$	$-15 \pm 9$
(4) Balance entre émissions et stockage = $[-(1) - (2) - (3)]$	$100 \text{ à } 180^d$	$24 \pm 12$
(5) Émissions par les changements d'utilisation des terres	$-61 \text{ à } -141$	$-39 \pm 18$
(6) Puits de la biosphère terrestre = $[-(1) - (2) - (3)] - (5)$		

a) À partir de Marland *et al.*, 2003, avec une erreur de  $\pm 8\%$  ; b) Calculé par Sabine *et al.* 2004 à partir des changements de la  $\text{PCO}_2$  atmosphérique (1800 :  $280 \pm 2$  ppm ; 1994 :  $359 \pm 0,4$  ppm) ; c) À partir de Sabine *et al.* 2004 incluant le stockage anthropogénique dans les mers marginales et dans l'océan Arctique ; d) Voir Houghton et Haclker, 2002. \*Basé sur l'erreur respective des sources, calculé par propagation d'erreur quadratique ; \*\*Intégré par Sabine *et al.* 2004 pour la période 1980-1999.

Les émissions volcaniques globales, libérant entre 0.1 et 0.15 Pg C/an, équivalent seulement à 1 - 2 % des émissions anthropiques (Burton et Salerno, 2014). Suite à sa libération, le CO<sub>2</sub> est régulé entre autres par l'intermédiaire de la circulation thermohaline dont l'ampleur est pourvue d'incertitude notable (Houghton *et al.*, 1995 ; Peng *et al.*, 1998). Environ 60 % du CO<sub>2</sub> d'origine anthropique est emmagasiné dans les eaux de faibles profondeurs des océans de l'hémisphère Sud, étant donnée la proportion plus élevée attribuée aux océans dans cet hémisphère (Sabine *et al.*, 2004). La biosphère terrestre représente un puits important de CO<sub>2</sub> étant donné la réactivité chimique de cet élément (Sabine *et al.*, 2004)

### 1.3 La composition isotopique en hélium des rayons cosmiques et de la Terre (atmosphère, croûte, manteau)

Durant une dizaine de millions d'années (systématique Hf-W de la Terre et de la Lune ; Kleine *et al.*, 2009), l'impact d'embryons planétaires a engendré la formation graduelle de notre planète. La différenciation planétaire synchrone a favorisé la formation du noyau et du manteau dont le dégazage a causé l'apparition de l'atmosphère primitive. Cette atmosphère, dépourvue d'oxygène, s'avère relativement riche en hydrogène et en hélium-3. Le régime convectif induit par l'accrétion, la cristallisation et la ségrégation du noyau a par la suite évolué vers un système distinct, dirigé par le mouvement des plaques tectoniques nouvellement générées (Moreira, 2013). La production de la croûte terrestre successive a engendré un appauvrissement relatif en éléments incompatibles dans le manteau. En parallèle, la composition chimique de l'atmosphère terrestre a évolué au cours du temps en fonction de l'activité solaire, de la densité de la Terre, de l'intensité du champ magnétique, du dégazage en provenance de la Terre solide, de l'apparition de la vie et plus récemment, des activités anthropiques. Cette évolution peut être étudiée par l'intermédiaire des gaz nobles, étant donné leur inertie chimique et leurs signatures isotopiques particulières pour des sources distinctes terrestres ou extraterrestres. Ces signatures résultent de la volatilité de ces isotopes et du fait que certains d'entre eux sont issus de réactions radioactives d'isotopes parents peu ou pas volatils (<sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>232</sup>Th, <sup>244</sup>Pu). Ainsi, le manteau, la croûte et l'atmosphère de la Terre présentent des signatures isotopiques de l'hélium (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) caractéristiques. Les compositions isotopiques en hélium mesurées dans les sources naturelles terrestres indiquent l'occurrence de mélanges entre une source crustale et une source primordiale (Fig. 1.6).

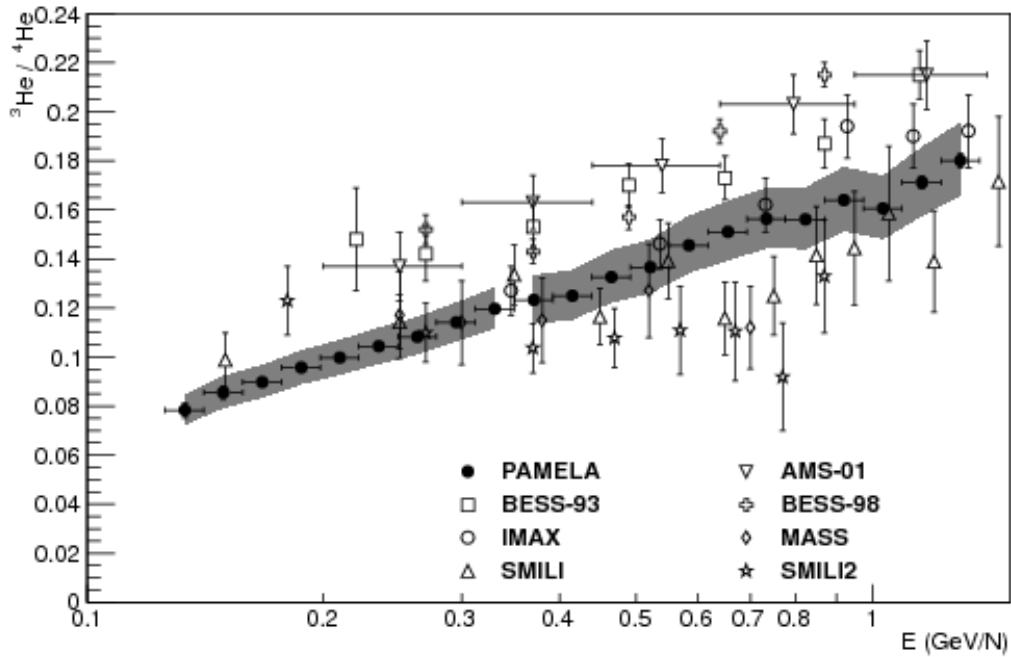


**Figure 1.6** — Rapports isotopiques de l'hélium ( $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) normalisés avec le rapport atmosphérique  $R_A$  d'échantillons de réservoirs naturels. Les réservoirs naturels terrestres présentent des rapports suggérant la présence d'un mélange entre une source crustale (lithosphère continentale) et primordiale. Modifié d'après Wittenberg (1993).

### 1.3.1 Signature isotopique en hélium des rayons cosmiques

En 1912, Victor Hess a mis en évidence l'existence des rayons cosmiques par des mesures effectuées lors d'un vol en ballon atteignant 5350 m d'altitude. Ces mesures ont suggéré une augmentation de l'ionisation de l'air avec l'altitude (Hess, 1912). Les premières mesures des isotopes d'hydrogène et de l'hélium furent disponibles seulement dans les années 70 pour des gammes d'énergie inférieure à 100 MeV/n (Garcia-Munoz *et al.*, 1975 ; Mewaldt *et al.*, 1976 ; Leech et O'Gallagher, 1978). Dans les années 80-90, plusieurs expériences additionnelles ont été entreprises à partir de ballons stratosphériques (Wang *et al.*, 2002 ; Reimer *et al.*, 1998 ; Wefel *et al.*, 1995 ; Webber *et al.*, 1991 ; Beatty *et al.*, 1993). Plus récemment, des mesures satellitaires ont été effectuées par AMS-01 (Aguilar *et al.*, 2011) et PAMELA (Adriani *et al.*, 2016 ; Fig. 1.7).





**Figure 1.7** - Mesures du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  du rayonnement cosmique en fonction de l'énergie des particules pour plusieurs expériences; PAMELA (Adriani *et al.*, 2016), AMS-01 (Aguilar *et al.*, 2011), BESS-93 (Wang *et al.*, 2002), BESS-98 (Myers *et al.*, 2001), IMAX (Reimer *et al.*, 1998), MASS (Webber *et al.*, 1991), SMILI-1 (Beatty *et al.*, 1993), SMILI-2 (Wefel *et al.*, 1995). Les barres d'erreurs montrent l'incertitude statistique alors que la région ombrée montre l'incertitude systématique. (Adriani *et al.*, 2016)

Les expériences effectuées en altitude (ballons stratosphériques, satellites, navette spatiale, station internationale), ont permis de mesurer des particules dont l'énergie varie entre  $10^8$  et  $10^{15}$  eV. Les particules dont l'énergie est supérieure ou égale à  $10^{15}$  eV ont également été mesurées indirectement au niveau du sol par quelques équipes scientifiques. Ces mesures ont permis de décrire le rayonnement cosmique galactique (GCR — « galactic cosmic rays »). Ce rayonnement est formé de protons (83 %), de particules- $\alpha$  ou  ${}^4\text{He}$  (13 %), d'électrons (3%) et de noyaux lourds (1 %) possédant une énergie variant entre  $\sim 0.1$  à 10 GeV par nucléon (Smart et Shea, 1985; Gosse et Phillips, 2001). L'interaction entre les rayons cosmiques primaires (protons,  ${}^4\text{He}$ ) et le médium interstellaire est responsable de la formation de particules secondaires  ${}^2\text{H}$  et  ${}^3\text{He}$  (Adriani *et al.*, 2016). La formation de ces particules secondaires explique les rapports élevés  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  du rayonnement cosmique, mesurés par de nombreuses expériences (Fig. 1.7).

### 1.3.2 Signature isotopique en hélium de la croûte terrestre

La signature de la croûte terrestre est liée à son contenu relativement élevé en uranium ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ), en thorium ( $^{232}\text{Th}$ ), et à moindre échelle, en samarium ( $^{147}\text{Sm}$ ). Ces éléments lithophiles, caractérisés par des demi-vies de plus de 700 Ma, produisent par décroissance radioactive de l'hélium-4. Cette production (atomes $\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ ) peut être évaluée à partir de la concentration en U et en Th dans les minéraux (Ballentine et Burnard, 2002) :

$${}^4\text{He} = 8 \cdot [{}^{238}\text{U}]e^{(\lambda_{238\text{U}}t-1)} + 7 \cdot [{}^{235}\text{U}]e^{(\lambda_{235\text{U}}t-1)} + 6 \cdot [{}^{232}\text{Th}]e^{(\lambda_{232\text{Th}}t-1)} + 1[{}^{147}\text{Sm}]e^{(\lambda_{147\text{Sm}}t-1)} \quad (1.1)$$

L'équation 1.1 peut être simplifiée en considérant seulement l'uranium et le thorium, le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  de 137.88 (Steiger et Jäger, 1977), la concentration en U et en Th (ppmw) et la demi-vie de chaque isotope :

$${}^4\text{He}_{\frac{\text{atoms}}{\text{g}\cdot\text{yr}}} = (3.115 \times 10^6 + 1.272 \times 10^5)[\text{U}] + 7.710 \times 10^5[\text{Th}] \quad (1.2)$$

La production de  ${}^3\text{He}$  dans la croûte, par bombardements des rayons cosmiques et par des réactions de spallation du lithium, est négligeable par rapport à celle de  ${}^4\text{He}$ . L'enrichissement relatif en  ${}^4\text{He}$  dans la croûte terrestre explique les rapports mesurés ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) dans ce réservoir, compris typiquement entre 0.01 et 0.05  $R_A$  (Ozima et Podosek, 2002). Cet enrichissement varie en fonction de l'âge, de l'histoire géologique/tectonique et de la concentration en éléments radioactifs dans les formations rocheuses présentes.

### 1.3.3 Signature isotopique en hélium du manteau terrestre

Les roches basaltiques, issues des dorsales (MORB ; mid-ocean ridge basalt) et des îles océaniques (OIB ; ocean island basalt), exposent une composition isotopique en hélium enrichie en  ${}^3\text{He}$  par rapport à celle de l'atmosphère actuelle (Fig. 1.6). Vraisemblablement, cet enrichissement témoigne du piégeage dans le manteau terrestre de volatils extraterrestres issus de la nébuleuse protosolaire (Krylov *et al.* 1974; Lupton et Craig, 1975), caractérisée par un rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  de  $1.4 \times 10^{-4}$  (Ozima et Podosek, 2002). Au cours du temps, la composition primordiale en hélium du manteau a été diluée par l'apport hétérogène d'hélium radiogénique (e.g., Graham, 2002, Kurz *et al.*, 1982). La gamme des rapports  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  des basaltes de rides

médio-océaniques est toutefois assez restreinte ( $8 \pm 1 R_A$ ; Graham, 2002). Elle indique ainsi l'existence d'une source mantellique dont la convection permet un mélange efficace de l'hélium primordial (riche en  $^3\text{He}$ ) et de l'hélium radiogénique (riche en  $^4\text{He}$ ). Le volcanisme intraplaque à caractère OIB présente une gamme de rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  plus étendue que celle des MORB, incluant des rapports plus élevés. Ces rapports plus élevés sont expliqués par la remontée de matériel profond relativement peu dégazé par l'intermédiaire de points chauds associés à des panaches thermiques de manteau. Cette association survient, entre autres, pour les points chauds d'Hawaï, des Galapagos, de l'Islande, de la Réunion et de Baffin. La composition isotopique la plus primitive en hélium, de  $50 R_A$ , a été mesurée dans les picrites de l'île de Baffin (Stuart *et al.*, 2003). Des points chauds générant des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés sont également connus en environnement continental (e.g. Yellowstone au É.U; région du Yémen en Éthiopie). La présence de gaz primordiaux dans le manteau est également supportée par l'étude des isotopes du néon (Sarda *et al.*, 1988; Honda *et al.*, 1991), du krypton (Holland *et al.* 2009) et du xénon (Caffee *et al.*, 1999; Boehnke *et al.*, 2015 Caracausi *et al.*, 2016). Indiquons que le postulat soutenant une origine primordiale de l'hélium dans le manteau est réfuté marginalement par quelques auteurs (Hollenbach et Herndon., 2001; de Meijer et Van Westrenen., 2008).

#### **1.3.4 Signature isotopique en hélium de l'atmosphère ; un débat non résolu**

L'atmosphère est composée de  $\sim 9.3 \times 10^{14}$  mol  $^4\text{He}$  et de  $\sim 1.29 \times 10^9$  mol  $^3\text{He}$  (Ozima et Podosek., 2002; Sano *et al.*, 2013), avec une concentration en  $^4\text{He}$  de 5.24 ppm par unité de volume (Glukauf, 1946; Glukauf et Paneth, 1946). Le rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère ( $R_A = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ) est considéré généralement constant jusqu'à une altitude de  $\sim 100$  km. Cette constance est sujette à controverse considérant qu'elle est soutenue, de façon expérimentale, seulement par la concordance de trois mesures absolue sur quatre. Ces mesures absolues caractérisent des échantillons d'air récoltés à proximité du sol. Ainsi, il n'est pas strictement impossible que la composition isotopique en hélium de l'air stratosphérique soit distincte de celle de la troposphère, considérant que ces couches atmosphériques possèdent des caractéristiques propres (pression, température, couche d'ozone, taux de production de nucléides cosmogéniques, etc.). La détermination absolue de  $R_A$  est laborieuse puisqu'elle nécessite l'obtention de standards isotopiques de compositions connues. Ces standards sont formés de mélanges de gaz, enrichis en  $^3\text{He}$  et en  $^4\text{He}$ , en proportions déterminées.

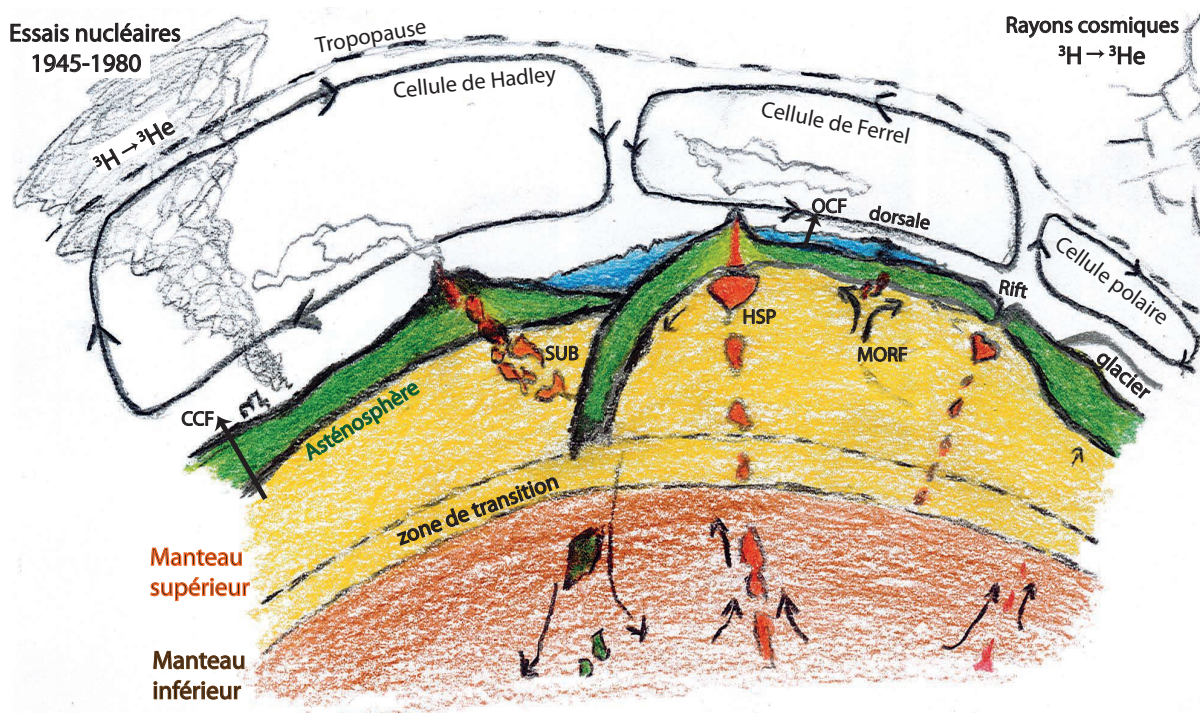
La première mesure absolue du rapport  $R_A$ , de  $(1.399 \pm 0.013) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ), a été déterminée par Mamyrin *et al.* (1970) pour de l'air collecté à St-Petersburg, en Russie. En assumant des marges d'erreur de 2 à 3 %, ces auteurs n'indiquent aucune variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air jusqu'à 10 km d'altitude, quelle que soit la latitude ou la longitude. Par la suite, Clarke *et al.* (1976) ont mesuré une nouvelle valeur  $R_A$  de  $(1.384 \pm 0.006) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ) pour une localisation géographique distincte (Ontario, Canada). Enfin, Sano *et al.* (1988 b) ont déterminé une valeur  $R_A$  significativement plus faible, de  $(1.343 \pm 0.013) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ), pour de l'air prélevé au Parc Ueno (Tokyo, Japon). Le rapport absolu reporté à Tokyo (Japon, 1988) semble ainsi plus faible que celui reporté préalablement au Canada (1976) et en Russie (1970). Cependant, la combinaison des concentrations atmosphériques mesurées subséquemment en  $^3\text{He}$  (Davidson et Emerson, 1990) et en  $^4\text{He}$  (Holland et Emerson, 1987), suggère un rapport cohérent avec les deux premières mesures absolues, de  $(1.393 \pm 0.014) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ) (Sano *et al.* 2013). Sano *et al.* (2013) ont ainsi proposé une valeur pondérée de référence de  $(1.382 \pm 0.005) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ) sur la base des évaluations précédentes. Cette estimation est toutefois probablement biaisée puisqu'elle prend en compte la mesure absolue effectuée à Tokyo, pouvant résulter d'effets locaux variables dans le temps et/ou d'erreurs analytiques. Hoffman et Nier (1993) reporte une quatrième mesure absolue de  $R_A$ , de  $(1.371 \pm 0.018) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ), pour de l'air prélevé en 1956. En excluant la valeur absolue du Japon, le nouveau rapport moyen pondéré est de  $(1.386 \pm 0.005) \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ; MSWD de 0.66, probabilité de 58 % ; Isoplot ; Ludwig, 2003). En excluant la mesure de Sano *et al.* (1988 b), les mesures absolues ne permettent pas de conclure de l'existence de variations temporelles et spatiales du rapport  $R_A$ . Elles indiquent toutefois que ces variations potentielles sont probablement inférieures à 1 % ( $2\sigma$ ) entre 1956 et 1990, ce qui équivaut à  $\leq 0.03$  %/an.

La comparaison relative des mesures des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  d'échantillons d'air d'origine distincte, prélevés à différentes périodes, a amené certains auteurs à supporter l'existence de variations de  $R_A$  temporelles (Brennwald *et al.* 2013; Matsuda *et al.*, 2010 ; Oliver *et al.*, 1984 ; Pierson-Wickmann *et al.*, 2001 ; Sano *et al.*, 1988b, 1989, 1998) et spatiales (Sano *et al.*, 2010) inférieures à ou proches de 1 %. Ces variations sont généralement attribuées à la libération d'une quantité importante d'hélium crustal radiogénique ( $^4\text{He}$ ) lors de l'exploitation et de la combustion des combustibles fossiles depuis le début de l'ère industriel. Pierson-Wickmann *et al.* (2001) ont également suggéré que l'augmentation de la ventilation de l'eau souterraine, liée au réchauffement climatique pourrait impacter ce rapport. Dans tous les cas, ces variations peuvent aussi résulter d'artefacts expérimentaux étant donné

la précision nécessaire pour les détecter (Lupton et Graham, 1991 ; Sano *et al.*, 1989 ; Hoffman et Nier, 1993). Les études les plus récentes semblent supporter une variation temporelle potentielle inférieure à 0.03%/an depuis 1973, ce qui s'avère cohérent avec l'évaluation préalablement effectuée à partir des mesures absolues. Dans le Chapitre 3, nous résumerons plus en détail les études portant sur les variations temporelles potentielles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air depuis le début de l'ère industrielle. Dans les Chapitres 4 et 5, nous nous concentrerons sur la possibilité d'une variation spatiale de ce rapport telle que proposée par Sano *et al.*, (2010).

## 1.4 Flux atmosphérique d'hélium ( $^3\text{He}$ et $^4\text{He}$ ) ; sources et pertes.

Les flux atmosphériques d'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) sont liés aux échanges d'hélium survenant entre la Terre solide, l'hydrosphère, l'atmosphère et l'espace.



**Figure 1.8** - Illustration schématique de quelques sources de la Terre solide (CCF- croûte continentale totale, OCF : croûte océanique, HSP : points chauds, MORF ; dorsale), de l'espace (les rayons cosmiques) et des activités anthropiques (essais nucléaires 1945-1980).

Les sources d'hélium en provenance de la Terre solide (primordial/radiogénique) sont dispersées de façon hétérogène sur Terre. Leurs flux peuvent être ralentis et transportés par la présence de corps aqueux, tels les océans et les eaux souterraines, ou possiblement accélérés lors d'évènements tectoniques et lors d'activités anthropiques (*p.ex.* les essais nucléaires de 1945-1980). Les sources d'hélium de la Terre solide comprennent notamment ; (i) les flux crustaux des continents (CCF) et des océans (OCF) ; (ii) les flux mantelliques conductifs/diffusifs passant par la croûte continentale (C-CD) et océanique (O-CD) ; (iii) les flux mantelliques des dorsales (MORF), des zones de subduction (SUB) et des points chauds (HSP). Une fois dégazés au niveau de la troposphère, les flux d'hélium en provenance de la Terre solide (Tab. 1.3) se diluent dans l'inventaire global d'hélium par l'intermédiaire de la circulation atmosphérique préalablement définie (Fig. 1.8).

**Tableau 1.3** — Flux naturels estimés en hélium ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) vers l'atmosphère terrestre. Les flux sont normalisés avec la superficie totale de la Terre en mètre ( $m_e$ ).

Sources	Flux $^3\text{He} \times (10^{-3})$ (atom. $m_e^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Flux $^4\text{He} \times (10^{-3})$ (atom. $m_e^{-2} \cdot s^{-1}$ )	Réf.
<i>Flux océaniques</i>			
Croûte océanique (OCF)	0.020 - 0.062	$(3 - 18) \times 10^5$	a
Mantellique conductif/diffusif (O-CD)	< 1.7	< $1.4 \times 10^5$	a,b
Dorsales (MORF)	$36 \pm 10$	$(30 \pm 15) \times 10^5$	a, c
Zones de subduction (SUB)	6 - 9	$(7 - 8) \times 10^5$	a
Points chauds (HSP)	0.09 - 0.10	$(0.03 - 0.09) \times 10^5$	a
<i>Flux continentaux</i>			
Croûte continentale (CCF-total)	$0.27 \pm 0.08$	$(80 \pm 30) \times 10^5$	b
Mantellique conductif/diffusif par la croûte (C-CD)	< 0.25	< $0.21 \times 10^5$	a, b
Subaerial (Primordiaux)	10 - 100 ?		d
Volcanique subaerial	9-12		e
Continentaux moyen		$418 \times 10^5$	f
<i>Flux atmosphériques</i>			
Primordiaux (MORB, OIB, arcs et continents)	39 - 85	$(0.03-45) \times 10^5$	a, c, g
Continentaux moyen	(1-100) ?	$418 \times 10^5$	b, d, f
Précipitations aurorales	~50		h, i, j
Gaz interstellaires	~50		k
Interaction des rayons cosmiques galactiques	~60		h
Rayons cosmiques- production par accréation directe	~10		l
Rayons cosmiques- production indirecte	~6		h
Galactique - production totale	0.05		l
Météorites et poussières cosmiques	< 0.001		m
Poussières météorites	0.136		n
Perte thermique vers l'espace	30 - 60	$6 \times 10^5$	a, h, o, p
Perte non-thermique vers l'espace	13-50	$(200 - 400) \times 10^5$	a, h, p, q
Perte totale vers l'espace	43 - 110	$(206 - 406) \times 10^5$	h, p, q
<b>Temps de résidence</b>	<b>0.28 - 0.80 Ma</b>	<b>0.9 - 4.0 Ma</b>	<b>a</b>

Références:

- a) Torgersen (1989), b) Torgersen et Clarke (1985), c) Torgersen et Ivey (1985), d) Lupton (1983), e) Allard (1992), f) Torgersen (2010), g) Holland et Turekian (2010), h) Johnson et Axford (1969), i) Craig et al. (1975), j) Bühler et al. (1976), k) Holzer et Axford (1971), l) Lupton (1973), m) Johnson (1971), n) Ozima et Podosek (1983), o) Kockarts et Nicolet (1962), p) Kockarts (1973), q) Banks et Holzer (1969)

Les variations potentielles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dépendent de la distribution et de l'ampleur des flux relatifs en  $^3\text{He}$  et en  $^4\text{He}$  survenant entre la Terre solide, l'hydrosphère, l'atmosphère, et l'espace (Tab.1.3). Les échanges entre l'espace et l'atmosphère peuvent notamment engendrer : (i) un apport d'hélium lors des précipitations d'électrons aurorales ; (ii) une production *in situ* d'hélium par l'intermédiaire du rayonnement cosmique ; (iii) une perte d'hélium vers l'espace. Les estimations des flux entre l'espace et l'atmosphère peuvent varier dans le temps en fonction de phénomènes tels que les variations du champ magnétique (Torgersen, 1989).

Pour expliquer la composition isotopique en hélium atmosphérique actuelle, Tolstikhin (1975) propose l'occurrence de cinq étapes fondamentales survenues depuis la formation de la Terre. Celles-ci comportent :

- 1) Le piégeage de gaz nobles primordiaux dans la Terre lors de son accrétion ;
- 2) La perte subséquente de gaz primordiaux et radiogéniques par la Terre solide ;
- 3) L'accumulation des gaz libérés par la Terre solide dans l'atmosphère ;
- 4) La formation de  $^3\text{He}$  par l'irradiation cosmique, par des rayons cosmiques galactiques et par l'accrétion à partir du vent solaire ;
- 5) La perte de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  vers l'espace, marquée par des taux d'échappements distincts.

L'occurrence des deux premières étapes est notamment dévoilée par l'étude des compositions isotopique en gaz nobles du manteau, de l'atmosphère et de la croûte. L'existence de la troisième étape est suggérée par l'étude des éléments issus de la radioactivité, s'accumulant au cours du temps dans l'atmosphère suite à leur production. Par exemple, une augmentation du rapport  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  dans l'atmosphère au cours du temps résulte de la production radioactive d'argon-40 ( $^{40}\text{Ar}$ ) par le potassium-40 ( $^{40}\text{K}$ ) (Pujol *et al.*, 2013). Cette accumulation est possible grâce au champ magnétique terrestre qui agit comme un bouclier protecteur en détournant une grande partie des particules incidentes en provenance de l'espace. Certaines particules peuvent toutefois pénétrer l'atmosphère si elles présentent une énergie supérieure aux forces répulsives liées à la rigidité du champ magnétique terrestre, dit « cutoff rigidity ». Cette rigidité est liée à la direction des lignes de champ magnétique, parallèles à l'équateur et perpendiculaires aux pôles. La perpendicularité des lignes de champ magnétique aux pôles géomagnétiques permet une pénétration plus efficace du rayonnement

cosmique et donc, une production locale plus importante en nuclides cosmogéniques. Les particules chargées pénétrant l'atmosphère perdent de l'énergie par une cascade de collision inélastique survenant avec les particules de l'air. Une augmentation de la quantité de particules énergétiques pénétrant l'atmosphère peut survenir lors d'éruptions solaires et lors de tempêtes géomagnétiques. Celles-ci sont responsables d'une perturbation chimique remarquable de l'atmosphère (Reddmann, 2010). En effet, les molécules réactives produites par ionisation et dissociation (comme NO<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>) peuvent induire une perte d'ozone et perturber la distribution des autres traceurs dans l'atmosphère. Cette ionisation est notamment responsable d'une production de <sup>3</sup>He cosmogénique, liée à l'étape quatre.

La quantification des pertes et des gains d'hélium liés aux étapes quatre et cinq est pourvue d'une incertitude importante et découle en partie de l'étude du bilan global des concentrations en hélium atmosphérique. À ces cinq étapes s'ajoutent les processus de mélange atmosphérique de l'hélium dans l'atmosphère et l'augmentation des flux d'origine anthropique liés notamment à l'exploitation des combustibles fossiles et aux essais nucléaires aériens et souterrains des années 1945-1980. Dans les sections suivantes, nous approfondirons les processus régissant les pertes d'hélium vers l'espace et résumerons brièvement les sources principales de <sup>3</sup>He et de <sup>4</sup>He.

#### ***1.4.1 Pertes d'hélium vers l'espace***

Les pertes vers l'espace constituent un paramètre important de l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère. Une perte préférentielle de Xe vers l'espace depuis la formation de la Terre, par rapport aux autres gaz nobles, est mise en lumière par l'étude de la composition isotopique du xénon atmosphérique (Pujol *et al.*, 2011). D'autre part, une perte préférentielle de <sup>20</sup>Ne atmosphérique vers l'espace est suggérée par le rapport <sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne plus bas dans l'atmosphère que dans le manteau. Néanmoins, aucun consensus n'existe à ce sujet. Les pertes potentielles en Ne et en Xe se sont produites au tout début de l'histoire de la Terre, lors de l'accrétion, puis ont probablement cessé lorsque l'atmosphère est devenue relativement stable, vers 4.3 Ga (Tolstikin et Marty, 1998). Le <sup>20</sup>Ne atmosphérique est généralement assumé d'origine primordiale. Couplé à l'hélium, il a permis d'estimer la concentration d'hélium primordiale (Mamyrin et Tolstikhin, 2013) :



$${}^4\text{He}_{A,\text{prim}} \approx {}^{20}\text{Ne}_A \times ({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{prim}} = (66.4 \times 10^{18}) \text{ cm}^3 \times 500 \approx (33 \times 10^{21}) \text{ cm}^3$$

$${}^3\text{He}_{A,\text{prim}} \approx {}^4\text{He}_{A,\text{prim}} \times ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{prim}} = (33 \times 10^{21}) \text{ cm}^3 \times (2.4 \times 10^{-4}) \approx (0.8 \times 10^{19}) \text{ cm}^3$$

où  ${}^4\text{He}_{A,\text{prim}}$  est la concentration primordiale initiale estimée dans l'atmosphère,  ${}^{20}\text{Ne}_A$  est le contenu de l'atmosphère terrestre,  $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{prim}}$  est le rapport primitif de matériels du système solaire,  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{prim}}$  est le rapport primordial.

En parallèle, la concentration en  ${}^4\text{He}$  radiogénique produite depuis l'accrétion a également été évaluée (Mamyrin et Tolstikhin, 2013) :

$${}^4\text{He}_{A,\text{rad. max}} \approx ({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{rad. max}} \times {}^{40}\text{Ar}_{A,\text{rad}} = 10 \times (3.7 \times 10^{22}) \text{ cm}^3 \approx (3.7 \times 10^{23}) \text{ cm}^3$$

où  $({}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar})_{\text{rad}}$  équivaut environ au rapport maximum mesuré dans les gaz naturels et  ${}^{40}\text{Ar}$  est le contenu radiogénique dans l'air.

La concentration atmosphérique en  ${}^4\text{He}$  est inférieure à celle attendue par les flux d'hélium radiogénique ( ${}^4\text{He}$ ) survenant depuis la formation de la Terre. Ce défaut d'abondance est lié à la perte continue d'hélium vers l'espace intersidéral. La légèreté de l'hélium (hélium-4 ; 4.003 g/mol) lui confère la capacité de s'échapper efficacement du champ gravitationnel terrestre (Kockarts et Nicolet, 1962). Cet échappement est d'autant plus important du fait que cet élément est chimiquement inactif et se présente préférentiellement sous forme gazeuse dans l'air dû à sa faible température de condensation (4.2 K à la pression ambiante). Les pertes d'hélium se produisent à haute altitude, au niveau de l'exobase, où la température est usuellement supérieure à 1000 K. Les taux d'échappement des isotopes de l'hélium ( ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ ) vers l'espace intersidéral dépendent de l'ampleur des processus thermiques et non thermiques impliqués. Le mécanisme d'échappement conventionnel, dit de Jeans, est d'origine thermique, où les particules sont perdues lors de l'agitation thermique des gaz en équilibre thermodynamique. Les atomes d'hélium sont perdus lorsqu'ils se dirigent vers l'espace avec une énergie cinétique suffisante pour dépasser la vitesse d'échappement (Ozima et Podosek, 2002). Puisque la vitesse des particules est liée à leur masse, les taux d'échappements thermiques de  ${}^3\text{He}$  sont plus élevés que ceux de  ${}^4\text{He}$  (Torgersen, 1989). Ainsi, le temps de résidence de  ${}^3\text{He}$  dans l'atmosphère est supposé plus court que celui de  ${}^4\text{He}$  (Tab.1.3). Les taux d'échappement des isotopes de l'hélium ( ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ ) par des processus de Jeans ne sont toutefois pas suffisants pour que leur abondance atteigne un état d'équilibre

(Bates et McDowell, 1957, 1959 ; Nicolet, 1961). Ainsi, les processus non thermiques, impliquant des pertes d'hélium par accélération, peuvent jouer un rôle important. Ces pertes d'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) par accélération peuvent être provoquées notamment par des perturbations du champ magnétique terrestre. Ces perturbations peuvent survenir lors de période de renversement du champ magnétique terrestre ou encore lors de périodes importantes d'activité solaire pouvant se manifester par cycle de 11 ans. Selon Sheldon et Kern (1972), les épisodes de renversement du champ magnétique pourraient permettre à l'hélium atmosphérique d'atteindre un équilibre séculaire sur des échelles de temps géologique. Ces épisodes sont marqués par une perte majeure de  $^4\text{He}$  par la formation d'une onde de choc, atteignant environ 700 km, lors de l'interaction entre les vents solaires et l'atmosphère supérieure (Sheldon *et al.* 1972). La perte de  $^3\text{He}$  lors des renversements peut être atténuée par l'apport de  $^3\text{He}$  survenant avant et après ces évènements par l'augmentation de la pénétration des rayons cosmiques. En résumé, les processus non thermiques peuvent provoquer une perte relative plus importante en  $^4\text{He}$  qu'en  $^3\text{He}$  alors que les processus thermiques semblent responsables d'une perte relative plus importante en  $^3\text{He}$  qu'en  $^4\text{He}$  (Tab. 1.3). Indiquons que le transfert de l'hélium de la troposphère vers l'exosphère (transport vertical) est difficilement quantifiable (Oliver *et al.*, 1984). Ce transfert est lié au transport turbulent survenant dans la troposphère, dont les mouvements dominants sont latéraux.

#### **1.4.2 Sources principales de $^4\text{He}$**

La source majeure de  $^4\text{He}$  est sans controverse liée à la production *in situ* par l'uranium et le thorium en provenance de la croûte terrestre. L'ampleur des flux en  $^4\text{He}$  vers l'atmosphère est intimement liée à la nature de la croûte terrestre et aux taux de fracturation de cette croûte. Les éléments radioactifs (U, Th, Sm) se concentrent tout particulièrement dans les granites, caractérisés par un réseau cristallin dense propice au piégeage de l'hélium. L'éjection de particules alpha ( $^4\text{He}$ ) engendre l'apparition de traces de fissions, pouvant favoriser dans certains cas le piégeage de l'hélium. L'hélium est préférentiellement relâché vers les phases fluides et gazeuses, créant un fractionnement avec son isotope père lors du dégazage. Cette libération (diffusive, advective) peut être facilitée par la formation de fractures et de failles (Chiyu, 1993; Sano *et al.*, 1998; Güle. *et al.*, 2002 ; Sano et Nakajima, 2008). Par exemple, Pierce *et al.* (1964) reporte une diminution de la concentration en hélium en s'éloignant d'une faille profonde, générée par le soulèvement Amarillo-Wichita au Texas.

La libération d'hélium radiogénique peut également survenir avant l'occurrence d'un tremblement de terre vers la surface suite à des secousses. Lors de cette libération, l'hélium crustal se concentre généralement tout d'abord dans les fluides rencontrés (*p.ex.* eaux souterraines, pétrole). L'augmentation de la concentration en hélium dans les fluides semble ainsi liée à l'activité tectonique locale et/ou régionale (Chiyu, 1993 ; Kulongoski *et al.*, 2003). Indiquons que les gaz nobles sont plus solubles dans le pétrole que dans l'eau, engendrant un enrichissement relatif dans les réservoirs d'hydrocarbure (Pinti et Marty, 2000).

Plusieurs auteurs ont estimé le flux total de la lithosphère continentale à partir de l'épaisseur de la croûte et de son contenu en U et en Th avec un taux de libération de  $^4\text{He}$  de 100 %. Cette méthode indique un flux théorique d'environ  $3 \times 10^{10}$  atomes  $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (e.g. Torgersen, 2010; Tolstikhin, 1975 ; Mamyrin et Tolstikhin, 1984 ; Torgersen, 1989). La contribution naturelle totale des flux de  $^4\text{He}$  vers l'atmosphère est ainsi d'environ  $0.8 \times 10^9$  mol/an (Torgersen, 1989). Les flux en hélium radiogénique présentent toutefois des variabilités naturelles au cours du temps en fonction des mécanismes responsables du dégazage et du transport de cet élément dans différents contextes tectoniques (Torgersen, 2010). Un processus majeur de transport est défini par le transfert de l'hélium-4 accumulé dans les eaux souterraines vers l'atmosphère (Torgersen et Ivey., 1985). Ce processus pourrait générer des variations des flux d'hélium radiogénique entre les périodes interglaciaire et glaciaire, liée à l'effet isolant de la glace (Pierson-Wickman *et al.*, 2001). Un flux moyen log normal d'environ  $4.18 \times 10^{10}$  atomes  $^4\text{He} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  fut reporté par Torgersen (2010) pour décrire l'ordre de grandeur mondial des flux crustaux de  $^4\text{He}$ . Ce flux, évalué à partir de formations d'eaux (lacs, eaux souterraines), varie d'un facteur de multiplication ou de division de 45 ( $1\sigma$ ). Il équivaut à un flux de  $^4\text{He}$  de  $1.12 \times 10^9$  mol/an, variant entre  $(0.02 - 50) \times 10^9$  mol/an ( $1\sigma$ ).

### **1.4.3 Sources principales de $^3\text{He}$**

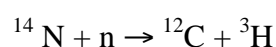
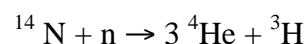
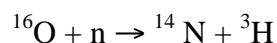
Les précipitations aurorales et le rayonnement cosmique représentent des sources majeures de  $^3\text{He}$  (Tab. 1.3). La production cosmogénique de  $^3\text{He}$  par les rayons cosmiques et lors des précipitations aurorales est intimement liée à la décroissance radioactive du tritium d'origine naturelle. En effet, le tritium décroît de façon *in situ* dans l'air en  $^3\text{He}$  (demi-vie de  $4500 \pm 8$  jours [1SD] ; Lucas et Unterweger, 2000). Toutefois, la concentration naturelle du

tritium a été bouleversée lors des essais nucléaires des années 1945-1980. Dans cette section, nous étudierons ainsi la production et de la distribution du tritium d'origine naturelle et anthropique. Le tritium stratosphérique et troposphérique est graduellement assimilé au système hydrologique sous forme d'eau tritiée (HTO), par l'intermédiaire des précipitations. Sa concentration dans l'eau est mesurée en unité tritium (1 unité tritium = 1TU=rappel T/H de  $10^{-18}$ ). À moindre échelle, le tritium est mesuré sous sa forme gazeuse (HT) et liée à la matière organique ( $\text{CH}_3\text{T}$ ). Cet élément radioactif est distribué de façon hétérogène sur Terre, en fonction de la localisation de ces sources, de la circulation hydrologique et de la circulation atmosphérique. Couplé à l'hélium-3, il peut notamment permettre la datation  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  des eaux souterraines et le traçage des courants océaniques.

D'autre part, nous nous intéresserons au dégazage de  $^3\text{He}$  primordial à partir de la Terre solide. Les gaz primordiaux d'origine mantellique sont en partie libérés dans l'océan de façon conductif/diffusif au travers de la croûte océanique et *via* les activités hydrothermales au niveau des dorsales océaniques (Lupton *et al.*, 1977), des points chauds (Kurz *et al.*, 1982) et des arcs volcaniques (Poreda et Craig, 1989). Les eaux océaniques transportent ainsi des signaux enrichis en  $^3\text{He}$  vers la surface (Bianchi *et al.* 2010). Les gaz primordiaux riches en  $^3\text{He}$  peuvent également être libérés directement dans l'air par l'intermédiaire du volcanisme subaérien et à moindre échelle, par des processus diffusifs/conductifs au travers de la croûte continentale (Torgersen, 1989 ; Graham, 2002).

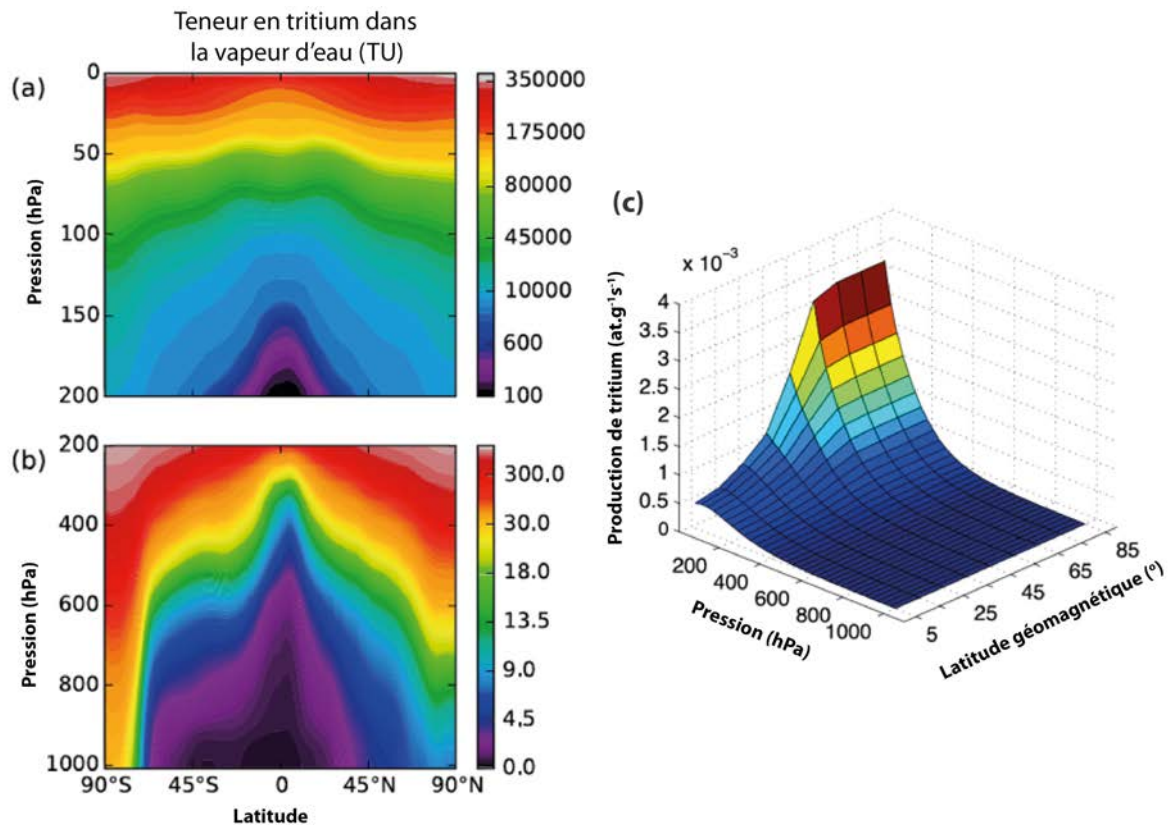
#### 1.4.3.1 Flux de $^3\text{He}$ lié à la production et à la distribution du tritium (cosmogénique/anthropique)

Le tritium naturel est produit dans l'atmosphère principalement par l'interaction du rayonnement cosmique galactique (GCR — « galactic cosmic rays ») avec les constituants de l'atmosphère, notamment l'azote ( $^{14}\text{N}$ ), l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) et l'argon ( $^{40}\text{Ar}$ ).



Environ 55 % de ce tritium « cosmogénique » est contenu dans la stratosphère

(Masarik et Beer, 1999). Le taux de production moyen naturel du tritium dans l'atmosphère supérieure est de  $\sim 4500$  atomes  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Craig et Lal, 1961 ; Masarik et Beer, 2009), équivalent à  $\sim 0.5$  kg/an (Guétat *et al.*, 2008 ; Péron *et al.*, 2016 ; UNSCEAR, 2000). La concentration naturelle globale de tritium dans l'atmosphère est de  $\sim 3.6$  kg. Elle comporte  $\sim 1.1$  kg de tritium gazeux (HT) qui se convertit sous forme tritiée (HTO) en  $\sim 6.5$  ans (Mason et Oestlund, 1979).



**Figure 1.9** - (a, b) Simulation de la moyenne annuelle de la teneur en tritium dans la vapeur d'eau (TU) en fonction de la pression atmosphérique (hPa) et de la latitude LMDZ-iso pour (a) la stratosphère entre 0 et 200 hPa et (b) la troposphère entre 200 et 1000 hPa. (c) Taux de production naturel en tritium selon Masarik et Beer (2009) pour un paramètre de modulation solaire de  $\Phi=550$  MV et pour l'intensité du champ magnétique actuel. Images modifiées à partir de Cauquoin et al. (2012). (1 unité tritium= 1 TU = rapport T/H de  $10^{-18}$ ).

Le taux de production des nucléides cosmogéniques est généralement proportionnel aux flux de particules provenant de l'espace. Il varie avec l'altitude et la latitude en fonction de l'intensité du champ géomagnétique et de l'activité solaire. Il augmente avec la diminution de la rigidité magnétique. Ce phénomène explique en partie les concentrations plus élevées en tritium au niveau des pôles, reportées par les simulations de la répartition du tritium naturel

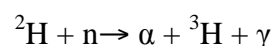
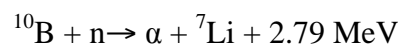
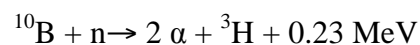
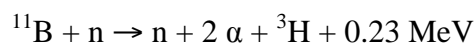
effectuées par Cauquoin *et al.*, (2015) (Fig. 1.9). La concentration en tritium particulièrement élevée au niveau de la troposphère de l'Antarctique est due à un effet additionnel représenté par la présence d'un fort vortex polaire favorable aux intrusions stratosphériques (Cauquoin *et al.*, 2015 ; Fourré *et al.*, 2006 ; Jouzel *et al.*, 1979, 1982 ; Taylor, 1968 ; Wagenbach *et al.*, 1998).

Le tritium peut également être produit par des réactions nucléaires de fission ternaires survenant avec les isotopes du lithium ( $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ), de l'uranium ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) et du plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ) dérivés de la Terre solide.

**Tableau 1.4** - Production de tritium par fission ternaire pour  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$  (d'après Lässer, 2013)

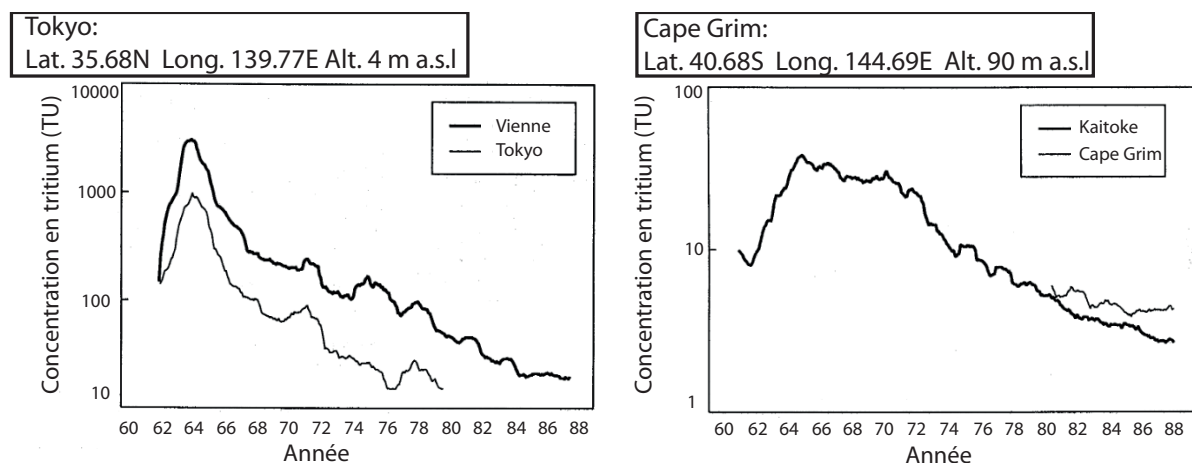
Nuclides		Gamme de rendement de fission (atomes $^3\text{H}$ /fission)
Uranium-235	( $^{235}\text{U}$ )	$(0.8 - 1.32) \times 10^{-4}$
Uranium-238	( $^{238}\text{U}$ )	$(0.68 - 0.91) \times 10^{-4}$
Plutonium-239	( $^{239}\text{Pu}$ )	$(1.34 - 1.8) \times 10^{-4}$

Puis, il peut être produit lors de l'activation neutronique du bore ( $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) et du deutérium (Kalinowski, 2004). Indiquons que l'activation neutronique est un processus dans lequel des éléments d'une substance deviennent radioactifs sous l'effet d'un flux neutronique.



Lors d'explosions nucléaires, une libération importante d'énergie survient par la fission d'atomes lourds, tels l'uranium ( $^{235}\text{U}$ ) et le plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ), générant l'émission de produits de fission et de neutrons. Les neutrons émis peuvent à leur tour provoquer l'activation de molécules dans l'atmosphère, causant l'apparition de produits d'activation. Ainsi, le tritium produit par la fission d'atomes lourds et par l'activation neutronique est majoritairement d'origine anthropique. Les essais nucléaires aériens et souterrains des

années 1945-1980 représentent la source anthropique ayant libéré la plus grande quantité de tritium sur une courte période de temps. Ces essais ont augmenté drastiquement la concentration de tritium dans l'air par la libération de ~650 kg de tritium, principalement dans l'hémisphère Nord (UNSCEAR, 2000). Environ 90 % du tritium émis par ces essais ont atteint la stratosphère. Ce tritium fut par la suite graduellement délesté dans la troposphère par l'intermédiaire des précipitations. Un pic de concentration fut ainsi enregistré entre 1963 et 1965 dans les précipitations mondiales (AIEA, 1992 ; Fig. 1.10).



**Figure 1.10** - Concentration en tritium dans les précipitations (TU= rapport T/H de  $10^{-18}$ ) en fonction du temps (année) pour quelques localisations situées dans l'hémisphère Nord (Vienne, Tokyo) et dans l'hémisphère Sud (Kaitoke, Cape Grim). Modifié d'après AIEA, V. (1992).

En comparaison, la quantité de tritium émise par les usines de traitements des combustibles nucléaires, les déchets industriels et médicaux, ainsi que les centrales nucléaires, est très faible. Cette faible libération est marquée par un retour progressif vers des concentrations naturelles en tritium dans les précipitations (Fig. 1.10). Par exemple, seulement 2 à 3 kg de tritium par années peuvent être extraits des deux uniques réacteurs à eau lourde dans le monde munis d'un TRF (Tritium Removal Facility) (Ni *et al.*, 2013). Ces réacteurs sont localisés au Canada (Darlington) et en Corée (Wolsong). La production globale des centrales nucléaires, de l'ordre de quelques kg par années, demeure cependant mal contrainte (Lässer, 2013 ; Ni *et al.*, 2013).

#### 1.4.3.2 Flux de $^3\text{He}$ en provenance des précipitations aurorales

L'une des sources majeures de  $^3\text{He}$  provient des précipitations aurorales, survenant

dans l'ionosphère, principalement au niveau des pôles (Tab. 1.3). Ces précipitations résultent d'un bombardement de l'atmosphère par l'entrée intensive de particules chargées de haute énergie (protons, électrons,  $^4\text{He}$ , noyaux lourds). Lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre, les électrons dont l'énergie est d'environ 10 keV, provoquent l'apparition de la lumière caractéristique des aurores boréales (Walt, 1965). Les aurores sont généralement associées à des perturbations du champ magnétique terrestre. Afin de caractériser les particules aurorales, des roquettes furent lancées au niveau des aurores (~160 km d'altitude) permettant d'exposer un système d'échantillonnage métallique aux radiations aurorales. Les particules aurorales mesurées présentent des quantités relativement faibles en ions  $\text{He}^+$  par rapport aux précipitations d'origine terrestre où ces ions sont prédominants (Whalen *et al.*, 1971), et un rapport  $^4\text{He} : ^3\text{He}$  (2350 : 1) similaire au vent solaire (Axford *et al.*, 1972). Les mesures en hélium et en hydrogène ionisés indiquent ainsi que ces particules aurorales proviennent probablement des vents solaires (Whalen *et al.*, 1971, Axford *et al.*, 1972). Ces vents représentent des flux de particules d'énergie thermique élevée s'échappant de la gravitation du Soleil. La pression plus élevée dans la couronne solaire que dans le milieu interstellaire favorise cet échappement. Au niveau mondial, les précipitations aurorales peuvent potentiellement apporter un flux en  $^3\text{He}$  d'environ  $\sim 50 \times 10^3 \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  (~1340 mol/an). Une augmentation de  $^3\text{He}$  injecté dans l'atmosphère terrestre est possible grâce au renforcement systématique de l'activité solaire survenant depuis plus de 100 ans. Ce renforcement est indiqué par l'amplification du nombre de taches solaires observées.

#### 1.4.3.3 Flux de $^3\text{He}$ de la poussière cosmique

Les poussières cosmiques (micrométéorites [ $\sim 25$  à  $\sim 400 \mu\text{m}$ ], IDPs ; « Interplanetary Dust Particles » [ $\sim 1$  à  $\sim 30 \mu\text{m}$ ]) sont des grains extraterrestres dérivants d'astéroïdes et de comètes, dans des proportions variables. Elles sont généralement collectées dans la stratosphère (*e.g.* Brownlee, 1985; Rietmeijer, 1998), dans les sédiments marins de grande profondeur (*e.g.* Ganapathy *et al.*, 1978; Blanchard *et al.*, 1980, Brownlee *et al.*, 1997, Winckler et Fischer, 2006) et dans les calottes polaires (*e.g.* Taylor *et al.*, 2000; Tereda *et al.*, 2001 ; Winckler et Fischer ; 2006 Duprat *et al.*, 2005; Duprat *et al.*, 2007). Ces zones sont caractérisées par une faible accumulation de matière terrestre. En Antarctique, le Dôme C (Dome Concordia;  $75^\circ\text{S}$ ,  $123^\circ\text{E}$ ) et le Dôme F (Dome Fuji;  $77.3^\circ\text{S}$ ,  $39.7^\circ\text{W}$ ) représentent deux exemples de bases de collecte de poussières cosmiques.

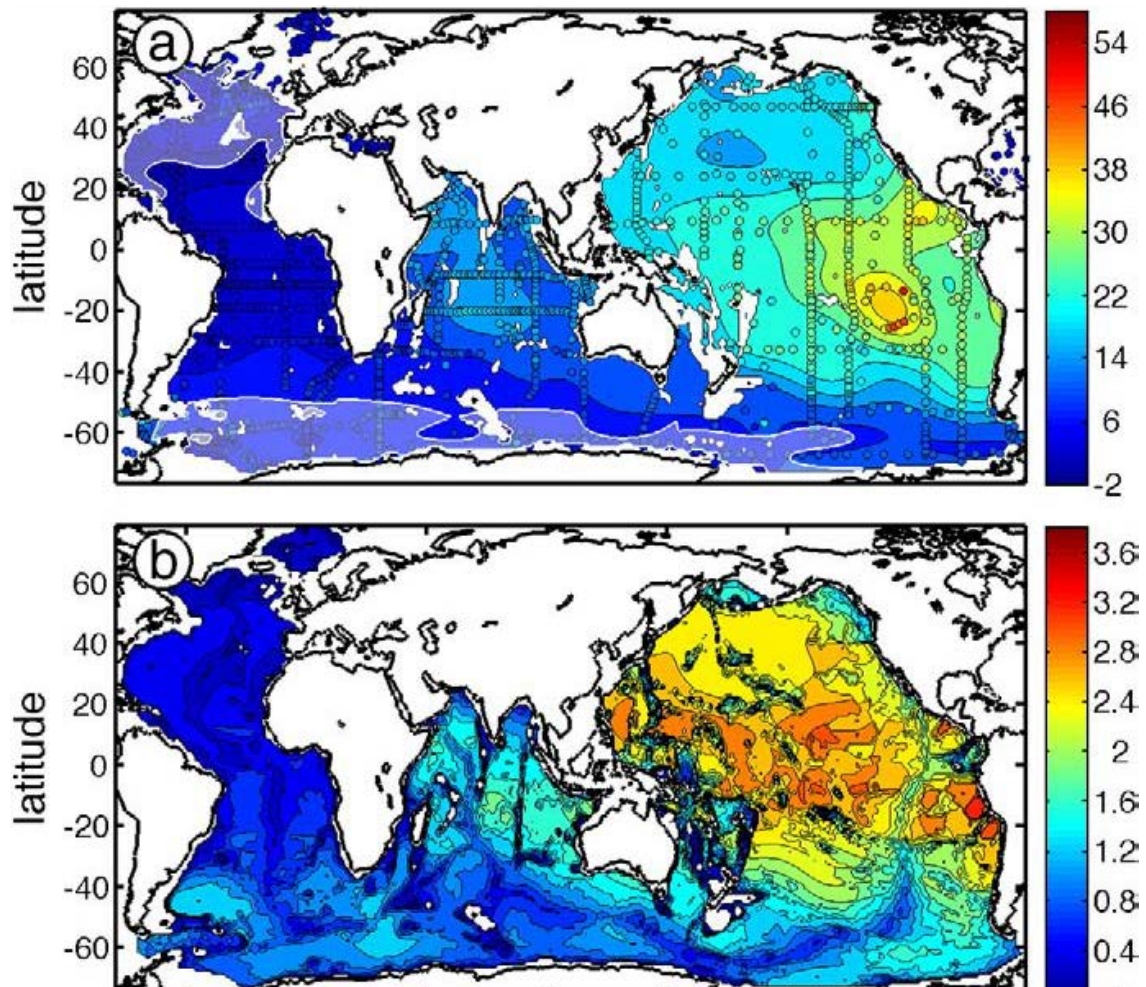


Selon les mesures effectuées entre 1991 et 1996 par un spectromètre SWICS (Solar Wind Ion Composition Spectrometer) disposé dans le vaisseau Ulysse, la composition du vent solaire présente un rapport moyen  ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$  de  $2450 \pm 460$  (Bodmer et Bochsler, 1998). De façon générale, les poussières cosmiques présentent une composition isotopique en gaz noble correspondant à celle du vent solaire fractionné, lié à la perte de gaz lors de leur transport dans l'atmosphère (Kehm *et al.*, 2002). Ainsi, les particules fines (IDPs) collectées dans la stratosphère présentent une composition isotopique en hélium d'origine extraterrestre ( ${}^4\text{He}/{}^3\text{He} \sim 4170 \pm 500$ ; Nier et Schlutter, 1992). Cette composition est similaire à celle mesurée récemment par Winckler et Fischer (2006) pour des poussières accumulées dans une carotte de glace de l'Antarctique ( ${}^4\text{He}/{}^3\text{He} \sim 4626 \pm 465$ ; IDPs), échantillonnées par EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica). À partir de cette carotte de glace, Winckler et Fischer (2006) estiment un flux médian de  ${}^3\text{He}$  d'environ  $(7.5 \pm 2.9) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$  ( $6.4 \pm 2.5 \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) relativement constant depuis plus de 13 ka. Ce flux est cohérent à ceux évalués pour des latitudes faibles dans les sédiments marins (Marcantonio *et al.*, 2001). Donc, le flux de  ${}^3\text{He}$  des poussières cosmiques est négligeable par rapport aux flux des précipitations aurorales et aux flux d'origine primordiale.

#### 1.4.3.4 Flux primordiaux *via* les océans

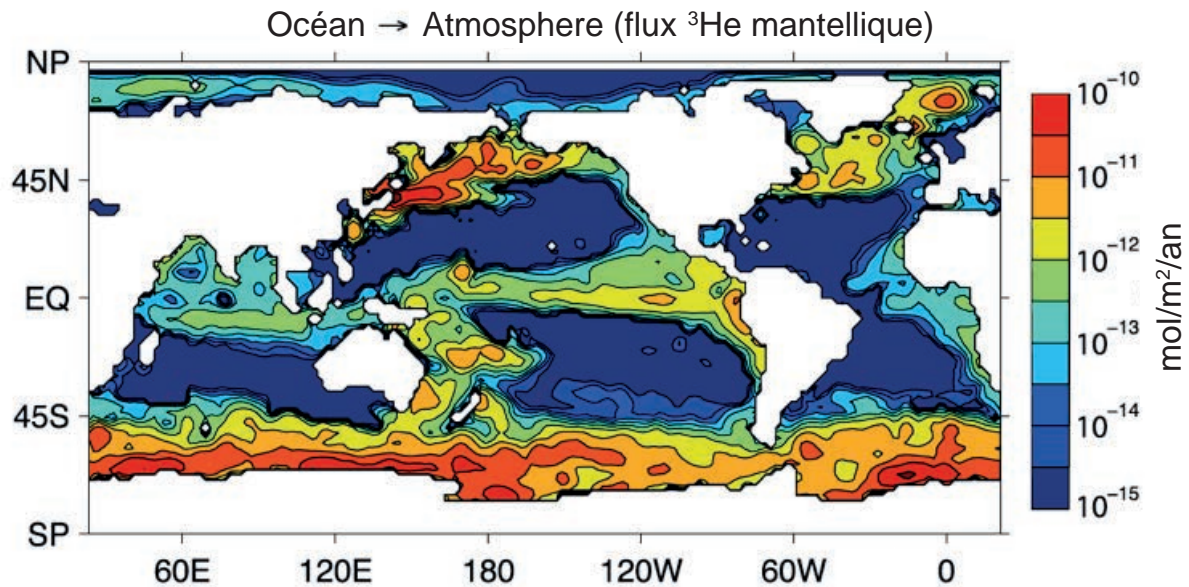
Le flux global d'hélium-3 ( $\Phi_{\text{He}^3}$ ) des rides mi-océaniques a été évalué par Craig *et al.* (1975), à partir d'un modèle de boîte « box model », à  $1070 \pm 270 \text{ mol/an}$ . Ce flux est supporté par plusieurs auteurs à partir de modèles multiples (Cartigny *et al.*, 2008; Farley *et al.*, 1993; Welhan et Craig, 1983). À partir du flux de carbone mantellique de la croûte océanique et du rapport moyen  $C/{}^3\text{He}$  des roches mères, Cartigny *et al.* (2008) reportent un flux analogue ( $\Phi_{\text{He}^3} \sim 10^3 \text{ mol/an}$ ). À partir d'une simulation considérant une injection en régime permanent de  ${}^3\text{He}$  seulement au niveau des axes des dorsales océaniques et un mélange subséquent de cet hélium par la circulation océanique, Farley *et al.* (1993) appuient la possibilité d'un flux de  $\sim 10^3 \text{ mol/an}$ . Toutefois, ces auteurs suggèrent que ce flux pourrait être surestimé par rapport à la valeur moyenne, puisqu'il pourrait résulter d'éruptions épisodiques de courtes durées. La possibilité d'un flux plus faible fut préalablement suggérée par Jean-Baptiste (1992a), indiquant un flux hydrothermal de  ${}^3\text{He}$  variant entre 267 et 534 mol/an, sur la base d'un modèle en boîte utilisant la distribution de  ${}^3\text{He}$  mesuré dans l'océan profond pour trois principaux bassins océaniques (Atlantique, Indien et Pacifique). Bianchi *et al.* (2010) ont récemment révisé cette valeur à  $527 \pm 102 \text{ mol/an}$ , en incluant les

flux tridimensionnels de traceurs diffusifs et advectifs. Ce flux est cohérent avec celui évalué récemment par Holzer et al., (2017), variant entre 640 et 840 mol/an, à partir d'un modèle de circulation océanique et d'une source d'hélium lié à l'ouverture du plancher océanique. Ainsi, l'évaluation des flux océaniques de  $^3\text{He}$  varie d'un facteur deux en fonction des études et des méthodes employées. Ces flux de  $^3\text{He}$  varient entre 425 à 1340 mol/an (Craig *et al.*, 1975; Bianchi *et al.*, 2010).



**Figure 1.11** - a) Simulation des excès de  $^3\text{He}$  dans l'eau de mer (%), par rapport à la norme atmosphérique, pour une profondeur de 2500 m ( $\delta ^3\text{He} = [^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{mesuré}}/R_A - 1] \times 100$ ). Les cercles colorés correspondent aux profils observés à 2500 m de profondeur. b) Simulation de  $^3\text{He}$  d'origine non atmosphérique ( $\text{nmol/m}^2$ ) pour des profondeurs supérieures à 1000 m. Les simulations sont basées sur des modèles de circulation océanique générale et sur la base de données de « World Ocean Circulation Experiment ». Les régions blanches indiquent les zones potentiellement contaminées par de  $^3\text{He}$  tritiogénique. (Bianchi *et al.* 2010)

Dans tous les cas, la distribution des flux de  $^3\text{He}$  en provenance du manteau vers l'océan est loin d'être homogène (Fig. 1.11 ; Bianchi *et al.*, 2010). Ces flux suivent la circulation océanique, atteignent éventuellement l'atmosphère et s'équilibrent, engendrant une perte de  $^3\text{He}$  vers l'air environnant. La distribution des flux de  $^3\text{He}$  mantellique vers l'atmosphère peut indiquer les zones pouvant engendrer des excès potentiels de  $^3\text{He}$  dans l'atmosphère (Fig. 1.12).



**Figure 1.12** - Flux d'hélium-3 mantellique de l'océan vers l'atmosphère. Note : l'échelle de couleur est logarithmique. (D'après Holzer *et al.*, 2017).

#### 1.4.3.5 Les flux primordiaux subaériens

Le volcanisme subaérien, caractérisé par un flux de  $\sim 300$  mol/an, équivaut à  $\sim 10\%$  des sources de  $^3\text{He}$  (Allard, 1992 ; Marty et Tolstikhin, 1998). Ce volcanisme peut libérer des concentrations importantes en  $^3\text{He}$  mantellique et en gaz à effet de serre, notamment le  $\text{CO}_2$ , ayant le potentiel d'impacter la composition locale de ces éléments dans l'air sur quelques années (Pierson-Wickman *et al.* 2001). Des éruptions volcaniques majeures sont notamment survenues au XX<sup>e</sup> siècle à la Montagne Pelée (Martinique, France ; 1902), à Katmai (1912), à Agung (1963), au Mont Saint Helens (Washington, É.-U. ; 1980), à El Chichon (Mexique ; 1982) et au Mont Pinatubo (Phillippines, 1991).

## 1.5 Conclusion

Le rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) est usuellement considéré constant jusqu'à une altitude de  $\sim 100$  km. Cette constance est soutenue par la turbulence de la troposphère, permettant un mélange efficace des faibles flux d'hélium avec l'hélium atmosphérique global ( ${}^4\text{He}$  global  $\approx 9.3 \times 10^{14}$  mol ;  ${}^3\text{He}$  global  $\approx 1.29 \times 10^9$  mol). Les sources principales de  ${}^4\text{He}$  (*e.g.* croûte continentale) et de  ${}^3\text{He}$  (*e.g.* dégazage mantellique, apport *via* les rayons cosmiques et les précipitations aurorales) sont néanmoins distinctes et leurs flux respectifs peuvent varier dans le temps et dans l'espace. Le bilan naturel entre les flux entrants et sortants de  ${}^3\text{He}$  et de  ${}^4\text{He}$  dans l'air (Tab. 1.5), indiqué par leurs sources principales, suggère toutefois une faible accumulation de l'hélium dans l'atmosphère au cours du temps.

**Tableau 1.5** - Estimations des flux à partir des sources principales naturelles ( ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ )

Flux	Entrants (mol/an)	Sortants (mol/an)
${}^3\text{He}$ (dorsale + volcanisme subaérien + rayons cosmiques + précipitations aurorales)	$\approx (425 \text{ à } 1340) + 300 + 427$ + 1336 $\approx 2488 \text{ à } 3403$	1150 à 2940
${}^4\text{He}$ (origine continentale)	$\approx (0.02 \text{ à } 50) \times 10^9$	$(0.5 \text{ à } 1.1) \times 10^9$

Depuis le début de l'ère industrielle, l'exploitation et la combustion des énergies fossiles ont probablement augmenté les flux d'hélium crustaux ( ${}^4\text{He}$ ) alors que les essais nucléaires des années 1945-1980 ont augmenté les flux de  ${}^3\text{He}$  par la décroissance radioactive du tritium. L'absence de variation du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air n'a pas été démontrée de façon indiscutable dans la littérature puisque (i) le bilan entre les flux entrants et sortants des isotopes de l'hélium ( ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ ) possède une incertitude importante liée à la complexité des processus d'échanges s'effectuant entre la Terre solide, l'atmosphère et l'espace ; (ii) le nombre de mesures absolues du rapport  $R_A$  est faible et celles-ci possèdent une incertitude d'environ 1 % ; (iii) l'une des mesures absolues du rapport  $R_A$ , effectuée au Japon par Sano *et al.* (1988 b), est significativement différente des autres mesures absolues (iv) les variations potentielles des rapports  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  reportés dans des échantillons d'air au niveau du pour mille présentent des incertitudes qui se superposent et des causes mal contraintes, pouvant être

expérimentales ou réelles. Malgré ce doute alimenté par le manque de preuves pouvant soutenir la stabilité du rapport  $R_A$ , l'air est utilisé comme standard international dans plusieurs laboratoires à travers le monde.

Les mesures isotopiques en hélium, effectuées dans quelques domaines d'études (*e.g.* datations des eaux souterraines), permettent présentement des estimations de hautes précisions, au niveau du pour mille (*e.g.* Jean-Baptiste *et al.*, 1992b ; Solomon *et al.*, 1992). Tout particulièrement à ce niveau de précision, il est possible que le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air varie dans le temps et dans l'espace. L'existence de telles variations remettrait en cause l'utilisation de l'air comme standard universel au niveau du pour mille. Ces variations impliqueraient l'utilisation de l'air correspondant au milieu d'échantillonnage pour corriger les mesures ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) de toutes contributions atmosphériques. D'un autre côté, la détection de variations significatives du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourrait s'avérer extrêmement utile pour estimer de façon inerte la quantité de gaz carboniques ( $\text{CO}_2$ ) émis mondialement *via* l'exploitation des énergies fossiles (signature enrichie en  $^4\text{He}$ ) au cours du temps (Sano *et al.* 1989, 2010) ou encore la quantité de  $\text{CO}_2$  émis régionalement en zone volcanique (signature enrichie en  $^3\text{He}$ ). L'hélium atmosphérique pourrait ainsi représenter un outil de choix pour le traçage du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Au niveau polaire, un enrichissement local en  $^3\text{He}$  dans l'air pourrait être couplé aux mesures de tritium pour estimer les flux d'origine extraterrestre (rayonnement cosmique, précipitations aurorales).

Ainsi, nous avons entrepris plusieurs projets au CRPG (Nancy, France) avec une approche expérimentale afin de vérifier si : (i) des variations temporelles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air peuvent être causées par les activités anthropiques dans l'hémisphère Nord (France) et dans l'hémisphère Sud (Cape Grim, Australie) depuis le début du 20e siècle ; (ii) des variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air peuvent survenir du fait de l'activité nucléaire humaine (Centrale nucléaire de Chinon en France, site proximal à l'accident de Fukushima Dai-Ichi au Japon) ; (iii) des variations spatiales régionales peuvent survenir mondialement (zones couvrant plusieurs latitudes et longitudes) et à proximité de sources importantes de dégazage mantellique en régions volcaniques/tectoniques actives (*e.g.* Erta Ale, Éthiopie). Pour ce faire, un système analytique et expérimental a été développé préalablement par Mabry *et al.* (2013), permettant d'obtenir une bonne reproductibilité à long terme des mesures isotopiques en hélium et une bonne précision au niveau du pour mille. Les résultats obtenus pourraient notamment permettre : (i) d'appuyer ou pas l'utilisation de l'air comme standard

isotopique de l'hélium dans l'atmosphère, dans l'espace et dans le temps ; (ii) d'évaluer possiblement les flux nécessaires ( $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$ ) pour induire une variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air, en fonction de la distance avec la source d'émission (*e.g.* distance avec l'édifice volcanique) (iii) d'évaluer si une variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourrait être utilisée pour tracer les gaz réactifs (*e.g.*  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) émis par une source commune enrichie en  $^3\text{He}$  (*e.g.* volcans) ou en  $^4\text{He}$  (*e.g.* combustibles fossiles).

# Chapitre 2

## Méthodologie expérimentale

Au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG; CNRS-Université de Lorraine), une précision de l'ordre du pour mille (2‰,  $2\sigma$ ) a été obtenue pour les mesures des rapports isotopiques de l'hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) effectuées à l'aide de la méthode développée par Mabry *et al.*, (2013). Cette méthode est basée sur la comparaison relative des rapports isotopiques de l'hélium obtenus pour différents échantillons d'air. La procédure totale comporte cinq étapes fondamentales, dont la préparation des standards et des échantillons, l'échantillonnage, la purification des échantillons, l'analyse en laboratoire et le traitement des données.

### 2.1 Préparation des standards et des échantillons

#### 2.1.1. Les standards (*interne et externe*)

Lors d'une analyse d'intercalation, la composition isotopique en hélium d'un standard dit « interne » est mesurée plusieurs fois en alternance avec celle d'un échantillon afin de corriger des dérives instrumentales potentielles survenant lors de l'analyse. Un standard dit « externe » subit la même procédure que les échantillons d'air (purification, analyse d'intercalation). Ce « standard externe » est analysé périodiquement afin de s'assurer de la stabilité à long terme des mesures. Les standards utilisés dérivent de l'air ambiant collecté en France sur la côte bretonne à la pointe du Raz (standard interne) et dans un parc situé à proximité du CRPG (standard externe).

Le standard interne a été prélevé et purifié par Morgan Le Brun (2008). L'air de ce standard a été prélevé dans un réservoir en acier de 2.3 L de volume préalablement mis sous vide ( $10^{-8}$  mbar). Ce réservoir a été connecté à un tube de verre contenant un gel silicaté afin d'éliminer l'eau lors de l'échantillonnage. Ce standard interne a été par la suite purifié au

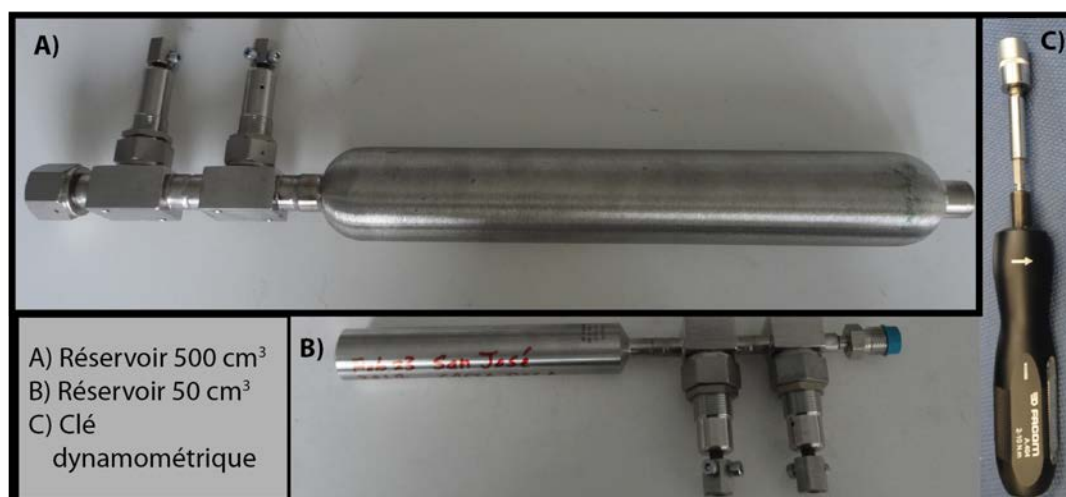
laboratoire des gaz rares du CRPG par l'intermédiaire de getters de titane (800 °C) et de charbons actifs (77 K). Cet air a été dilué une première fois dans la ligne de purification. La pression obtenue supérieure à celle estimée à l'aide du volume de dilution a indiqué un piégeage inefficace des getters. Environ 60 g de mousse de titane ont été ajoutés afin d'augmenter la capacité des getters (Le Brun, 2008). Par la suite, une seconde dilution et purification ont été entreprises par l'intermédiaire des deux nouveaux getters (800 °C ; 109 h) et de charbons actifs (77 K ; 2 h 30). Lorsque la pression fut stabilisée, suite au piégeage de l'argon, le gaz fut introduit dans une bouteille de 10 L (30 minutes d'équilibration). D'autre part, le standard externe (nommé BB, comme Brabois) provient du parc de Brabois localisé à Villers-lès-Nancy, France (48°39'38.38" N, 6°08'56.98" E). La seule source d'hélium potentielle, soit une centrale nucléaire, est située à une distance importante d'environ 85 km, impliquant une influence probablement négligeable sur la composition isotopique en hélium mesurée dans le parc de Brabois (Mabry *et al.*, 2013). Ce standard externe est utilisé afin de vérifier la stabilité des mesures. Lorsqu'une dérive instrumentale est suspectée, il est utilisé pour corriger les mesures afin de pouvoir les comparer. L'échantillon d'air BB a été recueilli dans un réservoir en acier inoxydable de 2.3 L. Par la suite, il a été relié à la ligne de purification des gaz et périodiquement analysé. La procédure de purification et d'analyse effectuée pour cet échantillon est identique à celle effectuée pour tous les autres échantillons d'air que l'on veut tester.

Mabry *et al.* (2013) ont mesuré un fractionnement initial ( $3.6 \pm 0.2 \%$  ; 1 SD), entre les standards interne et externe, avec un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  plus faible pour le standard interne. Ce fractionnement pourrait avoir été induit lors de la purification du standard interne par des effets thermiques liés à l'inefficacité préalable des pièges chauds et froids (Mabry *et al.* 2013). Les mesures obtenues pour ce fractionnement ont néanmoins varié au cours du temps en fonction de l'instrumentation (dont les conditions d'usage du filament). Lors des analyses effectuées en 2014, le fractionnement mesuré présentait une valeur stable de  $3.3 \pm 0.2 \%$  (1 SD), puis de  $2.9 \pm 0.2 \%$  (1 SD) en 2015, suite à un changement de filament. Elle indique la nécessité de vérifier la stabilité du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de ce standard au cours du temps à l'aide d'un standard externe (BB).



### 2.1.2 Échantillons : air ambiant

Les échantillons d'air ont été prélevés dans des tubes de cuivre scellés à froid, selon une technique similaire à celle utilisée pour les échantillons d'eau et dans des réservoirs en acier inoxydable (Zhou *et al.*, 2005). Nos réservoirs en acier inoxydable sont caractérisés par des volumes de 500 cm<sup>3</sup> (Swagelok™ modèle 304L-HDF4-500) et de 50 cm<sup>3</sup> (Swagelok™ modèle SS-4CS-TW-50). Ils sont munis de deux vannes (Swagelok™ modèle SS-8BG-TW-VD) positionnées en série qui permettent une bonne isolation de l'air échantillonné (Fig. 2.1). Avant l'échantillonnage, ils sont mis sous vide (10<sup>-7</sup> mbar) à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire. Sur le site d'échantillonnage, les vannes du réservoir sont ouvertes pendant 10 minutes afin de collecter l'air par équilibration. Les conditions météorologiques (température, pression, vitesse et direction du vent, humidité) sont enregistrées.

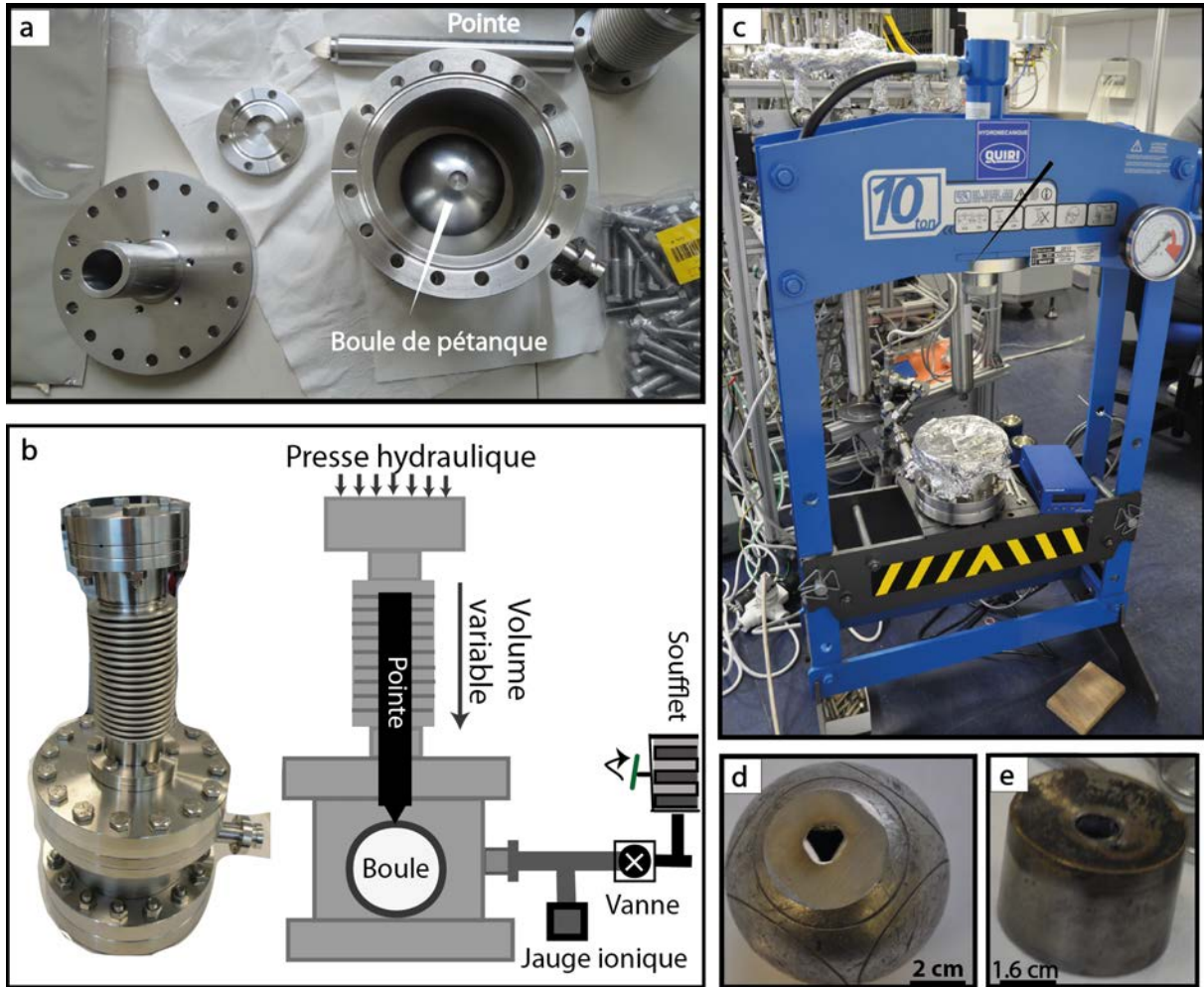


**Figure 2.1** — Réservoir en acier inoxydable utilisé pour échantillonner l'air ambiant.

### 2.1.3 Échantillons : boules de pétanque et une pièce de voiture françaises

Une série de boules de pétanque et un flotteur de carburateur (voiture Renault de 1910) ont été recueillis. Ces réservoirs creux, en acier inoxydable, ont piégé un volume d'air d'environ 100-160 cm<sup>3</sup> à l'intérieur de ceux-ci, au moment de leur fabrication. Les boules analysées lors de cette thèse comprennent des boules récentes, utilisées comme référence, ainsi que des boules plus anciennes (1965, 1990, 2010, 2014), aimablement fournies par la société OBUT. Chacune de ces boules, en acier inoxydable, est issue du soudage de deux demi-sphères creuses d'environ 6 mm d'épaisseur, nommées coquilles. Toutes les boules, excepté celle de 1990, ont subi un traitement thermique suite à la soudure. Celle de 2010 a

probablement subi un chauffage rapide par induction pendant environ 10 minutes à 860 °C. Celle de 1965, en acier inoxydable martensique, a probablement subi un traitement de recuit. Ce traitement est caractérisé par un chauffage à 820 °C, puis d'un refroidissement rapide de 8 heures. Il est suivi d'un traitement de type trempe et revenu comportant une heure de chauffage à 960 °C et enfin d'un refroidissement rapide.



**Figure 2.2** — (a) Pièce du réservoir contenant la boule de pétanque. (b) Réservoir fermé mis préalablement sous vide par l'intermédiaire de la ligne de purification : vue en coupe. (c) Presse hydraulique KSC-10 utilisée pour percer la boule de pétanque avec une pointe. (d) Boule de pétanque percée. (e) Pièce de voiture Renault 1910 (flotteur de carburateur).

La surface de chaque boule a été amincie d'environ 3 mm sur une surface d'environ 2 cm<sup>2</sup> afin de faciliter leur perçage. Pour éliminer les impuretés présentes sur leur surface, les boules ont été nettoyées aux ultrasons. Une boule est alors sélectionnée pour l'analyse. Elle est positionnée dans un réservoir cylindrique afin que sa surface amincie soit mise en contact

avec une pointe disposée dans un volume variable (DN 40CF-304L). Le système, en acier inoxydable, est scellé et relié à une pompe turbomoléculaire jusqu'à l'obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Le système est isolé par une vanne manuelle disposée entre le réservoir et un volume intermédiaire attaché à la ligne de purification. Une presse hydraulique KSC-10 est utilisée afin de pousser sous pression la pointe, placée dans le volume variable, utilisée afin de percer la boule. Enfin, une jauge ionique permet de mesurer l'augmentation de pression dans le réservoir lors du perçage de la boule. Nous avons utilisé un volume variable intermédiaire (soufflet) placé entre le système contenant la boule de pétanque et la ligne de purification. Ce volume fut utilisé afin de transférer par équilibration la majeure partie du gaz contenu dans la boule. Une procédure similaire fut appliquée avec le flotteur du carburateur (voir plus loin). Néanmoins, nous avons utilisé une pointe plus fine étant donné que l'épaisseur du contenant en acier inoxydable du flotteur est d'environ 2 millimètres.

#### 2.1.4 Échantillons : chambre d'accumulation

Un contenant cylindrique constitué d'un seau en plastique transformé (volume =  $0.02 \text{ m}^3$ , surface circulaire =  $0.28 \text{ m}^2$ ), la chambre d'accumulation, a été utilisé afin d'accumuler les gaz libérés par le sol en milieu volcanique, à l'Erta Ale, en Éthiopie. La concentration en  $\text{CO}_2$  (ppmv) accumulée dans la chambre est mesurée alors que des échantillons d'air sont prélevés périodiquement dans des tubes de cuivre pour l'analyse de leur composition isotopique en hélium. L'objectif est de mesurer une variation du rapport isotopique de l'hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) dans la chambre, induite par le dégazage du sol. Cette variation a permis l'estimation des flux d'hélium en provenance du sol ( $\phi_{^3\text{He}}$ ) et des flux simultanés en  $\text{CO}_2$  d'après les mesures de terrains ( $\phi_{\text{CO}_2}$ ). Le rapport entre ces deux flux a permis d'évaluer le rapport  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  des gaz émis par le sol. Les émissions gazeuses proviennent d'un transport diffusif et/ou d'un transport advectif dans les fissures et les pores.



**Figure 2.3** — Chambre d'accumulation placée sur la surface du sol à l'Erta Ale.

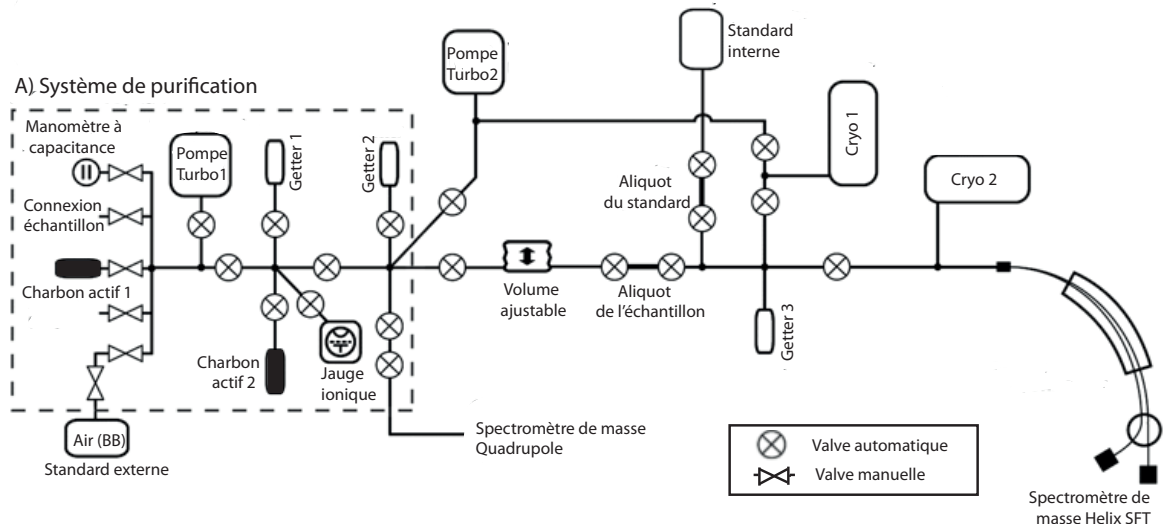
## 2.2 Purification et analyse des isotopes de l'hélium

La précision obtenue pour les mesures de la composition isotopique de l'hélium par spectrométrie de masse dépend du type d'instrument utilisé, de la stabilité instrumentale, de la qualité du vide dans la ligne de purification et de la qualité du système de purification. Le laboratoire des gaz rares du CRPG est équipé d'un système de climatisation permettant de réguler les conditions de laboratoire (température, humidité). Des systèmes de pompage composés de pompes primaires à membrane, de pompes secondaires et de pompes cryogéniques permettent l'obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar. Le système de purification est composé de getters et de charbons actifs permettant l'élimination des gaz dont la mesure n'est pas désirée.

Les échantillons gazeux, comme l'air et les gaz naturels, possèdent une quantité importante de gaz réactifs à éliminer. Les getters sont des fours composés de métaux actifs (ZrAl, ZrTi), permettant l'adsorption de gaz actifs. La température des getters est réglée entre la température de la pièce (18 °C) et 800 °C, en fonction des espèces que l'on veut piéger et des matériaux les constituant. Les pièges froids (charbons actifs à la température de l'azote liquide) permettent de diminuer la pression partielle des gaz indésirables (notamment H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) par l'intermédiaire de l'azote liquide. La diminution de la quantité de molécules gazeuses indésirables permet de réduire le bruit découlant des collisions entre les particules lors du pompage. Elle permet aussi la diminution des interférences pouvant survenir lors de l'analyse entre les pics de masses similaires, comme les ions HD et <sup>3</sup>He.

### 2.2.1 *Système de purification*

La ligne de purification des gaz rares utilisée lors de cette thèse comporte une série de charbons actifs et de getters. Cette ligne est munie de deux pompes turbomoléculaires Pfeiffer TC 600 (Turbo1, Turbo2 ; Fig. 2.4) et d'une pompe cryogénique munie d'un contrôleur Cryocon 32B (Cryo1 ; Fig. 2.4) permettant l'obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Une pompe cryogénique supplémentaire munie d'un contrôleur modèle 9700 (Cryo2 ; Fig. 2.4), connectée au spectromètre de masse SFT, a été utilisée jusqu'au début de novembre 2015, lorsqu'elle a cessé de fonctionner. Les mesures ultérieures n'ont pas montré de dégradation des résultats.



**Figure 2.4** — Illustration de la ligne d'extraction et de purification du laboratoire des gaz rares (modifiée d'après Mabry *et al.*, 2013).

Le nanomètre à capacitance, localisé dans le premier volume d'extraction, permet d'ajuster la quantité d'air libéré en provenance de l'échantillon dans la ligne de purification. La ligne de purification, chauffée à environ 150 °C, est tout d'abord refroidie à température de la pièce pendant environ 10 minutes. Puis, pour chaque analyse, environ 15-20 cm<sup>3</sup> d'air est introduit dans la ligne de purification. Cet air est purifié en 40 minutes par quatre étapes de 10 minutes. Ces étapes comprennent : une mise en contact avec (1) le charbon actif 1 tenu à une température de 77 K grâce à de l'azote liquide ; (2) le getter 1 (400 °C) ; (3) le charbon actif 2 (77 K) et (4) le getter 2 (400 °C). Le gaz est équilibré avec un volume ajustable pendant 5 minutes et isolé. L'air purifié demeurant dans le reste de la ligne de purification est analysé par un spectromètre de masse quadrupole (QMS) pour s'assurer de l'absence de fractionnement, c'est-à-dire d'un rapport  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  cohérent avec celui de l'air avant d'être pompé. L'intensité mesurée en  $^4\text{He}$  pour une aliquote d'échantillon d'air purifié est ajustée avec celle d'une aliquote du standard de sorte que le rapport ( $^4\text{He}_{\text{échantillon}}/^4\text{He}_{\text{standard}}$ ) soit entre 0.98 et 1.02. La raison de cet ajustement est en grande partie liée à des effets de pression due à l'utilisation de la source de type Nier du spectromètre de masse Helix SFT (Mabry *et al.* 2013). Nous aborderons ce sujet plus en profondeur un peu plus tard dans ce chapitre.

### 2.2.2 Spectromètre de masse « Split Flight Tube »

Un spectromètre de masse Thermo Helix SFT™ « Split Flight Tube » en mode statique a été utilisé pour l'analyse des isotopes de l'hélium. Ce spectromètre est muni d'une source de type Nier permettant l'ionisation d'un échantillon gazeux. Cette ionisation est produite par l'impact d'électrons préalablement accélérés par une différence de potentiel, générée par un filament chauffant. Une différence de potentiel de 4.5 kV permet d'accélérer les ions générés dans un tube séparateur où ils sont par la suite séparés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Enfin, les faisceaux  $^4\text{He}^+$  et  $^3\text{He}^+$  sont mesurés en simultanée grâce à deux collecteurs. L'intensité en  $^4\text{He}^+$  est détectée par une cage de Faraday (résolution de 400) alors que celle en  $^3\text{He}^+$  est détectée par un système de comptage d'ions fourni d'un multiplicateur d'électrons secondaires (résolution de 700).

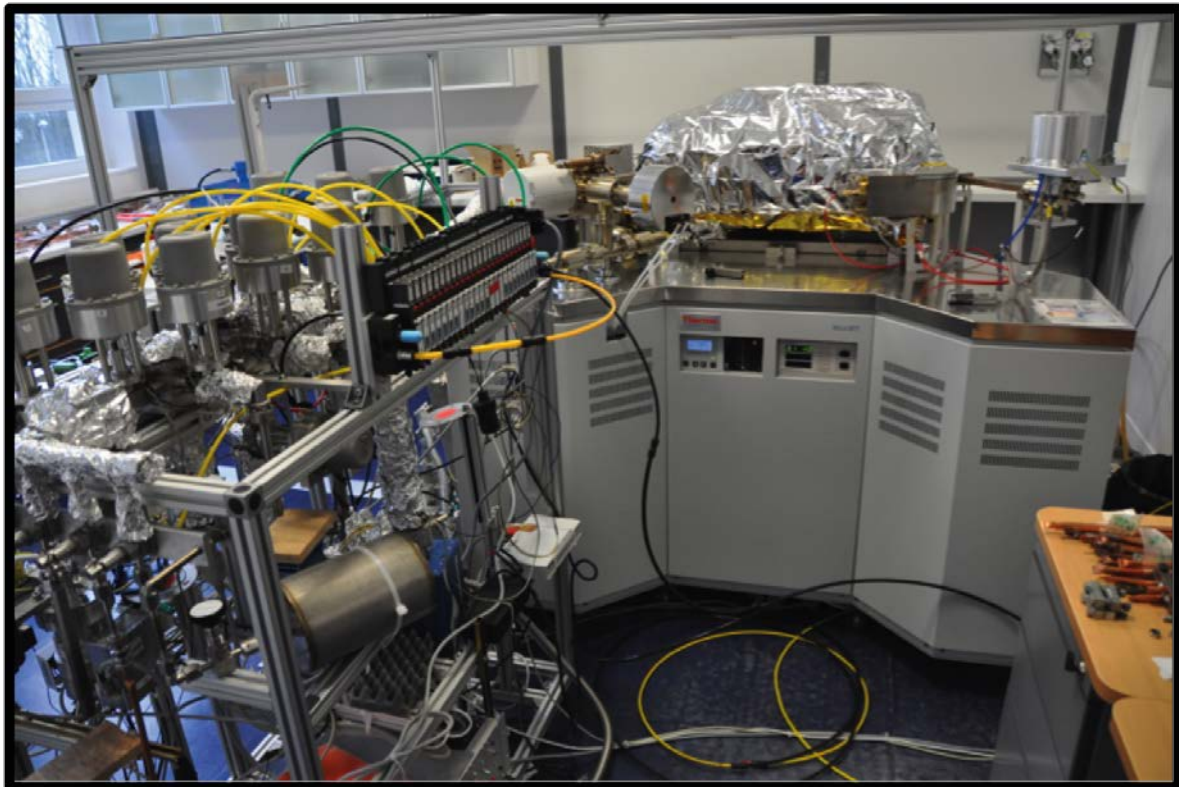


Figure 2.5 — Ligne de purification des gaz rares et spectromètre de masse Helix SFT du CRPG.

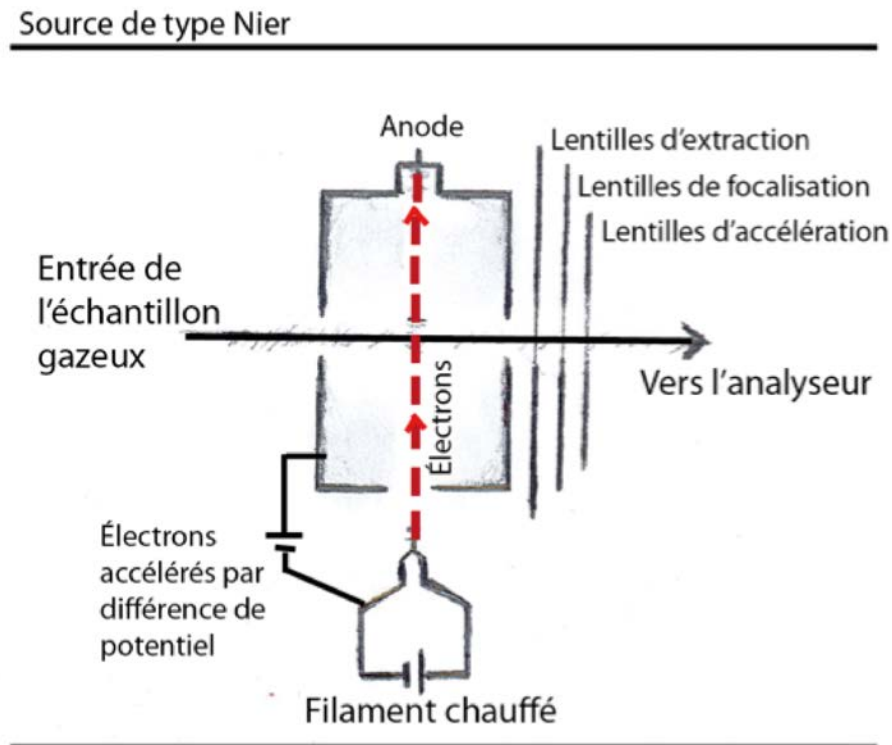


Figure 2.6 — Illustration du fonctionnement de la source de type Nier.

### 2.3 Mesures des isotopes de l'hélium à partir d'analyses répétées en « sample-standard bracketing », dit d'intercalation : examen et propositions

Christine Boucher <sup>(1)\*</sup>, Patrice Boucher <sup>(2)</sup>, Jennifer Mabry <sup>(3)</sup>, Pete Burnard <sup>(1)†</sup> et

Bernard Marty <sup>(1)</sup>

(1) Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université de Lorraine, Nancy, France.

(2) École de Technologie Supérieure (ETS) de Montréal, Québec, Canada.

(3) International Atomic Energy Agency (IAEA), Section of Isotope Hydrology, Vienna, Austria.

(†) Décédé.

### 2.3.1 *Résumé*

Le rapport isotopique de l'hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) est reporté avec une précision de l'ordre de 2 ‰ ( $2\sigma$ ) dans quelques laboratoires à travers le monde. Il est généralement admis que cette précision peut être liée au choix de la méthode de traitement des données. Nous avons examiné l'impact potentiel de ce choix sur la précision du rapport isotopique de l'hélium obtenue pour des analyses d'intercalation répétées effectuées sur un même échantillon d'air (nommé BB), dans le contexte particulier du CRPG (Nancy, France). Au cours d'une analyse d'intercalation, en anglais « sample-standard bracketing », plusieurs analyses individuelles sont effectuées sur BB en alternance avec un standard interne, dont la composition est également d'origine atmosphérique. Étant donnée la similarité entre le standard interne et l'échantillon d'air analysé, les effets de mémoires sont négligeables. Pour chaque analyse individuelle, les intensités en  $^3\text{He}$  et en  $^4\text{He}$ , mesurées 25 fois simultanément avec un spectromètre de masse à tube séparateur (Helix SFT, Thermo Scientific®), diminuent au cours du temps. Nous avons testé quatre méthodes de traitement sur ces analyses individuelles. Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  a été évalué au moment d'entrée du gaz dans la source ionique (Méthode 1 et Méthode 2). Il a été également estimé par la moyenne des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  calculés pour les mesures simultanées (Méthode 3) et par les valeurs moyennes d' $^3\text{He}$  et d' $^4\text{He}$ , respectivement (Méthode 4). À partir des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  calculés par chaque méthode, le rapport normalisé moyen  $^3\text{He}/^4\text{He}$  a été évalué similairement pour chaque analyse globale d'intercalation. Pour 40 analyses d'intercalation effectuées sur BB, les écarts-types des rapports normalisés moyens obtenus pour les Méthodes 3 et 4 sont environ 2 fois inférieurs à ceux des Méthodes 1 et 2. Cet écart dénote l'importance de vérifier l'impact des traitements des données sur les résultats puisqu'une précision plus élevée peut permettre la détection de variation potentielle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesuré. L'applicabilité de ces méthodes doit néanmoins être vérifiée en fonction de la procédure et des standards utilisés.

### 2.3.2 *Mise en contexte*

La composition isotopique de l'hélium atmosphérique est utilisée comme standard universel. Ainsi, il est important de vérifier si ce rapport présente une constance temporelle et géographique. L'hélium est peu abondant dans l'air (5.24 ppm vol) et contient peu de  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{air}} = R_A = 1.39 \times 10^6$ ). De plus, la mesure précise de ce rapport nécessite une instrumentation spécifique ainsi qu'un protocole analytique adéquat. Au laboratoire des gaz



rare du CRPG (Nancy, France), un spectromètre de masse (Hélix SFT, Thermo Scientific®) et une ligne des gaz rares sont dédiés à l'analyse des isotopes de l'hélium pour des échantillons d'air. Les standards et les échantillons analysés sont ainsi uniquement d'origine atmosphérique. Le standard externe, nommé BB, est un échantillon d'air analysé périodiquement, contenu dans un réservoir de 2.3 L, qui a été prélevé dans un parc à proximité du CRPG. Le standard interne, utilisé lors des analyses en intercalation, provient d'un réservoir d'air de Bretagne de 2.3 L purifié et transféré dans un réservoir de 10 L. L'objectif de ce laboratoire est de vérifier la présence d'une variation temporelle et/ou géographique du rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère ( $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{air}}$ ) par des analyses isotopiques de haute précision au niveau du pour mille.

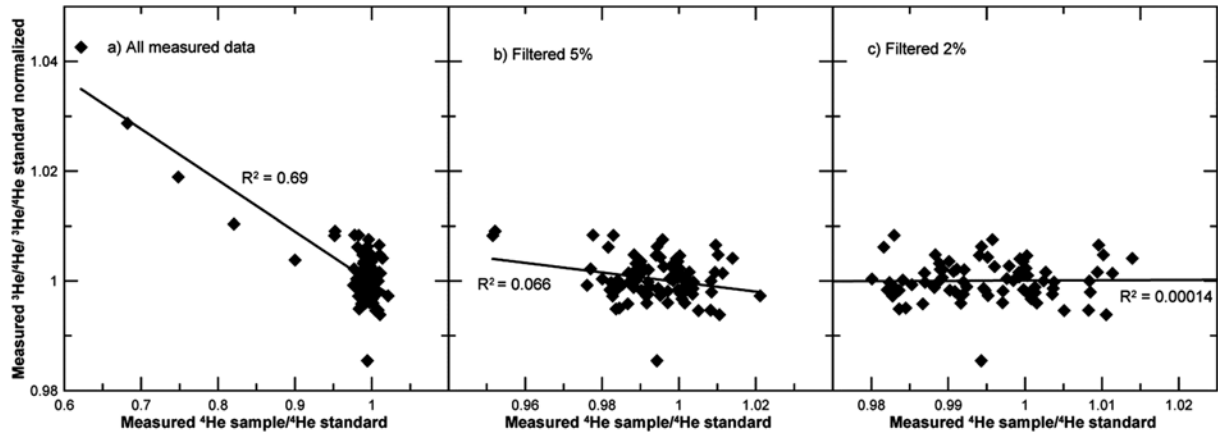
Les mesures absolues du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de l'air reportées dans la littérature comportent une incertitude d'environ 1 % (e.g. Lupton et Graham, 1991). Ces mesures sont généralement obtenues à l'aide d'un standard secondaire ayant un rapport connu  $^3\text{He}/^4\text{He}$  inférieur à  $\sim 10^{-5}$  (Lupton et Evans, 2013). La caractérisation de ce standard, pour son contenu respectif en  $^3\text{He}$  et en  $^4\text{He}$ , contribue en partie à l'incertitude obtenue. Ainsi, la comparaison directe des mesures  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenues pour des échantillons d'air et pour un échantillon d'hélium atmosphérique de référence permet de vérifier si ce rapport peut varier à un niveau de précision plus fin. Cette méthode fut utilisée par quelques auteurs afin d'attester que le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air peut varier dans le temps et dans l'espace au niveau du pour mille (e.g. Sano *et al.*, 2010 ; Brennwald *et al.*, 2013). Toutefois, les incertitudes des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , utilisées pour reporter ces variations potentielles, sont souvent juxtaposées ( $2\sigma$ ). Ainsi, les variations détectées pourraient résulter aussi bien d'artéfacts analytiques et expérimentaux (e.g. Lupton et Evans, 2013 ; Mabry *et al.*, 2015) que de phénomènes naturels et anthropiques (e.g. Sano *et al.*, 2010 ; Brennwald *et al.*, 2013). Dans tous les cas, le débat subsiste étant donné le niveau de précision nécessaire pour détecter ces variations ainsi qu'au niveau de connaissance limitée sur la dynamique des isotopes de l'hélium dans l'atmosphère (quantification des sources et des puits d'hélium). La précision obtenue pour ces variations peut être liée au type de traitement effectué sur les données brutes en hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ), qui peut s'avérer différent d'un laboratoire à l'autre selon la méthodologie expérimentale préconisée.

Au CRPG, le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est mesuré avec un spectromètre de masse à

double collecteur « Thermo Helix Split Flight Tube—SFT, Thermo instruments » en mode statique. Pour obtenir une bonne précision analytique, le dégazage de l'instrumentation, pouvant générer des « effets de mémoire », doit être minimisé. Les effets de mémoires sont liés à l'accumulation de faibles quantités de gaz continuellement libérés dans le spectromètre de masse lors d'analyses en mode statique. Cette faible quantité de gaz provient d'analyses précédentes. Au CRPG, la composition isotopique en He des standards, dérivés de l'air de France, est similaire à celle des échantillons d'air analysés. Pour des analyses d'intercalation produisant des mesures en alternance du standard et de l'échantillon, cette similarité permet d'obtenir des effets de mémoire relativement constant, avec une moyenne perçue en  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  relativement stable. Afin d'évaluer les effets liés au dégazage de l'instrumentation survenant lors du protocole d'analyse, des mesures de blanc sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons, mais sans envoi d'échantillon à analyser. Nos mesures de blanc indiquent une contribution en hélium négligeable ( $<0.1\text{‰}$ ). Ainsi, les analyses d'intercalation effectuées avec des standards d'air, en « sample-standard bracketing », nous ont permis d'obtenir une précision atteignant  $2\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) au CRPG (Mabry *et al.*, 2013).

Afin de s'assurer de la stabilité instrumentale, un standard d'air, nommé BB, est régulièrement analysé suivant le même protocole analytique que celui des échantillons. Ce standard fut prélevé dans un réservoir en acier de 2.3 L, dans le parc Brabois, situé à proximité du CRPG, en France (Mabry *et al.*, 2013). Pour chaque analyse d'intercalation, environ  $15\text{-}20\text{ cm}^3$  d'air de BB est purifié par une série de charbon actif (77 K) et de getters de titane (environ  $400\text{ °C}$ ). Cet air purifié est par la suite introduit dans un soufflet de volume ajustable. Ce volume ajustable permet d'équilibrer la quantité d'hélium ( $^4\text{He}$ ) des aliquotes de l'échantillon d'air purifié avec celle des aliquotes du standard interne. Cette équilibration est nécessaire, car le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesuré par la source de type Nier du spectromètre de masse SFT peut varier en fonction de la pression partielle de He (Burnard et Farley., 2000 ; Sano *et al.*, 2008 ; Mabry *et al.*, 2013). Des effets de pressions ont également été observés pour plusieurs spectromètres de masse comportant une source de type Nier tels les spectromètres 6-60 — SGA Nuclide. Co (Sano *et al.* 1982), MAP 215-50 (Burnard et Farley., 2000) et VG5400 (Honda *et al.*, 1993 ; Sano *et al.*, 2008). Ces effets peuvent être principalement attribués aux effets de charge spatiale dans la source de type Nier (Burnard et Farley., 2000) et/ou, dans le cas du VG5400, au type de détecteur des ions positifs (Sano *et al.* 2008). Afin

de minimiser les effets de discrimination potentiels, la pression en hélium-4 entre chaque aliquote est ajustée à  $\pm 2\%$  en faisant varier automatiquement le soufflet (Fig. 2.7).



**Figure 2.7** — Mesures des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  normalisées en fonction de l’ajustement en hélium-4 entre les aliquotes de l’échantillon et du standard : a) pour toutes les mesures ; b) pour les mesures ajustées à 5 % et c) pour les mesures ajustées à  $\pm 2\%$  (Mabry *et al.*, 2013).

L’analyse globale d’intercalation peut durer jusqu’à 10 heures, en incluant le temps alloué à la purification du gaz. Au cours de cette d’analyse, 7 à 11 aliquotes sont prélevés à partir de l’air purifié contenu dans le soufflet et sont analysées alternativement avec des aliquotes du standard interne. Chaque aliquote subit une analyse unique pendant laquelle les intensités de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  sont mesurées simultanément 25 fois. Le signal évolue au cours du temps en raison de la consommation du gaz par ionisation en mode statique. Le problème réside donc dans le choix de la méthode de traitement utilisée pour rapporter le rapport isotopique de l’hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) représentant le mieux le gaz analysé.

Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de chaque analyse individuelle est communément rapporté par l’ajustement de la régression des moindres carrés entre les isotopes d’hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) et le temps écoulé depuis l’introduction du gaz dans le spectromètre de masse, au temps d’entrée de l’échantillon (Temps=0). Ceci permet la correction des « effets de mémoire » qui sont liés à la libération progressive des gaz précédemment analysés dans le spectromètre de masse. Cependant, l’entrée du gaz n’est pas instantanée (Wieler, 2014), le gaz peut évoluer selon des effets non linéaires peu connus et le bruit de fond peut affecter la pente de façon aléatoire, tout particulièrement pour le faible signal de  $^3\text{He}$ . De plus, une ionisation plus rapide de  $^3\text{He}$

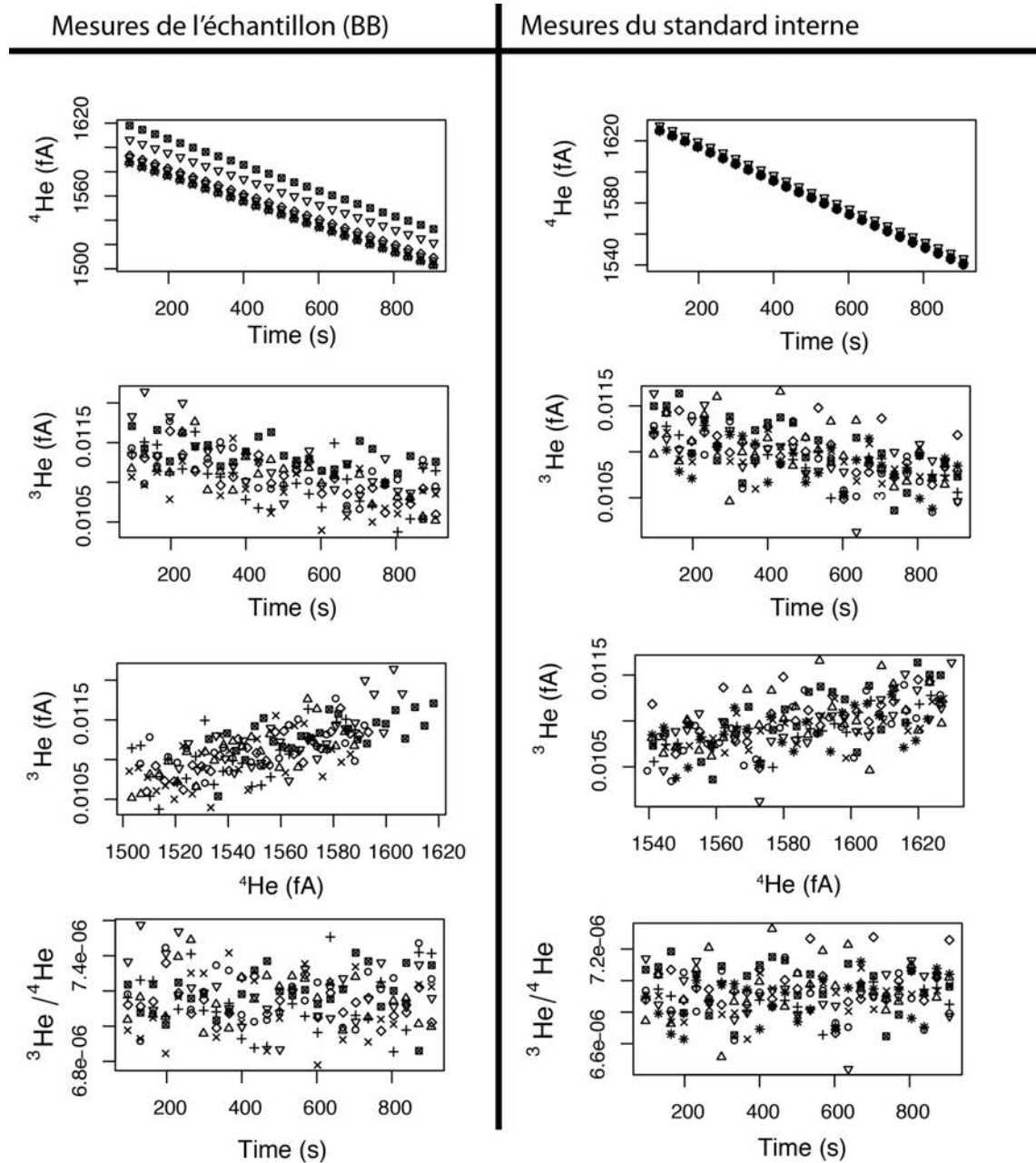
par rapport à  $^4\text{He}$  dans la source Nier peut générer un fractionnement isotopique variable au cours du temps, affectant potentiellement la pente (*e.g.*, Platzner, 1997). Ces effets devraient néanmoins être minimisés grâce à la normalisation effectuée avec le standard.

Lors de l'analyse individuelle d'un gaz au CRPG, des mesures simultanées de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  sont produites 25 fois au cours du temps, produisant une série temporelle. Pour ces analyses individuelles, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  des 25 mesures simultanées sont calculés, puis moyennés. Cette méthode, employée également dans d'autres laboratoires, a été choisie en supposant que les effets de mémoire présentent des contributions similaires pour chaque analyse individuelle d'une analyse d'intercalation, pour tous les isotopes, en raison de la similarité de la composition isotopique des gaz analysés par le spectromètre de masse. En supposant des effets de mémoire faibles et similaires, nous émettons l'hypothèse que le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de chaque analyse individuelle peut être mieux représenté par sa valeur moyenne que par sa valeur extrapolée au temps d'entrée du gaz. Pour tester cette hypothèse de façon robuste, nous avons comparé ces deux façons de traiter les données pour 40 analyses globales d'intercalations répétées sur le standard externe BB. Dans la section suivante, nous allons détailler uniquement les procédures liées à l'acquisition des données puisque les procédures de purification et d'analyse ont été préalablement expliquées. Dans la section résultat et discussion, nous présenterons l'écart type et la reproductibilité à long terme évalués pour chacune des quatre méthodes testées.

### 2.3.3 *Étude de quatre méthodes de traitements des données*

Le spectromètre de masse Hélix SFT (pour « Thermo Helix Split Flight Tube »), en mode statique, permet la collection simultanée du signal  $^3\text{He}$  par un multiplicateur d'électron secondaire (SEM - « secondary electron multiplier ») et du signal  $^4\text{He}$  par une cage de Faraday. Une série de 25 mesures simultanées de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  (exprimé en femtoampère ;  $1 \text{ fA} = 10^{-15}$  ampère) est enregistrée en fonction du temps pour chaque aliquote de l'échantillon d'air purifié et du standard interne. La figure 2.8 présente les mesures de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  ainsi que les rapports calculés  $^3\text{He}/^4\text{He}$  d'une analyse d'intercalation complète effectués le 5 janvier 2015 sur BB, en fonction du temps écoulé à partir de l'introduction de l'échantillon. Elle met en évidence le fait que l'hélium-3 est affecté par un bruit plus important que l'hélium-4 à cause de sa faible intensité. La principale source de variation des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés est ainsi liée aux mesures d'hélium-3. D'autre part, elle indique un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$

relativement stable dans le temps. La figure 2.8 marque également une dispersion plus importante en hélium-4 pour les aliquotes de l'échantillon BB que pour celles du standard. Cette différence, ayant un effet négligeable sur la dispersion des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  résultants, peut être liée à l'ajustement de  $\pm 2\%$  lors du prélèvement dans le volume variable pour BB.



**Figure 2.8** — Mesures de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  d'une analyse complète d'intercalation effectuée pour l'échantillon BB (standard externe) le 5 janvier 2015. Pour chacune des analyses d'un sous-échantillon de BB ou du standard interne, un symbole distinct est utilisé. Chaque symbole représente ainsi 25 mesures au cours du temps d'un sous-échantillon (ou d'une aliquote) dans le spectromètre.

Nous avons examiné 40 analyses d'intercalation (multi-aliquotes) des isotopes de

l'hélium d'un échantillon d'air (nommé BB), utilisé comme standard externe. Ces analyses ont été produites entre le mois d'avril 2014 et le mois de janvier 2015. Précédemment, Mabry *et al.*, (2013) ont indiqué une reproductibilité à long terme de 0.033 % pour cet échantillon. Les aliquotes mesurées, lors d'une analyse globale d'intercalation, proviennent d'un échantillon d'air ayant subi le même processus de purification. Ainsi, les principales sources de disparités entre les échantillons pourraient soit être liées aux variations aléatoires, soit au processus de sous-échantillonnage de l'aliquote et/ou à la dérive instrumentale. Les variations aléatoires sont généralement induites par le bruit de résolution de l'instrument. En outre, la dérive de l'instrument au fil du temps peut engendrer une erreur. Cependant, la reproductibilité à long terme des mesures de l'hélium dans le laboratoire des gaz nobles du CRPG indique une bonne stabilité avec le temps (Mabry *et al.*, 2013).

Pour chaque analyse d'intercalation, environ 11 aliquotes de l'échantillon BB sont analysées en alternance avec un standard interne. Les prélèvements ont généré une diminution de la pression dans le réservoir du standard interne au cours du temps. Puisqu'une pipette d'échantillon d'air BB est ajustée avec une pipette de standard ( $\pm 2\%$ ), la quantité totale de gaz analysés lors d'une analyse d'intercalation a diminué depuis le début de l'utilisation du standard interne. En novembre 2014, le nombre d'aliquotes analysé a été réduit à 6 par analyse d'intercalation pour maintenir une pression élevée dans chaque aliquote par rapport au bruit de fond. Afin d'évaluer le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de chacune des analyses individuelles, nous avons testé quatre méthodes distinctes basées sur deux procédures principales (Tab. 2.1).

**Tableau 2.1** — Quatre méthodes de traitement des données basées sur deux procédures principales (A et B).

<b>A) Valeur extrapolée</b> (Temps = 0 sec)	Méthode 1	$^3\text{He}/^4\text{He} = (^3\text{He})_{t=0}/(^4\text{He})_{t=0}$
	Méthode 2	$^3\text{He}/^4\text{He} = (^3\text{He}/^4\text{He})_{t=0}$
<b>B) Valeur moyenne</b>	Méthode 3	$^3\text{He}/^4\text{He} = \sum_{n=1}^{25} (^3\text{He}/^4\text{He})/n$
	Méthode 4	$^3\text{He}/^4\text{He} = [(\sum_{n=1}^{25} ^3\text{He})/n] / [(\sum_{n=1}^{25} ^4\text{He})/n]$ $= [(\sum_{n=1}^{25} ^3\text{He})] / [(\sum_{n=1}^{25} ^4\text{He})]$

La Méthode principale A reporte le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  initial, au moment de

l'introduction de l'échantillon (Temps 0). Elle comprend la Méthode 1 et la Méthode 2. Dans la Méthode 1, les intensités  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  (fA) initiales (temps=0) sont évaluées à partir de l'évolution respective de leurs intensités (25 mesures) au cours du temps par une régression linéaire des moindres carrés. À partir de ces intensités initiales, le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  initial est estimé. Dans la Méthode 2, le rapport initial  $^3\text{He}/^4\text{He}$  est évalué à partir des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  calculés pour chacune des mesures simultanées et de l'évolution de ces rapports au cours du temps par l'intermédiaire d'une seule régression linéaire. La Méthode principale B, comprenant la Méthode 3 et la Méthode 4, est basée sur les valeurs moyennes. Dans la Méthode 3, la moyenne des 25 rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , calculés pour chaque mesure simultanée, est reportée. Dans la Méthode 4, le rapport entre la moyenne des mesures en  $^3\text{He}$  et la moyenne des mesures en  $^4\text{He}$  est calculé. Puisque le nombre de mesures est le même pour les deux isotopes, la Méthode 4 équivaut à calculer la somme des mesures en  $^3\text{He}$  sur la somme des mesures en  $^4\text{He}$ . Par conséquent, cette méthode est liée au rapport entre l'intensité totale d' $^3\text{He}$  et l'intensité totale  $^4\text{He}$  enregistrées pendant une période de temps, fixée par le nombre de mesures (nombre de mesures « n »=25).

Pour chaque analyse d'intercalation, nous avons utilisé la normalisation décrite par Mabry *et al.*, (2013). Ainsi, nous avons évalué les rapports normalisés  $R_N$  pour chacune de ces analyses. Le nombre de rapports  $R_N$  correspond au nombre d'aliqotes, mesurées pour l'échantillon. Chaque rapport  $R_N$  résulte de la division du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  d'un l'aliqote de l'échantillon par la moyenne des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  reportés pour le standard analysé directement avant et après cet échantillon :

$$R_{N,\text{met}} = \frac{R_{\text{sa},\text{met}}}{[R_{\text{stb},\text{met}} + R_{\text{sta},\text{met}}]/2} \quad (2.1)$$

Où  $R_{\text{sa}}$  est le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de l'aliqote de l'échantillon,  $R_{\text{stb}}$  est le rapport du standard analysé avant cette aliqote et  $R_{\text{sta}}$  est le rapport du standard analysé après. L'indice met réfère à la méthode de traitement des données utilisée pour calculer les rapports ( $R_N$ ,  $R_{\text{sa}}$ ,  $R_{\text{sta}}$  et  $R_{\text{stb}}$ ), soit la méthode 1, 2, 3 ou 4 (Tab. 2.1). Les rapports ( $R_N$ ,  $R_{\text{sa}}$ ,  $R_{\text{sta}}$  et  $R_{\text{stb}}$ ) ont été calculés à partir des quatre méthodes préalablement mentionnées dans le tableau 2.1.

Pour chaque rapport normalisé  $R_{N,\text{met}}$ , une vérification de la qualité d'ajustement entre

le standard interne et l'échantillon est produite grâce à l'équation 2.2 :

$$A_{A,met} = \frac{{}^4\text{He}_{sa,met}}{[{}^4\text{He}_{stb,met} + {}^4\text{He}_{sta,met}]/2} \quad (2.2)$$

Le rapport normalisé  $R_{N,met}$  est rejeté si l'équation 2.2 indique une différence de plus de 2 % (Mabry *et al.*, 2013). Les analyses d'intercalation du 5 juin 2014 et du 12 novembre 2014 comportent un nombre inférieur d'aliqotes (rapport  $R_N$ ) causé par un mauvais ajustement.

La moyenne des rapports normalisés  $R_N$ , notée  $R_m$  ( $R_m = [\Sigma R_N]/n$ ,  $n$  = nombre de rapports normalisés  $R_N$  = nombre d'aliqotes analysées pour l'échantillon), est calculée pour chaque analyse d'intercalation avec un intervalle de confiance de 95% ( $\sigma_{R_m, 95\%CI}$ ). Dans le tableau 2.2,  $R_m$  est reporté en fonction de la méthode de traitement des données utilisée pour calculer  $R_N$ . De façon générale,  $R_m$  correspond au rapport moyen mesuré pour un échantillon d'air ayant subi la même purification, au cours d'une analyse d'intercalation. L'incertitude de  $R_m$  ( $\sigma_{R_m, 95\%CI}$ ) est estimée à partir de la loi de Student ( $\sigma_{R_m, 95\%CI} = t_{n-1} \times \sigma_{R_N}/\sqrt{n}$ ), en utilisant le nombre de  $R_N$  ( $n$ ) et l'écart type de  $R_N$  ( $\sigma_{R_N}$ ). Cet intervalle de confiance est lié à l'erreur type de la moyenne  $R_N$  ( $\sigma_{R_N}/\sqrt{n}$ ), et ajusté par la loi de Student en tenant compte de la taille de l'échantillon ( $n < 30$ ). Puisque nous n'avons détecté aucune évidence de variation du rapport  $R_m$  au cours du temps, nous avons estimé la moyenne des rapports  $R_m$  pour les 40 analyses d'intercalation, dénoté  $R_M$  ( $R_M = [\Sigma R_m]/N$ ,  $N$ = nombre d'analyses d'intercalations) avec l'écart type externe (Tab. 2.3). Ce dernier considère seulement l'écart type des valeurs  $R_m$ . Nous avons comparé ces valeurs avec celles estimées en utilisant la moyenne pondérée par l'intervalle de confiance obtenu pour chaque valeur  $R_m$  :

$$R_{Mw} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i R_{m,i}}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{Mw,95\%CI} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^N w_i}} \quad (2.4)$$

Avec  $w_i = 1/(\sigma_{R_m,95\%CI})^2$ , et  $i$  indiquant le nombre d'analyses d'intercalation.



La moyenne pondérée ( $R_{Mw}$ ) et l'erreur type pondérée sont reportées pour indiquer la précision obtenue pour la reproductibilité à long terme de chacune des quatre méthodes testées (Tab. 2.3). Afin de vérifier leur plausibilité, la probabilité d'ajustement, soit (« Probability of Fit »), et l'écart moyen pondéré (MSWD pour « mean square weighted deviation ») ont été évalués. La probabilité d'ajustement (« prob » dans le tableau 2.3) indique la qualité d'ajustement des points de données mesurés avec ceux attendus par le modèle testé. Si la probabilité d'ajustement est supérieure à 15%, les hypothèses du modèle sont justifiées, indiquant une bonne cohérence entre tous les rapports mesurés. Si tel est le cas, les intervalles de confiance estimés pour les moyennes à 95% sont acceptables. L'écart moyen pondéré (MSWD) indique l'importance relative des reproductibilités internes et externes. La reproductibilité interne est liée à la répétabilité des résultats obtenus pour un échantillon lors d'une analyse d'intercalation (dispersion entre les rapports  $R_N$ ). La reproductibilité externe est liée à la répétabilité des résultats obtenus pour un même échantillon, pour différentes analyses d'intercalations (dispersion entre les rapports  $R_m$ ). Si le MSWD est supérieur à un, cela indique que la dispersion entre les valeurs  $R_m$  des analyses d'intercalation est supérieure à celle prédite par les incertitudes analytiques. En assumant que la probabilité d'ajustement et le MSWD ne peuvent pas être vérifiés avec une seule analyse d'intercalation (produite sur des aliquotes d'un sous-échantillon ayant subi la même purification), l'utilisation de l'écart type ( $\sigma$ ) au lieu de l'erreur type ( $\sigma/\sqrt{n}$ ) est recommandée si seulement une analyse d'intercalation a été produite.

### **2.3.4 Résultats et discussion**

Dans le tableau 2.2, nous avons reporté les résultats de  $R_m (\pm \sigma_{R_m, 95\%CI})$  pour chaque analyse d'intercalation de BB, calculé pour les quatre méthodes de traitement des données. Les résultats sont similaires entre les Méthodes 1 et 2 ainsi qu'entre les méthodes 3 et 4. Cependant, les résultats diffèrent s'ils sont traités soit par l'utilisation de la régression linéaire des moindres carrés [Méthode A], soit par la moyenne [Méthode B]. Pour faciliter la discussion, nous comparerons les résultats de la Méthode 1 et de la Méthode 3, respectivement.

**Tableau 2.2** — Rapports normalisés  $R_m$  calculés par les méthodes utilisant l'extrapolation au temps d'introduction de l'échantillon (Méthode A) et utilisant la moyenne (Méthode B). Chaque rangée représente une analyse d'intercalation effectuée sur l'échantillon BB à différentes périodes. L'intervalle de confiance à 95 % (95 % CI) est lié au test de Student ( $t_{n-1} \times \sigma_{RN} / \sqrt{n}$ ).

Date	n	A) Méthode 1		A) Méthode 2		B) Méthode 3		B) Méthode 4	
		$R_m$	$\sigma_{R_m,95\%CI}$	$R_m$	$\sigma_{R_m,95\%CI}$	$R_m$	$\sigma_{R_m,95\%CI}$	$R_m$	$\sigma_{R_m,95\%CI}$
14-Apr-14	11	1.0314	0.0101	1.0315	0.0105	1.0320	0.0056	1.0320	0.0055
15-Apr-14	11	1.0307	0.0084	1.0305	0.0085	1.0333	0.0047	1.0333	0.0047
16-Apr-14	11	1.0343	0.0064	1.0344	0.0064	1.0304	0.0039	1.0304	0.0040
17-Apr-14	11	1.0358	0.0088	1.0359	0.0090	1.0332	0.0049	1.0332	0.0049
2-May-14	11	1.0295	0.0089	1.0294	0.0092	1.0295	0.0037	1.0295	0.0037
26-May-14	11	1.0294	0.0069	1.0293	0.0071	1.0330	0.0042	1.0330	0.0042
3-Jun-14	11	1.0335	0.0139	1.0335	0.0141	1.0337	0.0062	1.0337	0.0062
4-Jun-14	11	1.0341	0.0092	1.0342	0.0093	1.0338	0.0054	1.0338	0.0054
5-Jun-14	7	1.0374	0.0074	1.0375	0.0075	1.0334	0.0051	1.0334	0.0051
7-Jul-14	11	1.0348	0.0100	1.0347	0.0101	1.0341	0.0058	1.0341	0.0058
16-Jul-14	11	1.0353	0.0063	1.0354	0.0064	1.0334	0.0034	1.0334	0.0034
17-Jul-14	11	1.0301	0.0094	1.0299	0.0095	1.0327	0.0069	1.0327	0.0069
23-Jul-14	11	1.0383	0.0092	1.0384	0.0094	1.0355	0.0043	1.0356	0.0043
30-Jul-14	11	1.0277	0.0053	1.0275	0.0053	1.0325	0.0029	1.0324	0.0029
7-Aug-14	11	1.0319	0.0065	1.0319	0.0067	1.0321	0.0041	1.0321	0.0041
4-Sep-14	11	1.0322	0.0043	1.0322	0.0044	1.0325	0.0043	1.0324	0.0043
5-Sep-14	11	1.0294	0.0077	1.0293	0.0079	1.0326	0.0027	1.0326	0.0027
19-Sep-14	11	1.0329	0.0106	1.0329	0.0108	1.0338	0.0048	1.0337	0.0048
26-Sep-14	11	1.0291	0.0119	1.0291	0.0121	1.0309	0.0053	1.0309	0.0053
7-Oct-14	11	1.0323	0.0066	1.0321	0.0068	1.0314	0.0046	1.0314	0.0046
7-Oct-14	11	1.0326	0.0111	1.0326	0.0113	1.0302	0.0032	1.0302	0.0033
9-Oct-14	11	1.0297	0.0097	1.0296	0.0099	1.0343	0.0034	1.0343	0.0034
13-Oct-14	11	1.0377	0.0097	1.0379	0.0099	1.0338	0.0052	1.0339	0.0052
23-Oct-14	11	1.0432	0.0059	1.0434	0.0060	1.0324	0.0042	1.0325	0.0042
30-Oct-14	11	1.0306	0.0061	1.0305	0.0063	1.0311	0.0032	1.0311	0.0032
4-Nov-14	11	1.0390	0.0077	1.0392	0.0079	1.0340	0.0038	1.0340	0.0038
7-Nov-14	11	1.0331	0.0095	1.0332	0.0097	1.0323	0.0039	1.0323	0.0038
12-Nov-14	7	1.0311	0.0133	1.0312	0.0136	1.0298	0.0054	1.0298	0.0054
12-Nov-14	11	1.0337	0.0101	1.0338	0.0103	1.0312	0.0105	1.0312	0.0105
14-Nov-14	8	1.0329	0.0146	1.0329	0.0148	1.0328	0.0072	1.0328	0.0073
17-Nov-14	8	1.0333	0.0111	1.0332	0.0114	1.0336	0.0076	1.0336	0.0076
25-Nov-14	7	1.0429	0.0146	1.0431	0.0149	1.0352	0.0026	1.0353	0.0026
5-Dec-14	7	1.0307	0.0117	1.0307	0.0120	1.0298	0.0044	1.0298	0.0044
16-Dec-14	7	1.0340	0.0147	1.0341	0.0151	1.0321	0.0042	1.0321	0.0042
17-Dec-14	7	1.0313	0.0090	1.0313	0.0091	1.0324	0.0058	1.0324	0.0058
18-Dec-14	7	1.0350	0.0109	1.0353	0.0112	1.0284	0.0040	1.0284	0.0040
12-Jan-15	7	1.0339	0.0119	1.0339	0.0119	1.0343	0.0077	1.0343	0.0077

16-Jan-15	7	1.0324	0.0070	1.0324	0.0070	1.0309	0.0052	1.0309	0.0052
23-Jan-15	7	1.0297	0.0070	1.0296	0.0071	1.0339	0.0053	1.0339	0.0052
27-Jan-15	7	1.0340	0.0096	1.0340	0.0098	1.0339	0.0050	1.0339	0.0050

**Tableau 2.3** — (I) Évaluation de la moyenne pondérée ( $R_{Mw}$ ) et de la déviation standard pondérée par les incertitudes reportées pour chaque mesure  $R_m$  à 95% d'intervalle de confiance. (II) Évaluation de la moyenne des  $R_m$  ( $R_M$ ) et de la déviation standard externe des valeurs de  $R_m$  (SD). Cette déviation standard est utilisée pour évaluer l'intervalle de confiance (95%CI) à partir des 40 analyses d'intercalation ( $N=40$ ) et la loi de Student ( $t_{N-1, 1-\alpha/2} \times \sqrt{[\sigma/N]}$ ).

	A) Méthode 1	A) Méthode 2	B) Méthode 3	B) Méthode 4
(I) $R_{Mw} \pm 95\% \text{ CI}$	$1.0331 \pm 0.0013$	$1.0331 \pm 0.0013$	$1.0325 \pm 0.0007$	$1.0325 \pm 0.0007$
MSWD	0.82	0.83	0.65	0.64
Prob	0.78	0.76	0.95	0.96
(II) $R_M \pm \sigma$	$1.0333 \pm 0.0035$	$1.0333 \pm 0.0036$	$1.0325 \pm 0.0016$	$1.0325 \pm 0.0016$
$R_M \pm 95\% \text{ CI}$	$1.0333 \pm 0.0011$	$1.0333 \pm 0.0011$	$1.0325 \pm 0.0005$	$1.0325 \pm 0.0005$

Dans un premier temps, nous avons vérifié si les écarts types externes obtenus sont similaires entre ces deux méthodes, en utilisant le test de Fisher. Ce test calcule le rapport entre les variances [ $F = \sigma_{\text{met.1}}^2 / \sigma_{\text{met.3}}^2$ ] qui est comparé à la valeur théorique critique F [ $F_c$ ] disponible dans la table de Fisher, pour le degré de liberté correspondant au nombre d'analyse d'intercalation [DF = degré de liberté = 40]. À partir d'un test unilatéral à 95%CI, la valeur calculée [F] est supérieure à la valeur critique de Fisher de 1.69 [ $F=0.0035^2/0.0016^2= 4.79 > 1.69$ ; DF=40; tableau 2.3]. Nous rejetons l'hypothèse nulle supposant que les variances sont égales. Ainsi, les écarts types calculés pour les Méthodes 3 et 4 sont environ deux fois inférieurs à ceux reportés pour les Méthodes 1 et 2. Nous avons utilisé par la suite le test de comparaison de moyenne de Student afin de comparer, avec un intervalle de confiance de 95%, les rapports  $R_M$  obtenus pour ces deux méthodes. En assumant que la taille de l'échantillon est la même [ $N=40$ ] et que les écarts types sont distincts [ $\sigma_{\text{met.1}}^2=0.0035^2$ ,  $\sigma_{\text{met.3}}^2=0.0016^2$ ], la valeur calculée « t » =  $[R_{M \text{ met.1}} - R_{M \text{ met.3}}] / \sigma_o$ , où  $\sigma_o = \sqrt{\sigma_{\text{met.1}}^2/N + \sigma_{\text{met.3}}^2/N}$ , est inférieure à la valeur critique «  $t_c$  » à 95% d'intervalle de confiance [ $1.31 < 2.02$ , respectivement]. Toutes les méthodes fournissent des rapports  $R_M$  similaires [95%CI], même si à première vue la méthode A suggère un rapport moyen plus élevé [ $R_M=1.0333 \pm 0.0011$ , 95% CI] que la méthode B [ $R_M=1.0325 \pm 0.0005$ , 95% CI].

Les incertitudes [95% CI] calculées à partir de l'écart entre les mesures  $R_m$  sont cohérentes avec celles pondérées à partir de l'incertitude de chaque mesure  $R_m$  (pondéré,  $\sigma_{R_m, 95\%CI}$ ). En effet, sur la base du test de Fisher, la valeur F calculée est plus faible que la valeur F théorique de la table, avec un degré de liberté de 40 (Exemple pour la méthode 1 :  $F=0.0013^2/0.0011^2=1.40 < 1.69$ ,  $DF = 40$ ). Dans ce cas, l'intervalle de confiance du rapport  $R_M$  peut être évalué à partir de l'écart type externe de  $R_m$ . Cette concordance indique une bonne reproductibilité et stabilité des mesures effectuées sur BB. Les probabilités d'ajustement entre les rapports  $R_m$ , supérieures à 15% pour toutes les analyses multi-aliquotes, sont également en accord avec la stabilité et de la reproductibilité des mesures (Ludwig, 2003).

À partir du logiciel Isoplot (Ludwig, 2003), les résultats de la Méthode B présentent une meilleure probabilité d'ajustement ( $0.95-0.96 > 0.78-0.76$ ) et un MSWD ( $0.65-0.64 < 0.82-0.83$ ) plus faible que ceux de la méthode A. Pour toutes les méthodes, le MSWD de  $R_m$  est inférieur à 1 (Tab. 2.3), ce qui indique que l'écart prédit à partir des incertitudes de chaque mesure est plus élevé que l'écart entre les valeurs moyennes de  $R_m$ . Néanmoins, cette différence est très faible pour la méthode B. En supposant que les rapports  $R_m$  sont similaires pour le même échantillon, la méthode B, qui fournit une dispersion plus faible entre les rapports  $R_m$  et une meilleure qualité d'ajustement, est plus précise.

### 2.3.5 *Pourquoi la méthode B est-elle plus précise ?*

Les résultats de la méthode B découlent de l'observation d'un signal global dans un intervalle de temps fixe alors que ceux de la méthode A s'intéressent au signal au moment de l'introduction de l'échantillon. Ainsi, la méthode A est plus sensible aux paramètres pouvant varier dans le temps, lors des analyses individuelles. La meilleure précision obtenue pour la méthode B par rapport à la méthode A pourrait être liée à plusieurs paramètres (Wieler, 2014) dont :

- ✓ Des effets de mémoire similaires pour les isotopes  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  pour toutes les analyses individuelles ;
- ✓ Des effets non linéaires peu contraints et la présence de bruit aléatoire survenant lors de l'analyse ;
- ✓ Une variation du temps d'entrée des gaz dans la source ionique ;

- ✓ L'occurrence de fractionnement isotopique au cours du temps dans la source de type Nier en raison de la géométrie électrodynamique de la source (Mabry *et al.*, 2013).

Les observations des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  pour chaque analyse individuelle indiquent des variations potentielles plutôt aléatoires au cours du temps (Fig. 2.8). Il est possible qu'une ionisation différentielle dépendant de la masse des isotopes survienne au cours de quelques analyses individuelles en fonction des conditions de chauffage du filament (Platzner, 1997). Cette ionisation différentielle, marquée par un taux d'ionisation plus rapide de  $^3\text{He}$  par rapport à  $^4\text{He}$ , suggère l'occurrence d'un fractionnement potentiel au cours du temps d'analyse. La vitesse d'ionisation plus rapide pour les isotopes légers favoriserait ainsi des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  plus élevés au début de l'analyse, des rapports moyens relativement similaires aux rapports réels et des rapports finaux plus faible. L'importance de ces effets de fractionnement pourrait être variable entre les analyses d'intercalations, en fonction des conditions du filament. Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  semble généralement constant au cours des analyses d'intercalation, mais présente pour quelques analyses individuelles de légères potentielles déviations. Des travaux supplémentaires devraient être entrepris pour mieux contraindre les paramètres pouvant expliquer la meilleure précision obtenue par la méthode B.

### 2.3.6 *Simulation des résultats à partir des observations effectuées sur les analyses d'intercalation*

Afin de simuler les résultats obtenus lors d'une analyse d'intercalation, nous avons testé plusieurs modèles jusqu'à l'obtention d'un modèle pouvant reproduire les relations observées entre les intensités en  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , le temps et les aliquotes. Ce modèle génère des groupes de mesures (dans ce cas 25 mesures) pour chaque aliquote par les équations suivantes :

$$^4\text{He}_m = ( ^4\text{He}_o + \varepsilon_1 ) \times ( 1 - t \cdot k ) \quad (2.5)$$

$$^3\text{He}_m = R_m \times ( ^4\text{He}_m ) + \varepsilon_2 \quad (2.6)$$

Où  $R_m$  est le rapport assumé constant que nous voulons évaluer,  $^4\text{He}_m$  est la mesure d'hélium-4,  $^4\text{He}_o$  est la mesure initiale d'hélium-4 affectée par un bruit ayant une déviation standard aléatoire ( $\varepsilon_1$ ) de moyenne nulle,  $t$  est le temps écoulé depuis l'introduction de

l'échantillon, ( $\varepsilon_2$ ) est une erreur aléatoire de moyenne nulle et  $k$  est une constante de décroissance.

Ces équations sont basées sur l'idée idéalisée que s'il n'y a aucune influence d'origine instrumentale et/ou environnementale lors des analyses, on ne devrait pas détecter d'hélium-3 si l'on ne détecte pas d'hélium-4. Elles permettent de reproduire synthétiquement une analyse d'intercalation en étant répétée plusieurs fois avec un rapport correspondant soit à celui de l'échantillon, soit à celui du standard. Dans l'équation 2.6, nous considérons la présence d'un bruit qui augmente graduellement au cours du temps lié à l'électronique, à la température ainsi qu'au gain du détecteur. L'ordonnée à l'origine entre les données simulées en  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  est significativement distincte de zéro si l'on utilise un bruit aléatoire dont la moyenne est différente de zéro. De ce fait, la vérification de l'ordonnée à l'origine obtenue entre les mesures en laboratoire de  $^3\text{He}$  et celles de  $^4\text{He}$  pourraient possiblement indiquer les analyses affectées par un bruit aléatoire important dont la moyenne est différente de zéro.

### 2.3.7 Conclusion

Une précision au niveau du pour mille est nécessaire pour détecter les variations potentielles du rapport isotopique de l'hélium dans l'air. Nous avons étudié l'impact de quatre méthodes de traitement des données sur 40 analyses d'intercalation effectuées sur le même échantillon d'air. Ces méthodes ont été appliquées sur des séries de 25 mesures simultanées de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  effectuées par un spectromètre de masse Helix-SFT (Thermo<sup>®</sup>) en mode statique. Deux méthodes (Méthodes A) permettent de calculer le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  au moment de l'entrée de l'échantillon dans la source ionique du spectromètre de masse, en utilisant l'ajustement par la méthode des moindres carrés. Les deux autres méthodes (Méthodes B) sont liées aux valeurs moyennes des signaux  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , et ne prennent pas en compte le temps écoulé. Dans le contexte d'analyse d'intercalation au CRPG, nous avons démontré que les incertitudes obtenues pour les Méthodes B sont environ deux fois inférieures à celles évaluées à partir des Méthodes A. Cette différence indique que les effets de mémoires sont probablement faibles alors que les effets pouvant survenir lors de l'analyse au cours du temps (*e.g.* fractionnement, bruits, temps d'introduction variable de l'échantillon) peuvent augmenter l'incertitude des estimations à partir des Méthodes A.

# Chapitre 3

## Étude de la composition isotopique de l'hélium atmosphérique depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle.

### 3.1 Résumé

Récemment, Brennwald *et al.* (2013) ont proposé une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de Cape Grim (Tasmanie) entre 1978 et 2011, de 0.23 - 0.30 ‰/an. L'intérêt de cette variation réside dans le fait qu'elle provient d'échantillons d'air collectés spécialement pour l'analyse des gaz, au même site, depuis 1978. Cette variation est toutefois peu robuste car elle fut estimée à partir de mesures ayant une incertitude de l'ordre de 6 ‰ ( $2\sigma$ ). Mabry *et al.* (2015) ont ainsi analysé au CRPG (Nancy, France), avec une précision de 2 - 3 ‰ ( $2\sigma$ ), la composition isotopique en hélium de dix réservoirs d'air archivés à Cape Grim, préalablement analysés par Brennwald *et al.* (2013). Ces analyses ont permis de contraindre la tendance temporelle à une valeur de  $0.0095 \pm 0.0330$  ‰/an ( $2\sigma$ ), entre 1978 et 2011. Étant donné les marges d'erreur, les résultats reportés par Brennwald *et al.* (2013) et Mabry *et al.* (2015) n'indiquent en réalité aucune évidence de variation(s) temporelle(s) du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air à Cape Grim entre 1978 et 2011. Afin de vérifier si le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air ( $R_A$ ) pourrait avoir varié depuis 1910, la composition isotopique en hélium d'échantillons d'air anciens a été mesurée au CRPG, Nancy, France. Nous avons effectué des analyses supplémentaires sur des échantillons d'air en provenance de Cape Grim, en provenance du parc de Brabois (Nancy, France), ainsi que sur de l'air piégé dans des boules de pétanque françaises anciennes et dans un carburateur de voiture de 1910. Les résultats appuient l'absence de variation spatiale entre la région française et le site de Cape Grim. La variation temporelle estimée à partir de tous les échantillons, de  $-0.0005 \pm 0.0246$  ‰/an (95 % CI) entre 1910 et 2016 ( $-0.05 \pm 2.46$  ‰ sur 106 ans), n'est pas significative. La stabilité obtenue du rapport  $R_A$  depuis 1910 est cohérente avec une diminution théorique potentielle du

rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de  $\sim 0.2\%$  entre 1921 et 2002 (Mohr et Ward, 2014), non détectable avec notre niveau d'incertitude, liée au taux de production mondiale en hélium. Cette diminution a pu être atténuée par la libération d'hélium-3 provenant de la décroissance radioactive du tritium libéré par les essais nucléaires des années 1950-1960.

## 3.2 Contexte historique de l'étude

Depuis la formation de la Terre et au cours de son histoire, le rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère ( $R_A = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ) a sans aucun doute évolué. Cette évolution est liée aux pertes d'hélium vers l'espace ainsi qu'aux échanges gazeux entre l'atmosphère et la Terre solide. La majeure partie de l'hélium en provenance de l'atmosphère primitive a été perdue vers l'espace, étant donné le temps de résidence de cet élément d'environ un million d'années (Torgersen, 1989). Une fraction de l'atmosphère primitive, particulièrement riche en hélium-3 ( $^3\text{He}$ ) et en hydrogène, fut néanmoins piégée dans le manteau terrestre lors de la formation de la Terre. Depuis lors, l'activité magmatique permet le retour graduel de ces gaz primitifs vers l'atmosphère. D'un autre côté, l'uranium et le thorium, deux éléments incompatibles s'étant concentrés dans la croûte terrestre, ont produit de  $^4\text{He}$  au cours du temps. Cet hélium, issu de la radioactivité, a ainsi été relâché graduellement vers l'atmosphère par des processus naturels (p. ex. diffusion, fracturation de la croûte). Il est généralement admis qu'un équilibre séculaire a été atteint entre les pertes et les gains d'hélium dans l'atmosphère, permettant d'utiliser l'air actuel comme standard isotopique universel de He. Cet équilibre pourrait néanmoins avoir été bouleversé par les activités anthropiques, depuis le début de l'ère industrielle. Les activités anthropiques auraient pu provoquer des changements, à la fois abrupts et graduels, du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  atmosphérique dans le temps, pour certaines localisations. Ces changements sont probablement faibles étant donné l'inventaire global d'hélium dans l'atmosphère actuelle ( $\sim 9.3 \times 10^{14}$  mol  $^4\text{He}$  et  $\sim 1.29 \times 10^9$  mol  $^3\text{He}$ ) (Ozima et Podosek., 2002 ; Sano *et al.*, 2013).

### 3.2.1 *Changements abrupts : Les essais nucléaires aériens et souterrains.*

Des changements abrupts du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air ont pu survenir lors des essais nucléaires aériens et souterrains exécutés entre 1945 et 1980 (les souterrains se poursuivent...). Ces essais ont touché de nombreux sites à travers le monde dont la Russie (Nouvelle-Zemble), les îles Marshall, la Chine (Lop Nor), la Polynésie française (Mururoa), l'Australie (Christmas Island, Montebello), le Kazakhstan (Semipalatinsk), l'Algérie



(Reggane), etc. Ils ont notamment engendré une augmentation importante de la concentration du tritium ( $^3\text{H}$ ) dans l'air, dont l'abondance naturelle est de 2.65 kg ( $9.6 \times 10^{17}$  Bq) (Eisenbud *et al.*, 1979 ; Zerriffi, 1996) - 3.5 kg ( $1.2 \times 10^{18}$  Bq) (Okada et Momoshima, 1993). Le tritium anthropique émis, produisant de façon *in situ* dans l'air de  $^3\text{He}$  avec une demi-vie de  $12.32 \pm 0.02$  an (Lucas et Unterweger, 2000), pourrait avoir engendré une légère augmentation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air en fonction de sa répartition. Selon Lupton *et al.* (2004), ces essais nucléaires ont généré une augmentation négligeable du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air, de seulement 0.004 %. Cette contribution est toutefois sous-estimée puisqu'elle inclut seulement la production des États-Unis de 225 kg de  $^3\text{H}$ , qui est inférieure à la production mondiale, et qu'elle suppose une répartition homogène de cet hélium à l'échelle mondiale. Environ 90 % du tritium émis par les essais nucléaires a atteint la stratosphère (Cauquoin *et al.*, 2016 ; UNSCEAR, 2000) puis a été redistribué graduellement pendant plusieurs années dans la troposphère par l'intermédiaire de la circulation atmosphérique et des précipitations (Chapitre 1 ; section 1.3.3). La répartition du tritium anthropique subséquente, liée à la circulation atmosphérique globale, pourrait avoir engendré une variation géographique et temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  sur une courte période de temps. Entre 1945 et 1962, la quantité de tritium produit par mégatonne (Mt) de détonations de type fission et de type fission a permis à Schell *et al.*, (1974) d'estimer une production nucléaire mondiale d'environ 816 kg de  $^3\text{H}$ . À partir des rendements des armes nucléaires, Michel (1976) a estimé une libération de  $550 \pm 160$  kg de  $^3\text{H}$ . À partir des mesures de tritium sous forme HTO, UNSCEAR (2000) propose une libération par les activités nucléaires de 30 kg de tritium de 1957 à 1958 ( $9.9 \times 10^3$  mol; 1957 à 1958), de 300 à 500 kg de tritium de 1961 à 1963 ( $[0.99 - 1.7] \times 10^5$  mol), et d'environ 0.7 kg par année après 1980. La concentration atmosphérique globale en HT, beaucoup plus faible que celle en HTO, montre un maximum en 1975 (1.3 kg de HT) et une diminution progressive jusqu'en 2002 (0.2 kg de HT) (Happell *et al.* 2004). Récemment, Guétat *et al.*, 2008 ont reporté une libération de  $\sim 560$  kg de  $^3\text{H}$  (240 000 PBq) par les essais nucléaires atmosphériques effectués entre 1945 et 1963, comportant  $\sim 420$  kg libérés dans l'hémisphère Nord.

### 3.2.2 *Changements graduels : Exploitation et consommation des hydrocarbures.*

L'exploitation continue des combustibles fossiles et leur consommation depuis le début de l'ère industrielle ont pu favoriser une diminution progressive du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air au cours du temps (Sano *et al.* 1989). Cette diminution éventuelle est liée à une

augmentation annuelle des flux gazeux d'origine crustale, riche en hélium radiogénique ( $^4\text{He}$ ). Selon Oliver *et al.* (1984), ces flux ont pu augmenter la concentration en hélium dans l'atmosphère de  $\sim 1$  à  $6 \text{ ‰}$  entre 1939 et 1981. La concentration globale en hélium évaluée par ces auteurs ( $5.222 \pm 0.017 \text{ ppmv}$ ) demeure néanmoins compatible avec celle estimée préalablement par Gluckauf (1946) ( $5.239 \pm 0.004 \text{ ppmv}$ ). Comme l'hélium atmosphérique est utilisé comme standard inter-laboratoire, plusieurs études ont été entreprises afin de vérifier cette possibilité.

### 3.2.3 *Historique des mesures du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ d'échantillons d'air.*

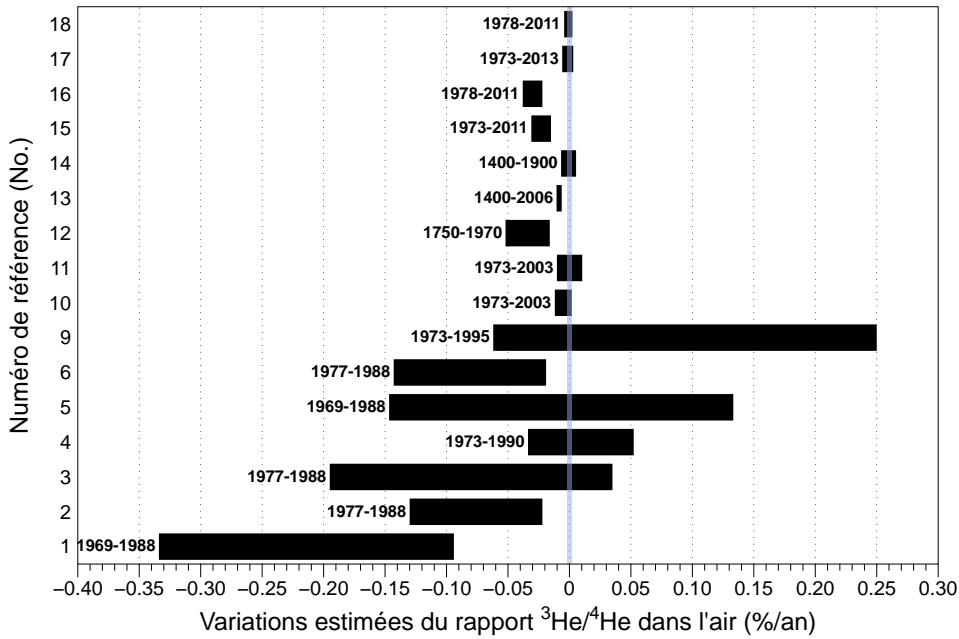
L'étude de Sano *et al.* (1989) suggère une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air d'environ  $-0.08 \text{ ‰/an}$  entre 1977 et 1988 (Tab. 3.1 ; Fig. 3.1). Cette diminution a été estimée à partir de l'analyse de 20 échantillons d'air collectés dans des réservoirs en acier inoxydable à différentes périodes, pour des sites distincts. Selon Lupton et Graham (1991), les données de Sano *et al.* (1989) suggèrent une variation non significative, de  $-0.080 \pm 0.115 \text{ ‰/an}$  ( $2\sigma$ ). Lupton et Graham (1991) proposent l'absence de variation temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air entre 1973 et 1990 avec une tendance de  $+0.009 \pm 0.043 \text{ ‰/an}$  ( $2\sigma$ ), obtenue à partir d'échantillons d'air marin collectés durant cette période en Californie. Sano *et al.* (1991) revendiquent de nouveau la présence d'une diminution ( $-0.081 \pm 0.062 \text{ ‰/an}$  ;  $2\sigma$ ) suite à la correction des données publiées par Sano *et al.* (1989). Néanmoins, Hoffman et Nier (1993) soutiennent l'absence de variation significative de ce rapport, mais sur une durée plus importante. En effet, ils ont déterminé une tendance de  $-0.027 \pm 0.87 \text{ ‰/an}$  ( $2\sigma$ ) entre 1956 et 1990, à partir d'une mesure absolue  $^3\text{He}/^4\text{He}$  d'un échantillon d'air de 1956 et de mesures absolues disponibles dans la littérature (Mamyrin *et al.*, 1970 ; Clarke *et al.*, 1976 ; Davidson *et al.*, 1990 ; Sano *et al.*, 1988). Lupton et Evans (2004) soutiennent l'absence de variations significatives avec une tendance de  $-0.0042 \pm 0.0061 \text{ ‰/an}$  ( $2\sigma$ ) entre 1973 et 2003. Cette tendance provient de la comparaison de rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés pour des échantillons d'air marin du Pacifique, normalisés par un standard de gaz géothermal et par un standard secondaire d'air.

Afin d'éviter la détection de variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  liées à la localisation du site d'échantillonnage (e.g. Sano *et al.*, 2010), Brennwald *et al.* (2013) ont entrepris des mesures isotopiques en He sur des réservoirs d'air archivés à Cape Grim (Tasmanie), collectés au même endroit depuis 1978. La variation suggérée par Brennwald *et al.* (2013), de

-0.023 à -0.030 %/an entre 1978 et 2011, est néanmoins peu robuste puisqu'elle se base sur des mesures juxtaposées, comportant une incertitude de  $\sim 6$  ‰ ( $2\sigma$ ). À la suite de la mesure à Nancy des 10 réservoirs d'air pré-analysés par Brennwald *et al.* (2013), Mabry *et al.* (2015) ont mis en évidence l'absence de variation significative avec des mesures possédant une précision de  $\sim 2 - 3$  ‰ ( $2\sigma$ ). Ces auteurs ont ainsi proposé une tendance non significative de  $-0.0010 \pm 0.0033$  %/an ( $2\sigma$ ), en excluant deux échantillons probablement fractionnés (1988, 2004). Étant données les marges d'erreur, les résultats de Brennwald *et al.* (2013) et de Mabry *et al.* (2015) n'indiquent en réalité aucune évidence de variation(s) temporelle(s) du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air à Cape Grim entre 1978 et 2013. Cette conclusion est en accord avec celle de Lupton et Evans (2004, 2013). En effet, Lupton et Evans (2013), complétant leur étude entreprise en 2004, établissent une limite de  $-0.0014 \pm 0.0045$  %/an ( $2\sigma$ ) par la comparaison de deux échantillons prélevés au même site (La Jolla, Californie, États-Unis) en 1973 et en 2013.

**Tableau 3.1** — Historique des variations potentielles temporelles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air. Une variation négative Ra (%/an,  $2\sigma$ ) indique une diminution temporelle de ce rapport.

No.	Période	Ra (%/an $\pm 2\sigma$ )	Source des données	Référence
1	1969-1988	$-0.2140 \pm 0.1200$	Mesures absolues (Leningrad, Ontario, Tokyo)	Sano et al. (1988b)
2	1977-1988	$-0.0790 \pm 0.1200$	20 échantillons d'air (Japon, Amérique du Nord)	Sano et al. (1989)
3	1977-1988	$-0.0800 \pm 0.1150$	Sano et al. 1989	Lupton et Graham (1991)
4	1973-1990	$0.0093 \pm 0.0430$	Air marin de Californie	
5	1969-1988	$-0.0067 \pm 0.1400$	Mesures absolues $R_A$	
6	1977-1988	$-0.0810 \pm 0.0620$	Sano et al. 1989	Sano et al. (1991)
7	1956-1993	$-0.0270 \pm 0.8700$	Mesures absolues Ra (inclue une nouvelle mesure de 1956)	Hoffman et Nier (1993)
8	1956-1994	$-0.0390 \pm 0.6400$	(No.7) excluant la mesure absolue de Tokyo	
9	1973-1995	$0.0940 \pm 0.1560$	Expedition GEOSECS	Sano (1998)
10	1973-2003	$-0.0050 \pm 0.0069$	Air marin du Pacifique (vs. MM std.)	Lupton et Evans (2004)
11	1973-2003	$0.0001 \pm 0.0103$	Air marin du Pacifique (vs. 1997 std.)	
12	1750-1970	$-0.0340 \pm 0.0180$	Porcelaines anciennes	Matsuda et al. (2010)
13	1400-2006	$-0.0084 \pm 0.0021$	Scories et air moderne	Sano et al. (2010)
14	1400-1900	$-0.0007 \pm 0.0061$	Scories	
15	1973-2011	$-0.0230 \pm 0.0080$	Air archivé de Cape Grim, Tasmanie (CGAA)	Brennwald et al. (2013)
16	1978-2011	$-0.0300 \pm 0.0080$	CGAA corrigé pour les effets effusifs	
17	1973-2013	$-0.0014 \pm 0.0045$	Air marin du Pacifique	Lupton et Evans (2013)
18	1978-2011	$-0.0010 \pm 0.0033$	Air archivé de Cape Grim, Tasmanie (CGAA)	Mabry et al. (2015)



**Figure 3.1** — Revue bibliographique des variations potentielles du rapport isotopique de l'hélium dans l'air. Le numéro de référence est lié au numéro (No.) indiqué dans le tableau 1.2. Nous avons exclu les références No. 7 et 8 de cette figure étant donné leur incertitude importante.

Puisque la variation potentielle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  semble difficilement détectable à partir des années 50, certains auteurs se sont intéressés à l'étude d'échantillons plus anciens, possédant des rapports potentiellement plus distinctifs. Ainsi, Pierson-Wickman *et al.* (2001) ont entrepris des mesures  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de l'air piégé dans les vésicules de scories métallurgiques anciennes (900-1991 AD) produites en France et dans les Émirats Arabes Unis. Ces scories dérivent de bas fourneaux munis d'une cheminée (shaft furnace,  $\sim 1300^\circ\text{C}$ ) et de hauts fourneaux (blast furnace,  $\sim 1600^\circ\text{C}$ ). Les hauts fourneaux assurent une meilleure ventilation que les bas fourneaux. Cela permet d'obtenir une meilleure homogénéité des mesures isotopique en He. Pour une scorie datant de 1500 AD, Pierson-Wickman *et al.* (2001) ont détecté un excès en  $^3\text{He}$  de  $3.6 \pm 1.2\%$  ( $2\sigma$ ) par rapport à l'air de 1995. Cela suggère une diminution potentielle faible de  $-0.072 \pm 0.024\%$ /an entre 1500 AD et 1995, équivalent à une diminution de  $\sim 7\%$  sur 100 ans. À partir de porcelaines chinoises et japonaises anciennes (1400 - 1750 AD) et d'une porcelaine récente (2002 AD; Japon), Matsuda *et al.* (2010) ont appuyé l'hypothèse stipulant de la présence d'excès en  $^3\text{He}$  dans l'air d'il y a plus de 200 ans. Les mesures effectuées sur ces porcelaines suggèrent une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de  $-0.034 \pm 0.018\%$ /an ( $2\sigma$ ). À partir de scories métallurgiques prélevées au Japon (1603–

1903 AD), Sano *et al.* (2010) reportent des excès en  $^3\text{He}$  en accord avec ceux de Pierson-Wickman *et al.* (2001). Sur une courte période de temps (< 10 ans), la précision isotopique en He est ainsi probablement insuffisante pour permettre la détection de variation significative (> 2 ‰). Néanmoins, l'étude d'échantillons d'air prélevés à intervalle régulier (chaque 10 ans) pourrait permettre l'identification de variations potentielles abruptes, non linéaires.

### 3.2.4 La variation temporelle du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'air ; un débat non résolu.

Le débat subsiste puisque les tendances temporelles sont généralement comprises dans les marges d'erreur et que les variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  détectées peuvent être issues ;

- (i) De l'occurrence de variation(s) géographique(s) du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air. En effet, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  comparés proviennent souvent de localisations distinctes, pouvant présenter différentes sources en He importantes (p. ex. volcans, industrie).
- (ii) De la détérioration du matériel de l'échantillon générant des micro-fuites au cours du temps lors de l'entreposage. Ces fuites peuvent engendrer notamment une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (p. ex. Mabry *et al.*, 2015).
- (iii) Des conditions de fabrication des échantillons et du matériel les constituant (p. ex. scories, porcelaines). L'air piégé par les scories n'est pas nécessairement à l'équilibre lors de la fabrication du métal, pouvant alors contenir de l'hélium résiduel radiogénique. Des échanges d'hélium entre la matrice et les vésicules sont possibles pour les scories (Pierson-Wickman *et al.*, 2001) et pour les porcelaines (Matsuda *et al.*, 2010). Lors de l'extraction de l'hélium par broyage, la proportion d'hélium radiogénique ( $^4\text{He}$ ), par rapport à  $^3\text{He}$ , augmente vers la fin de l'écrasement (Pierson-Wickman *et al.*, 2001). Cette augmentation peut être causée par la libération de  $^4\text{He}$  produite dans la matrice (Pierson-Wickman *et al.*, 2001) et/ou par la présence d'un fractionnement (extraction  $^3\text{He}$  plus facile que  $^4\text{He}$  due à sa légèreté).
- (iv) D'artéfacts expérimentaux et analytiques (p. ex. processus de purification, analyses).

Cette controverse est également alimentée par l'utilisation de techniques analytiques et méthodologiques distinctes entre les laboratoires, compliquant la comparaison des résultats (p. ex. type de standard utilisé, méthode d'échantillonnage, matériel d'échantillonnage). De plus, il est possible que des variations abruptes (pouvant être générées par des événements catastrophiques - explosions volcaniques majeures/test nucléaire) surviennent et ne soient pas

détectées par des mesures ponctuelles. Afin de résoudre ces problèmes, l'analyse d'échantillons d'air préalablement analysés dans des laboratoires distincts est intéressante, ainsi que l'apport de données supplémentaires.

### 3.3 Stratégie — Sélection des échantillons au CRPG

Les échantillons d'air archivés de Cape Grim (CGAA - « Cape Grim Air Archive »), analysés par Brennwald *et al.* (2013) et par Mabry *et al.* (2015) présentent plusieurs avantages :

- (i) Ils proviennent d'une seule localisation géographique (Cape Grim, Tasmanie). Cela permet d'éviter toute(s) variation(s) liée(s) à la localisation.
- (ii) Ils ont été collectés dans des réservoirs conçus pour préserver l'air de manière étanche, dont la matière, en acier inoxydable, permet l'analyse des gaz rares.
- (iii) L'analyse partielle de leur composition en gaz traces et en isotopes (Langenfelds *et al.*, 1996ab, 2005 ; Langenfelds, 2002 ; O'Doherty *et al.*, 2009 ; Mühle *et al.*, 2009, 2010 ; Vollmer *et al.*, 2011) permet de vérifier si l'air pourrait avoir été fractionné lors du prélèvement ou au cours du temps (Langenfelds *et al.*, 1996ab).

Ces échantillons ont été prélevés par l'organisation « Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization » (CSIRO) et conservés dans une station météorologique dénommée « Cape Grim Baseline Air Pollution Station ». Cette station est située dans une région éloignée de toutes contaminations anthropiques potentielles (e.g. Brennwald *et al.*, 2013). Depuis 1978,  $\sim 1 - 2 \text{ m}^3_{\text{STP}}$  d'air comprimé ( $22.414 \text{ m}^3_{\text{STP}} = 10^3 \text{ mol}$ ) est prélevé environ tous les trois mois dans un réservoir de 35 L (Essex Cryogenics, Missouri, USA). L'échantillon le plus ancien, datant de 1978, a été collecté à l'aide d'un mât portable et d'un flux gazeux d'environ  $0.02 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{min}$ , qui a permis de purger pendant 30 minutes le système d'échantillonnage. À partir de 1980, l'air a été collecté du haut d'une tour de 10 m en utilisant un flux gazeux de  $0.3 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{min}$ . Ce flux gazeux traverse un tube en acier inoxydable (10 cm de diamètre) en direction d'un réservoir mis préalablement sous vide et refroidi à l'azote liquide ( $T=77 \text{ °K}$ ). La vanne du réservoir est ouverte pour permettre l'entrée d'air. Les gaz (p. ex.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont piégés dans le réservoir par condensation sur la surface froide. Après 140 minutes d'équilibration, la vanne du réservoir est fermée. Lorsque la température du

réservoir atteint la température ambiante, le réservoir est inversé et la vanne est ouverte brièvement pour retirer l'eau liquide préalablement condensée.

Brennwald *et al.* (2013) ont sélectionné des réservoirs de CGAA dont la composition isotopique en azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  dans  $\text{N}_2$ ) est demeurée constante au cours du temps ( $\pm 0.005$  ‰) et un réservoir d'air fractionné (1984 - UAN 840004). Ce dernier fait partie des quelques réservoirs collectés avant 1988, ayant développé des fuites microscopiques responsables d'un fractionnement dépendant de la masse au cours du temps (Langenfelds, 2002). Son rapport  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  a augmenté entre 1988 et 2001 et sa composition en plusieurs espèces à l'état de traces a évolué entre 2001 et 2011 ( $\downarrow 22$  ‰ de  $\text{H}_2$ ;  $\downarrow 2.1$  ‰ de  $\text{CH}_4$ ;  $\downarrow 1.4$  ‰ de  $\text{CO}_2$ ;  $\uparrow 2.0$  ‰ de  $\text{N}_2\text{O}$ ). Dix réservoirs de CGAA, préalablement analysés par Brennwald *et al.* (2013), ont été sous-échantillonnés dans des tubes de cuivre (longueur de 1.2 m, 3/8" — OD) par Mabry *et al.* (2015). Les premiers résultats obtenus par Mabry *et al.* (2015) indiquent la présence de trois échantillons d'air possédant des rapports moyens  $^3\text{He}/^4\text{He}$  significativement plus faibles que les autres. Ces échantillons proviennent des réservoirs de CGAA de 1984, 1988 et 2004 (Tab. 3.2). Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  du réservoir de 1984 peut être corrigé pour les phénomènes diffusifs à partir des concentrations en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  et de la loi de Graham utilisé pour calculer le fractionnement des isotopes de l'hélium (*e.g.* Brennwald *et al.* 2013). Cette correction permet d'augmenter la valeur du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de ce réservoir de  $\sim 3.5$  ‰. En excluant les mesures de 1988 et 2004 et en utilisant la valeur corrigée de 1984, les mesures sont cohérentes avec une constance temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air entre 1978 et 2011.

La mesure de l'échantillon de 2004 est exclue puisqu'elle provient d'une seule analyse d'intercalation et donc, qu'elle peut être issue d'un problème lié à la purification de l'échantillon. La détection répétée d'une anomalie pour l'échantillon d'air de 1988, à partir de plusieurs analyses d'intercalation, indique un fractionnement pour cet échantillon. Pourtant, la composition gazeuse du réservoir de CGAA de 1988 est demeurée stable au cours du temps (Brennwald *et al.*, 2013). L'anomalie détectée pourrait être liée à (i) un fractionnement lors du sous-échantillonnage du réservoir de 1988 dans un tube de cuivre ; (ii) un fractionnement lors du prélèvement du réservoir de 1988 ; (iii) une anomalie du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de Cape Grim en 1988.

**Tableau 3.2** — Rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  normalisés au standard BB ( $R_{\text{BB}}$ ), moyennés pour plusieurs analyses d'intercalation (indiqué en gras) ou reportés pour une seule analyse d'intercalation, des réservoirs de CGAA (Mabry *et al.*, 2015).

CGAA (Réservoirs archivés)	Date de prélèvement	$R_{\text{BB}}$	$\sigma_{R_{\text{BB}},95\%CI}$
<i>CG (UAN 780002)</i>	7 juillet 1978	<b>1.0009</b>	<b>0.0011</b>
<i>CG (UAN 790001)</i>	6 février 1979	<b>0.9999</b>	<b>0.0008</b>
<i>CG (UAN 840004)</i>	23 mai 1984	<b>0.9963</b>	<b>0.0016</b>
		<b>* 0.9997</b>	<b>0.0016</b>
<i>CG (UAN 880003)</i>	21 juin 1988	<b>0.9780</b>	<b>0.0017</b>
<i>CG (UAN 930279)</i>	2 mars 1993	1.0009	0.0021
<i>CG (UAN 970008)</i>	7 janvier 1997	0.9989	0.0021
<i>CG (UAN 993562)</i>	29 septembre 2000	0.9988	0.0021
<i>CG (UAN 997089)</i>	1 décembre 2004	0.9885	0.0019
<i>CG (UAN 999756)</i>	12 août 2008	<b>1.0000</b>	<b>0.0013</b>
<i>CG (UAN 201 10462)</i>	4 mai 2011	<b>1.0000</b>	<b>0.0011</b>

\*Corrigé pour la diffusion à partir de la loi de Graham.

En premier lieu, nous avons voulu vérifier si le fractionnement de l'échantillon de CGAA de 1988 pourrait avoir été occasionné lors du sous-échantillonnage dans des tubes de cuivre. Pour ce faire, nous avons analysé un sous-échantillon du réservoir de CGAA de 1988 prélevé dans un réservoir en acier inoxydable de 500 cc, préalablement mis sous vide. Nous avons voulu également vérifier si le type de matériel utilisé pour les sous-échantillons (tubes de cuivre, réservoir en acier inoxydable) peut influencer sur la composition isotopique mesurée en He. De ce fait, un second sous-échantillon du réservoir de CGAA de 1978 a été prélevé également dans un réservoir en acier inoxydable de 500cc. La procédure d'analyse utilisée pour ces échantillons est identique à celles utilisées par Mabry *et al.* (2015).

Puis, nous avons cherché à savoir si des variations temporelles, abruptes ou graduelles, du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pouvaient être détectées à partir de données supplémentaires remontant jusqu'au début du 20<sup>e</sup> siècle. Il fallait ainsi trouver de l'air ancien préservé dans des réservoirs métalliques (acier inoxydable et/ou cuivre), l'hélium diffusant à travers le verre et les matériaux organiques. La détection d'une variation temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans



l'air pourrait être plus facilement détectable dans l'hémisphère Nord, où les activités anthropiques (essais nucléaires, exploitation et combustion des combustibles fossiles) furent dominantes. La composition isotopique en He dans l'hémisphère Nord et dans l'hémisphère Sud semble néanmoins stable depuis les années 70 (Mabry *et al.*, 2015 ; Lupton et Evans, 2013). Les mesures ponctuelles reportées par ces études peuvent cependant manquer la détection de quelques variations abruptes du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , liées à des libérations importantes d'hélium survenant sur de courtes durées. Ainsi, nous avons cherché des objets en acier inoxydable scellés, ayant permis la conservation d'air ancien (lorsque possible, plus ancien que 1970) en provenance de l'hémisphère Nord. Après maintes recherches, nous avons collecté des boules de pétanque françaises de la marque OBUT (1965, 1990, 2010, 2014) et un carburateur de voiture Renault (1910). Les boules de pétanque sont constituées de deux demi-sphères qui permettent le piégeage de l'air lorsqu'ils sont soudés ensemble. Les boules de pétanque présentent une épaisseur en acier inoxydable importante (environ 6 mm), pouvant minimiser les effets de fractionnement potentiels liés à la formation de microfissures. Ces échantillons ont pu préserver l'air environnant lors de leur fabrication.

Finalement, nous avons voulu vérifier si des variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  pourraient survenir dans l'air de deux sites affectés par de l'activité nucléaire ( $\text{U}, \text{Pu} \rightarrow ^4\text{He}$ ,  $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$ ). Cette investigation est nécessaire étant donné : (i) la présence de nombreuses centrales nucléaires dans le monde, notamment en France et au Japon ; (ii) l'impact potentiel sur une courte période de temps (quelques années) des essais nucléaires des années 1945-1980. Par exemple, la centrale nucléaire de Cattenom se trouve à 85 km du lieu de collection de notre standard externe, nommé BB. Nous avons aussi collecté quelques échantillons à proximité (<1 km) du lieu de l'accident nucléaire de Fukushima Dai Ichi (Japon) et d'une centrale nucléaire localisée à Chinon, en France.

### 3.4 Méthodologie

Nous avons collecté un nouvel échantillon d'air au parc de Brabois (Villers-lès-Nancy, France) le 3 mars 2016, afin d'obtenir un nouveau standard BB, qui sera comparé au standard utilisé préalablement, collecté le 16 octobre 2010.

Les réservoirs archivés de Cape Grim de 1978 (non fractionné) et de 1988 (potentiellement fractionné) ont été échantillonnés spécifiquement pour cette étude par Paul

Steele dans des réservoirs en acier inoxydable de 500 cm<sup>3</sup> fourni par le CRPG. Plusieurs analyses d'intercalation ont été produites au CRPG sur ces échantillons pour s'assurer de la reproductibilité des mesures. Les mesures obtenues pourront ainsi être comparées à celles de Mabry et al. (2015), celles-ci résultant de sous-échantillons prélevés dans des tubes de cuivre (longueur de 1.2 m, 3/8" — OD).

Nous avons sélectionné une série de boules de pétanque (1965, 1990, 2010, 2014) et un flotteur de carburateur de voiture (Renault 1910). Par analogie, ces objets peuvent être comparés à des ballons (paroi étanche emprisonnant de l'air), ayant piégé un volume d'air important lors de leur fabrication (~100-160cm<sup>3</sup>). Ils présentent une paroi en acier inoxydable, ayant le potentiel d'avoir bien conservé la signature isotopique de l'air piégé à l'intérieur de ceux-ci. Les boules de pétanque sont issues du soudage de deux demi-sphères, nommées coquilles. Les boules récentes (2010, 2014) seront utilisées afin d'évaluer si des processus de fractionnement pourraient être occasionnés lors de leur fabrication (chauffage, refroidissement, etc.). L'épaisseur importante des boules de pétanque, d'environ 6 mm, devrait minimiser les effets de fractionnement liés aux microfissures. De plus, nous avons sélectionné un flotteur de carburateur datant de 1910, fourni gracieusement par Christian France-Lanord. Ce carburateur provient d'une voiture Renault exposée au Musée du Fer à Jarville, Meurthe-et-Moselle. Il possède une épaisseur métallique beaucoup plus faible que celle des boules de pétanque et il fut utilisé en présence de combustible. Ainsi, le résultat obtenu pour celui-ci dépend de la présence de micro-fuites pouvant générer une anomalie au cours du temps. De telles micro-fuites n'ont toutefois pas été détectées lors des mesures de blanc. Les boules de pétanque et le flotteur ont piégé un volume d'air important à l'intérieur de ceux-ci (~100-160cm<sup>3</sup>) au moment de leur fabrication.

Nous avons prélevé des échantillons d'air dans des réservoirs en acier inoxydable (1) à proximité de la plus ancienne centrale nucléaire de France située à Chinon et (2) à proximité de la zone de l'incident nucléaire de Fukushima Daï Ichi (Japon).

Pour de plus amples informations à propos des échantillons, de la méthodologie et de la procédure d'analyse employée pour l'analyse de la composition isotopique en hélium de ces échantillons, consulter le Chapitre 2. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus préalablement par Mabry *et al.* (2015).

### 3.5 Résultat et discussion

Pour toutes les analyses d'intercalation, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  des échantillons d'air ont été normalisés au rapport du standard BB ( $R_{\text{BB}}$ ). De plus, les incertitudes ont été reportées à 95 % d'intervalle de confiance ( $\sigma_{R_{\text{BB}}, 95\% \text{CI}}$ ) selon la loi normale  $t_{\alpha/2, N-1} \times \sigma/\sqrt{N}$ , où  $\sigma$  est la déviation standard des mesures de chaque aliquote d'une analyse d'intercalation (voir Chap.2).

#### 3.5.1 Composition isotopique en He de l'air de Cape Grim (CGAA) et de la France (boules de pétanque, réservoir d'air du parc de Brabois) depuis 1910.

Le tableau 3.3 montre les résultats obtenus pour l'air piégé dans ; (1) deux réservoirs d'air de Cape Grim ; (2) quatre boules de pétanque ; (3) un carburateur de voiture. L'incertitude obtenue (95 %CI) résulte d'analyses d'intercalation répétées et tient compte de l'erreur liée à la reproductibilité à long terme. Nous avons effectué plusieurs analyses en considérant que la reproductibilité à long terme peut potentiellement varier en fonction : (1) des conditions physiques de l'échantillon (*e.g.* volume interne des boules de pétanque, épaisseur de la paroi, présence de micro-fuites); (2) des conditions instrumentales journalières. Indiquons que notre standard externe BB n'est pas mesuré pour chaque jour d'analyse, étant donné la durée nécessaire pour une analyse d'intercalation (~10 heures).

**Tableau 3.3** — Résultats obtenus dans cette étude pour les nouveaux sous-échantillons d'air prélevés à Cape Grim dans des réservoirs d'acier inoxydable (CG) ainsi que pour l'air piégé dans des boules de pétanque françaises OBUT (B) et dans un carburateur de voiture Renault (CAR).

<i>Échantillons</i>	Date de prélèvement	$R_{\text{BB}}$	$\sigma_{R_{\text{BB}}, 95\% \text{CI}}$
<i>CG1978</i>	1978	0.9975	0.0044
<i>(UAN 780002)</i>		0.9987	0.0040
		1.0022	0.0038
		0.9954	0.0065
		1.0001	0.0078
		1.0024	0.0036
		1.0024	0.0185
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>1.0001</b>	<b>0.0018</b>

<i>CG1988</i>	1988	0.9779	0.0057
<i>(UAN 880003)</i>		0.9829	0.0040
		0.9770	0.0076
		0.9778	0.0085
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>0.9803</b>	<b>0.0028</b>
<i>B1965</i>	1965	1.0070	0.0213
		1.0069	0.0094
		0.9950	0.0090
		1.0085	0.0051
		1.0079	0.0072
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>1.0061</b>	<b>0.0065</b>
<i>B1990</i>	1990	0.9933	0.0063
		0.9976	0.0053
		0.9983	0.0063
		1.0062	0.0079
		0.9937	0.0076
		1.0000	0.0054
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>0.9980</b>	<b>0.0042</b>
<i>B2010</i>	2010	0.9978	0.0115
		1.0029	0.0132
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>1.0000</b>	<b>0.0085</b>
<i>B2013</i>	2013	0.9995	0.0040
		0.9993	0.0102
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>0.9995</b>	<b>0.0037</b>
<i>CAR1910</i>	1910	0.9946	0.0147
		0.9949	0.0127
		0.9979	0.0038
<i>Moyenne pondérée</i>		<b>0.9975</b>	<b>0.0035</b>

### 3.5.1.1 L'air du Parc de Brabois, Villers-Lès-Nancy, France (2010, 2016)

L'air collecté au parc de Brabois en 2010 a une composition analogue à l'air collecté en 2016 pour la même localisation ( $R_{BB\ 2016}/R_{BB\ 2010}=1.0002 \pm 0.0019$ , N=26 analyses d'intercalation pour chaque échantillon d'air ; 95 % CI).

### 3.5.1.2 L'air de Cape Grim (1978, 1988)

Les résultats obtenus pour les nouveaux échantillons d'air collectés à partir des réservoirs de Cape Grim de 1988 et de 1978 (Tab. 3.3), dans des réservoirs en acier inoxydable, sont cohérents avec ceux obtenus préalablement par Mabry *et al.* (2015) (Tab. 3.2). Le rapport moyen pondéré  $R_{BB}$  pour l'échantillon de 1988, de  $0.9803 \pm 0.0028$  (95%CI), est similaire à celui préalablement reporté, de  $0.9780 \pm 0.0017$  (95%CI). Cette similarité suggère que : (i) le réservoir de Cape Grim de 1988 (UAN 880003) présente une anomalie isotopique en hélium ; (ii) les deux types de réservoirs utilisés pour les sous-échantillons (tube de cuivre et réservoir en acier inoxydable) préservent la signature initiale en He du réservoir d'air analysé. À première vue, l'anomalie détectée pour le réservoir archivé de 1988 pourrait être réelle ou résulter d'un fractionnement de l'air au moment de l'échantillonnage. Les mesures des espèces à l'état de traces ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ), dans ce réservoir, n'indiquent aucune variation depuis l'échantillonnage (Langenfelds *et al.*, 1996b). Néanmoins, la composition de l'air de ce réservoir est distincte de celle mesurée pour d'autres échantillons d'air collectés pour la même journée (Langenfelds *et al.*, 1996b). Cette composition est appauvrie en  $CO_2$  (1 ppm, ~2.8 ‰), en  $CH_4$  (36 ppb, ~21 ‰) et en  $N_2O$  (2 ppb, ~6.5 ‰), indiquant un problème potentiel (contamination/fractionnement) survenu lors de l'échantillonnage (Langenfelds *et al.*, 1996b). Ainsi, l'anomalie détectée pour l'air du réservoir de Cape Grim de 1988 (UAN 880003) est probablement causée par un fractionnement de l'air lors de l'échantillonnage. Aucune correction n'est appliquée puisque la cause de cette anomalie peut être multiple (p. ex. fractionnement dû au piégeage non efficace par l'azote liquide ou lors de l'introduction de l'air, etc.).

### 3.5.1.3 L'air des boules de pétanque, France (1965, 1990, 2010, 2013)

Le rapport  $^3He/^4He$  de l'air contenu dans les boules de pétanque françaises récentes (2010, 2013) est identique à celui du standard externe BB dans la marge d'incertitude. Ainsi, l'air piégé dans ces boules ne montre aucune évidence de fractionnement survenant lors de leur fabrication. Les compositions isotopiques en hélium des boules de pétanque françaises analysées (1965, 1990, 2010, 2013) ne montrent aucune évidence de variation temporelle avec un intervalle de confiance de 95 %. Toutefois, avec un intervalle de confiance plus faible (équivalent à  $1\sigma$ ), le rapport  $^3He/^4He$  de la boule de pétanque de 1965 est plus élevé. Cette variation potentielle ( $1\sigma$ ) pourrait résulter aussi bien d'une perturbation de la concentration en  $^3He$  liée à la libération de tritium par les essais nucléaires effectués à cette époque,

principalement dans l'hémisphère Nord, que de l'incertitude expérimentale.

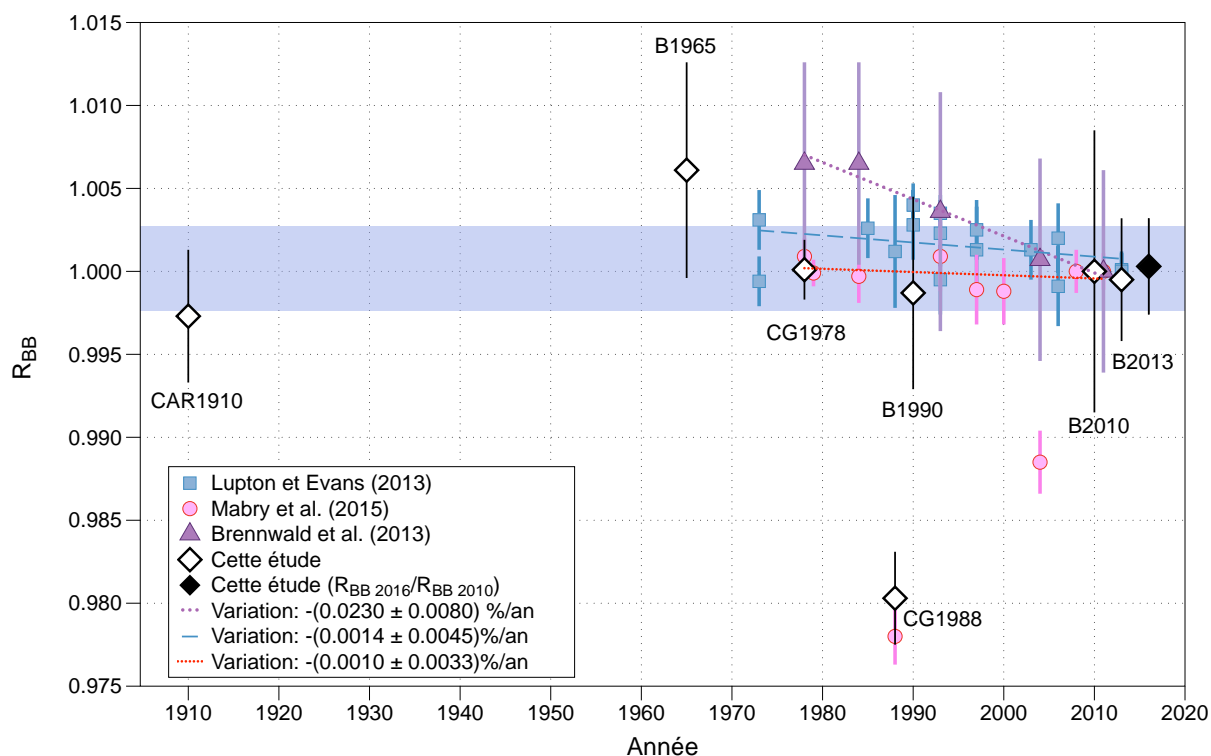
#### 3.5.1.4 L'air du carburateur de voiture Renault (1910)

Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de l'air contenu dans le carburateur de voiture (CAR1910) est identique à celui du standard externe BB dans la marge d'incertitude, avec un rapport de  $0.9975 \pm 0.0035$  (95 % CI). Il demeure possible que ce réservoir ait subi des fractionnements légers dus à la présence de micro-fuites, néanmoins beaucoup plus faibles que ceux observés pour les échantillons de Cape Grim de 1984, 1988 et 2004. Toutefois, cette possibilité est faible puisqu'aucune évidence de micro-fuites n'a été observée lors des mesures de blanc. Il est possible que le réservoir de 1910 ait subi un fractionnement dû à la présence de micro-fuites. Cependant, la bonne qualité du vide obtenu dans la chambre d'extraction où le réservoir était placé et la mesure normale du blanc lors de la préparation ne plaident pas en faveur de micro-fuites.

#### 3.5.2 *Aucune évidence de variation temporelle du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'air depuis 1910.*

D'après les nouvelles données de cette étude, on ne distingue pas d'évolution temporelle, dans la gamme des incertitudes. La tendance temporelle pondérée de  $+0.018 \pm 0.042$  ‰/an ( $2\sigma$ ), calculée à partir des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés pour les nouveaux échantillons en provenance de la France, suggère l'absence de variation significative entre 1910 et 2016 ( $1.9 \pm 4.5$  ‰ sur 106 ans). En supposant que le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est stable dans le temps, nous reportons une moyenne de  $1.0002 \pm 0.0025$  (95 % CI).

La tendance temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air reportée pour les échantillons de la France est similaire à celle reportée pour Cape Grim, cohérente avec l'absence de variation depuis 1978 (Fig. 3.2). De plus, les échantillons récents indiquent un rapport similaire entre le standard externe BB, l'air de Cape Grim et l'air français piégé dans les boules de pétanque. Cette similarité suggère fortement que la composition isotopique de l'hélium atmosphérique est la même dans l'hémisphère Nord et dans l'hémisphère Sud. En incluant les mesures de Mabry *et al.* (2015) avec la mesure de 1984 corrigée pour la diffusion (excluant les mesures de 1988 et de 2004), la variation temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est de  $+0.002 \pm 0.024$  ‰/an ( $2\sigma$ ) entre 1910 et 2016.



**Figure 3.2** — Rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  normalisés avec notre standard BB (losange, cercle ;  $R_{\text{BB}} \pm 95\%$  CI) de l'air piégé dans des boules de pétanque françaises (B), dans un carburateur de voiture (CAR) et dans des réservoirs archivés à Cape Grim (CG), en fonction du temps. La moyenne des rapports  $R_{\text{BB}}$  des échantillons français (CAR, B), de  $1.0003 \pm 0.0027$  (95 % CI), correspond à la zone en mauve. Cette moyenne est similaire au rapport  $R_{\text{BB} 2016}/R_{\text{BB} 2010} = 1.0002 \pm 0.0025$  (95 % CI). Les mesures  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de Lupton et Evans (2004) d'air marin du Pacifique sont normalisées avec un standard d'air marin du Pacifique de La Jolla collecté en 2013 (95 % CI). Les mesures  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de Brennwald *et al.* (2013) sont normalisées avec l'air de Cape Grim de 2011 (95 % CI). Cette comparaison est produite en assumant que la variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est négligeable entre 2010 et 2016. Indiquons que les incertitudes reportées par Brennwald *et al.* (2013) et par Lupton et Evans (2013) découlent de la déviation standard d'analyses d'aliquotes individuelles. Dans cette étude et dans celle de Mabry *et al.* (2015), l'incertitude résulte d'analyses d'intercalation répétées, comportant chacune plusieurs mesures individuelles (voir Chap. 2).

L'incertitude obtenue pour la moyenne des échantillons d'air français (2 ‰ sur 106 ans) est comparable à l'incertitude obtenue pour la tendance des échantillons de Cape Grim et de France pour la période 1910-2016 (Fig. 3.2). Ainsi, l'incertitude analytique semble définir la limite de variation potentielle pour cette période. La moyenne pondérée des rapports  $R_{\text{BB}}$  de toutes les analyses effectuées pour l'air de Cape Grim et de la France capturé depuis 1978 (excluant celles de 1988 et 2004) est de  $1.0000 \pm 0.0004$  (MSWD=1.05 ; Probabilité

d'ajustement = 0.40)<sup>1</sup>. Cette moyenne suggère qu'entre 1978 et 2013, la variation potentielle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'atmosphère est  $\leq 0.4$  ‰, soit  $\leq 0.011$  ‰/an. Cette moyenne est cohérente avec une variation nulle de ce rapport au cours du temps depuis 1978.

### 3.5.3 *Aucune évidence de variation temporelle pour les échantillons collectés à proximité de sites proches d'activité nucléaire.*

Le rapport isotopique de l'hélium dans l'air de Chinon (France), possédant un rapport moyen pondéré de  $1.0011 \pm 0.0014$  (MSWD = 1.4 ; Probabilité d'ajustement = 0.18), est similaire à celui de notre standard BB (Tab. 3.3).

**Tableau 3.4** — Rapports normalisés ( $R_{\text{BB}}$ ) obtenus pour deux échantillons d'air analysés en 2014 et en 2015, respectivement. Ces échantillons ont été prélevés à Chinon (France) le 14 juillet 2014.

Date d'analyse	$R_{\text{BB}}$	$\sigma_{R_{\text{BB}}}$ , 95% CI
05/08/2014	0.9992	0.0022
06/08/2014	1.0018	0.0043
08/08/2014	1.0007	0.0031
12/12/2014	1.0032	0.0050
15/12/2014	1.0025	0.0016
20/01/2015	1.0023	0.0058
21/01/2015	0.9963	0.0070
21/01/2015	1.0020	0.0061
22/01/2015	0.9953	0.0065
26/01/2015	0.9997	0.0044
<i>Moyenne pondérée</i>	1.0011	0.0014

En ce qui concerne l'échantillon d'air prélevé à Fukushima Dai-Ichi (Japon), la moyenne pondérée de  $1.0013 \pm 0.0080$  (MSWD=2.3 ; Probabilité d'ajustement=0.10) est peu probable puisque la première mesure est significativement distincte des deux mesures suivantes à 95 % d'intervalle de confiance (Tab. 3.5). En effet, la première mesure d'intercalation indique un rapport  $R_{\text{BB}}$  de  $(1.0054 \pm 0.0046)$  potentiellement plus élevé que le rapport de BB. Cette mesure pourrait être issue d'un fractionnement de  $^3\text{He}$  par rapport à  $^4\text{He}$

<sup>1</sup> Voir Chapitre 2 pour définition.



lors du sous-échantillonnage. D'un autre côté, elle pourrait être réelle alors que les mesures suivantes pourraient avoir été légèrement contaminées par de l'air ambiant. Cette mesure possède un ordre de grandeur cohérent avec le rapport moyen obtenu pour la boule de pétanque de 1965 ( $1.0061 \pm 0.0065$ ).

**Tableau 3.5** — Rapports normalisés ( $R_{BB}$ ) de l'échantillon d'air de Fukushima Dai Ichi, collecté le 24 mars 2016.

Date d'analyse	$R_{BB}$	$\sigma_{R_{BB}, 95\%CI}$
18/04/2016	1.0054	0.0046
19/04/2016	0.9996	0.0030
21/04/2016	0.9997	0.0115
Moyenne pondérée	1.0013	0.0080

Il est donc possible, mais non prouvé que l'air soit affecté localement par la production de  $^3\text{He}$  *via* la décroissance radioactive de  $^3\text{H}$ . En considérant la concentration mondiale par  $\text{km}^2$  ( $^4\text{He} \approx 1.82 \times 10^6 \text{ mol/km}^2$ ;  $^3\text{He} \approx 2.53 \text{ mol/km}^2$ ), une anomalie locale du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de 6 ‰ nécessite un excès de  $^3\text{He}$  de  $0.015 \text{ mol/km}^2$ . Environ  $0.045 \text{ g/km}^2$  de  $^3\text{H}$  est nécessaire pour produire cette concentration. Le niveau de tritium atmosphérique ( $^3\text{H}$ ) libéré à proximité de l'incident de Fukushima Dai Ichi a atteint  $1500 \text{ Bq/m}^3$  (Matsumoto *et al.*, 2013). En considérant l'activité massique du tritium ( $3.57 \times 10^{14} \text{ Bq/g}$ ), on obtient une concentration de  $4.2 \times 10^{-12} \text{ g/m}^3$ . En prenant en compte une hauteur de dilution d'environ 11 000 m (environ la hauteur de la tropopause), on obtient une concentration de  $4.62 \times 10^{-8} \text{ g/m}^2$ , équivalente à  $0.046 \text{ g/km}^2$  de tritium libéré à proximité de l'incident de Fukushima. La concordance entre ces deux estimations suggère que le tritium atmosphérique pourrait engendrer des variations locales du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air. Afin de vérifier cette hypothèse, des échantillons supplémentaires devraient être prélevés dans la zone de Fukushima Dai Ichi et analysés pour leur composition isotopique en hélium avec une haute précision. Dans tous les cas, un flux important localisé en  $^3\text{He}$  pourrait générer une variation locale du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de façon plus rapide qu'un flux important en  $^4\text{He}$ , étant donné la concentration relativement plus faible de  $^3\text{He}$  dans l'atmosphère.

## 3.6 Flux d'hélium potentiels liés à l'exploitation des combustibles fossiles (hydrocarbures liquides, charbon, gaz naturel)

### 3.6.1 Provenance des hydrocarbures et de l'hélium exploitables

L'hélium présente un intérêt industriel notable étant donné son inertie chimique, sa conductivité thermique élevée, sa légèreté et son taux d'ébullition faible. Son exploitation a débuté par sa découverte inusitée dans un puits de pétrole à Dexter en 1903, dans le Texas (Godfrin, H. et Gianèse, C., 2014). Depuis, l'hélium est utilisé dans de nombreuses applications (*p. ex.* spatiales, industrielles, cryogéniques, métallurgiques). Par exemple, l'hélium peut être utilisé pour l'élaboration des semi-conducteurs, des fibres optiques, des écrans à cristaux liquides, des appareils d'imagerie par résonance magnétique nucléaire, des navettes spatiales et des ballons de toutes tailles.

L'obtention d'une concentration d'hélium exploitable nécessite certaines conditions. Celles-ci comprennent la présence : (i) d'un socle rocheux fracturé, préférentiellement riche en uranium et en thorium, facilitant la libération de l'hélium crustal (et potentiellement mantellique) ; (ii) une couverture de ce socle par des sédiments poreux et enfin ; (iii) une couche imperméable supérieure formant le toit. Ce dernier doit présenter une porosité faible (halite, anhydrite, argiles riches en kérogène), puisque le rayon atomique de l'hélium est petit (diamètre moléculaire de 0.186 nm ; Rodrigues et Lemos de Sousa, 2002). Cet hélium peut présenter une composante radiogénique (riche en  $^4\text{He}$ ) et/ou primordiale (riche en  $^3\text{He}$ ) selon le contexte géodynamique lors de son piégeage. Les conditions de piégeage de l'hélium sont aussi favorables au piégeage des hydrocarbures. Ces derniers peuvent résulter de trois processus majeurs : biogénique, thermogénique et abiogénique (Gold, 1985 ; Jenden *et al.*, 1988 ; Pusey, 1973).

Les processus thermogéniques impliquent la décomposition lente de la matière organique lors de son enfouissement dans les bassins sédimentaires, sous l'influence de la pression et de la température (Speight, 2007). La décomposition lente de la matière organique, liée au milieu anaérobique, permet l'accumulation de résidus connus sous le nom de kérogène

(Durand, 1993). La dégradation thermique de ces résidus génère ainsi de nombreux composés (p. ex. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) et des hydrocarbures qui peuvent être convertis en pétrole lors de leur maturation (*e.g.* Faramawy *et al.*, 2016). Les processus biogéniques sont liés à l'action de bactéries méthanogènes sur le matériel organique, au début de la déposition et lors de l'enfouissement des sédiments (Gold, 1985 ; Ourisson *et al.*, 1984 ; Rice, 1992). Les processus abiogéniques impliquent la formation de méthane par des gaz volcaniques, sans implications de la matière organique (Faramawy *et al.*, 2016). Le méthane dérive ainsi de la réduction du dioxyde de carbone durant le refroidissement du magma, généralement lié à l'interaction eau-roche (Sherwood Lollar *et al.*, 2002). Jenden *et al.*, (1988) reporte toutefois un processus supplémentaire lié à la pyrolyse locale de la matière organique sédimentaire par des volatils magmatiques (Jenden *et al.*, 1988). Suite à leur formation, les hydrocarbures peuvent être expulsés vers les roches poreuses environnantes par diffusion ou par capillarité lors de la consolidation de leurs roches-mères. Cette migration peut survenir notamment lors d'évènements orogéniques, qui sont souvent accompagnés de magmatisme. Les gaz naturels constituent la principale source d'hélium industriel, possédant des concentrations élevées de l'ordre de 0.1 à 1 %. Depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle, l'hélium est principalement extrait des gaz naturels en provenance des États-Unis (Brennan et East, 2015).

### ***3.6.2 Variation temporelle du rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He à partir de l'étude de la production mondiale en hélium des gaz naturels depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle.***

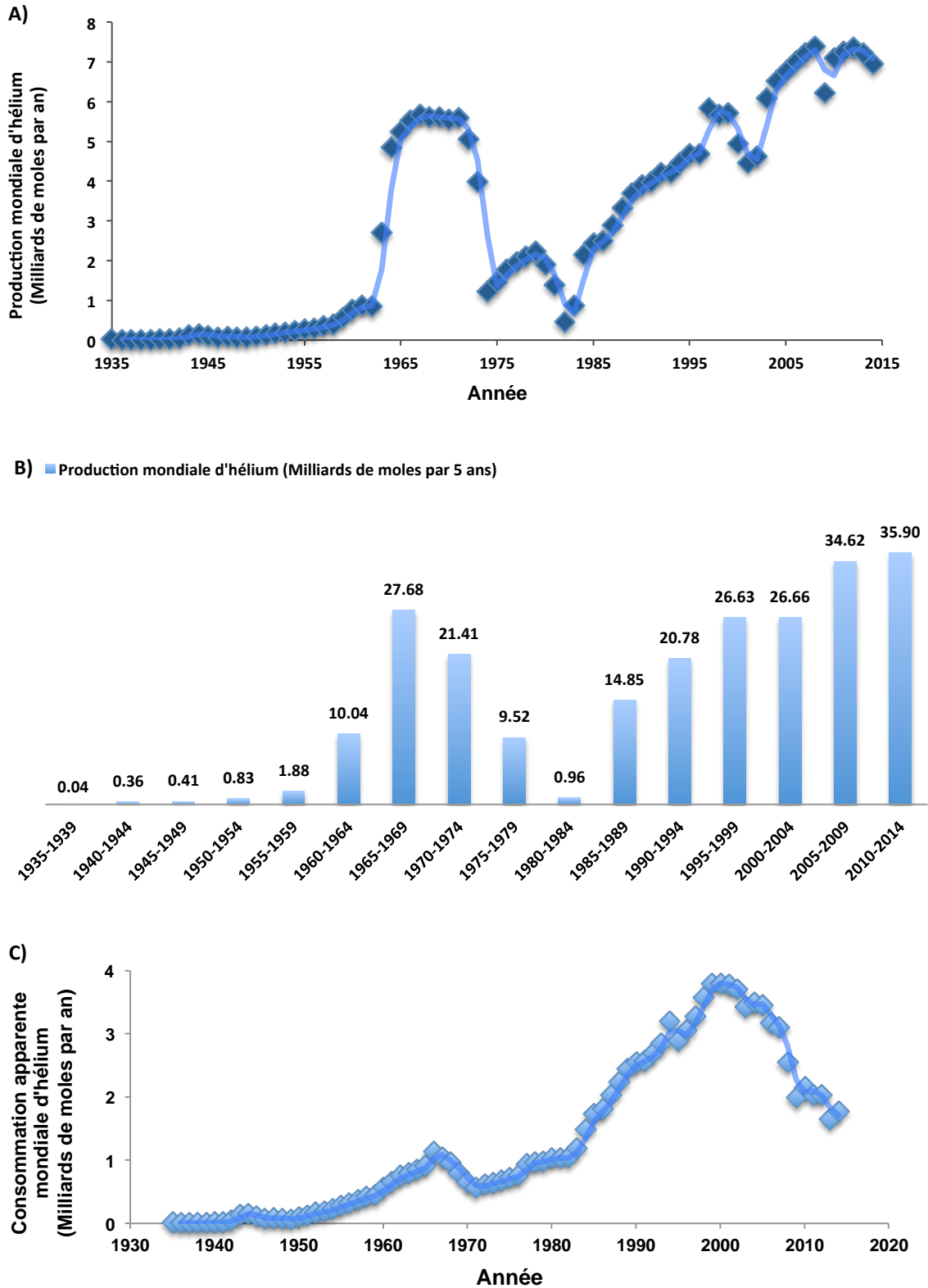
Selon Oliver *et al.* (1984), la concentration en hélium dans l'atmosphère a potentiellement augmentée de ~ 1 à 6 ‰ entre 1939 et 1981. Cette augmentation est estimée à partir de la quantité d'hélium libéré pour cette période par l'exploitation des gaz naturels. Elle se base sur une distribution log-normale des concentrations moyennes en hélium de ~0.25 % pour les États-Unis (Zartman *et al.*, 1961 ; Tongish, 1980) et de ~0.1 % pour le reste du monde (Moore, 1976). Elle considère que les États-Unis fournissent ~ 60 % de la production mondiale. Sano *et al.* (1989) ont estimé par la suite les flux d'hélium anthropique à l'aide des données du « Bureau of Land Management - BLM », auparavant « Bureau of Mines » (Sano *et al.* 1989). Ces estimations ont été critiquées puisqu'elles peuvent surreprésenter les données collectées aux États-Unis (BLM, 2008), marquées par un contenu en hélium supérieur à celui des puits localisés dans d'autres pays (p.ex. Mabry *et al.* 2015). D'autre part, les données du « Bureau of Land Management » sont caractérisées par une corrélation inverse entre le concentration en hélium et le taux de production des puits (Lupton et Evans, 2013 ; Mabry *et*

*al.* 2015). Ainsi, la concentration en He semble diminuer lorsque la taille du réservoir augmente (Mabry *et al.* 2015).

La production mondiale d'hélium a été réévaluée au cours des dernières années par quelques auteurs (U.S. Geological Survey, 2014 ; Mohr et Ward, 2014). Ces auteurs ont compilé les données de production en hélium pour plusieurs pays, se concentrant toutefois sur les États-Unis. L'hélium est récupéré pour diverses utilisations à partir des gaz naturels lorsque ceux-ci présentent une concentration assez importante pour être exploités, et donc, pour générer un impact sur le rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère. À partir des années 1960, la demande en hélium des États-Unis, liée notamment à la course à l'espace (1957-1975) et aux utilisations aéronautiques (*e.g.* essais nucléaires aériens), encourage les entreprises privées à stocker d'énormes quantités d'hélium dans la réserve souterraine de Cliffside (Texas), créée en 1925 (Godfrin et Gianèse, 2014). La production en hélium au cours de cette période fut ainsi particulièrement élevée.

Entre 1921 et 2012, la production d'hélium à partir de puits dédiés à son extraction et comme sous-produits des gaz naturels à travers le monde a été évaluée à  $\sim 2 \times 10^{11}$  moles (Mohr et Ward, 2014). Cette production mondiale est similaire à celle estimée par Kelly *et al.*, (2016) à partir des données collectées par le U.S. Geological Survey en 2014 (USGS), de  $2.31 \times 10^{11}$  moles entre 1935 et 2013 (Kelly *et al.*, 2016 ; Fig. 3.3). Ces données tiennent compte de la collection annuelle, de la compilation et de l'analyse des données du « Bureau of Land Management ». En assumant que cet hélium a atteint l'atmosphère en quelques années et s'est homogénéisé, sa libération pourrait avoir généré une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air aussi faible que 0.0024 ‰/an (1921-2012 ; Mohr et Ward, 2014), équivalent à 0.22 ‰ sur 91 ans, ou de 0.0032 ‰/an (1935-2013 ; données de USGS) équivalent à 0.26 ‰ sur 78 ans. Toutefois, la production d'hélium considère à la fois l'hélium consommé et emmagasiné. Puisque seulement l'hélium consommé a potentiellement atteint l'atmosphère, le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourrait avoir diminué de 0.12 ‰ sur 78 ans (1935-2013 ; données de USGS ; Fig.3.3 C). Bien qu'une quantité d'hélium peut être perdue vers l'atmosphère lors de sa production, ces estimations indiquent que les variations préalablement reportées étaient globalement très surestimées. Ces estimations ne tiennent pas compte des variations potentielles locales liées au lieu de production, principalement dans l'hémisphère Nord, et de la période de production. Pour la période de 1978-2011, les  $1.5 \times 10^{11}$  moles d'hélium produit

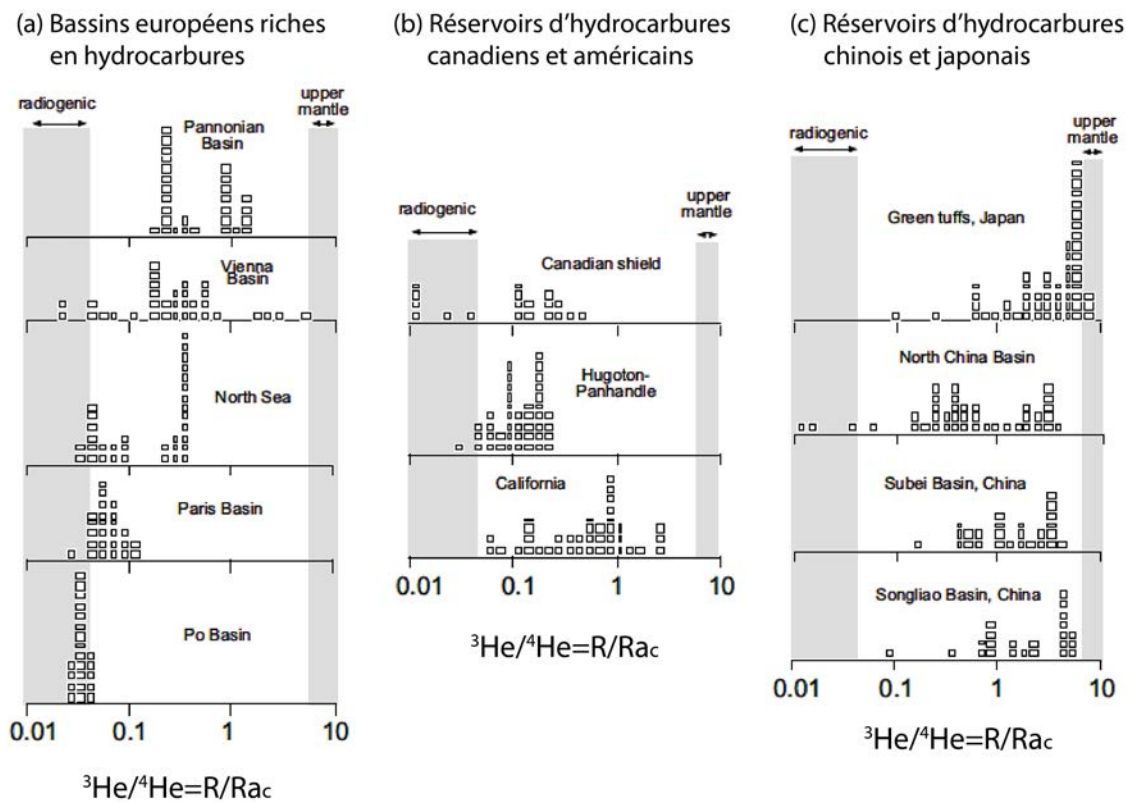
mondialement, déduit à partir des données de USGS (Fig. 3.3), pourrait avoir induit une variation aussi faible que 0.0049 %/an ou 0.16 ‰ sur 33 ans.



**Figure 3.3** — A) Production mondiale d’hélium (Milliards de moles par an) en fonction de l’année; B) Production mondiale d’hélium (Milliards de moles) par palier de 5 ans; C) Consommation apparente mondiale d’hélium (Milliards de moles par an). Données de U.S. Geological Survey (2014).

### 3.6.3 Hélium primordial ( $^3\text{He}$ ) d'origine mantellique dans les hydrocarbures.

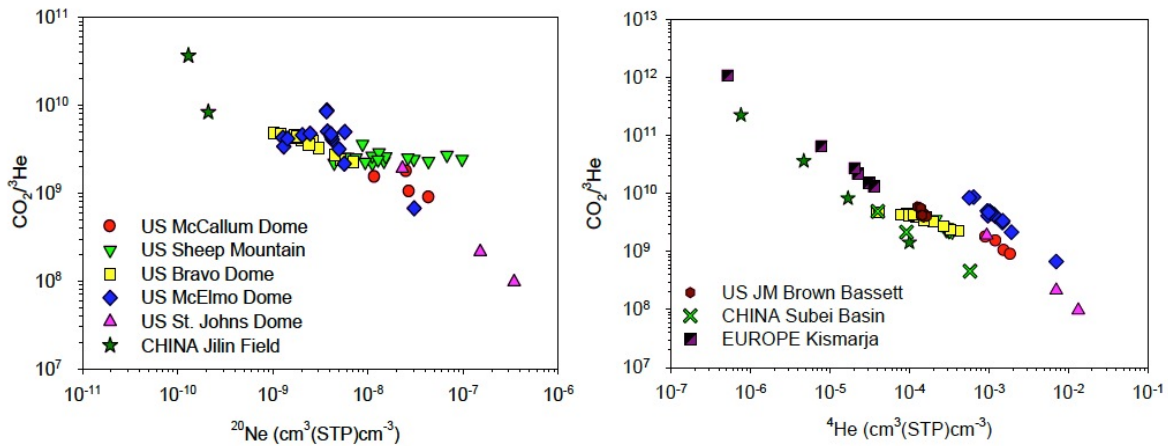
Les estimations préalables (*p. ex.* Oliver *et al.*, 1984 ; Sano *et al.*, 1989 ; Brennwald *et al.*, 2013 ; Mabry *et al.*, 2015) suggérant une diminution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  par l'exploitation et la combustion des combustibles fossiles ne prennent pas en compte la quantité d'hélium-3 libéré par ces exploitations. Pourtant, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  des gaz naturels peuvent varier de  $0.02 R_A$  (*e.g.* Aldrich et Nier, 1948 ; Mamyrin et Tolstikin, 1984) à  $6-8 R_A$  (Tab. 3.4).



**Figure 3.4** — Distribution des rapports isotopiques  $^3\text{He}/^4\text{He}$  pour des fluides échantillonnés dans des réservoirs d'hydrocarbures retrouvés de différents continents et environnements tectoniques (Figure extraite de Pinti et Marty, 2000). Les données ont été corrigées pour la contamination atmosphérique (indice c) et normalisées avec un rapport atmosphérique  $Ra = ^3\text{He}/^4\text{He}$  de  $1.4 \times 10^{-6}$  par Pinti et Marty (2000). Les deux régions ombrées représentent la production crustale ( $R/Ra = 0.02 \pm 0.01$ ) et la composition du manteau supérieur échantillonné par les MORBs ( $R/Ra = 8 \pm 1$ ), respectivement. (a) Bassins européens : La contribution d'hélium mantellique dans les bassins Pannonien et de Vienne, qui sont caractérisés par une extension crustale active, varie typiquement entre 1 % et 50 %. Pour le bassin de Paris, cette contribution est d'environ 1 %. Données de Pinti et Marty (2000), Ballentine et O'Nions (1991), Marty *et al.* (1992), Oxburgh *et al.* (1986), Marty *et al.* (1993a), Hooker *et al.* (1985), Elliot *et al.* (1993), Hilton et Craig (1989). (b) Données de Welhan *et al.* (1978), Jenden *et al.* (1988,

1993), Hiyagon et Kennedy (1992) indiquant la présence d'hélium mantellique. (c) Les données indiquent une contribution mantellique importante. Données de Du et Liu (1991), Du (1992), Xu *et al.* (1995a,b), Sano et Wakita (1985), Wakita et Sano (1983), Wakita *et al.* (1990). Figure et traitement des données provenant de Pinti et Marty (2000).

La présence de rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés dans les gaz naturels suggère que de l'hélium primordial dérivant du manteau a été piégé avec ces gaz. En complément aux mesures du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , une contribution magmatique peut également être mise en évidence par les rapports  $\text{CO}_2/^3\text{He}$ , de l'ordre de  $10^9$  -  $10^{10}$  dans le manteau, et  $>10^{10}$  dans la croûte tectoniquement stable. Pour neuf réservoirs de gaz naturels en provenance de différentes localisations à travers le monde, ce rapport indique une dilution postérieure de la composante magmatique par des fluides (p.ex. eaux souterraines) enrichis en  $^4\text{He}$  et en  $^{20}\text{Ne}$  (Fig. 3.5, Gilfillan *et al.*, 2014).



**Figure 3.5** — Gauche : Variation du rapport  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  en fonction du  $^{20}\text{Ne}$  à partir de données globales de réservoirs de gaz naturels riches en  $\text{CO}_2$ . L'hélium-3 est conservatif dans la phase gazeuse. Droite : Variation du rapport  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  en fonction de la concentration en  $^4\text{He}$ . L'hélium-4 radiogénique est accumulé dans les eaux souterraines au cours du temps et peut rentrer en contact avec la phase gazeuse (Gilfillan *et al.*, 2014).

Les volatils magmatiques, riches en  $^3\text{He}$ , peuvent engendrer la formation d'hydrocarbures par la pyrolyse des roches sédimentaires. Suite à la pyrolyse, les gaz naturels et l'hélium-3 magmatique peuvent être transportés ensemble vers le réservoir de piégeage. Le bassin de Sacramento, localisé aux États-Unis, est un bon exemple illustrant la possibilité d'obtenir des gaz riches en hydrocarbures à partir de ce procédé. Ce bassin présente des gaz

dont la composition varie entre une origine liée à la pyrolyse par des volatils magmatiques (80 % CH<sub>4</sub>, 20 % N<sub>2</sub>, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He = 2.75 - 3.84 R<sub>A</sub>, 100 ppm He) et une origine sédimentaire (99 % CH<sub>4</sub>, 1 % N<sub>2</sub>, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He < 0.1 R<sub>A</sub>, 28 ppm He) (Jenden *et al.*, 1988). Pour ce bassin, la source principale de méthane semble liée à l'intrusion de volatils magmatiques (Poreda *et al.*, 1986 ; Jenden *et al.*, 1988).

Toutefois, la libération de <sup>3</sup>He (avec <sup>4</sup>He) lors de la combustion et de l'exploitation des hydrocarbures impacte probablement peu le rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He atmosphérique. En considérant un rapport de 0.02 R<sub>A</sub>, la libération simultanée de <sup>3</sup>He a un effet négligeable, fournissant une diminution de -0.0048 ‰/an au lieu de -0.0049 ‰/an pour les 33 ans entre 1978 et 2011. En prenant un rapport moyen d'environ 0.0998 R<sub>A</sub> (99 % radiogénique [0.02 R<sub>A</sub>] et 1 % mantellique [8 R<sub>A</sub>]), la variation du rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He est moindre, passant de -0.0049 ‰/an à -0.0044 ‰/an. Puisque les réservoirs d'hydrocarbures n'ont pas tous été caractérisés pour leur rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, la compilation de USGS ne permet pas, pour le moment, d'estimer la quantité de <sup>3</sup>He mondiale dérivée de ces réservoirs. Dans tous les cas, cette quantité est probablement insuffisante pour avoir pu engendrer une variation significative du rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He de l'air.

#### 3.6.4 *L'exploitation des carburants liquides et des charbons*

L'hélium en provenance des combustibles fossiles peut provenir de sources supplémentaires (carburant liquide, charbon) en général mal caractérisées pour leurs contenus en hélium. Oliver *et al.* 1984 ont néanmoins estimé que la combustion des charbons a un effet négligeable par rapport à celle des gaz naturels. L'hélium radiogénique libéré par la combustion des charbons peut être évalué grossièrement à partir de sa production totale disponible dans la base de données de USGS (U.S. Geological Survey, 2014). Pour ce faire, nous avons considéré un contenu en uranium moyen variant entre 0.005 % et 0.2 % (Denson, 1959), permettant d'obtenir un contenu total dans les charbons exploités entre 1966 et 2013 de 0.8 - 3.1 × 10<sup>9</sup> moles d'uranium. À partir du calcul de taux de production en <sup>4</sup>He par la décroissance radioactive de l'uranium, en utilisant un temps de décroissance de 360 Ma, correspondant au début de formation des plus importants gisements de charbon, on obtient une production ~ 1.5 - 0.4 × 10<sup>9</sup> moles d'hélium radiogénique. Néanmoins, seulement les charbons présentant des pores de moins de 2 nm sont susceptibles d'avoir piégé l'hélium et de permettre ainsi sa libération au cours des temps modernes. Dans tous les cas, l'hélium relâché



par les charbons lors des dernières années, probablement surestimé, est négligeable. Ainsi, l'hélium produit par l'intermédiaire des combustibles fossiles ne semble pas suffisant pour produire une variation détectable du rapport isotopique de l'hélium dans l'air.

Peu d'études ont été entreprises pour caractériser la composition isotopique en gaz noble du pétrole (*p. ex.* Ballentine *et al.*, 1996 ; Bosch et Mazor, 1988 ; Pinti et Marty, 1995, 1998, 2000 ; Xiaobao *et al.*, 2005). Cela est lié à la difficulté d'extraire complètement les gaz nobles du pétrole et à la difficulté subséquente de ne pas contaminer l'instrumentation par des composés organiques (Pinti et Marty, 2000). Les gisements pétroliers analysés par ces études indiquent généralement une contribution à la fois radiogénique et mantellique. Par exemple, le gisement de pétrole Magnus, localisé dans la mer du Nord du Royaume-Uni, présente des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de 0.20 - 0.38  $R_A$  (Ballentine *et al.*, 1996). Celui du Bassin de Paris montre des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de 0.018 - 0.11  $R_A$  (Pinti et Marty, 2000). Le gisement pétrolier de Gangxi, situé dans le Bassin de Bohaiwan en Chine, possède une contribution mantellique élevée variant entre 13.9 % et 32.8 % (Xiaobao *et al.*, 2005). Ce gisement pourrait résulter d'un flux géothermal moyen de  $75 \text{ mWm}^{-2}$  survenant *via* des processus tectoniques (Xiaobao *et al.*, 2005).

### 3.7 Revue de l'hélium lié aux activités nucléaires

Lors des essais nucléaires des années 1945-1980, environ 420 et 140 kg de tritium ont été libérés par les tests nucléaires atmosphériques respectivement dans l'hémisphère Nord et dans l'hémisphère Sud (Guétat *et al.*, 2008). Étant donné la décroissance radioactive rapide du tritium ( $\sim 12.32$  ans), seulement 40 kg de tritium ont été détectés dans l'environnement en 2008 (Guétat *et al.*, 2008). Les concentrations actuelles en tritium sont ainsi beaucoup plus faibles que celles correspondant à la période des essais nucléaires. Ainsi, environ  $1.7 \times 10^5$  mol d'hélium-3 ont été produites par la décroissance radioactive du tritium émis par ces essais, dont les libérations originales étaient environ de 75 % dans l'hémisphère Nord. Puisque l'inventaire mondial de l'hélium-3 est d'environ  $1.29 \times 10^9$  mol, cette libération pourrait avoir augmenté relativement le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air de seulement 0.13 ‰ en assumant une répartition mondiale de cet hélium. Cette tendance (0.13 ‰ depuis 1943) est du même ordre de grandeur que celle estimée à partir de la production des gaz naturels (-0.22 ‰ entre 1935 et 2013). Il est donc possible que les différentes sources d'hélium anthropique

s'équilibrent et tendent à effacer une variation éventuelle du rapport isotopique de l'hélium dans l'atmosphère.

### 3.8 Conclusion

Les tendances temporelles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air, évaluées à partir des échantillons d'air en provenance de Cape Grim ( $-0.0095 \pm 0.0330$  ‰/an, 1978–2011 ; Mabry *et al.*, 2015) et en provenance de la France ( $0.018 \pm 0.042$  ‰/an, 1910–2013), suggèrent l'absence de variations significatives de ce rapport dans la gamme d'incertitude ( $\sim 2$  ‰ ; 95 % CI). Puisque les données récentes de Cape Grim et de la France sont similaires, nous avons utilisé les résultats obtenus pour ces deux localisations pour estimer ainsi une tendance de  $+0.002 \pm 0.024$  ‰/an entre 1910 et 2016, soit  $+0.21 \pm 2.54$  ‰ sur 106 ans. Les données collectées mondialement suggèrent que la production d'hélium par les essais nucléaires ( $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ ) pourrait en partie compenser ceux de la production d'hélium des gaz naturels riches en  $^4\text{He}$ , mais pouvant contenir aussi du  $^3\text{He}$  mantellique. En effet, la production mondiale d'hélium par les gaz naturels pourrait tendre à diminuer la tendance d'environ 0.22 ‰ sur 91 ans (Mabry *et al.*, 2015), alors que la libération par l'intermédiaire des essais nucléaires pourrait tendre à augmenter la tendance de 0.13 ‰ depuis 1943. Ces activités anthropiques ont toutes les deux été prédominantes dans l'hémisphère Nord, avec des productions plus grandes lors des années 1943-1965. Nos échantillons analysés à proximité d'une centrale nucléaire (Chinon, France) n'indiquent aucune évidence de variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  local. Il est toutefois possible que l'échantillon de Fukushima soit enrichi en  $^3\text{He}$ , mais des investigations futures devraient être entreprises afin de s'en assurer.

# Chapitre 4

## Analyse spatiale de la composition isotopique en hélium de l'air sur Terre : implications géochimiques et environnementales

Ce Chapitre porte sur l'investigation de la possibilité de variation(s) géographique(s) mondiale du rapport isotopique de l'hélium dans l'air ( $R_A$ ) à proximité de la surface. Ces variations pourraient être issues de l'apport d'hélium, enrichi en  $^3\text{He}$  ou en  $^4\text{He}$ , par des sources régionales ou locales, pouvant provenir de la Terre solide ou de la haute atmosphère. Les analyses des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ont été effectuées pour des échantillons d'air collectés dans des réservoirs métalliques à travers le monde, couvrant seize localisations distinctes.

Christine Boucher <sup>(1)\*</sup>, Bernard Marty <sup>(1)</sup>, Tefang Lan <sup>(1,2)</sup>, Bekaert, D. <sup>(1)</sup>, Jennifer Mabry <sup>(1,3)</sup>, et Peter G. Burnard <sup>(1)†</sup>

(1) Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS & Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

(2) Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.  
International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

(3) International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

(†) Décédé

## 4.1 Résumé

Les isotopes stables de l'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) sont issus de sources distinctes réparties de façon hétérogène sur Terre. À partir de la comparaison d'échantillons d'air en provenance de localisations distinctes dans le monde, Sano *et al.* (2010) ont suggéré l'occurrence d'une variation latitudinale de la composition isotopique de l'hélium dans l'air ( $R_A = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ). Selon ces auteurs, cette variation pourrait être liée aux précipitations aurorales (enrichies en  $^3\text{He}$ ) et/ou à la libération d'hélium crustal (enrichie en  $^4\text{He}$ ) par l'exploitation des énergies fossiles, survenant principalement dans l'hémisphère Nord. L'exploitation des énergies fossiles semble toutefois une source négligeable d'hélium si l'on considère que cet élément est homogénéisé au niveau mondial. En effet, les taux de production en l'hélium entre 1935-2011 pour les gaz naturels, compilés par U.S. Geological Survey, indiquent une diminution mondiale du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de seulement 0.22 ‰ sur 91 ans, résultant en une variation temporelle non significative depuis 1910 (voir Chapitre 3). La composition isotopique en hélium dans l'air terrestre ( $R_A = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ) pourrait ainsi présenter des variations en fonction de l'ampleur des flux d'hélium régionaux et/ou locaux (enrichis en  $^3\text{He}$  ou en  $^4\text{He}$ ), du temps de mélange de ces flux et des processus de mélange liés à la circulation atmosphérique globale. Afin de tester la plausibilité de telles variations spatiales, nous avons analysé à haute-précision la composition isotopique en hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) de seize échantillons d'air prélevés à travers le monde entre 2013 et 2015. Ces échantillons ont été analysés selon la procédure décrite dans le Chapitre 2 au laboratoire des gaz rares du CRPG.

Avec un niveau de confiance de 95 %, nous avons détecté seulement deux échantillons d'air ayant une composition isotopique en hélium distincte de celle de notre standard d'air français (nommée BB). Cette composition est plus élevée de  $(2.0 \pm 1.4)$  ‰ pour l'air collecté au Dôme C (Antarctique) et de  $(1.7 \pm 1.5)$  ‰ pour l'air collecté à Tokyo (Japon). Ces variations, si réelles, pourraient être générées par l'intrusion d'air stratosphérique (enrichi en  $^3\text{He}$ ) caractérisé par la présence de gaz d'origine volcanique, cosmogénique et extraterrestre. Les variations détectées pourraient tout particulièrement être liées : (i) au dégazage volcanique pour le Japon ; (ii) aux précipitations aurorales pour l'Antarctique. Pour discerner quelle(s) source(s) génère(nt) ces anomalies, et pour éclaircir si elles sont véridiques, des analyses régulières devraient éventuellement être effectuées localement et être couplées à l'étude d'autres éléments chimiques enrichis dans la stratosphère et/ou dans les volcans. De façon générale, cette étude indique que la composition isotopique en hélium est relativement

stable dans l'atmosphère pour différentes localisations à travers le monde. Les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air obtenus suggèrent une variation spatiale maximale d'environ 4 ‰ (95 % CI).

## 4.2 Mise en contexte

L'aéronomie de l'hélium est un problème de longue date dans les sciences géo-atmosphériques. Dans l'atmosphère terrestre, l'abondance et la composition isotopique en hélium résultent des échanges effectifs avec la Terre solide et l'espace depuis la formation de notre planète. Sur une échelle de temps géologique, un équilibre séculaire est possible grâce au temps de résidence de l'hélium ( $10^4$ - $10^6$  ans) largement supérieur à son temps de mélange, tout au plus de quelques années. Les mesures absolues du rapport  $R_A = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{air}}$  n'indiquent généralement aucune évidence de variations de ce rapport depuis 1956 pour des localisations géographiques distinctes (Sano *et al.*, 2013 ; Hoffman et Nier, 1993). Ainsi, l'hélium atmosphérique est utilisé comme standard interlaboratoire (Sano *et al.*, 1988 ; Lupton et Graham, 1991 ; Pierson-Wickmann *et al.*, 2001 ; Brennwald *et al.* 2013 ; Lupton et Evans, 2013 ; Holland et Stuart, 2013).

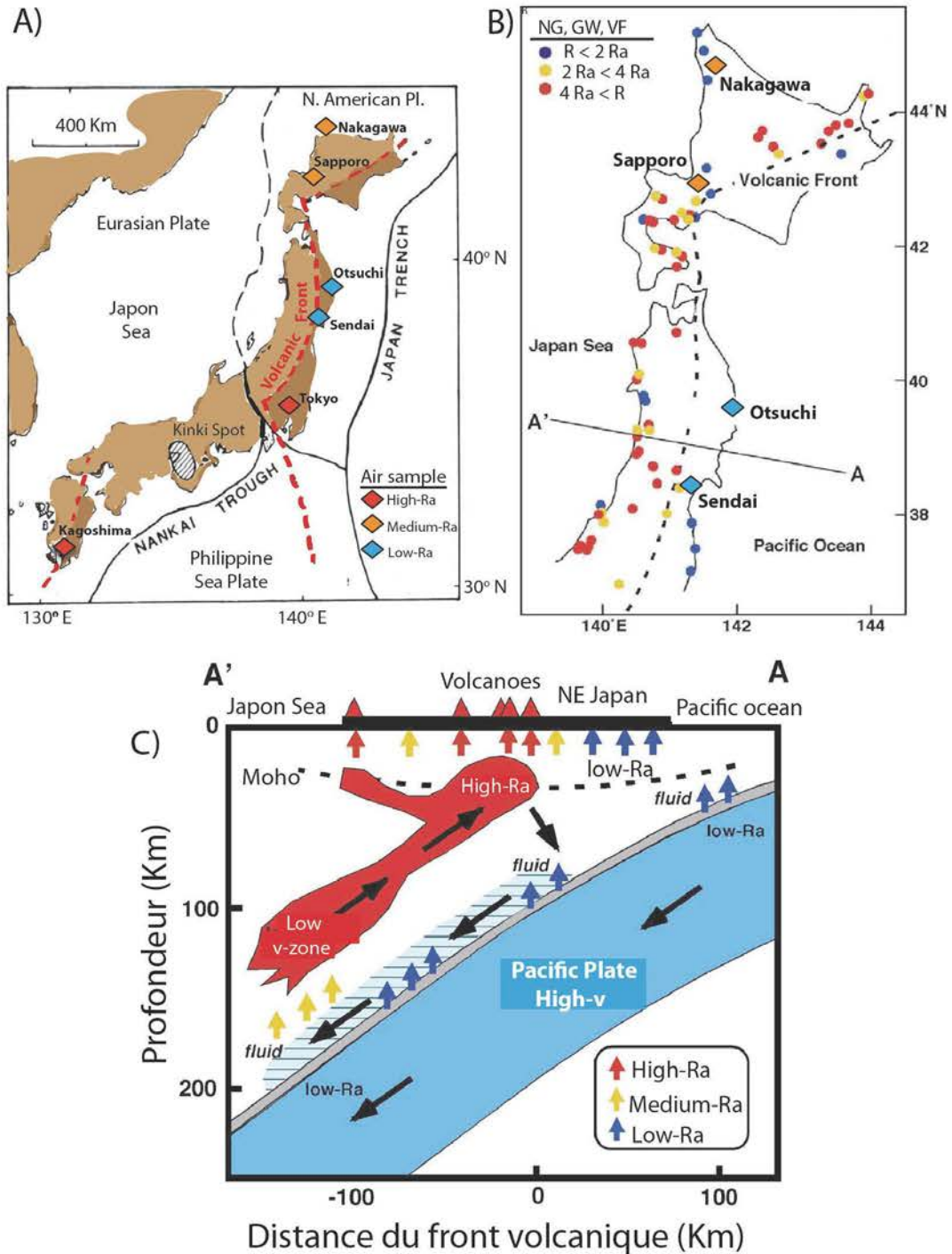
Les deux isotopes stables de l'hélium ( $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) sont produits par des éléments distincts et par conséquent, proviennent de sources distinctes. L'hélium-3 ( $^3\text{He}$ ) terrestre s'avère primordial (capturé en profondeur lors de la formation de la Terre), cosmogénique et nucléogénique. Il est généralement issu de la décroissance radioactive du tritium ( $T_{1/2} = 12.32$  ans). Dans l'atmosphère, l'hélium-3 résulte notamment du dégazage du manteau terrestre, riche en hélium primordial ( $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{manteau}} = 8$  à  $50 R_A$ ). L'hélium-3 est également injecté, de façon non négligeable, par l'intermédiaire des précipitations aurorales et des vents solaires. D'un autre côté, l'hélium-4 ( $^4\text{He}$ ) est produit par la décroissance radioactive  $\alpha$  des isotopes de l'uranium ( $^{238}\text{U}$ ) et du thorium ( $^{234}\text{Th}$ ), qui s'avèrent deux éléments incompatibles concentrés dans les roches crustales. Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de la croûte terrestre est enrichi en  $^4\text{He}$  par rapport à celui de l'atmosphère étant donné la faible production de  $^3\text{He}$  dans les roches crustales par activation neutronique du lithium-6 (typiquement,  $^3\text{He}/^4\text{He} = 10^{-2} - 10^{-3} R_A$  ; Aldrich et Nier, 1948).

L'hélium d'origine crustale et mantellique peut atteindre l'atmosphère par des processus conductifs/diffusifs par l'intermédiaire de conduits ouverts (édifices volcaniques),

de fluides (océans, rivières, etc.) et de réseaux fracturés et/ou poreux (sol). Les fluides (eaux souterraines, océans, rivières, etc.) peuvent dévier la trajectoire des gaz mantelliques et crustaux et ralentir leur vitesse de dégazage vers l'atmosphère. Lorsque l'hélium est finalement relâché dans l'air de la basse atmosphère, il n'est pas nécessairement instantanément homogénéisé. Le temps de mélange de l'hélium dans l'atmosphère est inférieur à  $\sim 10$  ans. Cette durée pourrait être suffisante pour permettre la détection d'anomalies régionales et/ou locales du rapport isotopique de l'hélium dans l'air près de la surface de la Terre, au niveau du pour mille. Ces anomalies seraient générées par la libération de gaz enrichie en  $^3\text{He}$  (*p.ex.* dégazage magmatique, précipitations aurorales) ou en  $^4\text{He}$  (*p.ex.* dégazage crustal). Elles pourraient également résulter de perturbations anthropiques.

Sano *et al.* (2010) ont proposé que l'exploitation des énergies fossiles, plus marquée dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud, pourrait engendrer une variation latitudinale du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air. Ces auteurs ont reporté une diminution de  $(0,16 \pm 0,08) \times 10^{-5} R_{\text{HESJ}}$  par degré de latitude, en se dirigeant vers l'hémisphère Sud, où  $R_{\text{HESJ}}$  est le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  du standard d'hélium du Japon. L'impact potentiel lié à la combustion des énergies fossiles a toutefois été surestimé, marqué par l'absence de variation temporelle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air depuis 1910 (voir Chap.3). La variation potentielle reportée par Sano *et al.* (2010) pourrait plutôt être issue : (i) d'artéfacts expérimentaux ; (ii) de sources locales et/ou régionales. La moitié des mesures utilisées pour rapporter cette tendance proviennent du Japon. Le dégazage de l'hélium au Japon par les gaz naturels, les eaux souterraines et les fluides volcaniques (Sano et Nakajima., 2008) pourraient affecter directement la composition locale de l'air collecté à quelques mètres du sol. L'augmentation potentielle du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air au Japon vers le SW reportée par Sano *et al.* (2010) pourrait être expliquée par le dégazage volcanique régional. Dans le NE du Japon, la plaque Pacifique ancienne ( $\sim 130$  Ma à partir des anomalies magnétiques ; Nakanishi *et al.*, 1992) et froide relâche des gaz dont le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  est en moyenne plus faible que ceux libérés dans le SW du Japon, par la subduction de la plaque de la mer Phillipine chaude et jeune ( $\sim 20$  Ma à partir des anomalies magnétiques ; Okino *et al.*, 1994) (Sano *et al.* 2008). Les faibles rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  enregistrés dans l'air du Japon par Sano *et al.* (2010) coïncident assez bien avec les faibles rapports mesurés dans les sources potentielles proximales (Fig. 4.1). Ainsi, les masses d'air d'origine volcanique, enrichie en  $^3\text{He}$ , pourraient générer de faibles variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air en fonction de la direction des vents. La possibilité d'une influence volcanique sur le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air sera approfondie dans le Chapitre 4. Indiquons

que la variation revendiquée par Sano *et al.* (2010) dépend principalement de deux points de données, provenant respectivement de l'Antarctique (avec un rapport  $R_A$  élevé) et du Canada (avec un rapport  $R_A$  faible). L'anomalie détectée en Antarctique pourrait être issue des précipitations aurorales (Sano *et al.*, 2010).



**Figure 4.1** – A) Rapport isotopique de l'hélium mesuré par Sano *et al.* (2010) dans des échantillons d'air (High-Ra : plus de  $4900 \times 10^{-5} R_{\text{HESJ}}$ , Medium-Ra : entre  $4890$  et  $4900 \times 10^{-5} R_{\text{HESJ}}$ , low-Ra : moins de  $4890 \times 10^{-5} R_{\text{HESJ}}$ , où  $R_{\text{HESJ}}$  correspond au rapport isotopique du standard d'hélium du

Japon). B) Rapport isotopique dans des échantillons d'eau souterraine (GW), de gaz naturel (GN) et de fluides volcaniques (VF). C) Schéma représentant l'origine des rapports isotopiques de l'hélium (R) plus élevés à l'ouest du front volcanique. D'après Sano et Nakajima (2008).

L'éclaircissement de l'existence de variations spatiales du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est crucial puisque celles-ci pourraient remettre en cause l'utilisation de l'air comme standard d'hélium interlaboratoire. D'un autre côté, la détection de telles variations pourrait permettre : (i) de tracer et de quantifier les flux d'éléments réactifs (*e.g.*  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) provenant de sources similaires (*e.g.* volcans, exploitation de gaz naturels) ; (ii) d'approfondir notre compréhension sur la dynamique de l'hélium dans l'atmosphère (*e.g.* circulation atmosphérique, précipitations aurorales). Ainsi, nous avons entrepris une étude sur la variation spatiale de la composition isotopique en hélium par l'intermédiaire de seize échantillons d'air collectés à travers le monde, couvrant des latitudes et des longitudes distinctes. Pour ce faire, nous avons utilisé la procédure analytique développée par Mabry *et al.* (2013), appliquée avec succès précédemment, lors de l'étude des variations temporelles de ce rapport isotopique par Mabry *et al.* (2015).

### 4.3 Échantillonnage et méthode

Des échantillons d'air en provenance de 16 localisations ont été collectés à travers le monde dans des réservoirs en acier inoxydable. Ces échantillons proviennent des États-Unis (Yel-a, Yel-b), du Canada (Qc), du Mexique (Mx), d'Hawaï (Ha), de France (BB, Ch), d'Italie (It), d'Australie (CG), du Djibouti (Dji), de l'Afrique du Sud (SA), de l'Éthiopie (Et), du Japon (Tok), de Svalbard (Svb), de l'Antarctique (Dom) et de l'océan mi-atlantique (At.Oc) (Tab. 4.1). Des réservoirs de  $500\text{ cm}^3$  (Swavelog<sup>TM</sup> modèle 304-HDF4-500) ont été utilisés pour collecter tous les échantillons sauf pour celui de l'Éthiopie, prélevés dans un réservoir de  $250\text{ cm}^3$ . Pour de plus amples informations sur la méthode analytique, veuillez consulter le Chapitre 2.



**Tableau 4.1** — Localisation des sites d'échantillonnage et conditions météorologiques lors du prélèvement.

Nom	Site	Latitude	Longitude	Date de collection	Alt. (m)	T (°C)	Hum (%)	P (mbar)	Vent (m/s)
BB	Villers-lès-Nancy, France	45°32'3"N	73°09'54"E	22/03/2013	285	16	-	969	-
Svb	Svalbard	78°13'24"N	15°40'08"E	06/06/2013	0	5	61.5	1013	-
It	Caltanissetta, Sicily, Italy	37°30'40"N	14°03'53"E	02/07/2013	600	30.6	25.8	951	-
Tok	Ueno Park, Tokyo, Japan	35°42'40"N	139°46'16"E	25/03/2014	22	-	-	-	-
CG	Cape Grim, Australia	40°40'60"S	144°41'20"E	22/04/2014	30	15.7	-	1012.8	0.5
Ch	Chinon, France	47°13'50"N	0°10'13"E	14/07/2014	36	32.5	27	-	-
Ha	Aina Haina Wallely, Honolulu, Hawaii	21°18'00"N	157°48'00"W	20/05/2014	33	23.9	75	-	0.89
Dji	Djibouti, Africa	11°47'34"N	42°41'50"E	15/05/2014	100	-	-	-	-
Yel-a	Big Sky Resort, Yellowstone, USA	45°16'60"N	111°24'00"W	18/07/2014	2285	24	40	778	1.8-3.4
Yel-b	Big Sky Resort, Yellowstone, USA	45°17'20"N	111°23'07"W	18/07/2014	2219	24	40	778	1.8-3.4
SA	Johannesburg, South Africa	26°11'40"S	27°59'50"E	04/04/2014	1743	-	-	-	-
Qc	Saint-Hilaire, Qc, Canada	45°32'30"N	73°90'50"W	25/07/2014	105	24.6	49.6	-	9.7
Mx	Nevado De Toluca, Mexico	19°06'02"N	99°45'25"W	19/10/2014	4374	9.3	84-96	604	65-101
Dom	Dome C, Antarctica	75°00'00"S	123°30'00"E	28/04/2014	3233	-24.2	69	652	2.8
Et	Ethiopia	11°90'10"N	40°87'60"E	08/03/2015	433	-	-	-	-
At.Oc	Atlantic Ocean	16°58'50"N	40°48'40"W	08/02/2016	0	20-25	-	-	7.7

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Mesures de la stabilité du rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ de l'air de BB (2013 à 2016)

La stabilité des mesures isotopique en hélium est indiquée par les mesures effectuées régulièrement sur notre standard externe, nommé BB, soit un échantillon d'air collecté dans un parc localisé à Villers-lès-Nancy, France. Lors de la période d'analyses des 16 échantillons d'air, une variation potentielle des rapports mesurés  $^3\text{He}/^4\text{He}$  pour notre standard externe ( $R_{m, BB}$ ) semble survenir à partir de novembre 2015 (Fig. 4.2 ; Tab. 4.2). L'absence de mesures effectuées entre janvier et novembre 2015 est due au changement de filament du spectromètre de masse durant cette période.

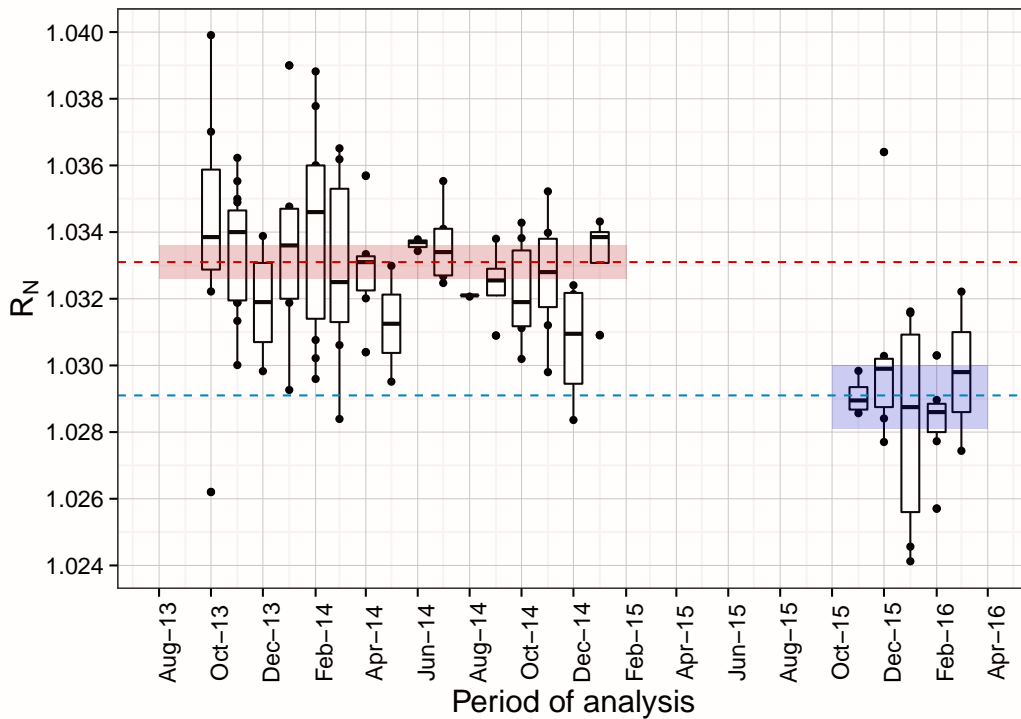
Afin de tester la significativité de la variation suspectée, avec un niveau de confiance de 95 % (95%CI), nous avons utilisé le test de comparaison des moyennes de Student. Par l'intermédiaire de ce test, nous avons comparé les moyennes de  $R_{m, BB}$  calculées pour chaque mois ( $R_{M, BB}^*$ ) avec la moyenne évaluée pour le mois de novembre 2013, correspondant au mois possédant le plus grand nombre d'analyses d'intercalation (N=15). Ce test indique une variation avec un niveau de confiance donné lorsque la valeur calculée (t), obtenue par

l'équation 4.1, est plus élevée que la valeur critique ( $t_c$ ) correspondante, disponible dans la table de Student.

$$t = \frac{|R_{S1} - R_{S2}|}{\sqrt{\frac{SD_{S1}^2}{N_{S1}} + \frac{SD_{S2}^2}{N_{S2}}}} \quad (4.1)$$

$$v = \frac{\left(\frac{SD_{S1}^2}{N_{S1}} + \frac{SD_{S2}^2}{N_{S2}}\right)^2}{\frac{SD_{S1}^4}{N_{S1}^2 * (N_{S1} - 1)} + \frac{SD_{S2}^4}{N_{S2}^2 * (N_{S2} - 1)}} \quad (4.2)$$

Où les indices  $S_1$  et  $S_2$  réfèrent aux deux échantillons que l'on désire comparer. Le rapport  $R$  réfère au rapport isotopique de l'hélium normalisé par le standard interne, «  $SD$  » est la déviation standard pour l'échantillon  $S_1$  et  $S_2$  et  $N$  est le nombre d'analyses d'intercalation produite pour chacun de ces échantillons.



**Figure 4.2** — Boîtes à moustache des rapports normalisés au standard interne ( $R_{m, BB}$ ) pour chaque mois où des analyses d'intercalation ont été effectuées. Les points noirs correspondent aux analyses d'intercalation dont la valeur s'éloigne à la normale. Les rectangles ombragés correspondent à l'intervalle de confiance des valeurs moyennes (95 %) avant (en rouge) et après (en bleu) le changement du filament (avant novembre 2015). Les données utilisées sont reportées dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2** — Rapport normalisé de BB pour chaque analyse d'intercalation ( $R_{m, BB}$ ) effectuée entre octobre 2013 et mars 2016.

Date*	$R_{m, BB}$	Date	$R_{m, BB}$	Date*	$R_{m, BB}$	Date	$R_{m, BB}$
21-Oct-13	1.0342	26-Jan-14	1.0348	04-Jun-14	1.0338	23-Jan-15	1.0338
22-Oct-13	1.0335	27-Jan-14	1.0390	05-Jun-14	1.0334	27-Jan-15	1.0339
24-Oct-13	1.0322	28-Jan-14	1.0346	07-Jul-14	1.0341	11-Nov-15	1.0298
25-Oct-13	1.0331	04-Feb-14	1.0360	16-Jul-14	1.0334	18-Nov-15	1.0292
28-Oct-13	1.0355	06-Feb-14	1.0308	17-Jul-14	1.0327	19-Nov-15	1.0287
28-Oct-13	1.0262	09-Feb-14	1.0360	23-Jul-14	1.0355	29-Nov-15	1.0286
30-Oct-13	1.0399	11-Feb-14	1.0378	30-Jul-14	1.0325	01-Dec-15	1.0284
31-Oct-13	1.0370	17-Feb-14	1.0296	07-Aug-14	1.0321	04-Dec-15	1.0301
01-Nov-13	1.0340	18-Feb-14	1.0320	04-Sep-14	1.0325	04-Dec-15	1.0299
04-Nov-13	1.0341	19-Feb-14	1.0359	05-Sep-14	1.0326	07-Dec-15	1.0277
05-Nov-13	1.0362	20-Feb-14	1.0302	19-Sep-14	1.0338	09-Dec-15	1.0303
06-Nov-13	1.0350	21-Feb-14	1.0388	26-Sep-14	1.0309	10-Dec-15	1.0364
12-Nov-13	1.0344	21-Feb-14	1.0320	07-Oct-14	1.0314	11-Dec-15	1.0291
13-Nov-13	1.0300	25-Feb-14	1.0346	07-Oct-14	1.0302	19-Jan-16	1.0289
14-Nov-13	1.0349	04-Mar-14	1.0320	09-Oct-14	1.0343	20-Jan-16	1.0316
14-Nov-13	1.0342	09-Mar-14	1.0284	13-Oct-14	1.0338	25-Jan-16	1.0286
15-Nov-13	1.0355	13-Mar-14	1.0365	23-Oct-14	1.0324	26-Jan-16	1.0316
18-Nov-13	1.0320	17-Mar-14	1.0306	30-Oct-14	1.0311	27-Jan-16	1.0241
20-Nov-13	1.0319	20-Mar-14	1.0344	04-Nov-14	1.0340	28-Jan-16	1.0246
22-Nov-13	1.0324	24-Mar-14	1.0362	07-Nov-14	1.0323	01-Feb-16	1.0303
25-Nov-13	1.0338	28-Mar-14	1.0325	12-Nov-14	1.0298	05-Feb-16	1.0257
26-Nov-13	1.0319	01-Apr-14	1.0357	12-Nov-14	1.0312	09-Feb-16	1.0286
27-Nov-13	1.0313	01-Apr-14	1.0330	14-Nov-14	1.0328	10-Feb-16	1.0287
02-Dec-13	1.0328	11-Apr-14	1.0377	17-Nov-14	1.0336	11-Feb-16	1.0290
06-Dec-13	1.0310	14-Apr-14	1.0320	25-Nov-14	1.0352	12-Feb-16	1.0283
15-Dec-13	1.0298	15-Apr-14	1.0333	05-Dec-14	1.0298	23-Feb-16	1.0277
21-Dec-13	1.0339	16-Apr-14	1.0304	16-Dec-14	1.0321	02-Mar-16	1.0322
03-Jan-14	1.0293	17-Apr-14	1.0332	17-Dec-14	1.0324	03-Mar-16	1.0274
04-Jan-14	1.0336	02-May-14	1.0295	18-Dec-14	1.0284		
21-Jan-14	1.0321	26-May-14	1.0330	12-Jan-15	1.0343		
23-Jan-14	1.0319	03-Jun-14	1.0337	16-Jan-15	1.0309		

Nous avons détecté une diminution significative des rapports mensuels  $R_{M, BB}^*$  à partir de novembre 2015 avec un niveau de confiance de 95 % (Tab. 4.3). Le rapport moyen, pour tous les rapports  $R_{m, BB}$  mesurés avant novembre 2015, est de  $1.0331 \pm 0.0024$  (N=95), alors qu'il est de  $1.0291 \pm 0.0024$  (N=26) pour toutes les analyses d'intercalation effectuées après cette période. De ce fait, la stabilité à long terme de notre standard externe BB possède une déviation standard de 2.4 ‰ (1 SD) avant et après le changement du filament du spectromètre de masse. La variation du rapport  $R_{M, BB}^*$  pourrait impliquer une contamination du standard interne par de l'air enrichi en  $^3\text{He}$ , comme l'air du laboratoire. Néanmoins, cette possibilité

n'est pas appuyée par le test de Student, qui détecte une seule variation significative après le changement du filament du spectromètre de masse. Notons que les échantillons d'air en provenance de l'Antarctique, de l'Éthiopie et de l'océan Atlantique ont été analysés après novembre 2015.

**Tableau 4.3** — Rapports isotopiques ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ), normalisés au standard interne, moyens mensuels pour l'air de Brabois ( $\mathbf{R}_{M,BB}^*$ ). Les rapports, dont la valeur (t) est plus élevée que la valeur ( $t_c$ ), sont significativement distincts du rapport  $\mathbf{R}_{M,BB}^*$  du mois de novembre 2013. La valeur (t) est calculée à partir de l'équation 3.1 et le degré de liberté ( $\nu$ ) est calculé par l'équation-3.2. Notons que les mois comportant moins de trois analyses d'intercalation n'ont pas été inclus dans ce test de comparaison.

Mois	N	$\mathbf{R}_{M,BB}^*$	SD ( $\sigma$ )	$t_{\alpha/2, N-1}$ $\times \sigma / \sqrt{N}$	$\nu$	t	$t_c$
Oct-13	8	1.0340	0.0040	0.0033	8	0.34	2.31
Nov-13	15	1.0334	0.0018	0.0010	28	0.00	2.05
Dec-13	4	1.0319	0.0018	0.0029	5	1.53	2.78
Jan-14	7	1.0336	0.0030	0.0028	8	0.14	2.31
Feb-14	11	1.0340	0.0032	0.0021	14	0.50	2.15
Mar-14	7	1.0329	0.0030	0.0027	8	0.41	2.31
Apr-14	7	1.0329	0.0017	0.0016	12	0.63	2.18
May-14	2	1.0313	0.0025	0.0223	1	1.20	12.71
Jun-14	3	1.0336	0.0002	0.0005	15	0.39	2.13
Jul-14	5	1.0336	0.0012	0.0015	10	0.28	2.23
Sep-14	4	1.0324	0.0012	0.0019	7	1.37	2.37
Oct-14	6	1.0322	0.0016	0.0017	10	1.53	2.23
Nov-14	7	1.0327	0.0018	0.0017	11	0.90	2.20
Dec-14	4	1.0307	0.0019	0.0030	4	2.64	2.78
Jan-15	4	1.0332	0.0016	0.0025	5	0.24	2.58
Nov-15	4	1.0291	0.0006	0.0009	16	8.20	2.12
Dec-15	7	1.0303	0.0030	0.0028	8	2.57	2.31
Jan-16	6	1.0282	0.0033	0.0034	6	2.94	2.45
Feb-16	7	1.0283	0.0014	0.0013	15	3.73	2.13

#### 4.4.2 Le rapport isotopique de l'hélium dans l'air collecté à travers le monde

Dans le tableau 4.4, nous avons reporté la moyenne des rapports  $R_m^1$  obtenus pour les analyses d'intercalations effectuées pour chaque échantillon d'air avec la déviation standard de ces rapports ( $R_{M,S} = [\sum R_m]/N \pm \sigma$ ; l'indice S fait référence à l'échantillon, N= nombre

---

<sup>1</sup> Voir Chapitre 2:  $R_m = (\sum R_N)/n$ , où n=nombre d'aliquotes analysées et  $R_N = R_{sa} / (R_{stb} + R_{sta})/2$

d'analyses d'intercalation). Nous avons estimé également l'intervalle de confiance de cette moyenne  $R_{M,S}$  ( $\pm 95\% \text{ CI} = t_{N-1} \times \sigma/\sqrt{N}$ ). Puisque nous avons détecté une variation significative du rapport de BB ( $R_{M,BB}$ , 95%CI) à partir de novembre 2015, nous avons reporté la valeur  $R_{BB}$ , correspondant à la normalisation des rapports des échantillons avec le rapport de BB ( $R_{M,BB}$ , 95%CI) pour la même période de stabilité. Nous avons testé la significativité des variations potentielles avec un niveau de confiance de 70% et de 95%. Pour ce faire, nous avons utilisé le test de comparaison de Student. Nous avons comparé chaque rapport  $R_{M,S}$  avec celui de BB pour la même période de stabilité. La valeur (t) a été calculée à partir de l'équation 4.1 et le degré de liberté (v) à partir de l'équation 4.2. Une valeur  $t > t_c$  indique une variation significative du rapport  $R_{M,S}$  par rapport au rapport  $R_{M,BB}$ .

Avec un niveau de confiance de 95 %, une variation significative du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air est détectée seulement pour deux échantillons, soit pour celui de Tokyo (**Tok**, Japon) et du Dôme C (**Dom**, Antarctique). Avec un niveau de confiance de 70 %, trois échantillons d'air additionnels en provenance d'Hawaï (**Ha**), de Yellowstone (**Yel-a**, États-Unis) et de Johannesburg (**SA**, Afrique du Sud) présentent une composition isotopique en hélium potentiellement distincte.

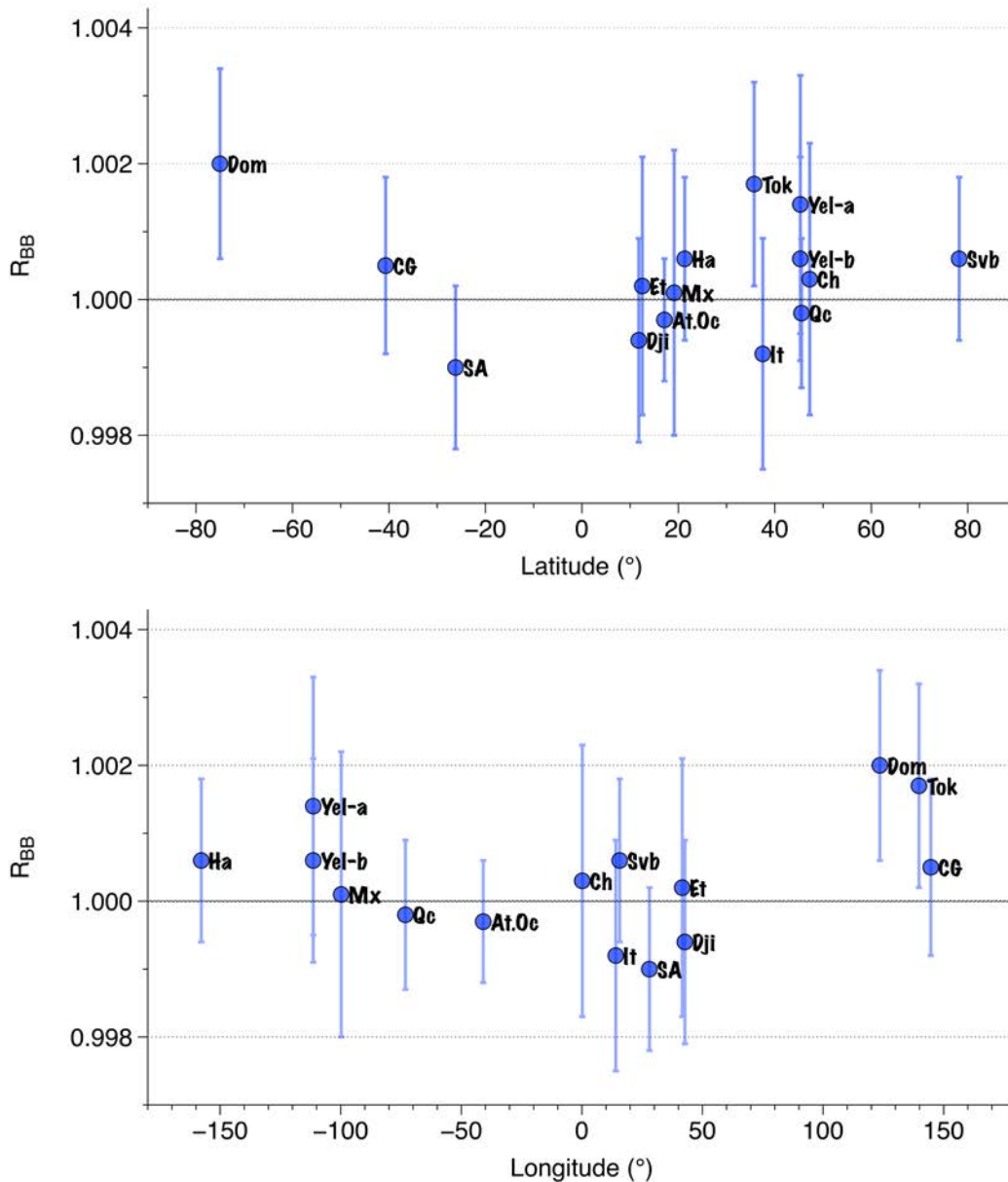
**Tableau 4.4** — Rapport moyen de chaque échantillon ( $R_{M,S}$ ) et de notre standard externe BB en fonction de la période d'analyse.

Nom	Mois d'analyse	N	$R_{M,S}$	SD ( $\sigma$ )	$t_{\alpha/2, N-1} \times \sigma/\sqrt{N}$	T-Test 95%CI			$R_{BB}$	$t_{\alpha/2, N-1} \times \sigma/\sqrt{N}$
						v	t	$t_c$		
BB	Nov.13 to Jan.15	95	1.0331	0.0024	0.0005	-	-	-	1.0000	0.0007
*BB	Nov.15 to Mar.16	26	1.0291	0.0024	0.0010	-	-	-	1.0000	0.0013
Svb	Nov.Dec.13	17	1.0337	0.0022	0.0011	23	1.02	2.07	1.0006	0.0012
It	Mar.14	8	1.0323	0.0020	0.0017	9	1.07	2.26	0.9992	0.0017
Tok	Apr.May.14	14	1.0349	0.0026	0.0015	16	2.42	2.12	1.0017	0.0015
CG	May.Jun.14	10	1.0336	0.0017	0.0012	13	0.92	2.16	1.0005	0.0013
Ch	May.Jun.Aug.14 Dec.14,Jan.15	10	1.0334	0.0028	0.0020	10	0.37	2.23	1.0003	0.0020
Ha	Jul.14	15	1.0337	0.0020	0.0011	21	1.13	2.08	1.0006	0.0012
Dji	Sep.14	9	1.0325	0.0019	0.0015	11	0.87	2.20	0.9994	0.0015
Yel-a	Sept.Oct.14	12	1.0345	0.0030	0.0019	13	1.55	2.16	1.0014	0.0019
Yel-b	Nov.14	9	1.0337	0.0019	0.0015	11	0.88	2.20	1.0006	0.0015
SA	Oct.14	12	1.0321	0.0018	0.0011	16	1.75	2.12	0.9990	0.0012
Qc	Nov.14	15	1.0329	0.0018	0.0010	23	0.34	2.07	0.9998	0.0011
Mx	Jan.15	10	1.0332	0.0030	0.0021	10	0.10	2.23	1.0001	0.0021
*Dom	Nov.Dec.15, Feb.16	15	1.0312	0.0025	0.0014	28	2.63	2.05	1.0020	0.0014
*Et	Dec.15, Jan.Feb.16	8	1.0293	0.0023	0.0019	12	0.22	2.18	1.0002	0.0019
*At.Oc	Feb.16	7	1.0288	0.0009	0.0008	27	0.53	2.05	0.9997	0.0009

\*Mesure normalisée et comparée avec le rapport moyen  $R_{BB}$  après novembre 2015

## 4.5 Discussion

À première vue, les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesurés dans l'air de seize sites géographiques distincts ( $R_{\text{BB}}$ ) n'indiquent aucune évidence de variation de type linéaire avec la latitude et la longitude (Fig. 4.3). Ces rapports semblent légèrement supérieurs en Antarctique et aux latitudes environnant  $30^\circ\text{ N}$  (Fig. 4.3).



**Figure 4.3** - Rapports normalisés  $R_{\text{BB}}$  ( $\pm 95\%$  CI) en fonction de a) la latitude et de b) la longitude.

Ces zones sont des régions de hautes pressions où la subsidence d'air en provenance de la stratosphère peut apporter des particules riches en nucléides cosmogéniques ( $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ) dans la troposphère. Les incertitudes obtenues sur ces mesures suggèrent que seulement

deux échantillons sur seize (~13% des échantillons) sont distincts avec un niveau de confiance de 95%, ou cinq échantillons sur seize (~31% des échantillons) avec un niveau de confiance de 70%. Ainsi, les variations potentielles du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourraient surtout dépendre de l'ampleur des flux locaux ou régionaux d'hélium, répartis de façon hétérogène sur Terre (flux d'hélium cosmogénique, flux d'hélium primordial terrestre, etc.). Si des variations spatiales du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air existent au niveau régional, elles sont probablement inférieures à 4 ‰ (95 % CI ; Tab. 4.4).

Les échantillons d'air de Tokyo (*Tok*-Japon) et du Dôme C (*Dom*-Antarctique) présentent des rapports atmosphériques  $^3\text{He}/^4\text{He}$  plus élevés que les autres échantillons d'air analysés (95% CI). Cet enrichissement peut indiquer un flux local et/ou régional plus élevé en  $^3\text{He}$  ou appauvri en  $^4\text{He}$ . Le rapport élevé détecté en Antarctique est cohérent avec celui reporté par Sano *et al.* (2010). En effet, dans l'étude de Sano *et al.* (2010), le rapport mesuré pour l'air collecté à la base Showa (39°34' E, 69°00' S) en Antarctique, en 2007, est environ  $1.0055 \pm 0.0036$  ( $2\sigma = 95\% \text{CI}$ ) fois plus élevé que le rapport mesuré à Svalbard. Dans notre cas, le rapport mesuré en Antarctique est environ  $1.0015 \pm 0.0019$  (95%CI) fois plus élevé que celui de Svalbard. En Antarctique, le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  relativement élevé pourrait être lié : (i) à l'apport de  $^3\text{He}$  *via* l'air marin ; (ii) aux échanges entre la stratosphère et la troposphère (apport de  $^3\text{He}$  par les précipitations aurorales et par la production cosmogénique) ; (iii) à l'isolation des flux d'hélium radiogénique (riches en  $^4\text{He}$ ) par le couvert de glace (Pierson-Wickmann *et al.*, 2001). À Tokyo, les échanges entre la stratosphère et la troposphère (SST) peuvent également survenir, pouvant induire le transport de masse d'air enrichie en  $^3\text{He}$  par rapport à la composition isotopique moyenne en hélium de l'air troposphérique. Dans cette ville, l'activité volcanique des régions proximales pourrait représenter une source significative de  $^3\text{He}$  en fonction de la direction des vents et des conditions météorologiques journalières. Notons que les échantillons d'air d'Hawaï (*Ha*) et de Yellowstone (*Yel-a*), présentant un excès potentiel en  $^3\text{He}$  à un niveau de confiance de 70%, sont représentatifs de deux régions volcaniques importantes, marquées par la présence d'un point chaud. Les excès en  $^3\text{He}$  de ces échantillons (*Ha*, *Yel-a*) sont toutefois probablement liés aux variations analytiques. En effet, la moyenne pondérée obtenue pour les rapports  $R_{\text{BB}}$  de tous les échantillons d'air, en excluant seulement ceux de l'Antarctique et de Tokyo, est de  $1.0000 \pm 0.0004$  (95%CI, MSWD=0, 84). Celle-ci suggère que la composition isotopique de tous les autres échantillons d'air est similaire ( $\pm 0.4\text{‰}$ ) et donc, que le mélange de l'air dans la troposphère permet généralement une bonne homogénéisation de la composition

atmosphérique en hélium. En résumé, les variations potentielles de la composition isotopique de l'hélium dans l'air peuvent dépendre de l'ampleur des flux d'hélium locaux, de l'origine de ceux-ci et des processus de mélange subséquents. Il est possible que le rapport isotopique en hélium dans l'air soit lié aux échanges entre la stratosphère et la troposphère et/ou au dégazage volcanique local. La connaissance de l'origine et de la direction potentielle de l'air avant l'atteinte du site d'échantillonnage est importante puisqu'elle peut indiquer si le transport de gaz enrichis en  $^3\text{He}$  (*e.g.* volcan, dorsale océanique, zones de subduction) ou en  $^4\text{He}$  (*e.g.* hélium crustal lié au régime tectonique, au couvert de glace, etc.) est possible en fonction des sources rencontrées.

#### 4.5.1 Variation au Dôme C, en Antarctique ?

L'excès en  $^3\text{He}$  (ou l'appauvrissement relatif en  $^4\text{He}$ ) détecté en Antarctique,  $R_{\text{BB}} = (1.0020 \pm 0.0014)$  à 95% CI, pourrait être lié à la combinaison de plusieurs phénomènes comme l'apport de  $^3\text{He}$  par le dégazage océanique, les précipitations aurorales et les échanges SST, ainsi que le ralentissement des flux d'hélium radiogénique vers l'air (riches en  $^4\text{He}$ ) par le couvert de glace.

À partir du modèle de circulation atmosphérique général (NASA/GISS), Delaygue *et al.* (2000) proposent que les masses d'air, générant les précipitations en Antarctique, proviennent de l'évaporation de l'océan proximal, des zones équatoriales (5%) et tropicales (<15 %), mais surtout, des zones subtropicales et des latitudes moyennes de l'hémisphère Sud (entre 30 et 60° S). Ainsi, les flux de gaz primordiaux, enrichis en  $^3\text{He}$ , relâchés dans le sud de l'océan Pacifique vers l'atmosphère (voir Chap.1 ; Fig. 1.12), peuvent être transportés jusqu'en Antarctique. Les flux de  $^3\text{He}$  de l'océan vers l'atmosphère reportés par Holzer *et al.* 2017 sont plus importants à proximité de Tokyo et de l'Antarctique ( $\sim 10^{-12}$ - $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/an) qu'à proximité de La Jolla ( $\sim 10^{-13}$ - $10^{-12}$  mol/m<sup>2</sup>/an), où aucune évidence de variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  entre 1973 et 2013 n'a été trouvée ( $-0.0014 \pm 0.0045\%$ /an,  $2\sigma$  ; Lupton et Evans, 2013). D'autre part, les précipitations aurorales au niveau des pôles génèrent un flux significatif de  $^3\text{He}$  ( $\sim 50$  atomes/m<sub>e</sub><sup>2</sup>/s, où m<sub>e</sub><sup>2</sup>= superficie de la Terre globale ; Bühler *et al.*, 1976). Ce flux équivaut à un apport global de  $\sim 1340$  mol/an de  $^3\text{He}$  (voir Tab. 1.3. ; Chapitre 1). L'apport potentiel de  $^3\text{He}$  en Antarctique (superficie de  $\sim 14.1$  millions km<sup>2</sup>) par les précipitations aurorales pourrait ainsi être inférieur ou proche de  $\sim 9.5 \times 10^{-11}$  moles/m<sup>2</sup>/an.



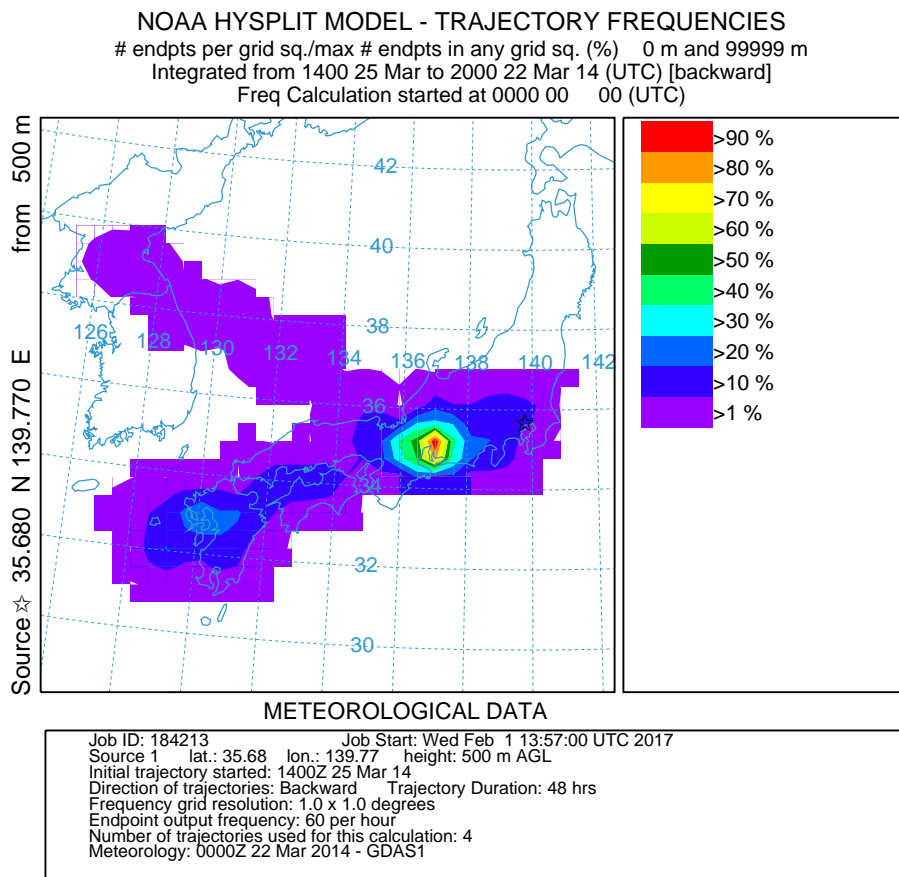
Au Dôme C, les profils atmosphériques estivaux indiquent une stabilité extrême de l'atmosphère supérieure et une couche d'inversion, soit une couche d'air dont le gradient de température augmente avec l'altitude, très faible (Aristidi *et al.*, 2005). Le vortex polaire de l'Antarctique, qui s'avère plus prononcé et persistant que celui de l'arctique, permet une isolation plus efficace de l'air local. Afin d'évaluer grossièrement l'effet potentiel de l'apport de  $^3\text{He}$  par les précipitations aurorales et par le dégazage océanique, on considère une répartition homogène de l'hélium sur Terre et un système fermé en Antarctique. En considérant une répartition homogène de l'hélium sur Terre, il y a environ  $\sim 2.53 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> de  $^3\text{He}$  et  $\sim 1.82$  mol/m<sup>2</sup> de  $^4\text{He}$  (concentration totale de  $9.3 \times 10^{14}$  moles  $^4\text{He}$  avec un rapport  $1.39 \times 10^{-6}$  : Ozima et Podosek, 1983). En considérant que cet hélium est en système fermé et un apport de  $^3\text{He}$  de  $\sim 9.5 \times 10^{-11}$  mol/m<sup>2</sup>/an par les précipitations aurorales, sur la surface de l'Antarctique, il faudrait  $\sim 15$  ans pour engendrer une anomalie de  $\sim 0.6\%$  ou  $\sim 80$  ans pour engendrer une anomalie de  $\sim 3\%$ . Si ce flux est doublé par l'apport d'hélium-3 d'origine marine, il faudrait deux fois moins de temps pour engendrer ces anomalies. Ces estimations sont néanmoins biaisées, principalement parce que les flux en  $^3\text{He}$  peuvent être momentanés (non continues dans le temps ; notamment pour les précipitations aurorales), et que leurs effets peuvent varier dans l'espace. Elles sont également très simplifiées puisqu'elles négligent les effets de brassages importants pouvant apporter de  $^3\text{He}$  sur de grandes distances et les pertes d'hélium vers l'espace. Elles négligent également la possibilité d'une dilution partielle de l'hélium atmosphérique dans l'océan.

Pour évaluer les taux d'échanges effectifs moyens entre la haute et la basse atmosphère, l'étude de la distribution du tritium peut s'avérer particulièrement intéressante. L'injection de particules bêta et de tritium par des échanges SST et par la précipitation directe de nuage stratosphérique est spécialement marquée aux pôles, surtout en Antarctique (Jouzel *et al.* 1979). En Antarctique, les enrichissements en tritium observés ont été expliqués par l'intrusion rapide de  $\sim 0.001$ -  $0.05\%$  d'air stratosphérique (Fourré *et al.*, 2006). Un excès en  $^3\text{He}$  dans l'air de l'Antarctique de  $3\%$  pourrait être généré par l'intrusion de  $0.001\%$  d'air provenant de couches atmosphériques supérieures ayant un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  similaire à celui des vents solaires ( $\sim 300 R_A$  ; Geiss *et al.*, 2004) ou par l'intrusion de  $0.05\%$  d'air possédant un rapport élevé ( $\sim 7 R_A$ ). Afin d'éclaircir la source possible de cet excès potentiel, il faudrait éventuellement effectuer des mesures journalières de la composition isotopique de l'air en région polaire. En effet, les anomalies en hélium générées peuvent être éphémères et survenir avec un certain délai, notamment à la suite des précipitations aurorales (Sano *et al.* 2010).

D'autre part, pour vérifier l'effet de l'isolation de la glace, de multiples évaluations des flux locaux en  $^4\text{He}$  devraient être produites en fonction du temps (fonte/gel) et de l'espace.

#### 4.5.2 Variation à Tokyo, au Japon ?

Au Japon, les excès en  $^3\text{He}$  pourraient être générés par l'arrivée de masses d'air d'origine volcanique, transportant des gaz mantelliques. La détection de tels excès est néanmoins hautement aléatoire, puisqu'elle dépend de plusieurs paramètres incluant la distance avec la ou les source(s) d'émission, l'ampleur des flux d'hélium émis par la ou les source(s), la direction des vents et la vitesse des vents. La possibilité de détecter des excès en  $^3\text{He}$  devrait être vérifiée directement dans l'air environnant les sources volcaniques. Le modèle de trajectoire inverse effectué pour la période antérieure à l'échantillonnage (entre le 22 et le 25 mars 2014 ; Fig. 4.4) indique la possibilité que les masses d'air proviennent en moyenne des régions d'arc volcaniques du SW, plus particulièrement près de Nagoya (Mont Ontake).



**Figure 4.4** - Modèle de trajectoire inverse NOAA intégré pour la période du 22 mars au 25 mars 2014 indiquant l'origine des masses d'air à Tokyo.

## 4.6 Conclusion

Les conditions météorologiques guident le mélange de masses d'air et peuvent ainsi, contrôler le transport de l'hélium à partir de sources distinctes. Les flux d'hélium, enrichis soit en  $^3\text{He}$  ou en  $^4\text{He}$ , sont susceptibles d'impacter la composition isotopique locale s'ils sont assez importants et maintenus au cours du temps. Nous avons détecté seulement deux échantillons d'air, collectés à Tokyo (Japon) et au Dôme C (Antarctique), possédant un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  distinct, plus élevé de  $\sim 0.2 - 3.4 \text{ ‰}$ , avec un niveau de confiance de 95% CI. Ces anomalies pourraient être causées par des particularités locales (*e.g.* précipitations aurorales, activités volcaniques) aussi bien que par des artefacts analytiques. Pour élucider si ces variations sont réelles, des échantillons d'air supplémentaires devraient être prélevés pour ces localisations au cours du temps et analysés pour leur composition isotopique en hélium. Les sources potentielles en hélium (*e.g.* industries, volcans) devraient également être étudiées par l'échantillonnage de l'air qui les environne. La moyenne pondérée des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de tous les autres échantillons d'air, de  $1.0000 \pm 0.0004$  (95% CI, MSWD=0.84), suggère une bonne stabilité du rapport isotopique de l'hélium dans l'air. Ainsi, nos résultats suggèrent un mélange rapide de l'hélium dans l'atmosphère pouvant homogénéiser rapidement la composition isotopique en hélium de l'air. Puisque seulement deux échantillons d'air indiquent des variations potentielles du rapport isotopique de l'hélium dans l'air, aucune tendance continue de ce rapport n'a été détectée en fonction de la latitude/longitude, du temps, des conditions météorologiques et de l'altitude.



## Chapitre 5

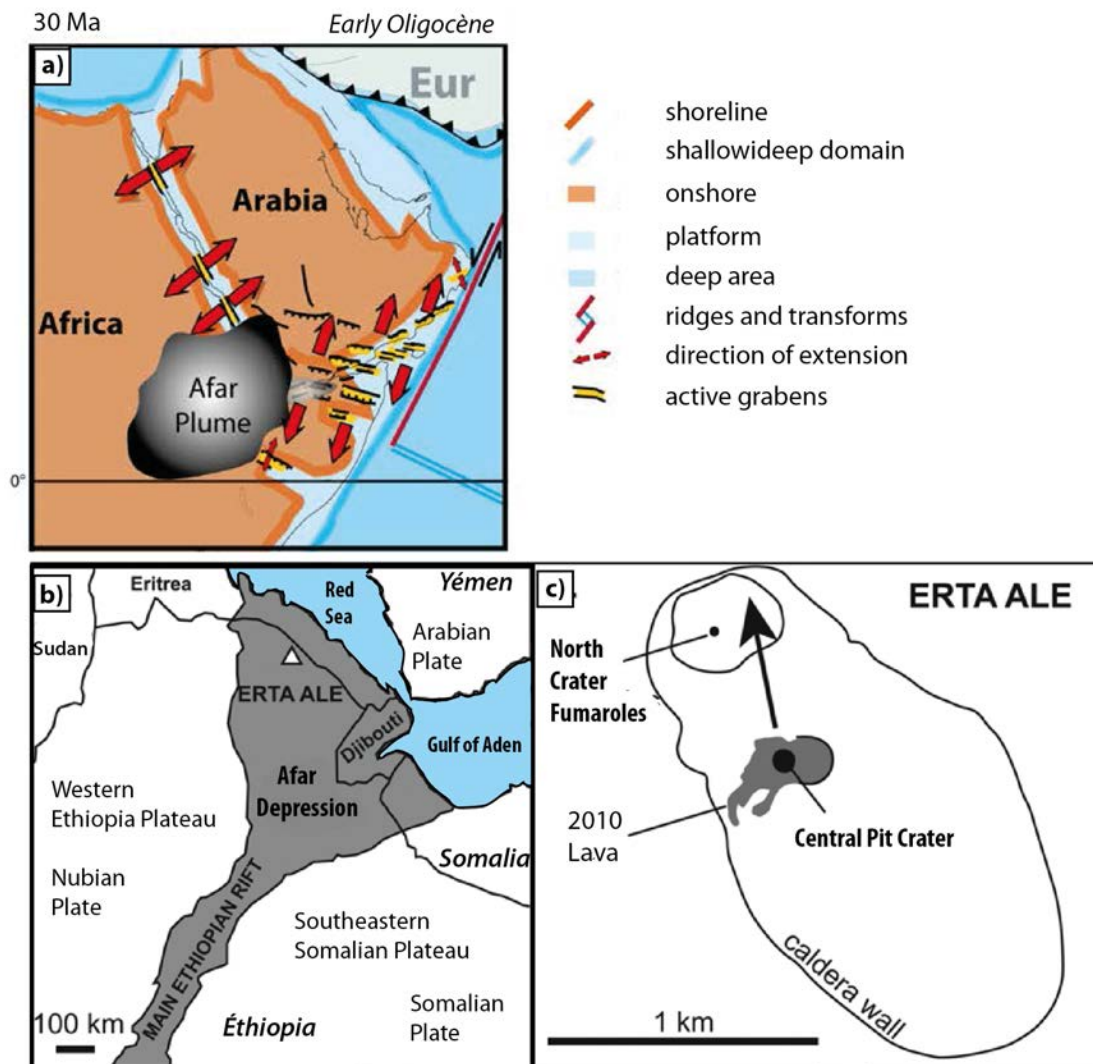
# La composition isotopique en hélium de l'air comme traceur des émissions volcaniques ; Erta Ale, Éthiopie.

Dans le Chapitre 4, nous avons démontré que le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  est relativement homogène dans l'air au niveau mondial, marqué par deux variations spatiales potentielles inférieures à 0.4 % (95 % CI) survenant à Tokyo (Japon) et au Dôme C (Antarctique). À Tokyo, la composition isotopique en hélium pourrait varier dans le temps en fonction de l'apport de volatils d'origine volcanique, enrichis en  $^3\text{He}$ . Puisque la concentration naturelle dans l'air en  $^3\text{He}$  est environ un million de fois plus faible que celle en  $^4\text{He}$ , l'impact d'un apport élevé en  $^3\text{He}$  sur le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourrait être localement plus rapide que celle d'un apport élevé en  $^4\text{He}$ . La détection d'excès en  $^3\text{He}$  et/ou en  $^4\text{He}$  pourrait dépendre de : (i) la distance entre le site d'échantillonnage et la source d'émission ; (ii) la direction et la vitesse des vents contribuant au temps de mélange ; (iii) l'ampleur des flux enrichis en  $^3\text{He}$  et/ou en  $^4\text{He}$ . Si de telles variations existent, elles pourraient potentiellement être utilisées afin de différencier les sources (volcaniques et/ou tectoniques) des gaz réactifs simultanément émis, comme le  $\text{CO}_2$ . Elles pourraient également permettre le traçage de ces gaz à partir de sources diffuses (flux de sol) et directes (conduits ouverts). Par l'examen de l'une des provinces volcaniques les plus actives au monde, localisées dans le triangle de l'Afar (NE Éthiopie), nous voulons vérifier si de tels excès en  $^3\text{He}$  (ou en  $^4\text{He}$ ) peuvent exister et être détectés. Nous explorerons plus en détail les applications potentielles liées à cette détection. Dans la section 5.1, nous exposons le contexte géologique de l'Afar et du volcan de l'Erta Ale (Éthiopie). Dans la section 5.2, nous rapportons un papier accepté pour publication à la revue *Chemical Geology* (version en anglais), disponible sur internet en accès libre (Boucher *et al.*, 2017).

## 5.1 Contexte géologique de l'Afar et de l'Erta Ale, Éthiopie

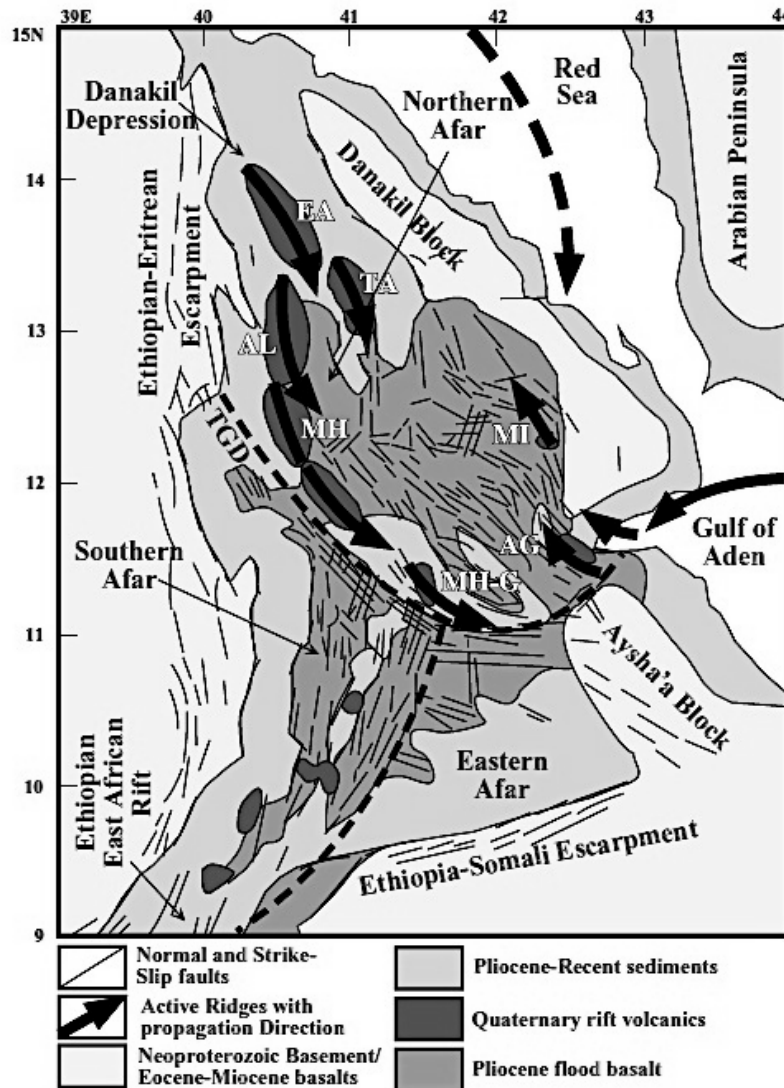
### 5.1.1 La province de l'Afar et le panache Afar

La province de l'Afar, située dans le nord-est de l'Éthiopie, est marquée par la jonction triangulaire entre la mer Rouge, le golfe d'Aden et le rift Est-Africain (Fig. 5.1).



**Figure 5.1** - a) Reconstitution géodynamique de la région de l'Afar il y a 30 Ma. Dans cette représentation, le panache Afar est localisé au niveau du point triple. D'après Leroy *et al.* (2012) et Korostelev (2015). b) Localisation de l'Erta Ale dans le triangle de l'Afar. D'après de Moor *et al.* (2013). c) Localisation de la caldera de l'Erta Ale, du cratère Nord et central et de l'étendue de la lave en 2010. D'après de Moor *et al.* (2013a, b).

La dépression de l'Afar, dont la largeur atteint ~300 km et la longueur ~600 km (e.g. Hofmann *et al.*, 1997), ainsi que le panache Afar, sont localisés au niveau de ce point triple (Bellahsen *et al.* 2003). La dépression de l'Afar forme un creux topographique entouré par des roches mises en place lors de l'orogène panafricaine, au protérozoïque tardif (Fig. 5.2). Elle est juxtaposée aux plateaux éthiopiens situés à l'ouest, aux plateaux somaliens situés au sud-est et aux blocs Danakil et Ali-Sabieh (Aisha) localisés à l'est. Les plateaux éthiopiens et somaliens peuvent présenter une élévation atteignant 3000 m alors qu'elle peut excéder 2100 m dans les Alpes Danakil (Roberts et Bally., 2012).



**Figure 5.2** — Carte géologique simplifiée de la dépression de l'Afar montrant la distribution des segments magmatiques. Les flèches rouges montrent la direction de propagation des rifts. Les acronymes représentent : AL, Alyata ; AG, Asal Ghoubbet ; EA ; Erta'Ale ; MH, Manda Hararo ; MH-G, Manda Hararo-Goba'at ; MI, Manda Inakir ; TA, Tat'Ali; TGD, discontinuité Tendaho-Goba'ad. D'après Hofstetter et Beyth (2003).

L'Afar intègre une large province volcanique ignée (LIP- « Large Igneous Provinces » et LBPs — « Large Basaltic Provinces »; Sheth, 2007), qui s'avère l'une des mieux préservées sur Terre due principalement à son jeune âge (Marty *et al.*, 1996 ; Scarsi et Craig, 1996 ; Pik *et al.*, 2006). Les LIP sont caractérisées par de larges accumulations de roches intrusives et/ou extrusives. Elles peuvent se former grâce à une remontée mantellique profonde (panache mantellique) pouvant engendrer des déformations tectoniques tels l'extension et l'amincissement de la croûte terrestre et dans certains cas, la rupture continentale suivit de l'océanisation. Le volcanisme peut survenir entre autres par décompression du matériel mantellique sous-jacent. La formation de plusieurs LIP coïncide avec des extinctions massives survenant lors des derniers 500 Ma (Ganino et Arndt, 2009). Par exemple, l'éruption des trapps de Sibérie est advenue lors de l'extinction Permien-Trias et les trapps du Deccan lors de l'extinction Crétacé-Tertiaire. Ce lien causal, toutefois débattu, peut être lié aux éruptions volcaniques majeures libérant une quantité notable de poussières, d'aérosols sulfuriques, de gaz à effet de serre et de gaz toxiques (*e.g.* CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>) vers l'atmosphère (Thordarson *et al.* 1996; Wignall, 2001). Les émissions gazeuses liées à la formation des LIP, riches en <sup>3</sup>He (dérivé de panache mantellique), peuvent être associées à un dégazage important ayant le potentiel d'affecter le climat.

Dans la région des Afars, l'existence d'un panache mantellique thermique profond (point chaud) est appuyée par : (i) la vitesse d'un manteau anormalement lent sous la région, indiquée par des expériences de tomographie (*e.g.* Bastow *et al.* 2005 ; Debayle *et al.* 2001 ; Montelli *et al.*, 2005 ; Searle, 1975) ; (ii) les rapports <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He élevés (Scarsi et Craig, 1996 ; Pik *et al.*, 2003, 2006) ; (iii) le volcanisme de type trapps en Éthiopie et au Yémen (*e.g.* Baker *et al.* 1998 ; Bertrand *et al.*, 2003 ; Coulié *et al.*, 2003 ; Ruegg, 1975). Certains auteurs suggèrent que le panache Afar découle de la prolongation du super-panache africain prenant source à la limite noyau-manteau au SE de l'océan atlantique (Ritsema *et al.*, 1999 ; Benoit *et al.*, 2006 ; Hansen et Nyblade, 2013). Néanmoins, cette hypothèse ne fait pas l'unanimité, certains préconisant la présence d'un panache indépendant (Ebinger et Sleep, 1998 ; Debayle *et al.*, 2001) et/ou de plusieurs panaches (Chang et Van der Lee, 2011) alimentant l'Afar. L'origine et la localisation du panache Afar demeurent débattues parmi la communauté scientifique internationale. L'investigation de la province de l'Afar demeure restreinte étant données les conditions politiques et environnementales inhospitalières. Les mesures disponibles résultent d'investigations ponctuelles, non continues. Elles sont complétées



partiellement par l'imagerie satellitaire (Oppenheimer et Francis, 1997).

### ***5.1.2 Histoire tectonique et magmatique abrégée de l'Afar, depuis la formation d'un point chaud***

En Afar, l'extension intracontinentale a débuté au mésozoïque, aboutissant à la rupture continentale au cénozoïque. Dans le Yémen et dans l'Arabie Saoudite, le magmatisme cénozoïque est expliqué à la fois par la mise en place d'un point chaud et par l'expansion des fonds océaniques dans le golfe d'Aden (< 20 Ma) et dans la Mer Rouge ( $\leq 5$  Ma). Depuis 45 Ma (âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , George *et al.*, 1998), le point chaud de l'Afar pourrait avoir engendré la formation d'un dôme, l'amincissement de la croûte continentale, la formation de cassure et l'émission des plateaux d'Éthiopie. Ces plateaux, surnommés les trapps d'Éthiopie (TE), se sont formés lors de l'activité maximale du panache Afar, il y a plus de 30 Ma (Coulié *et al.*, 2001 ; George *et al.*, 1998). Les TE expose sur une région de  $\sim 600\,000\text{ km}^2$  un empilement continental de coulées de laves basaltiques généralement alcalines et des pyroclastiques siliciques associées (Ernst, 2014). La formation des TE semble liée au début d'une période d'extension ne présentant aucune trace de ruptures majeures (Courtilot *et al.*, 1999 ; Barberi *et al.*, 1975 ; Sebai *et al.*, 1991). La datation de quelques failles normales indique que la rupture continentale aurait débuté sérieusement il y a  $\sim 20 - 25$  Ma (Barberi *et al.*, 1975 ; Sebai *et al.*, 1991). Cette période a été marquée par la séparation de l'Arabie et de l'Afrique, due à l'extension nord-est des rifts de la Mer Rouge et d'Aden (Courtilot *et al.*, 1987 ; Bellahsen *et al.*, 2003). Entre 26 et 19 Ma, une période magmatique tholéitique s'est amorcée, caractérisée entre autres par une diminution de l'activité magmatique dans le plateau éthiopien (Ernst, 2014). Dans la région du Yémen, des dykes au niveau de la Mer Rouge et des plutons se sont mis en place (Ernst, 2014). Il y a  $\sim 18$  Ma, l'extension WNW entre la plaque nubienne et somalienne a débuté, étalant la formation du rift Éthiopien (WoldeGabriel *et al.*, 1990). Vers 11 Ma, cette extension s'est propagée vers le nord dans la dépression de l'Afar (*e.g.* Yirgu *et al.*, 2006). Durant les derniers 5 Ma, l'ouverture de la Mer Rouge s'amorce (anomalies magnétiques, relations observées au point triple ; Joffe et Garfunkel, 1987 ; Le Pichon et Gaulier, 1988 ; Chu et Gordon, 1998). Depuis, du volcanisme syn-rift survient dans la région du rift de la Mer Rouge, du Golfe d'Aden ainsi que dans les îles océaniques de la Mer Rouge et du Golfe d'Aden (*e.g.* Deniel *et al.*, 1994 ; Arndt et Menzies, 2005).

Entre 4.4 et 0.4 Ma (âges K-Ar ; Barberi *et al.*, 1975), du volcanisme intense a déposé des séries stratoïdes ayant une épaisseur maximale de 1500 m dans le sud de la dépression de l'Afar (Barberi et Santacroce, 1980 ; Lahitte *et al.*, 2003). Au Pléistocène (~2.6Ma - 0.12Ma), l'ouverture du rift au nord et au centre du plateau éthiopien a engendré la formation de fractures marquées par de l'activité strombolienne. La Mer Rouge envahit cette région par le Nord et se retire vers 0.2 Ma. Depuis 1 Ma, les chaînes volcaniques axiales se sont mis en place en trois stades comportant le stade fissural (Manda, Anakir, Asal, Manda Araro), le stade bouclier (Erta Ale, Alayta...) et le stade cumulovolcan (Bolna et Tat'Ali) (Barberi et Varet., 1977). La chaîne de l'Erta Ale, longue d'environ 80 km, est composée de sept cônes volcaniques, dont le plus actif est celui de l'Erta Ale.

Ainsi, l'activité magmatique de l'Afar se concentre notamment au niveau des dorsales océaniques, des segments actifs et sur les flancs des marges continentales passives du sud de la mer Rouge et du golfe d'Aden (Korostelev, 2015). L'Afar présente surtout des roches de compositions basaltiques et moindrement, des roches de compositions siliciques, tels des rhyolites et des trachytes. Cette composition silicique est attribuée à la cristallisation fractionnée d'un magma basaltique très peu ou pas contaminé par des roches crustales (Ayalew *et al.*, 2002).

### **5.1.3 Contexte géologique de la région de l'Erta Ale**

Il y a environ 12 Ka, l'édifice volcanique de l'Erta Ale s'est formé dans la dépression de l'Afar. Ce volcan présente une caldera elliptique de 1600 m × 700m, culminant à 613 m, avec un axe NNW suivant la direction tectonique majeure de la dépression du Danakil (Barberi et Varet, 1970 ; Le Guern *et al.* 1979 ; Oppenheimer *et al.*, 2004 ; Sawyer *et al.*, 2008). Il est situé le long de la chaîne de l'Erta Ale, possédant une altitude moyenne de plusieurs centaines de mètres au-dessus du niveau de la mer. Celle-ci présente quelques failles normales actives et un volcanisme diffus (Acocella, 2006). La caldera de l'Erta Ale semble résulter de la coalescence de trois structures d'effondrement, causée par les conditions de pression survenant dans la chambre magmatique sous-jacente (Barberi et Varet, 1970).

Les laves éruptives de l'Erta Ale produisent des roches de composition basaltique riches en magnésium à rhyolitique (Barberi *et al.*, 1980 ; Barrat *et al.*, 1998). Selon Barberi *et*

*al.* (1980, 1998), les éléments radiogéniques et traces des basaltes de l'Erta Ale pourraient résulter d'un mélange entre des basaltes de rides médio-océaniques (MORB) et des basaltes d'îles océaniques (OIB). Cette composition de transition, enrichie en éléments incompatibles par rapport à la plupart des MORB, est interprétée comme l'étape précoce d'ouverture océanique (Barberi *et al.*, 1980 ; Barberi *et al.*, 1982). Aucune évidence de contamination du magma par de la croûte basaltique de  $20 \pm 2$  km d'épaisseur (Hammond *et al.*, 2011) n'a été trouvée (Barberi *et al.*, 1980 ; Barrat *et al.*, 1998 ; de Moor *et al.*, 2013ab).

Dans la région de l'Erta Ale, les rapports isotopiques de l'hélium des laves volcaniques sont similaires à ceux évalués pour les gaz géothermaux et volcaniques, variant entre 2 - 15  $R_A$  (Scarsi et Craig, 1996). L'eau et le soufre de ces gaz peuvent s'équilibrer à des profondeurs supérieures à 250 m alors que le  $CO_2$  qu'ils contiennent peut provenir de profondeurs supérieures à 1000 m (Gerlach, 1981 ; Gerlach *et al.*, 1989). Des quantités importantes de  $CO_2$ , et potentiellement de  $^3He$ , peuvent être relâchées à partir de laves basaltiques contenues dans des réservoirs magmatiques situés le long de la zone d'écartement crustale de la chaîne volcanique de la dépression de l'Afar (Gerlach, 1981 ; Gerlach *et al.*, 1989). En supposant que la signature en hélium des terrains étudiés peut être établie à partir des fluides dont la température est élevée (Scarsi et Craig, 1996), la température ambiante locale pourrait être un indicateur des sites potentiellement affectés par des flux d'hélium plus importants.

Au cours des années 1960's et 1970's, les deux cratères de l'Erta Ale (Nord et Central) ont contenu chacun un lac de lave (Le Guern *et al.*, 1979 ; Sawyer *et al.*, 2008 ; Oppenheimer *et al.*, 2004). Les lacs de lave sont relativement rares sur Terre et ont généralement une courte durée de vie. Quelques lacs ont été détectés au niveau des dorsales océaniques (Fouquet *et al.*, 1995) et dans d'autres volcans tels que le Kilauea (Hawaï), le Nyragongo (République Démocratique du Congo) et l'Erebus (Antarctique) (Oppenheimer et Francis, 1998). Les lacs de laves de l'Erta Ale semblent avoir été actifs par intermittence durant au moins 100 ans (Oppenheimer et Francis, 1998 ; Barberi et Varet, 1970 ; Le Guern *et al.* 1979). Les volatiles de ces lacs peuvent provenir de la convection d'un magma recyclé à partir d'une source profonde (Oppenheimer *et al.*, 2004), qui peut s'apparenter au basalte des réservoirs magmatiques des zones d'ouverture de l'Afar (Gerlach, 1989), sans plutonisme marqué (Harris *et al.*, 1999). Le temps de résidence du magma est relativement court, potentiellement d'une dizaine d'années (Pyle, 1992). Le dégazage d'eau ( $H_2O$ ), de gaz carbonique ( $CO_2$ ), de

dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et d'acide chlorhydrique (HCl) en provenance de ces lacs est compatible avec la perte de chaleur enregistrée (Le Guern *et al.*, 1979).

## 5.2 Atmospheric helium isotope composition as a tracer of volcanic emissions: A case study of Erta Ale volcano, Ethiopia

Christine Boucher<sup>(1)\*</sup>, Tefang Lan<sup>(1,2)</sup>, Bernard Marty<sup>(1)</sup>, Peter G. Burnard<sup>(1)†</sup>, Tobias P. Fischer<sup>(3)</sup>, Dereje Ayalew<sup>(4)</sup>, Jennifer Mabry<sup>(1,5)</sup>, J. Maarten de Moor<sup>(6)</sup>, Michael E. Zelenski<sup>(7)</sup>, Laurent Zimmermann<sup>(1)</sup>

- (1) Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS & Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France.
  - (2) Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.
  - (3) University of New Mexico, Department of Earth and Planetary Sciences, Albuquerque, NM, USA.
  - (4) Department of Earth Sciences, Addis Ababa University, Addis Ababa, Ethiopia.
  - (5) International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
  - (6) Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.
  - (7) Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- (†) Décédé.

### 5.2.1. Résumé

La composition isotopique de l'hélium est généralement considérée constante à l'échelle mondiale ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ). Cette composition pourrait toutefois varier dans des régions volcaniques tectoniquement active du au dégazage localisé d'un de ces deux isotopes stables (*e.g.*  $^3\text{He}$  dérivé du manteau et/ou  $^4\text{He}$  dérivé de la croûte). Si détectées, ces variations pourraient potentiellement être utilisées pour tracer les gaz émis par les conduits ouverts (panaches mantelliques), comme le SO<sub>2</sub>, et les gaz émis par diffusion par des sources mantellique et/ou crustales. Dans cette étude, nous testons la possibilité de détecter de telles

variations dans la région nord-est de l'Afar, située dans une zone de rift au nord de l'Éthiopie. Une attention particulière est accordée à la zone de l'Erta Ale, présentant un lac de lave actif et un dégazage important. Nous avons entrepris des mesures de haute précision d'échantillons d'air collecté dans cette région au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Nancy (France).

Avec la précision obtenue pour nos mesures (0.2 - 0.4 %, 95 % CI), la composition isotopique en hélium de l'air de la zone du rift de l'Afar et du cratère de l'Erta Ale est similaire à celle de notre standard d'air BB (nommé ici  $R_{BB}$ ). Un échantillon d'air additionnel collecté dans un réservoir en acier de 250 cc a permis des analyses répétées ( $n=8$ ) et une amélioration de la précision. Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de cet échantillon additionnel est également similaire à celui de  $R_{BB}$ , avec une incertitude de 0.19 % (95 % CI). Toutefois, un excès significatif de  $^3\text{He}$  ( $1.32 \pm 0.64$  %, 95%CI, relatif à  $R_{BB}$ , basée sur la moyenne pondérée de deux échantillons) a été détecté dans l'air collecté au-dessus d'un lac de lave actif situé dans la fosse centrale du cratère du volcan de l'Erta Ale. Un tel excès nécessite un flux soutenu de  $0.15 \pm 0.09$  moles/an de  $^3\text{He}$  à partir du lac de lave. Un flux similaire de  $^3\text{He}$ , de  $0.12 \pm 0.06$  mole/an, est obtenu à partir des mesures de flux de  $\text{SO}_2$  et des données  $\text{SO}_2/{}^3\text{He}$  de la composition des fumerolles mesurées pendant la même excursion. Nous avons également mesuré les gaz accumulés dans une chambre inversée placée sur la surface du sol pour quatre sites, nommés Site A, Site B, Site C et Site D. Au cours de cette expérience, nous avons détecté une augmentation commune des concentrations en  $\text{CO}_2$  et des rapports isotopiques de l'hélium dans le temps. Les flux diffusifs résultants en  $\text{CO}_2$  et en  $^3\text{He}$  s'avèrent mineurs ( $\sim 1$  %) par rapport au flux évalué pour le lac de lave. Le rapport  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  des gaz du sol, de  $(3.1 \pm 0.7) \times 10^9$ , est cohérent avec celui évalué pour les fumerolles situées dans le cratère Nord, ayant des températures élevées (1084 °C). À partir de ce rapport et du flux de  $^3\text{He}$  estimé pour le lac de lave, nous avons déduit que le flux de  $\text{CO}_2$  en provenance de ce lac est de  $(4.6 \pm 3.0) \times 10^8$  moles/an. Ce flux est faible par rapport au flux global volcanique en  $\text{CO}_2$  qui s'avère  $\sim 10^5$  fois plus élevé. Nous suggérons ainsi que les excès de  $^3\text{He}$  dans l'air pourraient représenter une autre méthode pour évaluer les flux d'espèces traces et majeur ( $\text{CO}_2$ ) dans des environnements spécifiques, comme ceux des régions actives volcaniques.

*Mots-clés : Gaz nobles, Isotopes de l'hélium dans l'air de l'Afar, Flux, Volcan de l'Erta Ale*

### 5.2.2. *Abstract*

The composition of atmospheric helium is generally considered to be constant ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) on a large spatial scale. However, local variations may arise in tectonically active areas due to focussed degassing of one of its two isotopes, for example degassing of mantle-derived  ${}^3\text{He}$  or crustal-derived  ${}^4\text{He}$ . If detected, such variations have the potential to trace open conduit degassing of magmatic bodies and/or diffusive emissions from volcanic and/or crustal sources. Here, we test the possibility of detecting such variations in the Afar region of north-eastern Ethiopia, which is located over a well-developed rift system. Special attention was paid to the Erta Ale volcanic edifice, where both magma lake activity and strong degassing occur. We conducted high-precision  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio measurements of air samples from this region using an analytical facility at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Nancy (France) that was specially designed for high-precision noble gas analyses.

Within the precision of our measurements (0.2–0.4%, 95% confidence interval), the helium isotopic compositions of air from both the Afar rift zone and the crater zone of Erta Ale are similar to the composition of air collected at Brabois Park in Villers-les-Nancy, France (labelled here as  $R_{\text{BB}}$ ). An additional air sample collected in a large tank (500 cm<sup>3</sup>) in Afar in 2015 permitted replicate analysis ( $n = 8$ ) and improved precision. The  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio of this additional sample was also identical to  $R_{\text{BB}}$  within 0.19% (95% confidence interval, CI). However, a clear excess of  ${}^3\text{He}$  ( $1.32 \pm 0.64\%$ , 95% CI, relative to  $R_{\text{BB}}$  based on a weighted mean of two samples) was detected in air collected above the active lava lake located in the central pit crater of Erta Ale volcano. Such excess requires a  ${}^3\text{He}$  flux of  $0.15 \pm 0.09$  mol/yr from the crater lava lake to be sustained. A similar  ${}^3\text{He}$  flux of  $0.12 \pm 0.06$  mol/yr is calculated from  $\text{SO}_2$  flux measurements and fumerolic gas data obtained during the same field trip. At several sites in the rim of the Northern crater, we conducted soil flux measurements using an accumulation chamber. Both the  $\text{CO}_2$  contents and the helium isotope ratios increased over time within the chamber, allowing us to evaluate the soil  $\text{CO}_2$  and  ${}^3\text{He}$  fluxes outside the lava lake area. These fluxes were found to be minor (~1%) compared to the lava lake flux. The  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratio of  $(3.1 \pm 0.7) \times 10^9$  of soil gases is comparable to that of the high temperature (1084 °C) fumaroles sited in the north pit crater. Using this ratio and our estimated  ${}^3\text{He}$  flux, we determined a  $\text{CO}_2$  flux of  $4.6 \pm 3.0 \times$

$10^8$  mol/yr for the lava lake, which is about  $10^5$  times lower than the global volcanic subaerial  $\text{CO}_2$  flux. Based on this pilot study, we suggest that  $^3\text{He}$  excesses in air could provide another means with which to evaluate the fluxes of  $\text{CO}_2$  and other volatile species in specific environments, such as highly active volcanic areas.

*keywords: Noble gases, Helium isotopes in Afar air, Fluxes, Erta Ale volcano*

### 5.2.3. Introduction

Helium has two isotopes of different origins.  $^3\text{He}$  is a primordial nuclide that was trapped when the Earth formed and is hence enriched in the mantle compared to the atmosphere by about 8 to 50 times relative to  $^4\text{He}$  (Graham, 2002, Stuart *et al.* 2003).  $^4\text{He}$  is produced from decay U and Th, which are concentrated in the Earth's crust. Helium is not retained in the atmosphere by the Earth's gravitational field and therefore its atmospheric concentration of 5.24 ppm vol. is low compared to that of other noble gases (Ozima and Podosek, 2002). This low concentration means that helium is sensitive to changes in the sources and sinks of its two isotopes. The input fluxes of the two helium isotopes to the atmosphere are not uniformly distributed over the Earth's surface (Torgersen, 1989). Sano *et al.* (2013) proposed that spatial variations in atmospheric helium isotope ratios ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) occur, depending on the location and strengths of the respective sources of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  on Earth. If such variations do exist, they could potentially be used to trace the fluxes of reactive gases (e.g.,  $\text{CO}_2$ , hydrocarbons) released from these sources.

Depending on the strength of the magmatic fluxes and on the regional mixing time of air, regional  $^3\text{He}$  excesses in air could occur in tectonically active regions and in volcanic areas. In such regions, fluxes of radiogenic  $^4\text{He}$  could also occur from crustal degassing (Lowenstern *et al.*, 2014). The  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio record of air thus depends on both the  $^3\text{He}$  and the  $^4\text{He}$  fluxes. If detected, a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio in air greater than the atmospheric value could be used to trace local  $^3\text{He}$  degassing. Given the high analytical precision required to detect them, however, potential variations in the helium isotopic ratio of air from volcanic areas have not previously been investigated. At CRPG in Nancy (France), we have developed permil precision analysis of the helium isotope composition of air (Mabry *et al.*, 2013). In the present study, we aimed to establish whether localized  $^3\text{He}$  or  $^4\text{He}$  excesses can be detected by targeting one of the most active volcanic provinces of the world, the Afar triangle (NE

Ethiopia). In this particular area, the tectonic plates are undergoing extension and several rift systems are developing through magmatic and tectonic activity. The Afar region is also the present-day expression of a deep mantle plume, presumably rich in  $^3\text{He}$ , as attested to by helium isotope ratios of up to  $15 R_A$  in geothermal gases and lavas (Marty *et al.*, 1993ab, 1996; Scarsi and Craig, 1996; Pik *et al.*, 2006; Hilton *et al.*, 2011; Halldórsson *et al.*, 2014).

A second important issue concerns the detection and the quantification of cryptic volcanic degassing. Volcanic gas fluxes are mostly quantified through remote sensing measurements of volcanic plumes emitted by open conduit craters. These fluxes generally represent a significant proportion of the total volcanic flux (e.g., Allard *et al.* 1991). However, some fluxes may escape detection, as the concentrations of species that can be monitored, such as  $\text{SO}_2$  or  $\text{CO}_2$ , are too dilute away from the craters to be detected over the natural background. Thus, volcanic fluxes based on remote sensing data may be underestimated. To complement these estimates, the detection of helium isotopic variations in air may be useful. Such variations may arise from the transport of crustal or/and mantle gases through permeable faults, generating soil-gas anomalies in both  $\text{CO}_2$  and He (Baubron *et al.* 1991; Etiope and Lombardi, 1995). The specific range of mantle  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios ( $10^8 - 10^{10}$ ; Marty and Tolstikhin, 1998) can be used as a monitor of the origin of  $\text{CO}_2$  as both helium and  $\text{CO}_2$  are released during magma degassing (Hilton and Porcelli, 2003). The rarity of  $^3\text{He}$  in air (7.3 ppt vol.), the low atmospheric background of this isotope, and the high  $^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio of mantle gases compared to the atmosphere, may allow the detection and quantification of cryptic degassing at sites away from open conduit craters.

Thus, our second aim was to explore the possibility of tracing and quantifying major volatiles emitted by diffusion using (i)  $^3\text{He}$  (or  $^4\text{He}$ ) excesses in air above a volcanic area, and (ii) gases accumulated in an inverted chamber placed on the soil surface. In addition to indicating the origin of  $\text{CO}_2$  (e.g. mantle and/or crustal helium), the simultaneous release of magmatic  $^3\text{He}$  can provide information on potential fractionation processes between gaseous species through diffusion and subsoil processes. For example, the  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratio of gases released from the mantle can be lowered when interacting with groundwater due to the higher solubility of  $\text{CO}_2$  in water compared to that of  $^3\text{He}$ . During hydrothermal degassing, the preferential loss of  $^3\text{He}$  relative to  $\text{CO}_2$  results in  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios that are higher in the residual fluids than in the gases (e.g. Güleç *et al.*, 2014). The study of diffusive helium emissions is of



great interest as it has been reported to be a precursory sign of volcanic unrest (Padrón *et al.*, 2013) and tectonic activity (Sano *et al.*, 2014).

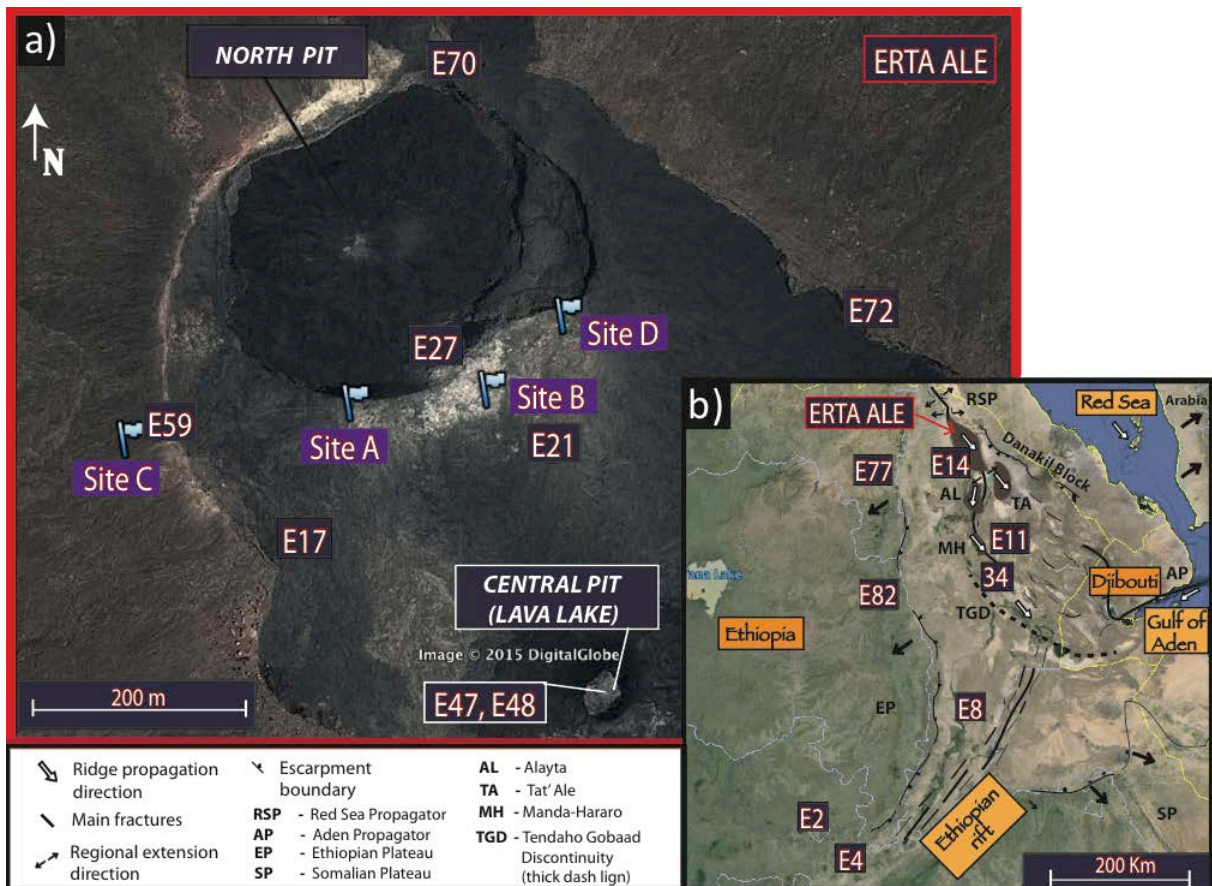
Finally, the possible presence of global variations in the He isotope composition of air as suggested by Sano *et al.* (2010) could call into question the use of atmospheric helium as an inter-laboratory isotope standard. Thus, it is important to verify whether or not this ratio (weighted mean  $R_A$  value;  $1.39 \pm 0.01 \times 10^{-6}$ ,  $2\sigma$ ; Mamyrin *et al.*, 1970; Clarke *et al.*, 1976; Lupton et Graham, 1991) is indeed constant over space and time. There is growing evidence to suggest that this ratio may remain constant over decades in remote regions, where anthropogenic emissions and natural degassing (such as from volcanoes) are typically low or absent (Lupton and Evans, 2013; Mabry *et al.*, 2015). A constant ratio through historical time would be in line with the long residence time of helium in the atmosphere, about  $10^4$ – $10^6$  yr, compared to the atmospheric mixing time of about 1–10 yr (Torgersen, 1989). Consequently, Lupton and Evans (2013) and Mabry *et al.* (2015) claimed that the air remains a viable standard for terrestrial helium isotope measurements. Nevertheless, the absence of temporal variations in the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio in air over decade timescales does not exclude the possibility of localized geographical variations in this ratio in certain areas, such as volcanic provinces.

We investigated the Erta Ale volcanic area in NE Ethiopia, where the presence of an active lava lake is indicative of vigorous magmatic activity (Barberi and Varet, 1970; Giggenbach and Le Guern, 1976; Tazieff *et al.* 1972; Le Guern *et al.* 1979; Oppenheimer *et al.* 2004; Sawyer *et al.* 2008; de Moor *et al.* 2013; Zelenski *et al.* 2013). This area may thus be suitable locality in which to make direct comparisons of helium isotope fluxes determined from air anomalies with those estimated from other methods involving reactive species ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). In 2011, we collected ambient air samples in metal vessels above the rifted area in Afar, as well as in the Erta Ale volcanic area, where both fumaroles and soil gases can be sampled. For the soil gas sampling, we used an accumulation chamber placed on the ground around the north pit crater of Erta Ale (Fig. 5.3) to detect and quantify the fluxes of  $\text{CO}_2$  and magmatic helium.

#### 5.2.4. *Geological Background*

The Afar province, located in Northeastern Ethiopia, is marked by a triangular junction between the Red Sea, the Gulf of Aden rift and the East African rift systems

(Fig. 5.3). It forms part of the youngest and best-preserved example of a large igneous province generated by a mantle plume (Marty *et al.*, 1996; Scarsi and Craig, 1996; Pik *et al.*, 2006). Within the Afar depression, the Erta Ale volcanic edifice forms an elliptical caldera, 1600 x 700 m in size and culminating at 613 m elevation, whose NNW to SSE elongation is parallel to the major tectonic direction of the Danakil depression (Barberi and Varet, 1970; Le Guern *et al.*, 1979; Oppenheimer *et al.*, 2004, Sawyer *et al.*, 2008). The volcano is part of the Erta Ale Range, which has a mean elevation of several hundred meters above sea level and which occasionally presents active normal faulting and diffuse volcanism (Accocella, 2006). The Erta Ale caldera contains fumarolic areas and hosts two craters, the north pit and the central pit (Fig. 5.3).



**Figure 5.3**—A) Map of Erta Ale volcano showing the location of air samples taken (i) around the craters; (ii) in an accumulation chamber placed on the surface of the soil (sites A, B, C, D, E; blue flags) and; (iii) above the lava lake (E47 and E48). B) Locations of air samples taken in Afar and on the eastern margin of the Ethiopian highlands. The main tectonic features are based on Rowland *et al.* (2007) and Accocella (2006). Images: Google Earth ©.

During sampling in 2011, strong degassing was observed at an active spatter cone located in the centre of the north pit crater (13°36' 24.3"N, 40°39' 40.3"E), at the surface of

the active lava lake in the central pit, and in diffusive soil emissions (Zelenski *et al.*, 2013). The Erta Ale lavas range from transitional basalt to rhyolite in composition (Barberi *et al.*, 1980; Barrat *et al.*, 1998). According to Barrat *et al.* (1998), the radiogenic isotope and trace element compositions of Erta Ale basalts indicate mixing between depleted mid-ocean ridge basalt (MORB) and ocean island basalt (OIB) mantle sources. This transitional composition, enriched in incompatible elements compared to most MORB, is interpreted to represent the early stage of oceanic rifting (Barberi *et al.*, 1980). There is no evidence of magma contamination by the regional basaltic crust ( $20 \pm 2$  km thickness; Hammond *et al.*, 2011) (Barberi *et al.*, 1980; Barrat *et al.*, 1998). Gerlach *et al.* (1989) proposed that a significant fraction of the CO<sub>2</sub> in basalt supplied to axial volcanic ranges of spreading centres in the Afar depression escapes by degassing during residence in crustal magma reservoirs. Variations in the CO<sub>2</sub> content potentially control the compositional trends of gases that are released from basaltic lavas along the crustal spreading centre of Erta Ale (Gerlach, 1981). CO<sub>2</sub>-rich fluids may thus represent the main carrier of helium through the crust (e.g. Ballentine *et al.*, 2001). However, helium may be fractionated from CO<sub>2</sub> during mixing with water bodies, or by diffusion in pore fluids, and this should be assessed when using helium as a tracer of magmatic degassing.

The two pit craters in the Erta Ale caldera both contained a lava lake in the 1960s and the 1970s (Le Guern *et al.*, 1979). According to these authors, the Erta Ale lava lakes had intermittently been active for over a century. Magmatic gases emitted by these lava lakes are thought to have been derived from convection of a magma originating from a mantle source (Oppenheimer *et al.*, 2004). Degassing from the Erta Ale lava lakes can occur by overflowing and through minor fire fountaining, with heat loss consistent with the rate of loss of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and HCl (Le Guern *et al.*, 1979). The short residence time of the magma, estimated to be 10 yr (Pyle, 1992), implies limited degassing during crustal storage, which is consistent with the high CO<sub>2</sub> content of the magmatic gases at Erta Ale (Gerlach, 1989). In Erta Ale volcanic gases, H<sub>2</sub>O and sulphur may equilibrate at a shallow (~ 250 m) depth, while CO<sub>2</sub> may degas at greater depths of 1 km or more (Gerlach, 1981).

In January 2011, the north pit was not active but the bottom of the pit was covered with fresh lavas, attesting to very recent activity. Gases with temperatures of up to 1084 °C were being emitted from a central spatter cone (Zelenski *et al.*, 2013). The central pit contained a 35 m wide active lava lake. The level of the lava was about 15 m below the crater rim surface.

Zelenski *et al.* (2013) proposed that volatile trace elements in the gas and aerosol particles were mainly of magmatic origin, with a negligible contribution from gas-rock interaction.

### 5.2.5. *Sampling and Analysis*

In 2011, air was sampled in soft copper tubes (8 cm<sup>3</sup>) cold-welded on site using two clamps, at localities along the roads from Addis Ababa to the Erta Ale range and in the Ethiopian highlands on the return trip (Fig. 5.3). In 2015, an additional ambient air sample was collected in central Afar in a pre-evacuated 500 cm<sup>3</sup> stainless steel tank. At Erta Ale, two air samples were collected above the lava lake in the central pit (# E47, E48; Fig. 5.3a), six samples were collected in the crater zone (# E17, E21, E27, E59, E70, E72; Fig. 5.3a) and seven samples were collected in the rift zone (# E4, E2, E8, E82, E11, E77, E14; Fig. 5.3b). A soft tube fixed to a pole was lowered from about 3 m from the crater rim into the pit above the lava lake, allowing air to be collected approximately 12 m above the lava lake. At four distinct sites on Erta Ale volcano (Fig. 5.3a), gases were sampled using the accumulation chamber method. In this method, the rate of increase in the concentration of gaseous species (in our case, carbon dioxide) is measured in an inverted chamber placed on the soil surface (Chiodini *et al.*, 1998; Perrier *et al.*, 2009). In this study, we used a plastic chamber with a volume of 0.02 m<sup>3</sup> and circular cross-sectional surface area of 0.28 m<sup>2</sup> to evaluate the fluxes of CO<sub>2</sub> and He from the soil ( $\phi_{\text{CO}_2}$ ,  $\phi_{\text{He}}$ ). The CO<sub>2</sub> content of air (ppm vol.) was measured continuously in the chamber over time and the accumulated gases were collected sequentially in copper tubes for later analysis of helium isotope ratios. Unlike the method of Padrón *et al.* (2012, 2013) to evaluate diffuse helium emissions, in which samples are collected at 40 cm depth with a metallic probe, the accumulation chamber method does not require an evaluation of the soil porosity.

The helium isotope ratios (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) of the collected air samples were measured in the noble gas laboratory at CRPG (Nancy, France), using a split flight tube noble gas mass spectrometer (Helix SFT, Thermo Fisher Scientific<sup>®</sup>) that allows simultaneous measurement of <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He. The air samples were purified and analysed following the sample/standard bracketing method developed by Mabry *et al.* (2013). The purification procedure consisted of trapping all gaseous species except He and Ne on an activated charcoal trap held at 77 K. The remaining gas was then exposed sequentially to a getter, an additional activated charcoal

finger, and finally to a second getter. Each purification step lasted ten minutes. A small amount of the purified gas was sampled in order to monitor the  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  ratios with a quadrupole mass spectrometer (MKS Microvision 2). The remaining gas was then expanded into an adjustable volume fitted with bellows. The bellows allow the pressure between one pipette of sample and one pipette of standard to be adjusted to within 2% to minimize the effects of non-linearity of the Nier-type ion source. Helium was separated from neon in a cryogenic trap first held at 15 K and then adjusted at 45 K. During the multi-aliquot analysis, the bellows were sequentially moved to allow a similar pressure to be maintained for each aliquot (Mabry *et al.*, 2013). Ten aliquots of the purified sample were measured alternately with the running standard. In order to monitor the analytical stability over time, we performed regular analyses of aliquots of air (BB) sampled at Brabois Park, Villers-les-Nancy, France, using the same procedure as that used for air samples. The isotope ratio of the sample was normalized to the mean ratio of the Nancy air, defined as  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1 R_{\text{BB}}$  ( $2\sigma/\sqrt{n} = 0.4\text{‰}$  for  $R_{\text{BB}}$ ,  $n =$  number of multi-aliquot analyses = 54 during the analytical period). Air samples collected in 2011 were analysed only once, whereas the large 2015 air sample was duplicated 8 times. For the former, we report the standard deviation and for the latter we report the standard error of the mean. Fumarolic noble gases were analysed on a different system, not optimized for He isotope determination, and thus the fumarole He measurements have larger errors than the air He measurements. Ne isotopes were also analysed in the fumarolic gases. Major volatile (e.g.,  $\text{CO}_2$ , S species) data used in this study are from the same fumaroles and were published by de Moor *et al.* (2013) and Zelenski *et al.* (2013).

## 5.2.6. Results and Discussion

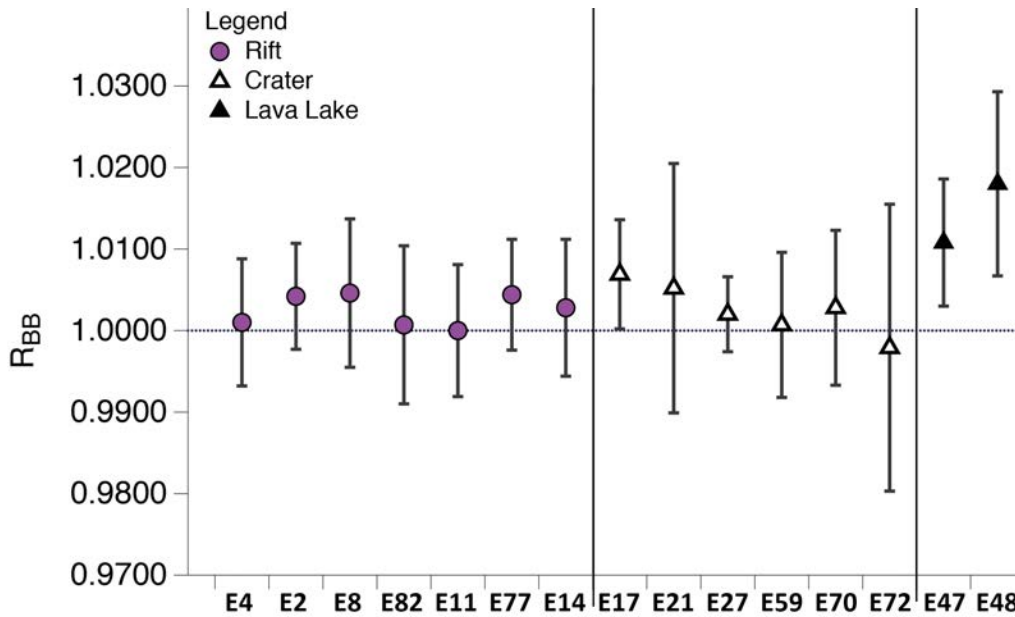
### 5.2.6.1 Survey of $^3\text{He}/^4\text{He}$ variations in air from the Erta Ale volcano (lava lake, crater) and the rift zone of Afar.

Our investigation of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  variations in Afar air reveals significant  $^3\text{He}$  excesses in the air sampled ~12 m above the Erta Ale lava lake (Fig. 5.3a), with a weighted average of  $1.0131 \pm 0.0064 R_{\text{BB}}$  (95% CI; Table 5.1). Such variation (~1%) should be detectable by most laboratories able to measure helium isotopic composition with permil level precision (e.g., Brennwald *et al.*, 2013). Combined with the regional  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio recorded in air, these  $^3\text{He}$  excesses can be used to estimate the lava lake  $^3\text{He}$  flux (see section 5.2.6.4 A).

**Table 5.1:** Helium isotope ratios of air sampled in Afar and the Erta Ale area. Data are normalized to Nancy air ( $R_{BB}$ ), which was used as a running standard (see text for explanation). Errors are expressed as 1 standard deviation (SD). The variability in the running air standard measurements ( $2\sigma/\sqrt{n} = 0.4\%$  for  $R_{BB}$ ,  $n = 54$  during the analytical period) is included in the SD of each sample. The  $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_c$  ratios are normalized to our in-house standard BB, which has an atmospheric composition. The  $(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_c$  ratios of Afar and Erta Ale are similar to that of air (within about 17% error of the atmospheric ratio).

Zone	No.	Date	Latitude N	Longitude E	Wind (m/s)	T (°C)	P (mbar)	Alt. (m)	$(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_c$	$R_{BB}$	$\pm 1$ SD
Rift	E4	12/01/2011	08°33'13.0"	039°11'17.4"	5.0	21.2	819	1855	0.97	1.0010	0.0039
	E2	12/01/2011	09°00'53.1"	038°45'38.0"	0.0	14.6	771	2155	0.92	1.0042	0.0032
	E8	12/01/2011	10°24'12.8"	040°42'33.6"	0.8	30.1	921	747	0.93	1.0046	0.0045
	E82	19/01/2011	11°45'45.9"	039°35'46.6"	1.0	21.0	812	1773	1.07	1.0007	0.0048
	E11	13/01/2011	12°24'37.8"	041°11'11.6"	1.5	29.4	988	442	0.94	1.0000	0.0040
	E77	19/01/2011	13°17'59.9"	039°30'57.8"	1.5	22.3	785	2045	1.04	1.0044	0.0033
	E14	14/01/2011	13°20'55.2"	040°35'24.0"	3.0	32.0	1018	-80	1.05	1.0028	0.0042
Crater	E17	15/01/2011	13°36'18.8"	040°39'40.0"	4.0	34.8		582	1.06	1.0069	0.0033
	E21	15/01/2011	13°36'21.5"	040°39'47.4"	6.0	31.4	942	582	1.04	1.0052	0.0076
	E27	15/01/2011	13°36'24.4"	040°39'43.8"	1.5	27.8	947	574	0.90	1.0020	0.0022
	E59	16/01/2011	13°36'22.1"	040°39'35.6"	0.8	28.7	945	584	1.06	1.0007	0.0044
	E70	16/01/2011	13°36'33.5"	040°39'44.0"	2.5	26.1	944	574	1.06	1.0028	0.0047
	E72	17/01/2011	13°36'25.7"	040°39'57.1"		24.6	945	574	1.10	0.9979	0.0088
Lava Lake	E47	15/01/2011	13°36'21.6"	040°39'34.6"				572	1.04	1.0108	0.0039
	E48	15/01/2011	13°36'21.6"	040°39'34.6"				572	1.11	1.0180	0.0056

The regional atmospheric  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio can be approximated by air taken both from the rift zone in Afar and from the Erta Ale crater zone, which are distant from high potential magmatic gas emissions. In the Erta Ale crater zone (Fig. 5.3a), the air  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio (weighted mean =  $1.0030 \pm 0.0031 R_{BB}$ ; 95% CI) is similar to that of Brabois Park near Nancy, France. Only one sample taken from the crater zone (# **E17**) appears to have a slightly higher ratio ( $1.0069 \pm 0.0066$ ; 2 SD; Table 1; Fig. 5.4). This  $^3\text{He}$  excess could result from a locally larger  $^3\text{He}$  soil flux or from transport of gases from the lava lake or from the fumaroles. In the rift zone of Afar (Table 1, Fig. 5.3b), the air also has a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio comparable to that of Brabois Park (weighted mean =  $1.0028 \pm 0.0029 R_{BB}$ ; 95% CI). Only three samples have higher ratios (at 1 SD, # **E2**, **E8**, **E77**) and this precludes any firm conclusion regarding the presence of  $^3\text{He}$  excesses in this zone. For the air sampled in the rift zone in 2015 (# **34**; Fig. 5.3b), the 8 repeated multi-aliquot analyses give a weighted mean ratio of  $1.0002 \pm 0.0019 R_{BB}$  (95% CI), again comparable to that of Brabois Park. The  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  ratios of all Afar air samples (lava lake, crater and rift zones) are consistent within an error of ~17% with the Brabois Park ratio ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}_{\text{atm}} = 0.318$ ).



**Figure 5.4**—Helium isotope ratios of air samples from Afar, Ethiopia. Data are normalized to the He isotope composition of Nancy air ( $R_{BB}$ ). Error bars correspond to  $\pm 95\%$  confidence interval, and include the propagation of the variability in the repeat measurements of Nancy air ( $0.4\%$ ).

This survey shows that (i) air above strongly degassing magma sources can present detectable enrichments in  $^3\text{He}$ , (ii) that mantle-derived helium released by active volcanoes and volcanic soils is quickly diluted into local air, and (iii) that the helium isotope composition of regional air in Afar is indistinguishable within error from that of air in Nancy, France. In the following, we report the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  variations as multiples of  $R_A$  ( $R_A = R_{BB} = 1.39 \pm 0.01, 2\sigma$ ).

#### 5.2.6.2 Fumaroles compositions

Fumaroles with temperatures of up to  $1084^\circ\text{C}$  were sampled in a spatter cone within the north pit crater. Table 5.2 presents both unpublished (A) and published (B; de Moor *et al.*, 2013; Zelenski *et al.*, 2013) noble gas data as well as the carbon and sulphur isotopic ratios. The latter ( $\delta^{13}\text{C}$  between  $-6.33$  and  $-6.76\%$  vs. PDB) are within the range of mantle values. The error-weighted average fumarolic gas He isotope ratio of  $12.6 \pm 0.4 R_A$  (95% CI; data from Table 5.2) is consistent with a value of  $12.3 \pm 0.2 R_A$  measured in Erta Ale olivine (Marty *et al.*, 1996). Both values indicate a mantle plume contribution to regional

magmatism. The average  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  and  $\text{SO}_2/{}^3\text{He}$  ratios of four fumarolic gas samples (excluding the outlier EA-G-3; Table 5.2b) are  $1.84 \pm 0.46$ ,  $5.2 \pm 2.0 \times 10^9$  and  $2.8 \pm 1.0 \times 10^9$  (95% CI), respectively.

**Table 5.2:** (A) Helium and neon abundances (per mol of gas) and isotopic ratios of gas samples collected from high temperature (1084 °C) fumaroles located in the north pit. Errors in the Ne isotope ratios are 1.3%. Measurements were carried out at CRPG Nancy with a VG5400<sup>®</sup> mass spectrometer. The carbon isotope composition of  $\text{CO}_2$  is given as the  $\delta^{13}\text{C}$  value relative to PDB. (B) Isotopic ratios ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ,  $\text{SO}_2/{}^3\text{He}$ ,  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ) calculated from the chemical compositions of gas species (He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) given in de Moor *et al.* (2013) and Zelenski *et al.* (2013) and the corresponding  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratios measured at CRPG (Table 5.2A).

(A)

Number	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$	${}^4\text{He} \times 10^9$ (mol)	${}^{20}\text{Ne} \times 10^9$ (mol)	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	${}^{13}\text{C}-\text{CO}_2$
EA-G-1	$13.15 \pm 0.59$	$8.48 \pm 0.05$	$1.439 \pm 0.030$	10.17	0.0296	-6.33
EA-G-2	$12.69 \pm 0.52$	$0.11 \pm 0.07$	$1.714 \pm 0.036$	10.03	0.0293	-6.76
EA-G-3	$11.62 \pm 0.61$	$6.96 \pm 0.04$	$1.461 \pm 0.031$	9.66	0.0294	-6.51
EA-G-4	$12.35 \pm 0.91$	$6.86 \pm 0.04$	$1.281 \pm 0.027$	10.12	0.0290	-6.37
EA-G-6	$12.98 \pm 0.60$	$6.18 \pm 0.04$	$1.165 \pm 0.024$	9.93	0.0295	
EA-G-8	$12.30 \pm 0.64$	$4.97 \pm 0.03$	$1.439 \pm 0.030$	9.80	0.0297	-6.46
FNC1	$13.33 \pm 0.75$	$1.04 \pm 0.06$	$0.205 \pm 0.004$	9.86	0.0293	
FNC2	$12.52 \pm 0.49$	$2.37 \pm 0.02$	$0.695 \pm 0.014$	9.99	0.0296	

(B)

Number	He (mmol/mol)	$\text{CO}_2$ (mmol/mol)	$\text{SO}_2$ (mmol/mol)	$(\text{CO}_2/{}^3\text{He})$ $\times 10^{-9}$	$(\text{SO}_2/{}^3\text{He})$ $\times 10^{-9}$	$(\text{CO}_2/\text{SO}_2)$
EA-G-1	0.002701	203.4	110.3	4.12	2.23	1.84
EA-G-2	0.001654	223.8	110.7	7.67	3.79	2.02
EA-G-3	0.000343	196.7	110.2	35.5	1.99	1.78
EA-G-4	0.002462	180.8	93.25	4.28	2.21	1.94
EA-G-8	0.001336	122.1	78.66	5.35	3.44	1.55

### 5.2.6.3 Soil gas fluxes

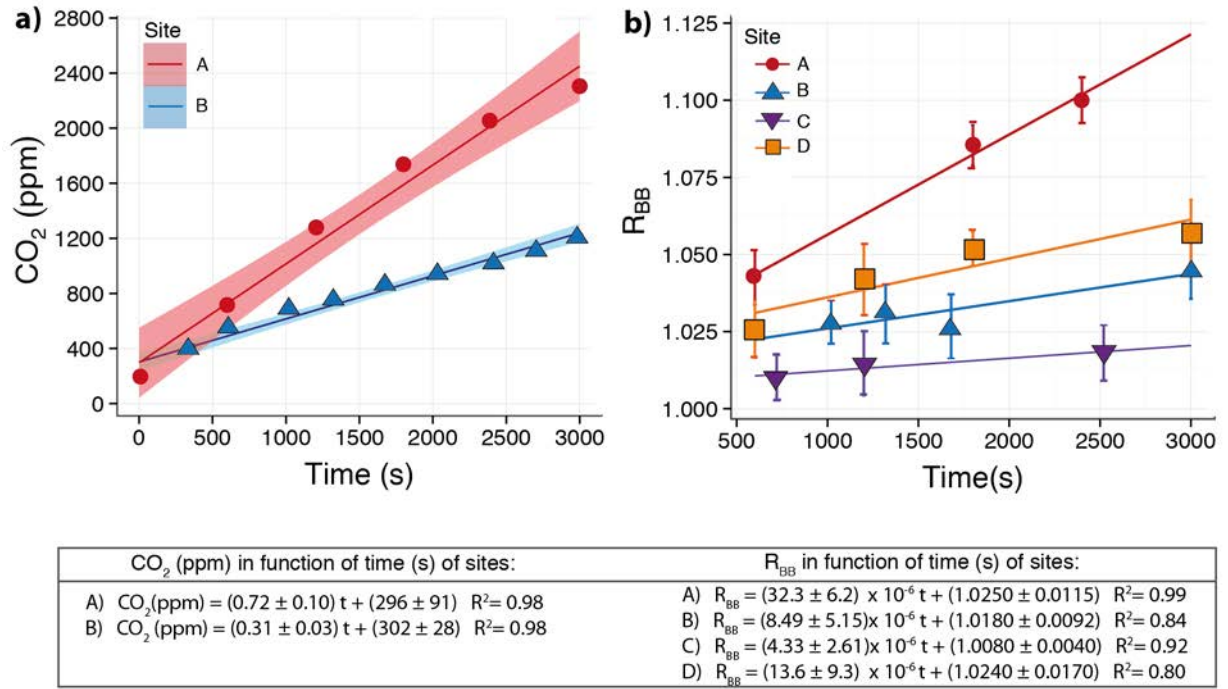
Using the chamber accumulation technique at four distinct sites (Sites A, B, C, D; Fig. 5.5), we detected significant ingrowths of both  ${}^3\text{He}$  and  $\text{CO}_2$  concentrations in the chamber air (Table 5.3). These measurements can be used to calculate the respective fluxes as well as the  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios of soil gases. In the accumulation chamber, atmospheric  $\text{CO}_2$  (400 ppm vol.) and helium (5.24 ppm vol.,  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1 R_A$ ) mix progressively with volcanic  $\text{CO}_2$  and He ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 12\text{--}13 R_A$ ). Consequently, both the  $\text{CO}_2$  content and the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio increase with time  $t$  (Table 5.3).



**Table 5.3:** Location and results of accumulation chamber measurements performed at four sites along the north pit rim. Data are normalized to Nancy's air ( $R_{BB}$ ) used as a running standard (see text for explanation). Errors are expressed as 1 standard deviation (SD). The variability in the running air standard ( $2\sigma/\sqrt{n} = 0.4\%$  for  $R_{BB}$ ,  $n = 54$  during the analytical period) is included in the SD of each sample.

Location	No.	Date	Time (s)	CO <sub>2</sub> (ppm)	$R_{BB}$	$\pm 1$ SD
Site A 13°36'22.7"N, 040°39'41.3"E			0	180		
	E38	15/01/2011	600	721	1.0425	0.0041
			1200	1262		
	E40	15/01/2011	1800	1719	1.0852	0.0029
	E41	15/01/2011	2400	2052	1.1000	0.0033
			3000	2305		
Site B 13°36'23.1"N, 040°39'45.4"E			0	203		
			360	411		
			600	541		
	E31	15/01/2011	1020	676	1.0281	0.0032
	E32	15/01/2011	1320	743	1.0308	0.0046
	E33	15/01/2011	1680	860	1.0267	0.0050
				2040	942	
			2700	1128		
E37	15/01/2011	3000	1211	1.0452	0.0045	
Site C 13°36'24.9"N, 040°39'45.3"E	E49	16/01/2011	720		1.0100	0.0034
	E50	16/01/2011	1200		1.0146	0.0050
	E52	16/01/2011	2520		1.0181	0.0042
Site D 13°36'25.3"N, 040°39'47.7"E	E54	16/01/2011	600		1.0257	0.0043
	E55	16/01/2011	1200		1.0419	0.0055
	E56	16/01/2011	1800		1.0520	0.0021
	E58	16/01/2011	1800		1.0576	0.0049

In evaluating the  $^3\text{He}$  fluxes, we neglect the potentially variable amount of  $^4\text{He}$  simultaneously released in the accumulation chamber, as the amount of  $^3\text{He}$  is 12–13 times greater in the magmatic gas than in air. We therefore assume that the increase in  $R_A$  over time ( $dR_A/dt$ ) is proportional to the release of  $^3\text{He}$ . The variation in the normalized helium isotope ratio over time ( $dR_A/dt$ ) can then be evaluated using a linear regression (Fig. 5.5).



**Figure 5.5**—Variations over time (s) in CO<sub>2</sub> and in <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios (normalized to the composition of air in Nancy, France; R<sub>BB</sub>) in the accumulation chamber, measured at four sites on the rim of the north pit. The error envelopes in panel a) correspond to a 95% confidence interval. The least square regressions fit of d(CO<sub>2</sub>)/dt and the weighted least square regressions fit of dR<sub>BB</sub>/dt were calculated using the R studio program (RStudio Team., 2015).

Equation 1 allows the increase in <sup>3</sup>He over time in the accumulation chamber to be estimated. Likewise, the CO<sub>2</sub> flux can be estimated from the increase in CO<sub>2</sub> concentration over time. Both fluxes are calculated in mol· m<sup>-2</sup>· s<sup>-1</sup> using Equation 2 and then converted into mol· m<sup>-2</sup>· yr<sup>-1</sup> (Chiodini *et al.*, 1998):

$$\frac{d(^3\text{He})}{dt} = \frac{d(R_A)}{dt} \cdot 1.39 \times 10^{-6} \cdot 5.24 \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$F = \frac{V_{acc}}{S_{acc}} \cdot \frac{P}{RT} \cdot \frac{d(^3\text{He or CO}_2)}{dt} \quad (2)$$

where  $V_{acc}$  is the volume of the chamber (0.02 m<sup>3</sup>),  $S_{acc}$  is the surface area (0.28 m<sup>2</sup>) of its base,  $P$  is the atmospheric pressure (Site A = 942.0 mbar; Site B = 945.4 mbar),  $T$  is the absolute temperature (Site A = 306.1 K; Site B = 303.8 K), and  $R$  is the gas constant (J· mol<sup>-1</sup>· K<sup>-1</sup>).

The estimated  $^3\text{He}$  fluxes of sites A, B, C and D are  $1.94 \pm 0.37 \times 10^{-8}$ ,  $0.52 \pm 0.31 \times 10^{-8}$ ,  $0.26 \pm 0.16 \times 10^{-8}$  and  $0.84 \pm 0.58 \times 10^{-8}$ , in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$  (95% CI), respectively.  $\text{CO}_2$  measurements were made only at sites A and B because of failure of the  $\text{CO}_2$  measurement device after these two measurements. The measured  $\text{CO}_2$  fluxes were  $59.3 \pm 8.3$  and  $26.1 \pm 2.6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$  (95% CI), respectively. The corresponding  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios are  $3.1 \pm 0.7 \times 10^9$  and  $5.1 \pm 3.1 \times 10^9$  (95% CI) for sites A and B, respectively. Both values are comparable to the ratios observed in the high temperature fumaroles of the north pit (average =  $5.2 \pm 2.0 \times 10^9$ ; see previous subsection), suggesting that  $\text{CO}_2$  and helium are not significantly fractionated during the transfer from the magma source. Such values are within the range of E-MORB signatures ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios in the range of  $3.3 - 4.5 \times 10^9$ ; Marty and Tolstikhin, 1998). This similarity in gas composition is consistent with the magma source of Erta Ale being derived from a mixture of MORB and OIB sources (Barrat *et al.*, 1998), and we consider these values to be representative of the magmatic gas phase in the Erta Ale area.

#### 5.2.6.4 Helium-3 fluxes and relation to other gas species in the Erta Ale area

##### A) Lava lake flux

A video recording of the plume emanating from the central pit was taken in order to estimate the dimensions and velocity of the gas emission from the lava lake.  $\text{SO}_2$ -rich emissions (light blue in the recordings) can be approximated by a circular plume with a diameter of  $14 \pm 2$  m and a velocity of about  $7 \pm 1$  m/s. The difference between the concentration of  $^3\text{He}$  in a cylinder ( $r=7 \pm 1$  m,  $v_{\text{vertical}}=7 \pm 1$  m) with an air helium isotopic composition ( $R_A$ , 5.24 ppm) and the concentration of  $^3\text{He}$  in the cylinder with a detected  $^3\text{He}$  excess yields a helium flux of  $0.15 \pm 0.09$  mol/yr. Using a  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratio of  $3.1 \pm 0.7 \times 10^9$  and our estimated  $^3\text{He}$  flux, we determined a  $\text{CO}_2$  flux of  $4.6 \pm 3.0 \times 10^8$  mol/yr for the lava lake.

The reported  $^3\text{He}$  flux is in agreement with that obtained from  $\text{SO}_2$  flux and fumarolic gas composition measurements carried out during the same sampling campaign: de Moor *et al.* (2013) reported a lava lake degassing rate of  $3.4 \times 10^8$  mol  $\text{SO}_2/\text{yr}$  (within ~30%), and thus using the fumarolic average  $\text{SO}_2/{}^3\text{He}$  ratio of  $2.8 \pm 1.0 \times 10^9$  reported in section 4.2, we calculate a  $^3\text{He}$  flux from the lava lake of  $0.12 \pm 0.06$  mol/yr, with all uncertainties

propagated. The agreement between the two different approaches shows that both the SO<sub>2</sub> and the He come from a common source (the magma) and are mixed well during degassing. This fully justifies the potential use of He isotope anomalies in air to qualify and quantify the flux of volatiles elements from a magma source.

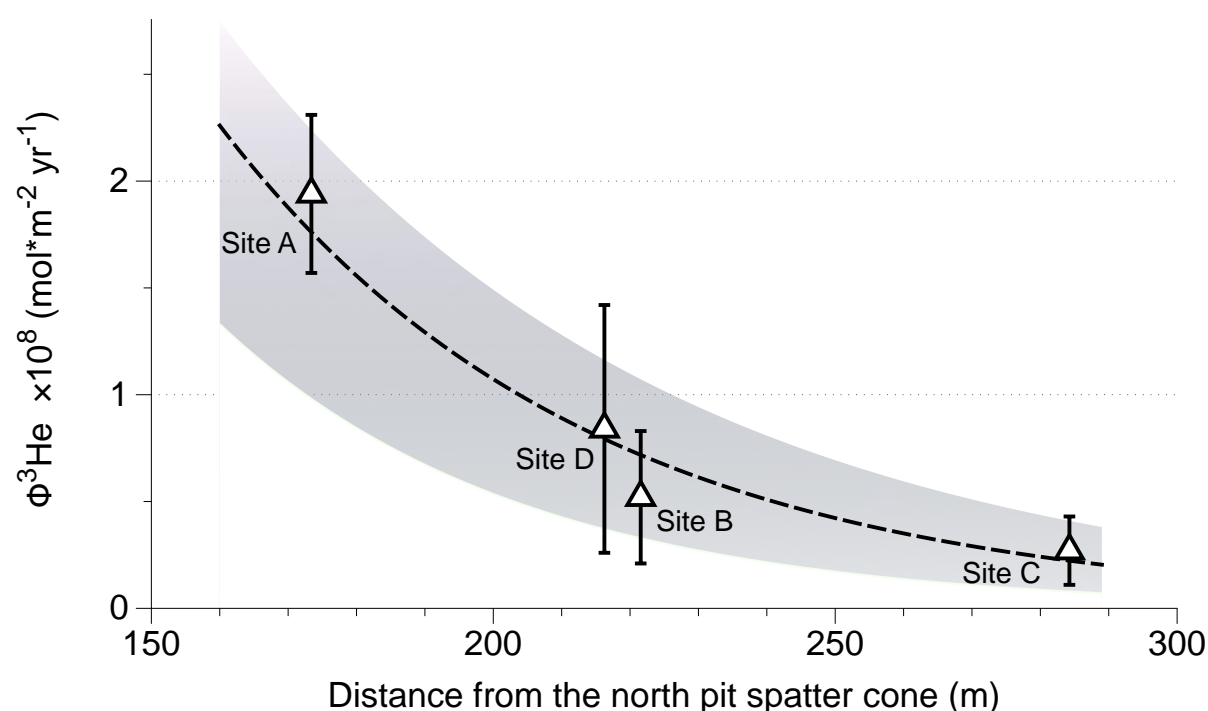
The method presented here is limited to areas marked by strong volcanic degassing over a small surface area (e.g., a lava lake or an open conduit volcano). In restricted contexts such as these, the use of He isotope variations in air may prove to be a useful tool for directly estimating the <sup>3</sup>He emissions from subaerial volcanism, which could then be compared with traditional methods. The <sup>3</sup>He fluxes determined by this method can be combined with CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He ratios measured in fumaroles to quantify the fluxes of mantle-derived CO<sub>2</sub>. The use of monitoring techniques such as differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for evaluating the gas velocity might allow the precision in <sup>3</sup>He flux estimations to be improved.

#### *B) Soil degassing flux*

The soil flux of magmatic gases, represented by the flux of <sup>3</sup>He, appears to increase with increasing proximity to the northern pit spatter cone (Fig. 5.6). These flux variations may be highly dependent on the fracturing network and on the distance from the source. An increase in the degree of fracturing when approaching the spatter cone, and a higher gas pressure close to the central conduit, may facilitate degassing and create preferential pathways for gas.

To assess this, we first assumed that degassing through the north pit rim is homogeneous around the pit. We then calculated the <sup>3</sup>He flux around the rim where the flux gradient was observed, at distances of between 150 m and 300 m from the north pit spatter cone. The data were then fitted with an exponential function and the integral was calculated to obtain the total <sup>3</sup>He flux. The end-member curve equations, taking into account the uncertainties, are  $5.05 \times 10^{-7} \exp(-0.0227 \times d)$ , and  $4.45 \times 10^{-7} \exp(-0.0186 \times d)$ , where  $d$  is the distance to the spatter cone of the north pit (Fig. 5.6). The integrated <sup>3</sup>He flux between 150 m and 300 m is 0.0007–0.0013 mol/yr, representing 1% or less of the crater lake flux (0.15 mol/yr). Clearly, this degassing rate cannot account for the flux measured outside the central pit. Indeed, de Moor *et al.* (2013) estimated that about 30–40% of SO<sub>2</sub> degassing takes place outside the central pit. This fraction is consistent with the SO<sub>2</sub> flux measurements made

by Oppenheimer *et al.* in 2003 (Oppenheimer *et al.*, 2004). If the exponential curves are extrapolated to the spatter cone in the north pit (corresponding to  $d$  between 0 m and 300 m), then the  $^3\text{He}$  flux could range from 0.04 to 0.05 mol/yr, which represents around 24% of the total  $^3\text{He}$  degassing flux, a proportion that is in better agreement with that established from the  $\text{SO}_2$  flux. However, this would also imply that the gas flux increases exponentially towards the centre of the north pit, a trend that was not observed in the  $\text{SO}_2$  flux transect made across the Erta Ale caldera by Oppenheimer *et al.* (2004).



**Figure 5.6**—Fluxes of  $^3\text{He}$  ( $f_{^3\text{He}}$ ) measured using an accumulation chamber at four sites as a function of the distance to the central spatter cone in the north pit. The dotted line is the best exponential fit of the data and the grey area represents the error in the fit.

$\text{SO}_2$  and  $^3\text{He}$  exhibit distinct physicochemical behaviour that could result in elemental fractionation during degassing processes. While  $^3\text{He}$  fluxes are not involved in any chemical reactions, the  $\text{SO}_2$  content of the gas phase can be modified by scrubbing processes, which involve secondary physico-chemical reactions such as the formation of precipitates (e.g. elemental sulphur, sulphides sulphate) and/or the dissolution of the gas phase into an aqueous phase (e.g. groundwater, surface water, water-rock interaction; e.g. Symonds *et al.* 2001). In the north pit crater area, the extensive sulphur deposition around the vent and the low

temperatures of the fumaroles ( $\leq 300$  °C) both suggest modulations of the SO<sub>2</sub> contribution by hydrothermal processes (Oppenheimer *et al.*, 2004 ; de Moor *et al.*, 2013). This sulphur deposition is the result of depressurization at the vent (de Moor *et al.*, 2013) and may decrease the SO<sub>2</sub> degassing fluxes over short time scales. However, S that has accumulated within the porous rock surrounding the lava conduit could later be heated, melted and pushed upward by the ascending magma, to produce S-saturated lavas (Butterfield *et al.*, 2011) and higher fluxes of SO<sub>2</sub> at the surface. Thus, any potential SO<sub>2</sub> degassing variations due to refluxing of accumulated S over time could partially account for the apparent discrepancy in the SO<sub>2</sub> and <sup>3</sup>He flux estimates for the north pit. However, the large discrepancy between the estimated SO<sub>2</sub> and <sup>3</sup>He fluxes (40% versus 1%, respectively, of the total flux) suggests that other causes are more likely responsible; for example, as only a small number of sites were analysed for <sup>3</sup>He, significant <sup>3</sup>He fluxes through open faults and cracks may have been missed during sampling.

### C) Degassing budget of Erta Ale

The total <sup>3</sup>He flux of Erta Ale recorded in January 2011 is estimated to be about 0.15 mol/yr from our lava lake degassing estimate, and up to 0.20 mol/yr if it is assumed that 34% of the degassing takes place outside the lava lake area (following de Moor *et al.* 2013). A similar flux of 0.19 mol/yr was calculated from the total SO<sub>2</sub> flux measured at Erta Ale ( $5.2 \times 10^8$  mol/yr; de Moor *et al.*, 2013) and the average SO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He ratio of  $2.8 \times 10^9$  determined for high temperature fumaroles. This <sup>3</sup>He flux is small compared to the global volcanic <sup>3</sup>He flux of  $\sim 10^3$  mol/yr (Marty and Tolstikhin, 1998 and refs. therein). The CO<sub>2</sub> flux of Erta Ale is about  $1 \times 10^9$  mol/yr, as calculated from the total SO<sub>2</sub> flux and from the CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratio given in section 4.2, a flux which is again small compared to the global subaerial volcanic CO<sub>2</sub> flux of  $\sim 0.8$  to  $1.3 \times 10^{13}$  mol/yr (Burton and Salerno, 2014). Thus, Erta Ale does not appear to be a strong magmatic gas emitter, probably because the supply of fresh lava is limited and because most of the activity in the lava lake involves convection of material that degassed CO<sub>2</sub> (and <sup>3</sup>He) at a depth greater than the base of the convection cell.

### 5.2.7. *Conclusions*

In this pilot study, we demonstrated that the helium isotope composition of background air in Nancy (France) and the Afar volcanic/tectonic province (NE Ethiopia) is homogenous within 2–4 permil. Nevertheless, localized variations in the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of air occur close to the ground and these can be used to trace volcanic emissions. In the Erta Ale area, we detected an excess of  $^3\text{He}$  in air above the lava lake of the central pit as well as above the rim of the north pit.

The He isotope variations allowed us to: (i) estimate a  $^3\text{He}$  flux of  $0.15 \pm 0.09$  mol/yr above the lava lake; (ii) estimate the  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratio of soil gases, a ratio which is similar to ratios observed in high temperature fumaroles and is probably representative of the volcanic gas phase in the Erta Ale area; and (iii) observe an increase in both  $^3\text{He}$  and  $\text{CO}_2$  fluxes when approaching the rim of the north pit. This gradient may indicate increasing amounts of fracturing with proximity to the crater, which could facilitate degassing. However, when integrated over the dimensions of the volcano, the soil gas flux of the sampled area cannot account for the total flux of volcanic gases. Soil  $^3\text{He}$  fluxes, estimated using an accumulation chamber at four sites on Erta Ale, show an apparent increase towards the center of the north pit. These fluxes may correspond to only around 1% or less of the crater lava lake flux. The fluxes also appear to be very low compared to the flux of  $\text{SO}_2$  from the same area, as estimated by de Moor *et al.* (2013) (about 30–40 % of the total Erta Ale  $\text{SO}_2$  flux). The difference between the He and  $\text{SO}_2$  fluxes in the north pit suggests that a large proportion of the magmatic helium could be released elsewhere in the network of fractures, although some of the discrepancy might also be linked to the different behaviour of He and  $\text{SO}_2$  in the north pit crater area.

Though this work was only a test study, and therefore the number of sampling points was very limited, we were nevertheless able to address two main aims: (i) to explore whether spatial variations in the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of air occur over a volcanic area, and (ii) to assess the potential of high precision analysis of atmospheric helium as a volcanological tool. Magmatic helium is readily diluted by atmospheric He and only in specific conditions can  $^3\text{He}$  excesses be observed. Nevertheless, we believe that the potential of this method is high, although it would need to be targeted at very specific regions in which care would have to be taken to identify sampling sites where the air is most likely to contain  $^3\text{He}$  excesses. In specific regions

with highly localized magmatic sources, such as lava lakes,  $^3\text{He}$  excesses in air could be used to complement other tracers for the quantification of mantle-derived gases. Further studies should focus on areas that present high rates of mantle-derived degassing (potentially equal to or more than around  $0.15 \text{ mol } ^3\text{He/yr}$ ) such as the Kilauea volcano in Hawaii, which, like Erta Ale, hosted a lava lake in the past and is located within a hotspot area.

#### **5.2.8. Acknowledgments.**

The development of the analytical and sampling method was supported by the European Research Council (grant no. 267255) and by the Deep Carbon Observatory (DCO). Its application to the study of volcanic gas fluxes was supported by the DCO and by a grant from the Lounsbery Foundation. This work is dedicated to our colleague and friend Pete Burnard, who sadly passed away shortly after the 2015 field trip. Working with him in the laboratory and in the exciting field conditions in Afar was a privilege.



# Conclusions et perspectives

L'étude systématique de plusieurs gaz à l'état de trace dans l'atmosphère fut encouragée par les risques économiques et sociaux liés aux répercussions des changements climatiques. Les changements potentiels anthropiques des gaz nobles atmosphériques, classés parmi les dix plus abondants gaz à l'état de trace, ont pourtant été relativement peu étudiés et sont ainsi peu connus. Au CRPG, quelques rares variations de la composition isotopique en hélium ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) ont pu être détectées dans l'air de la couche limite de l'atmosphère (0 - 3 km d'altitude) grâce ;

- à l'instrumentation utilisée (*e.g.* ligne de purification, spectromètre de masse Helix SFT, système de pompage) ;
- au développement par Mabry *et al.* (2013) d'un système de mesure permettant la mise en application d'analyses d'intercalation ;
- au type de traitement appliqué sur les mesures isotopiques en hélium adapté pour nos conditions particulières de laboratoire ;
- à une composition isotopique en hélium, voisine entre le standard et les échantillons permettant de minimiser les effets de « mémoire ».

Au CRPG, l'incertitude des mesures à long terme est de l'ordre de  $\sim 2$  ‰ (déviations standard - SD) ou de  $\sim 1$  ‰ (intervalle de confiance à 95 %) pour 40 analyses d'intercalation répétées sur un même échantillon d'air prélevé dans le parc de Brabois (Villers-lès-Nancy, France).

Les résultats de nos recherches nous ont permis d'approfondir notre compréhension sur la dynamique des isotopes de l'hélium dans l'atmosphère à l'échelle temporelle et spatiale. Dans un tel contexte de changement climatique, les isotopes de l'hélium auraient pu s'avérer un outil précieux pour le traçage des émissions de polluants anthropiques provenant, par exemple, des exploitations de combustibles fossiles riches en  ${}^4\text{He}$  radiogénique. Nos résultats suggèrent que ces émissions ne sont toutefois pas assez élevées pour induire une variation globale significative du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air dans le temps et dans l'espace.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Lupton et Graham (1991), Hoffman et Nier (1993), Lupton et Evans (2004, 2013) et Mabry *et al.* (2013). Dans le chapitre 3, nous avons rapporté des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  similaires pour les échantillons d'air en provenance de la France (1910 - 2016 ; boules de pétanque, carburateur, réservoirs d'air) et de Cape Grim (1978 - 2016 ; réservoirs d'air archivés). Les résultats combinés pour Cape Grim et pour la France fournissent une tendance de  $-0.0005 \pm 0.0246$  ‰/an entre 1910 et 2016, soit  $-0.05 \pm 2.46$  ‰ sur 106 ans. L'absence de variation temporelle significative pourrait être liée au bilan entre la production mondiale d'hélium par les gaz naturels, tendant à diminuer le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{air}}$  de  $\sim 0.22$  ‰ sur 91 ans (Mabry *et al.*, 2015), et la libération par les essais nucléaires, tendant à augmenter ce rapport de  $\sim 0.26$  ‰ depuis 1943. Au niveau mondial, le rapport isotopique de l'hélium semble relativement stable, indiquant un mélange efficace des masses d'air. Quelques exceptions sont toutefois possibles pour quelques régions à travers le monde, exhibant des variations toutefois inférieures à 4 ‰, notamment en Antarctique où les précipitations aurorales apportent une quantité importante de  $^3\text{He}$  et à Tokyo où de  $^3\text{He}$  peut être libéré par des émissions anthropiques (Fukushima Dai-Ichi) et/ou volcaniques. Des investigations supplémentaires sur plusieurs jours devraient être effectuées afin de bien discerner si ces anomalies perdurent dans le temps ou résultent de phénomènes survenant sur de courtes durées. Afin de discerner quelles sont les sources potentielles, des analyses supplémentaires devraient être effectuées pour des échantillons d'air collectés sur une certaine période de temps, pour des sites affectés par : (i) des activités anthropiques (e.g. Fukushima Dai-Ichi) ; (ii) des activités naturelles (e.g. les volcans de l'archipel japonais). Pour définir l'origine des masses d'air, l'étude de la trajectoire des vents (modèle inverse HYSPLIT — NOAA) combinée à des analyses supplémentaires de plusieurs gaz (e.g.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $^3\text{H}$ ) pourrait s'avérer utile. Globalement, nos résultats confortent l'utilisation du rapport isotopique de l'hélium comme standard d'hélium inter-laboratoire pour des mesures de hautes précisions.

Dans la région volcanique de l'Afar (Éthiopie), des excès en  $^3\text{He}$  ont permis le traçage et la quantification des gaz réactifs émis localement à proximité d'un lac de lave. La variation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  détectée dans deux échantillons d'air prélevés au-dessus d'un lac de lave situé dans le cratère volcanique de l'Erta Ale, de l'ordre de 1 ‰, nous a permis d'évaluer un flux de  $^3\text{He}$  de  $0.15 \pm 0.09$  mole/an. Un flux similaire, de  $0.12 \pm 0.06$  mole/an, est fourni par la composition des fumeroles ( $\text{SO}_2/^3\text{He}$ ) et par le flux de  $\text{SO}_2$  du lac de lave (Moor *et al.*, 2013). L'augmentation du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  et de la concentration en  $\text{CO}_2$  au cours du temps

dans une chambre inversée placée sur la surface du sol a permis d'estimer les flux de sol de  $^3\text{He}$  et de  $\text{CO}_2$  ainsi que le rapport  $^3\text{He}/\text{CO}_2$ . L'étude des flux de sol au volcan de l'Erta Ale nous a suggéré que les flux diffusifs de l'hélium sont négligeables par rapport aux flux survenant par les fractures et les conduits ouverts.

**Nos conclusions principales peuvent être résumées comme suit :**

- La composition isotopique de l'hélium dans l'atmosphère est demeurée relativement stable globalement dans l'espace et dans le temps depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle, malgré les émissions atmosphériques anthropiques de  $^3\text{He}$  (activités nucléaires) et/ou de  $^4\text{He}$  (exploitation des combustibles fossiles).
- De légères variations du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dans l'air pourraient cependant survenir très localement dans certaines régions particulières (e.g. Antarctique, Japon, Éthiopie), sur une certaine période de temps, en fonction de l'origine des masses d'air et des échanges survenant avec la haute atmosphère.
- Le dégazage d'un lac de lave (Erta Ale, Éthiopie) peut induire des excès d'environ 1 % dans l'air proximal.
- Les flux de sol en  $^3\text{He}$  peuvent être estimés en région volcanique par l'utilisation d'une chambre d'accumulation.
- Les excès détectés en  $^3\text{He}$  peuvent être utilisés dans des régions restreintes afin de tracer les émissions simultanées de gaz polluants comme le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{SO}_2$ .



# Références bibliographiques

- Acocella V. (2006). Regional and local tectonics at Erta Ale caldera, Afar (Ethiopia). *Journal of Structural Geology*, **28**, p.1808 – 1820.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A., Belloti R., Boezio, M., Bogomolov E.A., Bongi M., Bonvicini V., Bottai S., Bruno A. et Cafagna F. (2016). Measurements of Cosmic-Ray Hydrogen and Helium Isotopes with PAMELA Experiment. *The Astrophysical Journal*, **818** (1), p.68.
- Aguilar M., Alcaraz J., Allaby J., Alpat B., Ambrosi G., Anderhub H. *et al.* (2011). Isotopic composition of light nuclei in cosmic rays: results from AMS-01. *The Astrophysical Journal*, **736** (2), p. 105.
- Ahrens C.D. (2012). *Meteorology today: an introduction to weather, climate, and the environment*. Cengage Learning.
- AIEA V. (1992). *Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation*.
- Aldrich L., Nier A. (1948). The occurrence of  $^3\text{He}$  in natural sources of helium. *Physical Review*, **74**(11), p.1590 – 1594.
- Allard P., Carbonnelle J., Dajlevic D., Le Bronec J., Morel P., Robe M.C. Maurenas J.M. Faivre-Pierret R., Martin D., Sabroux J.C., Zettwoog P. (1991). Eruptive and diffuse emissions of  $\text{CO}_2$  from Mount Etna, *Nature*, **351**, p. 387 – 391.
- Allard P. (1992). Correction to « global emissions of helium-3 by subaerial volcanism ». *Geophysical Research Letters*, **19**(20), p. 2103 – 2103.
- Austin J., Li F. (2006). On the relationship between the strength of the Brewer-Dobson circulation and the age of stratospheric air. *Geophysical Research Letters*, **33** (17).
- Aristidi E., Agabi K., Azouit M., Fossat E., Vernin J., Travouillon T., *et al.* (2005). An analysis of temperatures and wind speeds above Dome C, Antarctica. *Astronomy & Astrophysics*, **430** (2), p. 739 – 746.
- Arndt N., Menzies M.A. (2005). The Ethiopian Large Igneous Province. Accessed online on 31 August 2010.
- Ayalew D., Barbey P., Marty B., Reisberg L., Yirgu G., Pik R. (2002). Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with ethiopian continental flood basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(8), p. 1429 – 1448.
- Axford W.I. (1972). The interaction of the solar wind with the interstellar medium. NASA Special Publication, **308**, p.609.

- Baker J., Chazot G., Menzies M. Thirlwall M. (1998). Metasomatism of the shallow mantle beneath Yemen by the Afar plume implications for mantle plumes, flood volcanism, and intraplate volcanism. *Geology*, **26**(5), 431– 434.
- Ballentine C. J., O'Nions R. K. (1991). The nature of mantle neon contributions to Vienna Basin hydrocarbon reservoirs: *Earth and Planetary Science Letters*, **113**, p. 553 – 567.
- Ballentine C.J., O'Nions R.K., Coleman, M.L. (1996). A Magnus opus: Helium, neon, and argon isotopes in a North Sea oilfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (5), p. 831 – 849.
- Ballentine C.J., Schoell M., Coleman D., Cain B.A. (2001). 300-Myr-old magmatic CO<sub>2</sub> in natural gas reservoirs of the west Texas Permian basin. *Nature* **409**, p. 327– 331.
- Ballentine C.J. Burnard P.G. (2002). Production, release and transport of noble gas in the continental crust. *Reviews in mineralogy and geochemistry*. **47**(1), p. 481– 538.
- Banks P., Holzer T. (1969). High-latitude plasma transport : the polar wind. *Journal of Geophysical Research*, **26**, p. 6317– 6332.
- Barberi F., Varet J. (1970). The Erta Ale volcanic range (Danakil depression, Northern Afar, Ethiopia). *Bulletin Volcanologique*. **34** (4), p. 848 – 917.
- Barberi F., Ferrara G., Santacrose R., Treuil M., Varet J. (1975). A transitional basalt-pantellerite sequence of fractional crystallization, the boina centre (afar rift, ethiopia). *Journal of Petrology*, **16**(1), p. 22 – 56.
- Barberi F., Santacrose R. (1980). The Afar stratoid series and the magmatic evolution of East African rift system. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, **22**, p.891 – 899.
- Barberi F., Varet J. (1977) Volcanism of Afar: Small-scale plate tectonics implications. *Geological Society of America Bulletin* **88** (9), p. 1251 – 1266.
- Barberi F., Civetta L., Varet J. (1980). Sr isotopic composition of Afar volcanics and its implication for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**, p. 247 – 259.
- Barberi F., Santacrose R., Varet J. (1982). Chemical aspects of rift magmatism. Continental and oceanic rifts, p. 223 – 258.
- Barrat J., Fourcade S., Jahn B., Cheminée J.L., Capdevila R. (1998). Isotope (Sr, Nd, Pb, O) and trace-element geochemistry of volcanics from the Erta Ale range (Ethiopia). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **80** (1), p. 85 – 100.
- Bastow I., Stuart G., Kendall J., Ebinger C. *et al.* (2005). Upper-mantle seismic structure in a region of incipient continental breakup: Northern Ethiopian Rift, *Geophysical Journal International*, **162**(2), p. 479 – 493.

- Bates D.R., McDowell M.R.C. (1957). Atmospheric helium. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, **11** (3-4), 200 – 208.
- Bates D.R., McDowell, M.R.C. (1959). Escape of helium. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, **16** (3-4), p. 393 – 394.
- Baubron J., Allard P., Sabroux J., Tedesco D., Toutain, J. (1991). Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *Journal of the Geological Society, London*, **148**, p. 571– 576.
- Beatty J.J., Ficenec D.J. Tobias S., Mitchell J.W., McKee S., Nutter S., *et al.* (1993). The cosmic-ray He-3/He-4 ratio from 100 to 1600 MeV/amu. *The Astrophysical Journal*, **413**, p.258 – 280.
- Bellahsen N., Faccenna C., Funiciello F., Daniel J., Jolivet L. (2003). Why did Arabia separate from Africa? Insights from 3-D laboratory experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, **216**(3), p. 365 – 381.
- Benoit M., Nyblade A., VanDecar J. (2006). Upper mantle P-wave speed variations beneath Ethiopia and the origin of the Afar hotspot, *Geology*, **34**(5), p. 329 – 332.
- Bertrand H., Chazot G., Blichert-Toft J., Thorvald S. (2003). Implications of widespread high-volcanism on the Arabian Plate for Afar mantle plume and lithosphere composition, *Chemical Geology*, **198**(1), p. 47 – 61.
- Bianchi D., Sarmiento J. L., Gnanadesikan A., Key R.M., Schlosser P., Newton R. (2010). Low helium flux from the mantle inferred from simulations of oceanic helium isotope data. *Earth and Planetary Science Letters*, **297**(3), p. 379 – 386.
- Blanchard M.B., Brownlee D.E., Bunch T.E., Hodge P.W., Kyte, F.T. (1980). Meteoroid ablation spheres from deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **46**, p.179 – 190.
- BLM (2008). Analysis of natural gases, 1917-October 2008, U.S. Bureau of Mines Publication PB2009500006. National Technical Information Service, Alexandria, V.A.
- Bodmer R., Bochsler P. (1998). The helium isotopic ratio in the solar wind and ion fractionation in the corona by inefficient Coulomb drag. *Astronomy and Astrophysics*, **337**, p. 921 – 927.
- Boehnke P., Caffee M.W., Harrison, T.M. (2015). Xenon isotopes in the MORB source, not distinctive of early global degassing. *Geophysical Research Letters*, **42** (11), p. 4367 – 4374.

- Bosch A., Mazor E. (1988). Natural gas association with water and oil as depicted by atmospheric noble gases: case studies from the southeastern Mediterranean Coastal Plain. *Earth and Planetary Science Letters*, **87** (3), p.338 – 346.
- Boucher C., Lan T., Marty B., Burnard P.G., Fischer T.P., *et al.* (2017). Atmospheric helium isotope composition as a tracer of volcanic emissions: A case of Erta Ale volcano, Ethiopia. *Chemical Geology*, 2017.
- Brennwald M.S., Vogel N., Figura S., Vollmer M.K., Langenfelds R., Steele L. P., Maden C., Kipfer R. (2013). Concentrations and isotope ratios of helium and other noble gases in the earth's atmosphere during 1978 – 2011. *Earth and Planetary Science Letters*, **366**, p. 27 – 37.
- Brennan S.T., East J.A. (2015). The US Geological Survey National Helium Resource Assessment. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.
- Brewer A.W. (1949). Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **75** (326), p.351 – 363.
- Brownlee D.E. (1985). Cosmic dust: collection and research. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*. **13**, p.147 – 173.
- Brownlee D.E., Bates B., Schramm L. (1997). The elemental composition of stony cosmic spherules. *Meteoritics & Planetary Science*, **32**, p.157 – 175.
- Bühler F., Axford W., Chivers H., Marti K. (1976). Helium isotopes in an aurora. *Journal of Geophysical Research*, **81**(1), p. 111 – 115.
- Burnard P.G., Farley, K.A. (2000). Calibration of pressure-dependent sensitivity and discrimination in Nier-type noble gas ion sources. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **1** (7).
- Burton M., Salerno G. (2014). Global volcanic CO<sub>2</sub> fluxes have been underestimated due to neglect of light scattering processes. In *EGU General Assembly Conference Abstract*. **16**, p.11 340.
- Butchart N., Scaife AA. (2001). Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and troposphere in a changing climate. *Nature*, **410**, p. 799 – 802.
- Butchart N., Scaife A.A., Bourqui M., De Grandpré J., Hare S.H.E., Kettleborough J., *et al.* (2006). Simulations of anthropogenic change in the strength of the Brewer-Dobson circulation. *Climate Dynamics*, **27** (7-8), 727 – 741.



- Butchart N., Austin J., Knight J.R., Scaife A.A., Gallani M.L. (2000). The response of the stratospheric climate to projected changes in the concentrations of well-mixed greenhouse gases from 1992 to 2051. *Journal of Climate*, **13**, p. 2142 – 2159.
- Butterfield D.A., Nakamura K.I., Takano B., Lilley M.D., Lupton J.E., Resing J.A., Roe K.K. (2011). High SO<sub>2</sub> flux, sulfur accumulation, and gas fractionation at an erupting submarine volcano. *Geology*, **39** (9), p.803 – 806
- Caffee M.W., Hudson G.B., Velsko C., Huss G.R., Alexander E.C., Chivas A.R. (1999). Primordial noble gases from Earth's mantle: identification of a primitive component. *Science*, **285** (5436), p. 2115 – 2118.
- Caracausi A., Avive G., Burnard P.G., Füre E., Marty B. (2016). Chondritic xenon in the Earth's mantle. *Nature*, **533** (7601), p. 82 – 85.
- Caron J.M., Gauthier A.G. (2007). Planete terre. Editions OPHRYS.
- Cartigny P., Pineau F., Aubaud C., Javoy M. (2008). Towards a consistent mantle carbon flux estimate: insights from volatile systematics (H<sub>2</sub>O/Ce, δD, CO<sub>2</sub>/Nb) in the North Atlantic mantle (14°N and 34°N). *Earth and Planetary Science Letters*, **265**, p. 672 – 685.
- Cauquoin A., Jean-Baptiste P., Risi C., Fourré É., Landais A. (2016). Modeling the global bomb tritium transient signal with the AGCM LMDZ-iso: A method to evaluate aspects of the hydrological cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **121** (21).
- Chang S., Van der Lee S. (2011). Mantle plumes and associated flow beneath Arabia and East Africa, *Earth and Planetary Science Letters*, **302**(3– 4), p. 448 – 454.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Raco B., Marini L. (1998). Soil CO<sub>2</sub> flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, **13**, p. 543 – 552.
- Chiyu K. (1993). Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. Technical report.
- Chu D., Gordon R.G. (1998). Current plate motions across the Red Sea. *Geophysical Journal International*, **135**(2), p.313 – 328.
- Clarke W.B., Jenkins W., Top Z. (1976). Determination of tritium by mass spectrometric measurement of <sup>3</sup>He. *The international journal of applied radiation and isotope*, **27** (9), p. 515 – 522.
- Coulié E., Quidelleur X., Gillot P., Courtillot V., Lefèvre J., Chiesa S. (2003). Comparative K–Ar and Ar/Ar dating of Ethiopian and Yemenite Oligocene volcanism : implications for timing and duration of the Ethiopian traps. *Earth and Planetary Science Letters*, **206**(3), p. 477 – 492.

- Courtillot V., Armijo R., Tapponnier P. (1987). Kinematics of the Sinai triple junction and a two-phase model of Arabia-Africa rifting. *Geological Society London, Special Publications*, **28**(1), p. 559 – 573.
- Courtillot V., Jaupart C., Manighetti I., Tapponnier P., Besse J. (1999). On causal links between flood basalts and continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters*, **166**(3), p. 177 – 195.
- Craig H., Lal D. (1961). The production rate of natural tritium. *Tellus* **13** (1). p. 85-105. <http://dx.doi.org/10.1111/j.2153-3490.1961.tb00068.x>.
- Craig H., Clarke W.B., Beg, M.A. (1975). Excess  $^3\text{He}$  in deep water on the East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**, p. 125 – 132.
- Craig, H., Lupton, J. (1981). 11. Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust. The oceanic lithosphere, **7**, p. 391.
- Davidson T., Emerson, D. (1990). Direct determination of the he-3 content of atmospheric air by mass-spectrometry. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **95**(D4), p. 3565 – 3569.
- Debayle E., Lévêque J., Cara M. (2001). Seismic evidence for a deeply rooted low- velocity anomaly in the upper mantle beneath the northeastern Afro/Arabian continent. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**(3), p. 423 – 436.
- Delaygue G., Masson V., Jouzel J., Koster R.D., Hearly R.J. (2000). The origin of Antarctic precipitation: a modeling approach. *Tellus B*, **52**(1), p. 19 – 36.
- de Meijer R.D., Van Westrenen W. (2008). The feasibility and implications of nuclear georeactors in Earth's core-mantle boundary region. *South African Journal of Science*, **104**(3-4), p. 111 – 118.
- de Moor J.M., Fischer T.P., King P.L., Botcharnikov R.E., Hervig R.L., Hilton D.R., Barry P. H., Mangasini F., Ramirez C. (2013a). Volatile-rich silicate melts from oldoinyo lengai volcano (tanzania) : Implications for carbonatite genesis and eruptive behavior. *Earth and Planetary Science Letters*, **361**, p. 379 – 390.
- de Moor J.M., Fischer T.P., Sharp Z.D., *et al.* (2013b). Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua) volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **14**, p. 4076 – 4108.
- Deniel C., Vidal P., Coulon C., Vellutini P.J., Piguet P. (1994). Temporal evolution of mantle sources during continental rifting: the volcanism of Djibouti (Afar). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **99**(B2), p. 2853 – 2869.

- Denson N.M. (1959). Uranium in coal in the western United States (Vol. 1055). US Government Printing Office.
- Dobson G.M.B., Brewer A.W. (1951). Water vapour in the upper air. In *Compendium of meteorology* (pp.311 – 319). American Meteorological Society.
- Dobson G.M., Harrison D.N., Lawrence J. (1929). Measurements of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions. Part III. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 122 (790), 456 – 486.
- Dobson G.M.B. (1956). Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 236 (1205), 187 – 193.
- Dobson G.M.B. (1973). Atmospheric ozone and the movement of the air in the stratosphere. *Pure and Applied Geophysics*, **106** (1), 1520 – 1530.
- Du J. (1992).  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios and heat flow in the continental rift valley, eastern China. *Chinese Journal of Geochemistry*, **11**, p. 237 – 243.
- Du J., Liu W. (1991). Isotopic geochemistry of non-hydrocarbons in natural gases from Sanshui Basin, Guangdong Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, **11**, p. 237 – 243.
- Dunkerton T. (1978). On the mean meridional mass motions of the stratosphere and mesosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **35** (12), 2325 – 2333.
- Duprat J., Engrand C., Maurette, M., Gounelle, M., Kurat G., Hammer C. (2005). The micrometeorite program at Dome C. In *Dome C Astronomy and Astrophysics Meeting* (eds. M. Giard, F. Casoli et F. Paletou), p. 51 – 56. EAS Pub. Series.
- Duprat J., Engrand C., Maurette M., Kurat G., Gounelle M., Hammer C. (2007). Micrometeorites from Central Antarctic snow: The CONCORDIA collection. *Advance in Space Research*, **39**, p. 605 – 611.
- Durand B. (1993). Composition and structure of organic matter in immature sediments. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry. Éditions Technip, Paris, FRA*, p.79 – 100.
- Dyer A.J., Hicks, B.B. (1968). Global spread of volcanic dust from the Bali eruption of 1963. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **94** (402), 545 – 554.
- Ebinger C., Sleep N. (1998). Cenozoic magmatism throughout east Africa resulting from impact of a single plume. *Nature*, **395**(6704), p. 788 – 791.

- Eisenbud M., Bennett B., Blanco R.E. (1979). Tritium in the environment. NCRP Report No. 62. In *Behaviour of tritium in the environment*.
- Elliot T., Ballentine C.J., O'Nions, R.K., Ricchiuto, T. (1993). Carbon, helium, neon, and argon isotopes in a Po Basin natural gas field, *Chemical Geology*, **106** (3-4), p. 429 – 440.
- Ernst R.E. (2014). Large igneous provinces. Cambridge University Press.
- Etiopie G., Lombardi S. (1995). Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, **193**, p. 291 – 300.
- Faramawy S., Zaki T., Sakr AA.E. (2016). Natural gas origin, composition and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **34**, p. 34 – 54.
- Farley K., Maier-Reimer E., Schlosser P., Broecker W.S. (1993). Constraints on mantle He fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model. *Geophysical Research Letters*, **100**, p. 3829 – 3839.
- Fouquet Y., Ondreas H., Charlou J., Donval J., Radfordknoery J., Costa I., Lourenco N., Tivey M. (1995). Atlantic lava lakes and hot vents. *Nature*, **377**, p. 201 – 201.
- Fourré E., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Baumier D., Petit J.R., Jouzel, J. (2006). Past and recent tritium levels in Arctic and Antarctic polar caps. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**, p. 56 – 64.
- Gammon R.H., Sundquist E.T., Fraser, P.J. (1985). History of carbon dioxide in the atmosphere. *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*, p. 25 – 62.
- Ganapathy R., Brownlee D.E., Hodge, P.W. (1978). Silicate spherules from deep-sea sediments: confirmation of extraterrestrial origin. *Science*, **201**, p.1119 – 1121.
- Ganino C., Arndt N.T. (2009). Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces. *Geology*, **37**(4), p. 323 – 326.
- Garcia-Munoz M., Mason G.M., Simpson J.A. (1975). The anomalous He-4 component in the cosmic-ray spectrum at below approximately 50 MeV per nucleon during 1972-1974. *The Astrophysical Journal*, **202**, p. 265-275.
- Geiss J., Bühler F., Cerrutti H., Eberhardt P., Filleux C.H., Meister J., Signer P. (2004). The Appolo SWC experiment: results, conclusions, consequences. *Space Science Reviews*, **110** (3), p. 307-335.
- George R., Rogers N., Kelley S. (1998). Earliest magmatism in Ethiopia: evidence for two mantle plumes in one flood basalt province. *Geology*, **26**(10), p.923-926.

- Gerlach T.M. (1981). Restoration of new volcanic gas analyses from basalts of the Afar Region: Further evidence of CO<sub>2</sub>-degassing trends, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **10** (1), p. 83 – 91.
- Gerlach T.M., (1989). Degassing of carbon dioxide from basaltic magma at spreading centers: I. Afar transitional basalts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **39**(2-3), p. 211 – 219.
- Gerlach T. (1993). Oxygen buffering of kilauea volcanic gases and the oxygen fugacity of kilauea basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(4), p. 795 – 814.
- Giggenbach W.F., Le Guern F. (1976). The chemistry of magmatic gases from Erta'Ale, Ethiopia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**(1), p. 25 – 30.
- Gilfillan S., Haszedline S., Stuart F., Gyore D., Kilgallon R., Wilkinson M. (2014). The application of noble gases and carbon stable isotopes in tracing the fate, migration and storage of CO<sub>2</sub>. *Energy Procedia*, **63**, p. 4123 – 4133.
- Gluckauf E. (1946). A micro-analysis of the helium and neon contents of air. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **185** (1000), p. 98 – 119.
- Gluckauf E., Paneth F.A. (1946). The helium content of atmospheric air. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **185** (1000), p.89 – 98.
- Godfrin H., Gianèse C. (2014). Crise de l'hélium: l'inquiétude persiste. *Reflets de la physique*, (39), p. 19 – 21.
- Gold T. (1985). The origin of natural gas and petroleum, and the prognosis for future supplies. *Annual Review of Energy*, **10**(1), p. 53 – 77.
- Gosse J.C., Phillips F.M. (2001) Terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Reviews*, **20**(14), p.1475 – 1560.
- Guétat P., Douche C., Hubinois J.C. (2008). Le tritium et l'environnement : sources, mesures et transferts. *Radioprotection* **43** (04), p. 547 – 569.
- Güleç N., Hilton D., Mutlu H. (2002). Helium isotope variations in turkey : relationship to tectonics, volcanism and recent seismic activities. *Chemical Geology*, **187**(1), p.129 – 142.
- Graham D.W. (2002). Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **47**, p. 247 – 317.

- Hall T.M., Plumb R.A. (1994). Age as a diagnostic of stratospheric transport. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, **99** (D1), p.1059 – 1070.
- Halldórsson S.A., Hilton D.R., Scarsi P., Abebe T., Hopp J. (2014). A common mantle plume source beneath the entire East African Rift System revealed by coupled helium-neon systematics. *Geophysical Research Letters*, **41**(7), p.2304 – 2311.
- Halmer M.M., Schmincke H.U., Graf H.F. (2002). The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **115**(3), p. 511 – 528.
- Hammond J., Kendall J.-M., Stuart G., Keir D., Ebinger C., Ayele A., Belachew M. (2011). The nature of the crust beneath the afar triple junction : Evidence from receiver functions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **12**(12).
- Hansen S.E., Nyblade A.A. (2013). The deep seismic structure of the Ethiopia/Afar hotspot and the African superplume. *Geophysical Journal International*, **194**(1), p. 118 –124.
- Happell J.D., Östlund G., Masson A.S. (2004). A history of atmospheric tritium gas (HT) 1950-2002. *Tellus B*, **56** (3), p.183 – 193.
- Harris A., Flynn L., Rothery D., Oppenheimer C., Sherman S. (1999). Mass flux measurements at active lava lakes : Implications for magma recycling. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **104**(B4), p. 7117 – 7136.
- Hess V.F. (1912). Penetrating radiation in seven free balloon flights. *Physics Zeits*, **13** (1084), p.1 – 4.
- Hilton D.R., Halldórsson S.A., Barry P.H., Fischer T.P., de Moor J.M., Ramirez C.J., Mangasini F., Scarsi P. (2011). Helium isotopes at Rungwe Volcanic Province, Tanzania, and the origin of East African plateau, *Geophysical Research Letters*, **38** (21).
- Hilton D. R., Porcelli D. (2003). Noble gases as mantle tracers. *Treatise on geochemistry*, **2**, p. 277 – 318.
- Hilton D.R., Craig H. (1989). The Siljan deep well: Helium isotope results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, p. 3311 – 3316.
- Hiyagon H., Kennedy B.M. (1992). Noble gases in CH<sub>4</sub>-rich gas fields, Alberta, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**. p. 1569 – 1590.
- Hoffman J., Nier A. (1993). Atmospheric helium isotopic ratio. *Geophysical Research Letters*, **20**(2), p. 121–123.
- Hofmann C., Courtillot V., Feraud G., Rochette P., Yurgu G., Ketefo E., Pik R. (1997). Timing of the Ethiopian flood basalt event and implications for plume birth and global change. *Nature*, **389**(6653), p.838 – 841.

- Hofstetter R., Beyth M. (2003). The Afar Depression: interpretation of the 1960-2000 earthquakes. *Geophysical Journal International*, **155**(2), p.715 – 732.
- Holland G., Ballentine C.J., Cassidy M. (2009). Primordial krypton in the terrestrial mantle is not solar. *Geochemica et Cosmochimica Acta Supplement*, 73, p. 544.
- Holland G., Stuart G. (2013). The Noble Gases as Geochemical Tracers, chapter Application of Noble Gases to the Viability of CO<sub>2</sub> storage, pages 177 – 223. Springer.
- Holland H. D., Turekian K. K. (2010). *Geochemistry of Earth Surface Systems : A derivative of Treatise on Geochemistry*. Academic Press.
- Holland P., Emerson D. (1987). A determination of the helium-4 content of nearsurface atmospheric air within the continental united states. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **92**(B12), p. 12 557–12 566.
- Hollenbach D.F., Herndon J.M. (2001). Deep-earth reactor: nuclear fission, helium, and the geomagnetic field. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **98** (20), p. 11085 – 11090.
- Holton J.R. Haynes P.H., McIntyre M.E., Douglass A.R., Rood R.B., Pfister L. (1995). Stratosphere-troposphere exchange. *Reviews of geophysics*, **33**(4), p. 403 – 439.
- Holzer T., Axford W. (1971). Interaction between interstellar helium and the solar wind. *Journal of Geophysical Research*, **76**(28), p. 6965 – 6970.
- Honda M., McDougall I., Patterson D.B., Douglis A., Clague D.A. (1991). Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts.
- Honda M., McDougall I., Patterson D.B., Douglis A., Clague D.A. (1993). Noble gases in submarine pillow basalt glasses from Loihi and Kilauea, Hawaii: a solar component in the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57** (4), p. 859 – 874.
- Hooker P. J., Bertrami R., Lombardi S., O'Nions R.K., Oxburgh E.R., (1985). Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, p. 2505 – 2513.
- Houghton J.T., Filho L.G.M., Callender B.A., Harris N., Kattenberg A., Maskel, K. (1995). *Climate change 1995: The science of climate change*, Cambridge University Press, New York.
- Houghton R.A. Hackler J.L. in *Trends: A Compendium of Data on Global Change* (Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, TN, 2002), <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/landuse/houghton/houghton.html>.

- Jean-Baptiste P. (1992a). Helium-3 Distribution in the deep world ocean, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, p. 219 – 240.
- Jean-Baptiste P., Mantsi F., Dapoigny A., Stievenard M. (1992b). Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the  $^3\text{He}$  ingrowth method. *International journal of radiation applications and instrumentation. Part A. Applied radiation and isotopes*, **43** (7), p. 881 – 891.
- Jenden P. D., Kaplan I. R., Poreda R. J., Craig H. (1988). Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, p. 851– 861.
- Jenden P.D., Kaplan I.R., Hilton D.R., Craig H. (1993) Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields, *U.S. Geological Survey Professional Papers*. **1570**, p. 31 – 56.
- Joffe S., Garfunkel Z. (1987). Plate kinematics of the circum Red Sea- a re-evaluation. *Tectonophysics*, **141**(1-3), p.5 – 22.
- Johnson D., Axford W. (1969). Production and loss of  $^3\text{He}$  in the earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **74**, p. 2433 – 2438.
- Johnson H. (1971). Astrophysical flow problems. PhD thesis, Univ. Calif. San Diego.
- Jouzel J., Merlivat L., Pourchet M., Lorius, C. (1979). A continuous record of artificial tritium fallout at the South Pole (1954-1978). *Earth and Planetary Science Letters*, **45**, p. 188 – 200.
- Jouzel J., Merlivat L., Mazaudier D., Pourchet M., Lorius, C. (1982). Natural tritium deposition over Antarctica and estimation of the mean global production rate. *Geophysical Research Letters*, **9**, p. 1191 – 1194.
- Kalinowski M.B. (2004). International control of tritium for nuclear nonproliferation and disarmament. CRC Press.
- Kehm K., Flynn G.J., Sutton S.R., Hohenberg C.M. (2002). Combined noble gas and trace element measurements on individual stratospheric interplanetary dust particles. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**(10), p. 1323 – 1335.
- Kelly T.D., Bleiwas D.I., Pacheco N., Madrid P.J., Hamak J. E. (2016). Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States: Helium Statistics, Data Series 140, (U.S. Geological Survey).



- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen H. Yin SB., Halliday A.N. (2009). Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(17), p. 5150–5188.
- Kockarts G. (1973). Helium in the terrestrial atmosphere. *Space Science Reviews*, **14**(6), p. 723–757.
- Kockarts G. et Nicolet M. (1962). Le problème aéronomique de l'hélium et de l'hydrogène neutre. In *Annales de Geophysique*, **18**, p. 269–290.
- Korostelev F. (2015). La lithosphère du point triple Aden-Afar-sud mer Rouge et du golfe d'Aden: magmatisme et rupture continentale (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- Krylov A.Y., Mamyrin B.A., Khabarin, L.A., Mazina T.I., Silin Y.I. (1974). Helium isotopes in ocean floor bedrock. *Geokhimiya*, **8**, p. 1220–1225.
- Kulongoski J. T., Hilton D. R., Izbicki J. A. (2003). Helium isotope studies in the Mojave desert, California : implications for groundwater chronology and regional seismicity. *Chemical Geology*, **202**(1), p. 95–113.
- Kurz M.D., Jenkins W.J., Hart, S.R. (1982). Helium isotope systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature* **297**, p. 42–46.
- Lahitte P., Gillot P.-Y., Kidane T., Courtillot V., Bekele A. (2003). New age constraints on the timing of volcanism in central Afar, in the presence of propagating rifts. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **108**(B2).
- Langenfelds R.L., Fraser P.J., Francey R.J., Steele L.P., Porter L.W., Allison C.E. (1996a). The Cape Grim Air Archive: The first 17 years, 1978-1995. In: Francey R.J., Dick A.L. Derek N. (eds), *Baseline Atmospheric Program (Australia) 1994-1995*. Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmospheric Research, Melbourne, Australia, p. 53–70.
- Langenfelds R.L., Francey R.J., Steele L.P., Keeling R.F., Bender M.L., Battle M., Budd W.F. (1996b). Measurements of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio from the Cape Grim Air Archive and three independent flask sampling programs. *Baseline Atmospheric Program Australia*, p.57–70.
- Langenfelds R.L. (2002). Studies of the Global Carbon Cycle using Atmospheric Oxygen and Associated Tracers. Ph.D. Thesis University of Tasmania.
- Langenfelds R.L., van der Schoot M.V., Francey R.J., Steele L.P., Schmidt M., Mukai, H. (2005). Modification of air standard composition by diffusive and surface processes. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, **110** (D13).

- Lässer R. (2013). Tritium and helium-3 in metals, 9. Springer Science & Business Media.
- Le Brun M. (2008). La composition isotopique en He de fluides recueillis au niveau de la mer de Marnana: traçage de la source des fluids dans le système de la faille Nord Anatolienne. Mémoire de master sous la direction de Pete Burnard et Sylvain Bourlange, Vandoeuvre-lès-Nancy, École Nationale Supérieure de Géologie.
- Leech H.W., O'Gallagher, J.J. (1978). The isotopic composition of cosmic-ray helium from 123 to 279 MeV per nucleon-A new measurement and analysis. *The Astrophysical Journal*, **221**, p.1110 – 1123.
- Le Guern F., Carbonnelle, J., Tazieff, H. (1979). Erta'ale lava lake : heat and gas transfer to the atmosphere. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **6**(1), p. 27 – 48.
- Le Pichon X.T., Gaulier J.M. (1988). The rotation of Arabia and the Levant fault system. *Tectonophysics*, 153(1-4), p.271 – 294.
- Leroy S., Razin P., Autin J., Bache F., d'Acremont E., Watremez, L. *et al.* (2012). From rifting to oceanic spreading in the Gulf of Aden: a synthesis. *Arabian Journal of Geosciences*, **5** (5), 859 – 901.
- Levy H., Mahlman J. D., Moxim W. J. (1980). A stratospheric source of reactive nitrogen in the unpolluted troposphere. *Geophysical Research Letters*, **7** (6), p. 441 – 444.
- Li F., Waugh D.W., Douglass A.R., Newman P.A., Pawson S., Storlarski R.S., Strahan S.E. Nielson J.E. (2012). Seasonal variations of stratospheric age spectra in the Goddard Earth Observing System Chemistry Climate Model (GEOSCCM). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **117** (D5).
- Lipman P.W. (1997). Subsidence of ash-flow calderas : relation to caldera size and magma-chamber geometry. *Bulletin of volcanology*, **59**(3), p. 198 – 218.
- Lowenstern J.B., Evans W.C., Bergfeld D., Hunt A.G. (2014). Prodigious degassing of a billion years of accumulated radiogenic helium at Yellowstone. *Nature*, **506** (7488), p.355 – 358.
- Lucas L.L., Unterweger M.P. (2000). Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, **105**(4), p. 541.
- Ludwig K.R. (2003). User's manual for Isoplot 3.00: a geochronological toolkit for Microsoft Excel (No.4). Kenneth R. Ludwig.
- Lupton J. (1973). Direct accretion of  $^3\text{He}$  and  $^3\text{H}$  from cosmic rays. *Journal of Geophysical Research*, **78**(34), p. 8330 – 8337.

- Lupton J., Craig H. (1975). Excess  $^3\text{He}$  in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth Planet Sci Lett.* **26**, p. 133 – 139.
- Lupton J.E., Weiss R.F., Craig H. (1977). Mantle helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift. *Nature*, **267** (5612), p. 603 – 604.
- Lupton, J., Evans, L. (2004). The atmospheric helium isotope ratio : Is it changing? *Geophysical research letters*, **31**(13).
- Lupton J., Evans L. (2013). Changes in the atmospheric helium isotope ratio over the past 40 years. *Geophysical Research Letters*, **40**(23), p. 6271 – 6275.
- Lupton J., Graham D. (1991). Comment on "a ten year decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity. *Geophysical Research Letters*, **18**, p. 482 – 485.
- Lupton J.E. (1983). Terrestrial inert gases-isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, **11**, p. 371 – 414.
- Mabry J., Lan T., Boucher C., Burnard P., Brennwald M., Langenfelds R., Marty B. (2015). No evidence for change of the atmospheric helium isotope composition since 1978 from re-analysis of the cape grim air archive. *Earth and Planetary Science Letters*, **428**, p. 134 – 138.
- Mabry J., Lan T., Burnard P., Marty B. (2013). High-precision helium isotope measurements in air. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, p. 1903 – 1910.
- Mamyrin B.A., Anufriev G.S., Kamenskii I.L., Tolstikhin I.N. (1970). Determination of the isotopic composition of atmospheric helium. *Geochemistry International*, **7**, p. 498 – 505.
- Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N. (1984). Helium isotopes in nature, volume 3. Elsevier, Amsterdam.
- Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N. (2013). Helium isotopes in nature. Vol. 3. Elsevier.
- Marcantonio F., Anderson R.F., Higgins S., Stute M., Schlosser P., Kubik P. (2001). Sediment focusing in the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography*, **16** (3), p. 260 – 267.
- Marland G. Boden T.A. Andres R.J. in Trends: A Compendium of Data on Global Change (Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, TN, 2003), [http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/meth\\_reg.htm](http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.htm).
- Marty B. (1989). Neon and xenon isotopes in morb : implications for the earth-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*. **94** (1-2), p. 45 - 56.
- Marty B., O'Nions R.K., Oxburgh E.R., Martel D., Lombardi S. (1992). Helium isotopes in Alpine regions. *Tectonophysics*, **206**, p.1 – 8.

- Marty B., Torgersen T., Meynier V., O'Nions R.K., de Marsily G. (1993a). Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger aquifer, Paris Basin. *Water Resource Research*, **29**, p. 1025 – 1036.
- Marty B., Appora I., Barrat J.A.A., Deniel C., Vellutini P., Vidal P. (1993b). He, Ar, Sr, Nd and Pb isotopes in volcanic rocks from Afar: Evidence for a primitive mantle component and constraints on magmatic sources. *Geochemical Journal*, **27**, p. 219 – 228.
- Marty B., Pik R., Gezahegn Y. (1996). Helium isotopic variations in Ethiopian plume lavas: Nature of magmatic sources and limit on lower mantle contribution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **144**, p. 223 – 237.
- Marty B., Tolstikhin I.N. (1998). CO<sub>2</sub> fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, **145**(3), p. 233 – 248.
- Masarik J., Beer J. (2009). An updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **114**(D11).
- Mason A.S., Östlund H.G. (1979). Atmospheric HT and HTO: V. Distribution and large-scale circulation. In *Behaviour of Tritium in the Environment*.
- Matsuda J.I., Matsumoto T., Suzuki, A. (2010). Helium in old porcelain : The historical variation of the he isotopic composition in air. *Geochemical Journal*, **44**(3), p. e5 – e9.
- Matsumoto T., Maruoka T., Shimoda G., Obata H., Kagi H., Suzuki K., *et al.* (2013). Tritium in Japanese precipitation following the March 2011 Fukushima Daiichi nuclear plant accident. *Science of the Total Environment*, **445**, p. 365 – 370.
- McIntyre M.E. (1980). An introduction to the generalized Lagrangian-mean description of wave, mean-flow interaction. *pure and applied geophysics*, **118** (1), p.152 – 176.
- Merlin J. C. (2013). *Comment va la Terre? Climat et réchauffement*. Société des Ecrivains.
- Mewaldt R.A., Stone E.C., Vidor S.B., Vogt R.E. (1976). Isotopic and elemental composition of the anomalous low-energy cosmic-ray fluxes. *The Astrophysical Journal*, **205**, p. 931 – 937.
- Michel R.L. (1976). Tritium inventories of the world oceans and their implications, *Nature*, **263**, p. 103 – 106.
- Mohr S., Ward J. (2014). Helium Production and Possible Projection. *Minerals*, **4**(1), p. 130 – 144.
- Montelli R., Nolet G., Dahlen T., Masters G. (2005). A comparison of plume images in P-and S-wave tomography. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.

- Moore B.J. (1976). Analyses of natural gases, 1917-1974. U.S. Bureau of Mines, National Technical Information Service, PB-251202.
- Moreira M. (2013). Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochemical Perspectives*, **2**(2), p. 229 – 230.
- Morrison P., Pine, J. (1955). Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **62**(3), p. 71 – 92.
- Mühle J., Huang J., Weiss R.F., Prinn R.G., Miller B.R., *et al.* (2009). Sulfuryl fluoride in the global atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **114**(D5).
- Mühle J., Ganesan A.L., Miller B.R., Salameh P.K., Harth C.M., *et al.* (2010). Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**(11), p. 5145 – 5164.
- Muller R. (2012). Stratospheric ozone depletion and climate change. Royal Society of Chemistry.
- Murgatroyd R.J., Singleton, F. (1961). Possible meridional circulations in the stratosphere and mesosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **87** (372), p.125–135.
- Myers Z.D., Seo E.S., Abe K., *et al.* (2001). In *the International Cosmic Ray Conference*, **1805**.
- Nakanishi M., Tamaki K., Kobayashi K. (1992) A new Mesozoic isochron chart of the northwestern Pacific Ocean: Paleomagnetic and tectonic implications. *Geophysical Research Letters*, **19**, p. 693 – 696.
- Ni M., Wang Y., Yuan B., Jiang J., Wu, Y. (2013). Tritium supply assessment for ITER and DEMONstration power plant. *Fusion Engineering and Design*, **88** (9), p. 2422 – 2426.
- Nicolet M. (1961). Helium, an important constituent in the lower exosphere. *Journal of Geophysical Research*, **66** (7), p. 2263 – 2264.
- Nier A.O., Schlutter, D.J. (1992). Extraction of helium from individual IDPs and lunar grains by pulse heating. *Meteoritics*, **27**.
- O'Doherty S., Cunnold D.M., Miller B.R., Mühle J., McCulloch A., *et al.* (2009). Global and regional emissions of HFC-125 (CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) from in situ and air archive atmospheric observations at AGACE and SOGE observatories. *Journal Geophysical Research - Atmospheres*, **114**, D23304.
- Okada S., Momoshima N. (1993). Overview of tritium: characteristics, sources and problems. *Health Physics*, **65** (6), p. 595 – 609.

- Okino K., Shimakawa Y., Nagano S. (1994) Evolution of the Shikoku Basin. *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, **46**, p. 463 – 479.
- Oliver B.M., Bradley J.G., Farrar H. (1984). Helium concentration in the earth's lower atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(9), p. 1759 – 1767.
- Oppenheimer C., Francis P. (1997). Remote sensing of heat, lava and fumarole emissions from erta'ale volcano, ethiopia. *International Journal of Remote Sensing*, **18**(8), p. 1661–1692.
- Oppenheimer C., Francis P. (1998). Implications of longeval lava lakes for geomorphological and plutonic processes at Erta'Ale volcano, north afar. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **80**, p. 101 – 111.
- Oppenheimer C., McGonigle A., Allard P., Wooster M., Tsanev V. (2004). Sulfur, heat, and magma budget of Erta'Ale lava lake, Ethiopia. *Geology* **32**, p. 509 – 512.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. (1984). The Microbial origin of fossil fuels. *Scientific American*, **251**, p.44 – 51.
- Oxburgh E.R., O'Nions R.K., Hill R.I. (1986). Helium isotopes in sedimentary basins: *Nature*, **324**, p. 632 – 635.
- Ozima M., Podosek F. (1983). Geochemistry of Noble Gases. *Cambridge Univ. Press*.
- Ozima M., Podosek F.A. (2002). Noble Gas Geochemistry. *Cambridge University Press*, p. 286.
- Padrón E., Pérez N.M., Hernández P.A., Sumino H., Melián G., Barrancos J., Nolasco D. and Padilla G. (2012). Helium emission at Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. *Chemical Geology*, **312**, p.138 – 147.
- Padrón E., Padilla G., Hernández P.A., Pérez M., Calvo D., Nolasco D., Barrancos J., Melián G., Dionis S. and Rodriguez F. (2013). Soil gas geochemistry in relation to eruptive fissures on Timanfaya volcano, Lanzarote Island (Canary Islands, Spain), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **250**, p. 91 – 99.
- Parkinson K. (1981). An improved method for measuring soil respiration in the field. *Journal of Applied Ecology*, p. 221 – 228.
- Peng T.H., Wanninkhof R. Bullister J.L. Feely R.A., Takahashi T. (1998). Quantification of decadal anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements, *Nature*, **396**, p. 560 – 563.
- Péron O., Gégout C., Reeves B., Rousseau G., Montavon G., Landesman C. (2016). Anthropogenic tritium in the Loire River estuary, France. *Journal of Sea Research*, **118**, p. 69 – 76.

- Perrier F., Richon P., Byrdina S., France-Lanord C., Rajaure S., *et al.* (2009). A direct evidence for high carbon dioxide and radon-222 discharge in central nepal. *Earth and Planetary Science Letters*, **278**(3), p. 198 – 207.
- Pierce A.P., Gott G.B., Mytton J.W., Faul H. (1964). Uranium and helium in the panhandle gas field, texas, and adjacent areas: *US Geological Survey Professional Paper*.
- Pierson-Wickmann A-C., Marty B., Ploquin A. (2001). Helium trapped in historical slags: a search for temporal variation of the He isotopic composition of air. *Earth and Planetary Science Letters*, **6052**, p.1 – 11.
- Pik R., Marty B., Carignan J., Lavé J. (2003). Stability of the upper Nile drainage network (ethiopia) deduced from (U–Th)/He thermochronometry : implications for uplift and erosion of the afar plume dome. *Earth and Planetary Science Letters*, **215**(1), p. 73 – 88.
- Pik R., Marty B., Hilton D. (2006). How many mantle plumes in Africa? The geochemical point of view. *Chemical Geology*, **226**, p. 100 – 114.
- Pinti D.L., Marty B. (1995). Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France: Implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (16), p. 3389 – 3404.
- Pinti D.L. Marty B. (1998). Separation of noble gas mixtures from petroleum and their isotopic analysis by mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **824** (1), p.109 – 117.
- Pinti D.L., Marty B. (2000). Noble gases in oil and gas fields: origins and processes. *Fluids Basin Evolution*, p. 160 – 196.
- Platzner IT. (1997). Modern isotope ratio mass spectrometry, In *Chemical analysis, John Wiley et Sons, Chicester*, **145**, p. 1 – 530.
- Plumb R.A. (2007). Tracer interrelationships in the stratosphere. *Reviews of Geophysics*, **45** (4).
- Poreda R., Craig H. (1989). Helium isotope ratios in circum-Pacific volcanic arcs. *Nature* **338**, p. 473 – 477.
- Poreda R.J., Jenden P.D., Kaplan I.R., Craig H. (1986). Mantle Helium in Sacramento basin natural gas wells. *Geochimica et cosmochimica acta*, **50**, 2847 – 2853.
- Pujol M., Marty B., Burgess R. (2011). Chondritic-like xenon trapped in Archean rocks: a possible signature of the ancient atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **308** (3), 298 – 306.

- Pujol M., Marty B., Burgess R. (2013). Reply to comment on "Chondritic-like xenon trapped in Archean rocks: A possible signature of the ancient atmosphere" by Pujol M., Marty B., Burgess R., *Earth and Planetary Science Letters*, **371**, p. 296 – 298.
- Pusey W.C. (1973). How to Evaluate potential oil and gas source rocks. *World Oil*, **176**, p. 71 – 75.
- Pyle D. (1992). The volume and residence time of magma beneath active volcanoes determined by decay-series disequilibria methods. *Earth and Planetary Science Letters*, **112**, p. 61 – 73.
- Raupach M.R., Marland G., Ciais P., Le Quéré C., Canadell J.G., Klepper G., Field C.B. (2007). Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104** (24), p.10288 – 19292.
- Reddmann T., Ruhnke R., Versick S., Kouker W. (2010). Modeling disturbed stratospheric chemistry during solar-induced NO<sub>x</sub> enhancements observed with MIPAS/ENVISAT. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **115** (D1).
- Reimer O., Menn W., Hof M., Simon M., Davis A.J., Labrador A.W., *et al.* (1998). The Cosmic-Ray <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He Ratio from 200 MeV per Nucleon-1 to 3.7 GeV per Nucleon-1. *The Astrophysical Journal*, **496** (1), p.490.
- Rice D.D. (1992). Controls, habitats, and resource potential of ancient bacterial gas. In: Vially, R. (Ed.), *Bacterial Gas. Editions Technip, Paris, FRA*, p.91 – 118.
- Rietmeijer F.J.M. (1998). Interplanetary dust particles. In *Planetary Materials* (ed. J.J. Papike), p. 2/1 - 2/95. Mineralogical Society of America, Washington DC.
- Rind D., Lerner J., McLinden C., (2001). Changes of tracer distributions in the doubled CO<sub>2</sub> climate. *Journal of Geophysical Research*, **106** (D22), p. 28 061 – 28 080.
- Ritsema J., Heijst H., Woodhouse J., (1999). Complex shear wave velocity structure imaged beneath Africa and Iceland, *Science*, **286**(5446), p. 1925.
- Roberts D.G., Bally A.W. (2012). *Regional geology and tectonics: Phanerozoic passive margins, cratonic basins and global tectonic maps*. Elsevier.
- Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J. (2002). The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, **48**, p.245 – 251.
- Rowland J.V. Baker E., Ebinger C.J. Keir D., Kidane T., Biggs J., Hayward N., Wright T.J. (2007). Fault growth at a nascent slow-spreading ridge: 2005 Dabbahu rifting episode, Afar. *Geophysical Journal International*, **171** (3), 1226 – 1246.
- Rstudio Team, *RStudio: Integrated Development for R*, 2015, RStudio, Inc.; Boston, MA  
URL (<http://www.rstudio.com/>).



- Ruegg J. (1975). Main results about the crustal and upper mantle structure of the djibouti region (TFAI). Afar Depression of Ethiopia, **1**, p. 120 – 134.
- Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J. L., Wanninkhof R., Wong C.S. Wallace D.W.R., Tilbrook B. Millero F.J. Peng TH, Kozyr A., Ono T., Rios A. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, **305**(5682), p. 367 – 371.
- Sakata S., Sano Y., Maekawa T., Igari S.-I. (1997). Hydrogen and carbon isotopic composition of methane as evidence for biogenic origin of natural gases from the green tuff basin, Japan. *Organic Geochemistry*, **26**(5), p. 399 – 407.
- Sano, Y. (1998). Time rate of atmospheric <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He change: constraints from South Pacific deep seawater. *Journal of Science Hiroshima University Ser. C*, **11**, 113-118.
- Sano Y., Furukawa Y., Takahata N. (2010). Atmospheric helium isotope ratio : Possible temporal and spatial variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(17), p. 4893 – 4901.
- Sano Y., Hara T., Takahata N., Kawagucci S., Honda M., Nishio Y., Tanikawa W., Hasegawa A., Hattori K. (2014). Helium anomalies suggest a fluid pathway from mantle to trench during the 2011 Tohoku-Oki earthquake. *Nature communucations*, vol. 5.
- Sano Y., Marty B., Burnard P. (2013). Noble gases in the atmosphere. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (pp. 17 – 31). Springer Berlin Heidelberg.
- Sano Y., Nakajima J. (2008). Geographical distribution of <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios and seismic tomography in Japan. *Geochemical Journal*, **42**(1), p. 51 – 60.
- Sano Y., Tokutake T., Takahata N. (2008). Accurate measurement of atmospheric helium isotopes. *Analytical Sciences*, **24**(4), p. 521 – 525.
- Sano Y., Takahata N., Igarashi G., Koizumi N., Sturchio N.C. (1998). Helium degassing related to the kobe earthquake. *Chemical geology*, **150**(1), p. 171 – 179.
- Sano Y., Wakita H. (1985), Geographical Distribution of <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He Ratios in Japan: Implications for Arc Tectonics and Incipient Magmatism. *Journal Geophysical Research.*, **90**, p. 8729 –8741.
- Sano Y., Wakita H., Makide Y., Tominaga T. (1989). A ten-year decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity. *Geophysical Research Letters*, **16**(12), p. 1371 – 1374.
- Sano, Y., Wakita, H., Makide, Y., Tominaga, T. (1991) A ten-year decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity–reply. *Geophysical Research Letters*, **18**(3), 486 – 488.

- Sano Y., Wakita H. (1988a). Precise measurement of helium isotopes in terrestrial gases, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **61**, p. 1153 – 1157.
- Sano Y., Wakita H., Sheng X. (1988b). Atmospheric helium isotope ratio. *Geochemical Journal*, **22**(4), p. 177 – 181.
- Sarda P., Staudacher T., Allègre C.J. (1998). Neon isotopes in submarine basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **91** (1), 73 – 88.
- Sawyer G.M., Oppenheimer C., Tsanev V.I., Yirgu G. (2008). Magmatic degassing at Erta'Ale volcano, Ethiopia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **178** (4), p. 837 – 846.
- Scarsi P., Craig H. (1996). Helium isotope ratios in Ethiopian rift basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **144** (3), p. 505 – 516.
- Schell W.R., Sauzay G., Payne B.R. (1974). World distribution of environmental tritium. *Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere*, IAEA, Vienna, p. 375 – 395.
- Searle R. (1975). The dispersion of surface waves across southern afar. *Afar Depression of Ethiopia*, **1**, p. 120 – 134.
- Sebai A., Zumbo V., Féraud G., Bertrand H., Hussain A.G., Giannerini G., Campredon R. (1991).  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of alkaline and tholeiitic magmatism of Saudi Arabia related to the early Red Sea Rifting. *Earth and Planetary Science Letters*, **104**(2-4), p.473 – 487.
- Sheldon W., Kern J. (1972). Atmospheric helium and geomagnetic field reversals. *Journal of Geophysical Research*, **77**(31), p. 6194 – 6201.
- Sherwood Lollar B., Westgate T.D., Ward J.A., Slater G.F., Lacrampe-Couloume G. (2002). Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature*, **416** (4), p.522 – 524.
- Sheth H. C. (2007). 'Large Igneous Provinces (LIPs)': Definition, recommended terminology, and a hierarchical classification. *Earth-Science Reviews*, **85**(3), p. 117 – 124.
- Smart D.F., Shea M.A. (1985). Galactic cosmic radiation and solar energetic particles. *Handbook of Geophysics and the Space Environment*. p. 6 – 1.
- Solomon D.K., Poreda R.J., Schiff S.L., Cherry J.A. (1992). Tritium and helium-3 as groundwater age tracers in the Border aquifer. *Water Resources Research*, **28**(3), p. 741 – 755.
- Speight J.G. (2007). *Natural Gas: a Basic Handbook*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.

- Steiger R.H. et Jäger E. (1977). Subcommittee on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **36**, p. 359 – 362.
- Stohl A., Seibert P., Wotawa G. (2012). The total release of xenon-133 from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *Journal of environmental radioactivity*, **112**, p. 155 – 159.
- Stohl A., Seibert P., Wotawa G., Arnold D., Burkhart J.F., Eckhardt S., *et al.* (2012). Xenon-133 and caesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12** (5), p. 2313 – 2343.
- Stuart F. M., Lass-Evans S., Fitton J. G., Ellam R.M. (2003). High  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes. *Nature* **424**, p. 57 – 59.
- Tans P., Conway T., Nakazawa T. (1989). Latitudinal distribution of the sources and sinks of atmospheric carbon-dioxide derived from surface observations and an atmospheric transport model. *Journal of Geophysical Research- Atmosphere*, **94**(D4), p. 5151 – 5172.
- Taylor C.B. (1968). A comparison of tritium and strontium-90 fallout in the Southern Hemisphere. *Tellus* 20: 559–576. <http://dx.doi.org/10.1111/j.2153-3490.1968.tb00400.x>.
- Taylor S., Lever J.H., Harvey R.P. (2000). Numbers, types and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**, p.651 – 666.
- Tazieff H., Le Guern F., Carbonnelle J., Zettwoog P. (1972). Étude chimique des fluctuations des gaz éruptifs du volcan Erta'Ale (Afar Ethiopia). *C.R. Acad. Sci. Series D*, **274**, p. 1003 – 1006.
- Tereda K., Toru Y., Hideyasu K., Takaaki N., Tomoki N., Toshio M., Hajime Y. *et al.* (2001). General characterization of Antarctic micrometeorites collected by the 39 th Japanese Antarctic Research Expedition: Consortium studies of KARE AMMs (III). *Antarctic meteorite research*, **14**, p.89.
- Thordarson T., Self S., Oskarsson N., Hulsebosch T. (1996). Sulfur, chlorine, and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD Laki (Skaftar Fires) eruption in Iceland. *Bulletin of Volcanology*, **58**, p. 205 – 225.
- Tolstikhin I.N. (1975). Helium isotopes in the Earth's interior and in the atmosphere: a degassing model of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **26** (1), p. 88 – 96.
- Tolstikhin I.N., Marty B. (1998). The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling. *Chemical Geology*, **147** (1), 27 – 52.

- Tongish C.A. (1980). Helium- its relationship to geologic systems and its occurrence with the natural gases, nitrogen, carbon dioxide, and argon. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation RI8444.
- Torgersen T. (1989). Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chemical Geology. Isotope Geoscience section*, **79**(1), p. 1 – 14.
- Torgersen T. (2010). Continental degassing flux of  $^4\text{He}$  and its variability. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **11**(6).
- Torgersen T., Clarke W. (1985). Helium accumulation in groundwater, i : an evaluation of sources and the continental flux of crustal  $^4\text{He}$  in the great artesian basin, australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, p. 1211–1218.
- Torgersen T., Ivey G. (1985). Helium accumulation in groundwater, ii : A model for the accumulation of the crustal  $^4\text{He}$  degassing flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**(11), p. 2445 – 2452.
- United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations, UNSCEAR, (2000). Reports to the General Assembly. United Nations, New York.
- U.S. Geological Survey, 2014, Helium statistics, in Kelly, T.D., and Matos, G.R., comps., Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140, accessed 17 april 2017, at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>.
- Vollmer M.K., Miller B.R., Rigby M., Reimann S., Mühle J., *et al.* (2011). Atmospheric histories and global emissions of the anthropogenic hydrofluorocarbons HFC-365mfc, HFC-245fa, HFC-227ea, et HFC-236fa. *J. Geophys. Res. - Atmospheres*, **116** (D08304).
- Wagenbach D., Legrand M., Fischer H., Pichlmayer F., Wolff, E.W. (1998). Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *Journal of Geophysical Research*, **103**(D9), p.11007 – 11020.
- Wakita H., Sano, Y. (1983).  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in CH<sub>4</sub>-rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, **305**, p. 792 – 794.
- Wakita H., Sano Y., Urabe A. Nakamura Y. (1990). Origin of methane-rich natural gas in Japan-Formation of gas fields due to large submarine volcanism. *Applied Geochemistry*, **5**, p. 263 – 278.
- Walt M. Ed (1965). Auroral Phenomena: Experiments and Theory (Vol.1). Stanford University Press.

- Wang J.Z., Seo E.S., Anraku K., Fujikawa M., Imori M., Maeno T. *et al.* (2002). Measurement of cosmic-ray hydrogen and helium and their isotopic composition with the BESS experiment. *The Astrophysical Journal*, **564** (1), p. 244.
- Waugh D., Hall T. (2002). Age of stratospheric air: Theory, observations, and models. *Reviews of Geophysics*, **40** (4).
- Webber W.R., Golden R.L., Stochaj S.J., Ormes J.F., Strittmatter R.E. (1991). A measurement of the cosmic-ray H-2 and He-3 spectra and H-2/He-4 and He-3/He-4 ratios in 1989. *The Astrophysical Journal*, **380**, p.230 – 234.
- Wefel J.P., Ahlen S.P., Beatty J.J., Bower C.R., Clem J., Ficenec D.J., *et al.* (1995). Measurements of cosmic ray helium during the 1991 solar maximum. In *International Cosmic Ray Conference*, **2**, p. 630.
- Welhan T.A., Craig H. (1983). Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids at 21°N on the East Pacific Rise. In *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers*. Springer US, p.391– 409.
- Welhan J.A., Poreda R., Lupton J.E., Craig H. (1978). Gas chemistry and helium isotopes at Cerro Prieto: Proceed. I Symp. on the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico, Sept. 20-22, 1978, San Diego, p. 113 – 118.
- Whalen B.A., Miller J.R., McDiarmid I.B. (1971). Sounding rocket observations of particle precipitation in a polar-cap electron aurora. *Journal of Geophysical Research*, **76** (28), 6847 – 6855.
- Wieler R. (2014). 15.19 Noble Gas Mass Spectrometry, In: treatise on Geochemistry, Holland, H. et Turekian, K., Volume 15 : Analytical Geochemistry/ Inorganic INSTR. Analysis, Second editions, ISBN: 978-0-08-098300-4. p. 355-373.
- Wignall P.B. (2001). Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews*, **53**(1), p. 1 – 33.
- Winckler G., Fischer H. (2006). 30,000 years of cosmic dust in Antarctic ice. *Science*, **313**(5786), p. 491.
- Wittenberg L.J. (1993). Non-Lunar <sup>3</sup>He resources. In *2nd Wisconsin Symp. Helium-3 and Fusion Power*, p. 19 – 26.
- Woldegabriel G., Aronson J.L., Walter R.C. (1990). Geology, geochronology, and rift basin development in the central sector of the main Ethiopia Rift. *Geological Society of America Bulletin*, **102** (4), p. 439 – 458.

- World Meteorological Organization et United States. Office of Mission to Planet Earth. (1995). *Scientific Assessment of Ozone Depletion, 1994 (No. 37)*. World Meteorological Organization.
- Xiaobao Z., Liyuan M., Jianping C., Mingliang S., Jianqi T., Xiufen L., Chenpeng S. (2005). Crude oil He and Ar isotopic characteristics and their geochemical significance: an example from the Gangxi oil field in the Huanghua depression. *Annals of Geophysics*.
- Xu S., Nakai S., Wakita H. (1995a). Helium isotope compositions in sedimentary basins in China. *Applied Geochemistry*, **10**, p. 643 – 656.
- Xu S., Nakai S., Wakita H., Wang, X. (1995b). Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao Basin, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, p. 4675 – 4683.
- Yirgu G., Ebinger C.F., Maguire P.K. (2006). The afar volcanic province within the East African Rift System: introduction. *Geological Society, London, Special Publications*, **259**(1), p.1 – 6.
- Zartman R.E., Wasserburg G.J., Reynolds J.H. (1961). Helium, argon, and carbon in some natural gases, *Journal of Geophysical Research*, **66**, p. 277 – 306.
- Zelenski M. E., Fischer T.P., de Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. (2013). Trace elements in the gas emissions from the erta ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chemical Geology*, **357**, p. 95 – 116.
- Zerriffi M. (1996). Tritium: the environmental, health, budgetary, and strategic effects of the Department of Energy's decision to produce tritium. Institute for Energy and Environmental Research (IEER) Technical Report (janvier 1996).



## RÉSUMÉ

Le rapport isotopique de l'hélium atmosphérique ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) est lié aux flux naturels et anthropiques de  ${}^3\text{He}$  et de  ${}^4\text{He}$  en provenance de la Terre (et de l'espace pour  ${}^3\text{He}$ ). Les activités industrielles ont émis des gaz riches en  ${}^4\text{He}$  radiogénique (exploitation des combustibles fossiles) et en  ${}^3\text{He}$  (activités nucléaires). Du fait de ces flux d'hélium, il a été proposé que le rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air a varié dans le temps et dans l'espace. De telles variations pourraient permettre l'utilisation de ce rapport comme nouveau traceur des émissions atmosphériques de polluants anthropiques et/ou naturelles. Pour vérifier ces possibilités, nous avons entrepris la mesure haute-précision (2-6‰,  $2\sigma$ ) de la composition isotopique de l'hélium atmosphérique au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Université de Lorraine et Centre National de la Recherche Scientifique, Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Nous avons effectué des analyses d'intercalation avec un spectromètre de masse double collecteur (Helix Split Flight Tube de la société Thermo Instruments). Au cours de ces analyses, plusieurs analyses individuelles d'un échantillon d'air sont effectuées en alternance avec un standard d'air. Nous n'avons détecté aucune évidence de variation temporelle du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air de France piégé dans des boules de pétanque (1965, 1990, 2010, 2013), dans des réservoirs métalliques (2010, 2016) et dans un carburateur de voiture (1910). Nous avons également re-analysé des échantillons d'air ancien prélevés dans des réservoirs métalliques depuis 1978 à Cape Grim (Tasmanie, Australie). En incluant les mesures de Mabry *et al.* (2015) pour certains de ces réservoirs, nous obtenons une tendance commune de  $-0.05 \pm 2.46$  ‰, montrant l'absence de variation statistiquement significative sur une période de 106 ans. Au niveau mondial, nous avons seulement détecté deux échantillons d'air sur seize (Dôme C, Antarctique; Tokyo, Japon) dont les compositions sont statistiquement distinctes, marquées par des excès en  ${}^3\text{He}$  de  $2.0 \pm 1.4$  ‰, et  $1.7 \pm 1.5$  ‰, respectivement (intervalle de confiance de 95%). Ces excès pourraient être liés aux flux d'hélium locaux par : (i) les précipitations aurorales en Antarctique ; (ii) les volcans et/ou les déchets nucléaires (Fukushima Dai-ichi) au Japon. Dans la région de l'Afar (Éthiopie), nous avons détecté des excès en  ${}^3\text{He}$  de  $\sim 1$  % au-dessus du lac de lave du volcan Erta Ale, pouvant être utilisés pour tracer des gaz réactifs (*e.g.*  $\text{CO}_2$ ) simultanément émis. Ces excès sont toutefois rapidement dilués dans les masses d'air régionales. L'isolation des gaz libérés par le sol du cratère de l'Erta Ale à l'aide d'un contenant inversé placé à sa surface a permis d'évaluer les flux diffusifs en  ${}^3\text{He}$  (*via* l'augmentation du rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  dans l'air isolé) et en  $\text{CO}_2$ . Globalement, cette thèse conforte l'utilisation de  $R_A$  comme standard inter-laboratoire. Dans certaines régions (Dôme C, Japon), une investigation plus poussée dans le temps devrait être effectuée pour contraindre les sources d'hélium atmosphérique pouvant engendrer de faibles variations locales.

*Mots-clés : hélium, isotopes, gaz nobles, atmosphère*

## ABSTRACT

The helium isotopic composition of air ( $R_A = {}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.39 \times 10^{-6}$ ) is related to the natural and anthropogenic fluxes of  ${}^3\text{He}$  and  ${}^4\text{He}$  from the Earth (and from space for  ${}^3\text{He}$ ). Industrial activities emit gases enriched in radiogenic  ${}^4\text{He}$  (exploitation of fossil fuels) and in  ${}^3\text{He}$  (nuclear activities). It has been proposed that the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio in air has varied over time and also spatially because of these helium fluxes. Such variations could allow the use of this ratio as a new tracer of anthropogenic and/or natural pollutants. To verify these possibilities, we undertook high-precision measurements of the composition of atmospheric helium (2-6‰,  $2\sigma$ ) at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (University of Lorraine, Centre National de Recherche Scientifique, Vandoeuvre-lès-Nancy, France). We performed sample-standard bracketing analyses with a double collector Helix SFT Mass Spectrometer. During each of these analyses, several individual analyses of an air sample are conducted in alternation with an air standard. We found no evidence of temporal variation of the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio in French air trapped in petanque balls (1965, 1990, 2010, 2013), metallic tanks (2010, 2016) and in a carburettor (1910). Including the measurements of Mabry *et al.* (2015) for the Cape Grim air archive (Tasmania, Australia), we obtained a trend of  $-0.05 \pm 2.46$ ‰ over 106 years. At the global level, we only detected two air samples out of sixteen (Dôme C-Antarctica, Tokyo-Japan) whose compositions are statistically distinct, marked by  ${}^3\text{He}$  excesses of  $2.0 \pm 1.4$ ‰, and  $1.7 \pm 1.5$ ‰, respectively (95% confidence interval). These excesses could be related to local and regional helium fluxes input such as: (i) auroral precipitation in Antarctica; (ii) volcanoes and/or nuclear releases (Fukushima Dai-ichi) in Japan. In the Afar region (Ethiopia), we detected  ${}^3\text{He}$  excesses of  $\sim 1$ % above the lava lake of the Erta Ale volcano, which can be used to trace reactive gases (*e.g.*  $\text{CO}_2$ ) released simultaneously. These excesses are quickly affected by air mixing with the regional air of Afar. The diffusive soil fluxes of  ${}^3\text{He}$  (*via* increase of the  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio) and  $\text{CO}_2$  have been estimated from the accumulation of gases released from the soil of the Erta Ale crater in an inverted chamber placed on its surface. Overall, this thesis supports the use of  $R_A$  as an inter-laboratory standard. In some areas (Dôme C, Japan), a more thorough investigation should be carried out over time to constrain the sources that may cause small helium isotopic variations in air.

*Keywords: helium, isotopes, noble gases, atmosphere*