



**HAL**  
open science

# Dosage du chlore, du sodium et du manganèse dans le névé antarctique : origine et retombée de ces éléments

Martine Briat

► **To cite this version:**

Martine Briat. Dosage du chlore, du sodium et du manganèse dans le névé antarctique : origine et retombée de ces éléments. Glaciologie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1974. Français. NNT: . tel-00716427

**HAL Id: tel-00716427**

**<https://theses.hal.science/tel-00716427v1>**

Submitted on 10 Jul 2012

**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.

# Université Scientifique et Médicale de Grenoble

Service de Géophysique

---

MARTINE BRIAT

## DOSAGE DU CHLORE, DU SODIUM ET DU MANGANESE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE DANS LE NÉVÉ ANTARCTIQUE: ORIGINE ET RETOMBEE DE CES ELEMENTS

---

(THESE DE TROISIEME CYCLE)

Thèse soutenue le 28 février 1974 devant le Jury d'Examen :

MM. A. MOUSSA                    *Président*  
L. LLIBOUTRY  
J. LAVERLOCHERE } *Examineurs*  
C. LORIUS

Je remercie :

Monsieur le Professeur MOUSSA d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Le C. N. R. S. qui m'a permis de réaliser ce travail dans le cadre du Laboratoire de Glaciologie de Grenoble.

Monsieur LORIUS, Maître de Recherche au C. N. R. S., qui a dirigé ce travail, pour l'aide constante qu'il m'a prodiguée, pour tout ce qu'il m'a appris, et pour la compréhension dont il a fait preuve à mon égard.

Monsieur BOUTRON, dont la collaboration et les conseils m'ont été extrêmement précieux.

Monsieur LAVERLOCHERE, de la Section d'Applications des Radioéléments du C. E. N. de Grenoble, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire.

Messieurs PAILLET et POURCHET, pour la part importante qu'ils ont prise lors des prélèvements en Antarctique.

Madame DOUCHIN, Mademoiselle BOUHIER et Monsieur PUGNO, qui ont assuré la présentation de ce travail.

Je remercie également les Terres Australes et Antarctiques Françaises grâce auxquelles les programmes terrain ont pu être réalisés, ainsi que les Expéditions Polaires Françaises qui ont organisé les raids effectués en Antarctique avec le soutien aérien de l'U. S. National Science Foundation (Office of Polar Programs).

Je tiens enfin à remercier tous mes camarades du Laboratoire de Glaciologie, du C. E. N. G. et de Mathématiques Appliquées qui, par leur gentillesse et leurs conseils ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je dédie cette étude à mes amis de COUBAGNA dont l'exemple m'a été d'un grand secours.

## RESUME

---

Au cours de ce travail nous avons dosé par activation neutronique aux neutrons thermiques le chlore, le sodium et le manganèse dans une centaine d'échantillons de névé prélevés en Antarctique de l'Est. Les prélèvements ont été effectués entre la surface et 90 cm de profondeur le long d'un axe côte-intérieur de 830 km.

Nous exposons en détail les techniques de prélèvement et d'analyse utilisées ainsi que les méthodes que nous avons employées pour évaluer les contaminations et contrôler la validité de nos résultats. Ce point est particulièrement important étant donné le bas niveau des concentrations que nous avons mesurées (de 700 ppb à 40 ppb pour le chlore qui est un des éléments les plus abondants en Antarctique, et de 2 ppb à  $2 \cdot 10^{-2}$  ppb pour le manganèse).

Après avoir discuté la représentativité des échantillons analysés, nous avons étudié l'influence de différents paramètres (distance à la côte, accumulation, altitude) sur les concentrations en éléments traces. Nous avons ensuite déterminé l'origine des trois éléments que nous avons dosés ; nous avons alors accordé une place importante au chlore qui semble exister à l'état particulaire mais aussi en phase gazeuse au-dessus de l'Antarctique. Nous avons enfin calculé les taux de déposition du chlore, du sodium et du manganèse au-dessus de l'Antarctique à partir de la relation existant entre l'accumulation et les quantités déposées de ces trois éléments. En utilisant ces résultats et la composition chimique des différentes sources d'aérosols en Antarctique nous avons estimé le bilan des retombées d'origines marine et continentale ; pour faire ce calcul, nous avons traité séparément la frange côtière et la partie intérieure du continent. Les valeurs obtenues ( $90 \cdot 10^3$  t.  $\text{an}^{-1}$  pour l'apport marin dans la zone côtière,  $140 \cdot 10^3$  t.  $\text{an}^{-1}$  pour l'apport marin ainsi que pour l'apport continental dans la zone intérieure) sont du même ordre de grandeur que les rares résultats publiés jusqu'à présent.

Un appendice est consacré au dosage de Cl, Mn, Na, Mg et K par activation neutronique dans des échantillons de glace alpine.

## TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LES PRELEVEMENTS</u>	5
1. <u>Préparation du matériel</u>	5
1.1 Choix des matériaux	5
1.1.1 Critères de choix	5
1.1.2 Les matériaux	5
1.2 Les conteneurs d'activation	6
1.2.1 Forme et dimensions	6
1.2.2 Choix des systèmes de fermeture	6
1.3 Techniques de nettoyage	9
1.3.1 L'enceinte dépoussiérée	9
1.3.2 L'eau pure	9
1.3.3 Equipement des opérateurs	9
1.3.4 Techniques de nettoyage	10
2. <u>Procédure de terrain</u>	11
2.1 Conditions à remplir	11
2.2 Réalisation	11
2.2.1 Equipement des opérateurs	12
2.2.2 Les prélèvements	12
3. <u>Les sites</u>	13
3.1 Les raids IAGP 1 et IAGP 2	13
3.1.1 Trajet des raids	13
3.1.2 Les échantillons	13
3.2 Amundsen Scott Station	13
<u>CHAPITRE II : PARTIE ANALYTIQUE</u>	17
1. <u>L'activation nucléaire</u>	17
1.1 Principe	17
1.2 Installations	17
1.2.1 La pile Mélusine (C. E. N. Grenoble)	17
1.2.2 Le pneumatique	18
1.2.3 L'installation de spectrométrie $\gamma$	18
1.3 Les moniteurs de flux	19
1.3.1 Composition des moniteurs de flux	19
1.3.2 Position des moniteurs de flux	19
1.3.3 Activité des moniteurs de flux	19
2. <u>Choix des éléments dosés</u>	20
2.1 Première sélection	20

	Pages
2.2 Les interférences	23
2.2.1 L'argon	23
2.2.2 Interférence Cl-Al	23
2.2.3 Interférence Mn-Mg	24
2.2.4 Interférence Na-K	26
2.2.5 Les interférences provoquées par les réactions parasites	29
3. <u>Le problème du chlore</u>	31
3.1 Etat de la question en 1971	31
3.2 Méthodes de capture du chlore gazeux utilisées dans ce travail	32
3.2.1 Echantillons et standards contenus dans des tubes sans soupape	32
3.2.2 Echantillons et standards contenus dans des tubes munis de soupape	33
4. <u>L'étalonnage</u>	34
4.1 Composition des standards d'activation	34
4.1.1 Standards d'activation utilisés par les différents auteurs	34
4.1.2 Standards d'activation utilisés au cours de ce travail	36
4.2 Confection des standards	37
4.2.1 Standards d'activation directe	37
4.2.2 Standards d'activation pour les concentrats	38
4.3 Exploitation des droites d'étalonnage	39
4.3.1 Détermination des paramètres (activation directe)	39
4.3.2 Estimation de la précision des résultats	45
4.3.3 Les concentrats	46
<u>CHAPITRE III : VALIDITE DE LA METHODE</u>	51
1. <u>Les blancs</u>	51
1.1 Les tests de pollution maximum	51
1.2 Comparaison des "blancs de terrain" et des "blancs d'étalonnage"	52
2. <u>Comparaison des résultats obtenus par absorption atomique et par activation neutronique</u>	53
2.1 Comparaison des résultats obtenus par ANC et AA	53
2.2 Comparaison des résultats obtenus par AA et AND	54
3. <u>Contrôle effectué au moyen d'échantillons ne provenant pas de l'axe IAGP</u>	54
3.1 L'échantillon "Byrd 66-A-1"	54
3.2 Les échantillons de la station Amundsen-Scott	55
3.3 Les échantillons d'eau de mer	55
3.4 Conclusion	57

	Pages
<u>CHAPITRE IV : LES RESULTATS</u>	58
1. <u>Mesures individuelles</u>	58
2. <u>Moyenne</u>	58
<u>CHAPITRE V : DISCUSSION</u>	63
1. <u>Sélection des chiffres représentatifs</u>	63
1.1 Résultats obtenus pour une même station	63
1.2 Représentativité des mesures le long du raid	63
1.3 Valeurs retenues	69
2. <u>Variation des concentrations moyennes en fonction de différents paramètres</u>	69
2.1 Concentrations moyennes et distance à la côte	69
2.1.1 Résultats	69
2.1.2 Comparaison avec les résultats d'autres auteurs	71
2.2 Concentrations moyennes et altitude	74
2.3 Concentrations moyennes et accumulation	76
3. <u>Les origines</u>	76
3.1 Exposé des méthodes utilisées	76
3.1.1 Rapports de concentrations	76
3.1.2 Autres méthodes	78
3.1.3 Conclusion	79
3.2 Chlore et sodium	80
3.2.1 Etude de la corrélation Cl-Na	80
3.2.2 Le rapport Cl/Na	80
3.2.3 Explications possibles	88
4. <u>Les bilans</u>	91
4.1 Bilan par élément	91
4.1.1 Quantités déposées	91
4.1.2 Les bilans	96
4.2 Bilan par source	98
4.2.1 Zone intérieure	98
4.2.2 Zone côtière	99
<u>CONCLUSION</u>	100
<u>APPENDICE 1</u> : Analyse de glace des Alpes	101
<u>APPENDICE 2</u> : Théorie de l'activation neutronique	106
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	108

## INTRODUCTION

Les couches de neige qui se déposent dans les régions polaires sont des témoins du climat et de la composition chimique de l'atmosphère : elles permettent en effet de connaître l'abondance des précipitations et d'avoir une idée de la température à laquelle elles se sont formées ; elles renferment également un échantillonnage des aérosols et des gaz se trouvant alors dans l'atmosphère.

### Cycle des aérosols atmosphériques

#### Origine

La matière particulaire et les gaz injectés dans l'atmosphère peuvent avoir une origine naturelle. Ils proviennent dans ce cas des sources suivantes :

- a) La source marine : l'explosion de bulles à la surface des océans entraîne la formation de gouttelettes riches en sels marins ; les plus petites restent en suspension dans l'air où elles se déshydratent. Les aérosols produits par ce mécanisme constituent la presque totalité de la matière d'origine marine introduite dans l'atmosphère.
- b) La source continentale : ce sont surtout des poussières entraînées par le vent, des aérosols hydrosolubles arrachés au sol par des phénomènes de dessiccation ou d'échauffement, des particules et des gaz produits par les éruptions volcaniques, les incendies ou certains processus biologiques ainsi que des gaz libérés par la croûte terrestre.
- c) La source extra-terrestre : elle est à l'origine de l'introduction dans la stratosphère de particules au diamètre variable.

La matière atmosphérique peut aussi avoir une origine artificielle. L'activité humaine se traduit en effet par le rejet dans l'atmosphère de nombreux gaz et de diverses particules (la plus grande partie de cette matière est émise lors des combustions). L'homme peut également inhiber, intensifier ou déclencher des processus de transfert naturels existant entre certains milieux.

#### Retombée

Les aérosols atmosphériques sont soumis à différents mécanismes de retombée :

Les particules retombent soit par déposition sèche (sédimentation, diffusion, impact au sol), soit en s'incorporant aux précipitations (lors de la formation de ces dernières, ou ensuite, par lessivage).

Les gaz sont adsorbés ou subissent diverses réactions à la surface des aérosols particuliers ainsi qu'à la surface terrestre ; à la suite de réactions

chimiques intervenant dans l'atmosphère, ils peuvent aussi former des aérosols non volatils ; ils peuvent enfin être entraînés dans les précipitations.

Hormis ces données qualitatives, nous n'avons que des connaissances incomplètes en ce qui concerne le cycle des aérosols : nous ne connaissons pas l'importance respective des différentes sources dans les échanges atmosphériques ; nous avons peu de renseignements sur la composition initiale des aérosols et sur les modifications physico-chimiques parfois très importantes qu'ils subissent après leur formation et qui conditionnent leur temps de résidence dans l'atmosphère ; il en va de même pour leur circulation et leurs modes de retombée ; les études quantitatives faites notamment sur les gaz ne concernent que certains composés tels que  $\text{SO}_2$  et Rn.

Deux problèmes, très discutés actuellement, illustrent bien l'état de la question :

- Les aérosols marins ont-ils une composition chimique analogue à celle de l'eau de mer, ou sont-ils fractionnés ?
- Dans quelle mesure l'activité humaine peut-elle influencer sur le climat ? Deux mécanismes sont très souvent évoqués : les aérosols émis pourraient modifier le bilan radiatif de la planète en absorbant ou en diffusant le rayonnement solaire. L'augmentation du nombre de noyaux de condensation due au nombre croissant de particules injectées dans l'atmosphère pourrait aussi influencer le régime des précipitations. Mais aucune étude quantitative n'a été faite sur une longue échelle de temps.

### Intérêt présenté par l'Antarctique

Les phénomènes atmosphériques y ont une signification générale et l'importance des différentes sources d'aérosols peut y être étudiée de façon plus simple que sur les autres continents.

C'est une zone entourée par les océans et la composante marine est visible partout ; l'apport extra-terrestre, bien que faible, reste accessible à l'analyse (HANAPPE 1970 - VOSTERS 1971) et l'apport terrigène local, limité par la rareté des affleurements rocheux n'interfère pas avec la composante continentale globale si ce n'est dans des zones bien localisées. Enfin, l'activité humaine en Antarctique, tardive (Année Géophysique Internationale de 1959) et à vocation scientifique, n'a jamais pris une grande extension et n'a qu'une influence négligeable.

L'Antarctique présente aussi des avantages d'ordre climatique : les températures moyennes sont toujours très basses, les températures maximales sont toutes négatives si l'on excepte la côte. Du fait de ce climat extrêmement rigoureux, les couches de névé successives ne peuvent se mélanger par fusion ou percolation et la matière qu'elles contiennent ne subit pas de modification chimique. Il est donc possible de remonter dans le temps en étudiant des couches de névé de plus en plus profondes. Les précipitations sont extrêmement faibles à l'intérieur du continent ( $\sim 2 \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ) ce qui rend accessibles des échantillons même très anciens.

L'Antarctique est donc une région privilégiée où l'on peut par exemple étudier les modifications atmosphériques dues à l'activité humaine (les retombées radioactives consécutives aux explosions nucléaires sont ainsi utilisées pour dater les couches de neige récentes) ainsi que la relation existant éventuellement entre les fluctuations climatiques d'origine naturelle ou artificielle et la composition chimique de l'atmosphère.

L'étude du continent antarctique est cependant difficile : les conditions de travail y sont pénibles ; les concentrations généralement très faibles qui excèdent rarement  $10^{-7}$  g/g pour les éléments majeurs et sont inférieures à  $10^{-10}$  g/g pour de nombreux autres éléments nécessitent des méthodes analytiques particulières ; il faut aussi que les techniques de prélèvement soient très propres, ce qui est difficile à réaliser surtout en profondeur.

#### Etat de la question en 1971

En raison de ces difficultés, les mesures faites avant 1968 sont peu sûres : MUROZUMI et al (1969) ont les premiers fait une étude critique des résultats publiés. Ils ont conclu que les techniques de prélèvement et d'analyse utilisées jusqu'alors n'étaient pas adaptées à la pureté des neiges polaires. C. PATTERSON a le premier utilisé des techniques rigoureuses de nettoyage (air dépoussiéré) et de prélèvement (MUROZUMI et al, 1969).

A l'exception des mesures effectuées par BOUTRON (1971) et ECHEVIN (1971) le long de l'axe Mirny-Vostok, les résultats publiés entre 1968 et 1971 (année où ont été effectués les premiers prélèvements destinés à notre travail) concernaient des zones restreintes de l'Antarctique (MUROZUMI et al, 1969, HANAPPE 1970, VOSTERS 1971). De plus, tous les échantillons analysés avaient été prélevés à une distance de la mer supérieure ou égale à 15 km (HANAPPE 1970, VOSTERS 1971), ce qui excluait l'étude des phénomènes côtiers.

La nécessité de réajuster les valeurs déjà publiées et la connaissance très parcellaire que nous avons de ce continent ont imposé une amélioration des méthodes de prélèvements et l'étude de nouveaux profils.

Le prélèvement de nouveaux échantillons a été rendu possible par la mise en oeuvre du Programme International de Glaciologie Antarctique.

Nous nous sommes attachés à utiliser des techniques de prélèvement et d'analyse adaptées au névé antarctique. Ce travail ne représente qu'une contribution partielle face à l'ensemble des problèmes posés, mais le dosage de nombreux autres éléments en cours actuellement dans notre laboratoire permettra de compléter cette étude.

## CHAPITRE I

### LES PRELEVEMENTS

#### 1. PREPARATION DU MATERIEL

##### 1.1 Choix des matériaux

##### 1.1.1 Critères de choix

Les matériaux constituant les outils de prélèvement et les conteneurs destinés à l'analyse doivent posséder :

- de basses teneurs en éléments minéraux,
- une bonne résistance chimique aux acides nitrique et fluorhydrique utilisés au cours des nettoyages,
- une bonne résistance aux chocs qui ont lieu lors du prélèvement, du transport, et surtout du transfert en pile des échantillons,
- une bonne résistance aux chocs thermiques et aux radiations.

Cette dernière condition concerne surtout les conteneurs d'irradiation qui sont plongés dans l'azote liquide avant d'être transférés en pile.

##### 1.1.2 Les matériaux

Le téflon, le polyéthylène et le plexiglass font partie des matériaux susceptibles de remplir ces conditions.

Le téflon, très propre et d'une grande inertie chimique, résistant bien aux chocs mécaniques et thermiques, possède un prix de revient très élevé. De plus, il s'active très rapidement en pile. Cette activité, due aux 30% de fluor contenus dans le téflon, nécessite des mesures de sécurité spéciales et limite le nombre et la durée des irradiations permises.

Le polyéthylène chimiquement et mécaniquement très résistant, semble poser de graves problèmes de contamination pour le dosage du chlore (Echevin 1971).

Le plexiglass, s'il a une épaisseur suffisante, résiste assez bien aux chocs. Assez vite attaqué par l' $\text{HNO}_3$ , il nécessite certaines précautions lors des nettoyages. C'est le matériau employé par les équipes de géochimie de Bruxelles et de Gif/Yvette.

Nous avons choisi le plexiglass (altuglass) qui contient en moyenne cinq fois moins de chlore que le polyéthylène, s'active peu en pile et revient moins cher que le téflon.

Nous avons analysé plusieurs morceaux de plexiglass et noté la présence de Cl, Na, Mn, Al et Ar. Nous n'avons pas fait d'analyse quantitative de l'argon.

Pour les autres éléments, nous avons trouvé les concentrations moyennes suivantes :

Cl : 0,5 à 0,7 ppm (Cl dans le polyéthylène : 2 à 5 ppm)  
Na : 20 ppb  
Mn : 1 ppb  
Al : 1 ppb

Tout le matériel destiné à l'activation nucléaire (tubes, carottiers et conteneurs d'activation) a été fabriqué avec du plexiglass.

Toutefois, une vingtaine de tubes en soréflon, munis de carottiers en soréflon, ont été envoyés en Antarctique à titre expérimental.

## 1.2 Les conteneurs d'activation

### 1.2.1 Forme et dimensions

Tous les échantillons de neige prélevés lors des raids IAGPI et IAGP2 devaient être irradiés par l'intermédiaire d'un tube pneumatique reliant la pile MELUSINE au L.M.A. (Laboratoire des Moyennes Activités) où se trouve notre installation de mesures.

Avant son transfert en pile, l'échantillon est placé dans une cartouche en polyéthylène de forme et de dimensions constantes (figure I-1-b).

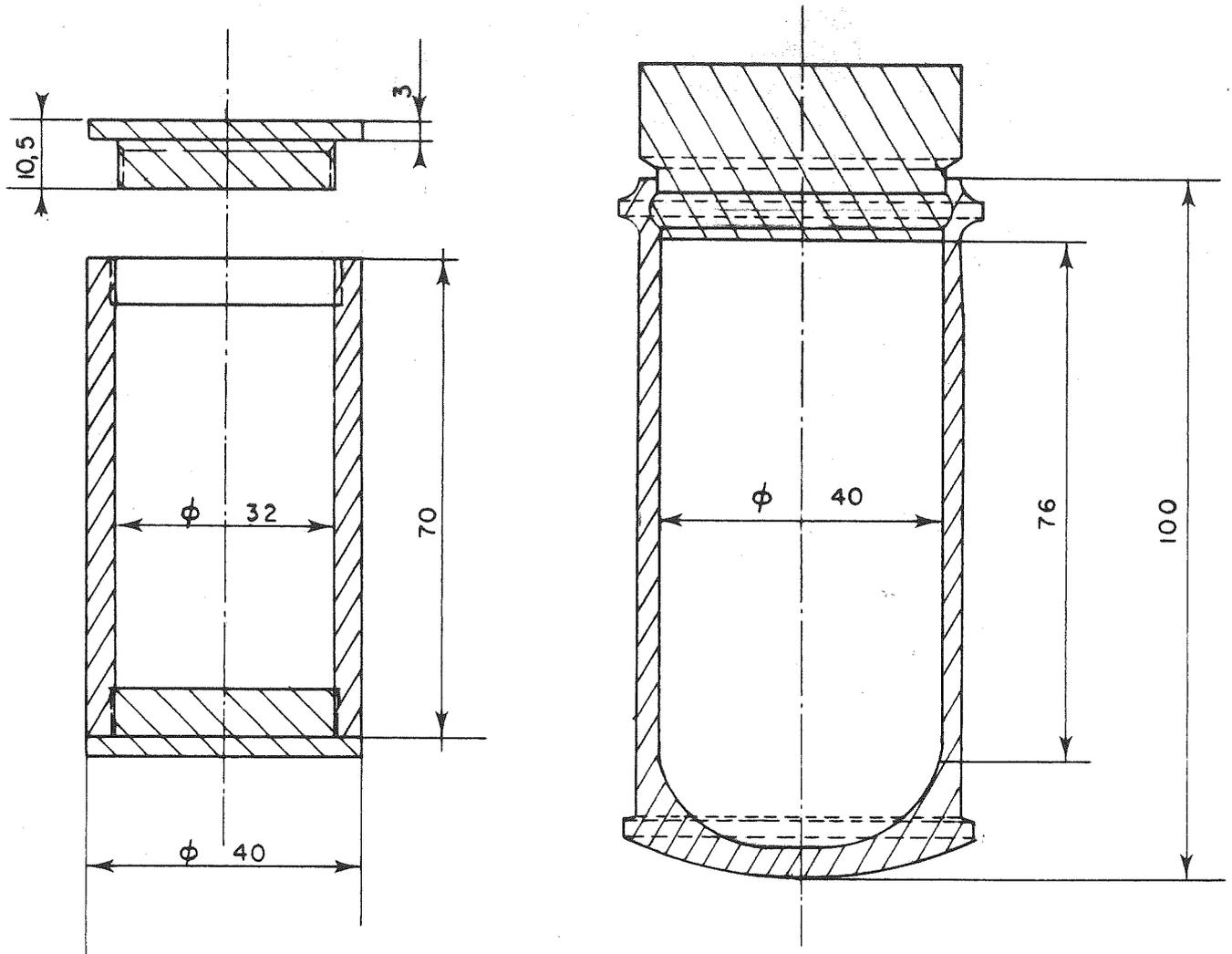
Afin d'optimiser le volume de neige irradié, nous avons choisi pour les conteneurs en plexiglass et en téflon les dimensions maximales permises par ces cartouches.

Tous les conteneurs d'activation se présentent donc sous la forme de tubes cylindriques munis de deux bouchons de même matière (figure I-1-a).

### 1.2.2 Choix des systèmes de fermeture

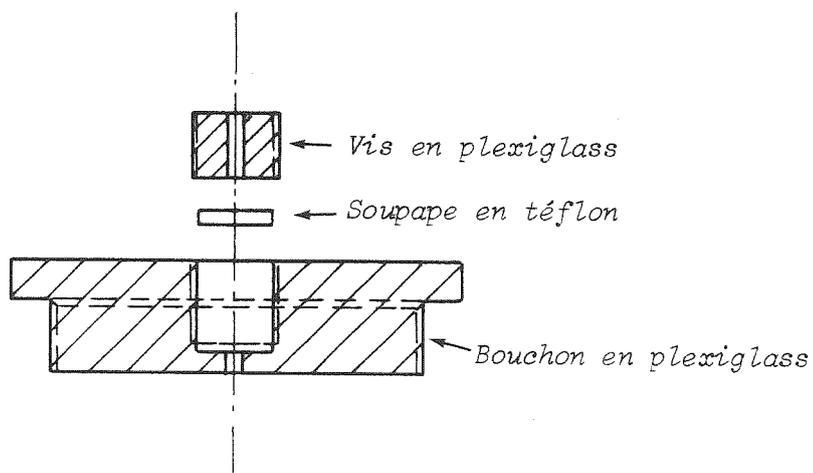
Les bouchons sont vissés intérieurement sur les tubes. Ce type de fermeture élimine l'emploi de colle, écartant ainsi un risque de pollution supplémentaire. Au cours de ce travail, nous avons cependant constaté que, contrairement aux filetages en téflon, les filetages en plexiglass se grippent assez facilement et ne sont pas très étanches.

En raison du problème posé par l'existence éventuelle de chlore en phase gazeuse dans l'échantillon après irradiation (cette question sera traitée plus en détail par la suite), la moitié des conteneurs en plexiglass ont été munis d'une "soupape". Cette soupape, placée sur l'un des bouchons, permet, après l'irradiation, d'injecter de la soude dans le conteneur avant de l'ouvrir. Le dispositif prévu se compose d'un fin disque de téflon (et non de caoutchouc) fixé au bouchon de plexiglass par une vis percée de plexiglass également (figure I-1-c).



a) Conteneur d'activation en plexiglass

b) Cartouche d'irradiation



c) Bouchon muni d'une soupape

Fig. I-1 : Les conteneurs d'activation



### 1.3 Techniques de nettoyage

Tout le matériel destiné au prélèvement et au stockage des échantillons a subi un nettoyage très sévère effectué sous enceinte dépoussiérée à l'aide d'acides "suprapur" Merck et d'eau tripermutée.

#### 1.3.1 L'enceinte dépoussiérée

L'enceinte dépoussiérée est une enceinte PLASTEC HPV 725, OPTION IV, à flux laminaire vertical et à extraction totale. Elle est équipée de filtres absolus à haute efficacité (efficacité 99,99% au DOP, norme fédérale US 209) à cloisonnement non métallique, et de préfiltres. Placés avant les filtres absolus, ces préfiltres sont destinés à en augmenter la durée de vie. Toutes les zones de travail sont en polypropylène, plexiglass ou formica. La surpression de l'enceinte par rapport à la pièce où elle se trouve est d'environ 10 mm d'eau.

Cette pièce est elle-même en surpression par rapport au reste du bâtiment. A l'entrée, l'air est filtré par un miofiltre type CEA à 50  $\mu$ . L'enceinte est une enceinte de classe 100 (normes fédérales US 209), c'est à dire que l'air y contient moins de 100 particules de taille supérieure ou égale à 0,5  $\mu$  par pied-cube (3,5 particules par litre).

#### 1.3.2 L'eau pure

Le dispositif destiné à purifier l'eau comprend :

- 1) Une cartouche MAXY ORC à charbon actif.
- 2) Trois cartouches MAXY à lit mélangé de résines DOWEX.
- 3) Un filtre à particules MAXY DFA 0,35  $\mu$  en polypropylène.

Ce filtre est destiné à fixer les grains de résine qui peuvent s'échapper des colonnes. Nous avons constaté, à la fin du 1er nettoyage (matériel destiné au raid IAGP 1), qu'il introduisait du manganèse dans l'eau (les concentrations correspondantes atteignant parfois 1 ppb). Nous l'avons alors enlevé.

Jusqu'à l'entrée de la quatrième cartouche, le tuyau d'adduction d'eau est en PVC. Dès la sortie de la quatrième cartouche, nous avons utilisé un tuyau en polyéthylène.

L'arrivée d'eau a lieu dans l'enceinte.

Le débit d'eau n'excède jamais 10 l/h.

#### 1.3.3 Equipement des opérateurs

L'équipement des opérateurs comprend :

- 1) Une paire de surchaussures en polyéthylène.
- 2) Une blouse et un calot en coton blanc.
- 3) Un masque de chirurgien 3M.
- 4) Des surmanches en polyéthylène.
- 5) Des gants en PVC transparents.

1) et 2) sont obligatoires, même si l'opérateur n'utilise pas l'enceinte.

Les surmanches sont nettoyées à l'alcool et à l'eau pure.

Les gants ont subi un nettoyage identique à celui que doit subir le matériel.

#### 1.3.4 Techniques de nettoyage

Avant la mise en route des installations, la pièce et l'enceinte sont soigneusement nettoyées à l'eau puis à l'alcool.

Après une journée de marche, les installations sont utilisables.

Le nettoyage du matériel comprend deux étapes :

1ère étape : elle a lieu hors de l'enceinte et comprend :

- 1) Rinçage à l'eau industrielle.
- 2) Nettoyage à l'ether (élimination des graisses d'usinage).
- 3) Rinçage à l'eau pure.
- 4) Nettoyage à l'alcool.
- 5) Rinçage à l'eau pure.
- 6) Bain d'eau pure (bac en polyéthylène, couvercle en PVC, durée d'une demi-journée).
- 7) Rinçage à l'eau pure.

Le matériel est alors transféré dans l'enceinte.

2ème étape : elle a lieu dans l'enceinte et comprend :

- 1) Bain d'acide nitrique. 2 l d' $\text{HNO}_3$  "suprapur" + 15 l d'eau pure (bac de polyéthylène, pas de couvercle, durée maximale : 4 h).
- 2) Rinçage à l'eau pure.
- 3) Bain d'acide fluorhydrique. 2 l d' $\text{HF}$  "suprapur" + 15 l d'eau pure (bac de polyéthylène, pas de couvercle, durée supérieure ou égale à quatre heures).
- 4) Rinçage à l'eau pure.
- 5) Bain final d'eau pure (bac de polyéthylène, durée supérieure ou égale à quatre heures).
- 6) Rinçage à l'eau pure.

Le matériel, après avoir séché dans l'enceinte, est emballé dans une double gaine de polyéthylène soudée. Les tubes ont été fermés et les soupapes mises en place dans l'enceinte avant l'emballage.

Les tubes carottiers et leurs bouchons, les conteneurs et leurs bouchons, les pelles en polyéthylène, les plaques de téflon et tout ce qui risquait d'être en contact avec la neige, ont subi ce nettoyage.

Les bacs utilisés pour les bains sont en polyéthylène sans charges. Ils ont subi un premier nettoyage extérieur et intérieur à l'alcool, puis un second nettoyage intérieur analogue à celui subi par le matériel qu'ils doivent contenir.

Exemple : nettoyage subi par le bac contenant le bain d'HF :

Hors enceinte : rinçage alcool, rinçage eau pure, bain d'eau pure, rinçage intérieur d'eau pure, rinçage extérieur à l'alcool, puis transfert dans l'enceinte.

Dans l'enceinte : bain d'acide nitrique, rinçage intérieur à l'eau pure, bain d'HF, rinçage intérieur à l'eau pure, bain définitif.

Des prélèvements faits au cours du nettoyage dans les différents bains ont été analysés afin de vérifier le bon déroulement des opérations de nettoyage.

Le tableau ci-dessous indique les teneurs trouvées en ppb :

	Cl	Mn	Na <sup>+</sup>	
Bain HNO <sub>3</sub>	125	3	14	
Bain HF	18	7. 10 <sup>-2</sup>	4	1 ppb = 10 <sup>-9</sup> g/g
Bain final	< 1	< 10 <sup>-2</sup>	2	

## 2. PROCEDURE DE TERRAIN

Les prélèvements ont été effectués en surface (la profondeur de prélèvement n'excède pas deux mètres).

### 2.1 Conditions à remplir

Les techniques de prélèvement doivent minimiser les risques de pollution. Or le recarottage, en laboratoire, des échantillons, présente toujours un certain danger. Nous avons donc décidé de remplir sur le terrain les conteneurs destinés à l'activation.

Le névé, ainsi que l'air ambiant, peuvent être contaminés :

- par la présence des opérateurs,
- par la proximité de moteurs (groupes électrogènes, véhicules du convoi, survol ou atterrissage d'avions, passage de convois à une date antérieure). Nous avons essayé d'écarter ces risques lors de la mise au point des méthodes de prélèvement.

### 2.2 Réalisation

#### 2.2.1 Equipement des opérateurs

D'une façon systématique, les opérateurs portent :

- 1) Un masque de chirurgien.

- 2) Des "bottes polaires" de l'USARP.
- 3) Des gants de soie par dessus lesquels ils enfilent des gants de PVC identiques à ceux que nous utilisons en laboratoire et qui ont subi le même nettoyage.

Si les conditions météorologiques le permettent, ils portent une combinaison plastifiée, sinon ils sont vêtus d'une veste et d'un pantalon en duvet et nylon qui ne doivent être utilisés que pour les prélèvements. La cagoule de la veste tient, dans ce cas, lieu de calot.

### 2.2.2 Les prélèvements

L'emplacement choisi pour les prélèvements est situé à quelques centaines de mètres du convoi, au vent de celui-ci, dans une zone encore vierge s'il y a eu des passages antérieurs.

Le matériel nécessaire est apporté dans une petite cantine en PVC.

Avec une pelle en polyéthylène, nettoyée comme tout le reste du matériel, ou une bêche si la neige est trop dure, les opérateurs creusent un puits d'environ 1 m de profondeur, à côté de la surface où doivent être effectués les prélèvements.

Les parois du puits sont toujours décapées avec une pelle en polyéthylène.

La surface de prélèvement, où rien n'a été déposé, où les opérateurs n'ont pas marché, est décapée sur une épaisseur de cinq centimètres environ avec une plaque de gaflon trempée préalablement dans la neige et nettoyée de la même façon que les tubes.

La neige est prélevée dans des tubes carottiers débouchés à une extrémité et enfoncés verticalement dans le névé à l'aide d'un maillet en plastique. Une plaque de téflon est interposée entre le maillet et l'extrémité du tube carottier.

Les carottiers sont ensuite basculés et raccordés aux conteneurs d'activation dans lesquels la neige est poussée au moyen d'un piston de téflon ou de plexi-glass.

Les tubes sont ensuite refermés et placés dans des gaines de polyéthylène. Ces gaines sont nouées sur place puis soudées lors du retour au convoi.

Un schéma de l'ensemble carottier-conteneur et d'un prélèvement se trouve sur les figures I-2 et I-3.

Remarque :

Blancs de terrain : afin de tester les contaminations dues aux techniques de prélèvements, une dizaine de tubes ont été apportés sur le terrain ; ils ont été traités comme des tubes destinés à contenir les échantillons (ouverture, ajustage au carottier, utilisation de la baguette de téflon, fermeture, mise sous gaine), mais n'ont pas été remplis. Ils ont été rapportés au laboratoire avec le reste des échantillons.

Afin d'éviter tout réchauffement des échantillons, ceux-ci ont été rapportés en compartiment frigorifique de l'Antarctique puis stockés aux Glacières de Grenoble.

### 3. LES SITES

#### 3.1 Les raids IAGP 1 et IAGP 2

##### 3.1.1 Trajet des raids

Le raid IAGP 1 a relié le Cap Prud'homme ( $66^{\circ}40'S$  -  $139^{\circ}50'E$ ) situé au voisinage de la base française DUMONT D'URVILLE au point de coordonnées  $128^{\circ}44'E$ ,  $73^{\circ}04'S$  situé à 830 km de la côte sur l'axe DUMONT D'URVILLE - VOSTOK.

Il a eu lieu durant l'été austral 1971-1972.

Le raid IAGP 2 a pris la même direction ; il a fait demi tour à 430 km de la côte (point de coordonnées :  $134^{\circ}49'E$ ,  $70^{\circ}02'S$ ). Ce raid a été effectué pendant l'été austral 1972-1973.

Le trajet du raid IAGP 1 est porté sur la figure I-4.

##### 3.1.2 Les échantillons

Les échantillons que nous avons analysés ont été prélevés en 14 stations. Les cinq premières stations se trouvent à des distances de la côte comprises entre 2 km et 33 km (Carrefour). Les neuf autres stations, plus espacées, sont réparties régulièrement le long de l'axe à partir de Carrefour.

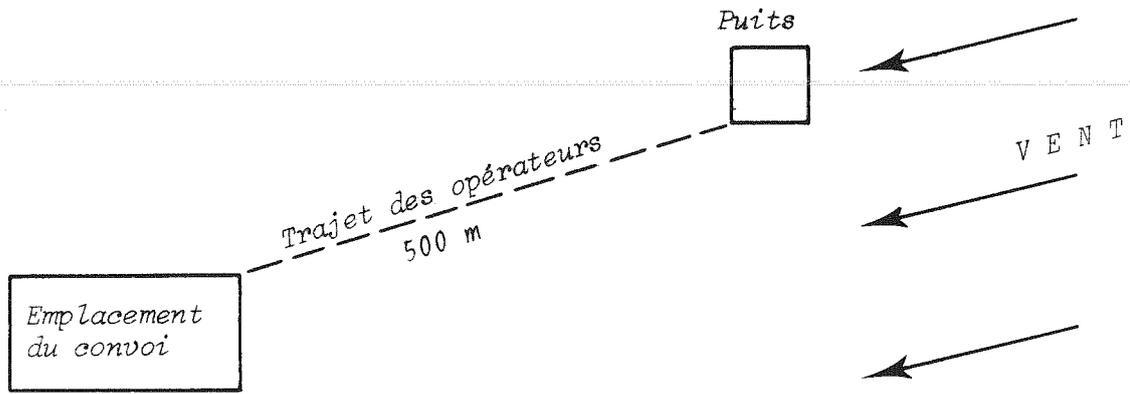
Les prélèvements ont été effectués à deux niveaux différents :

- niveau 1 : Le tube carottier est enfoncé depuis la surface jusqu'à 45 cm de profondeur.
- niveau 2 : Le tube carottier est enfoncé de 45 cm à 90 cm de profondeur.

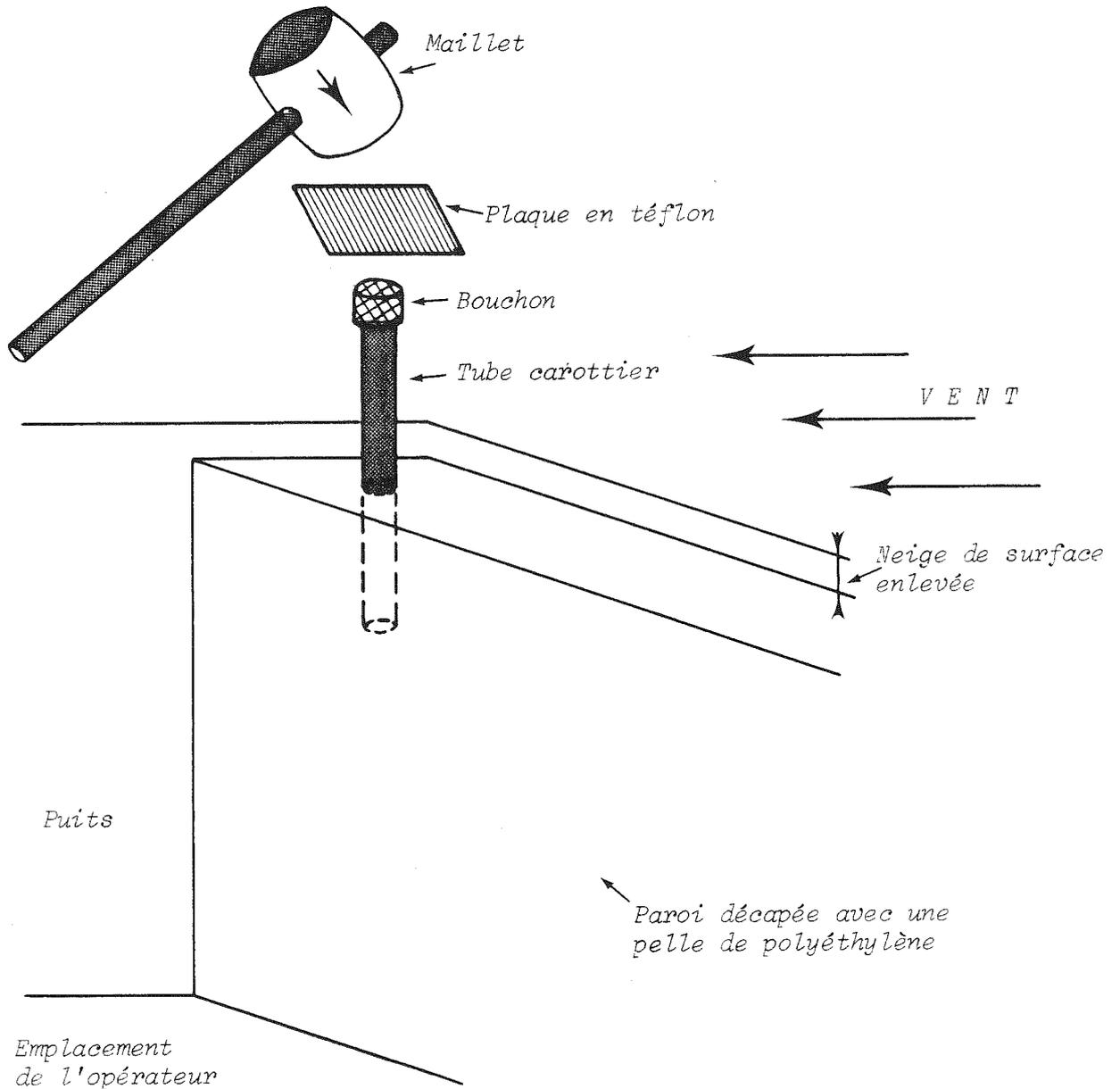
Nous pensions que l'accumulation décroissait régulièrement de la côte vers l'intérieur du continent. Le nombre de niveaux de prélèvement (1, 2 ou 3) a été choisi pour chaque station en fonction de l'accumulation présumée, de manière à recouvrir à peu près une année. Plusieurs échantillons ont été prélevés à chaque station et à chacun des niveaux de prélèvement ; nous supposons en effet que le névé présentait une certaine hétérogénéité chimique (Hanappe 1970. Echevin 1971).

#### 3.2 Amundsen Scott Station

Cette station se trouve à  $90^{\circ}S$  ; sa distance à la côte la plus proche est de 1250 km. Les prélèvements ont été effectués par M. SANAK durant l'été austral 1971-1972, avec des précautions identiques à celles qui ont été prises lors des raids IAGP. Les échantillons ont été prélevés de 130 cm à 180 cm de profondeur. Ils recouvrent ainsi la période 1961-1964.

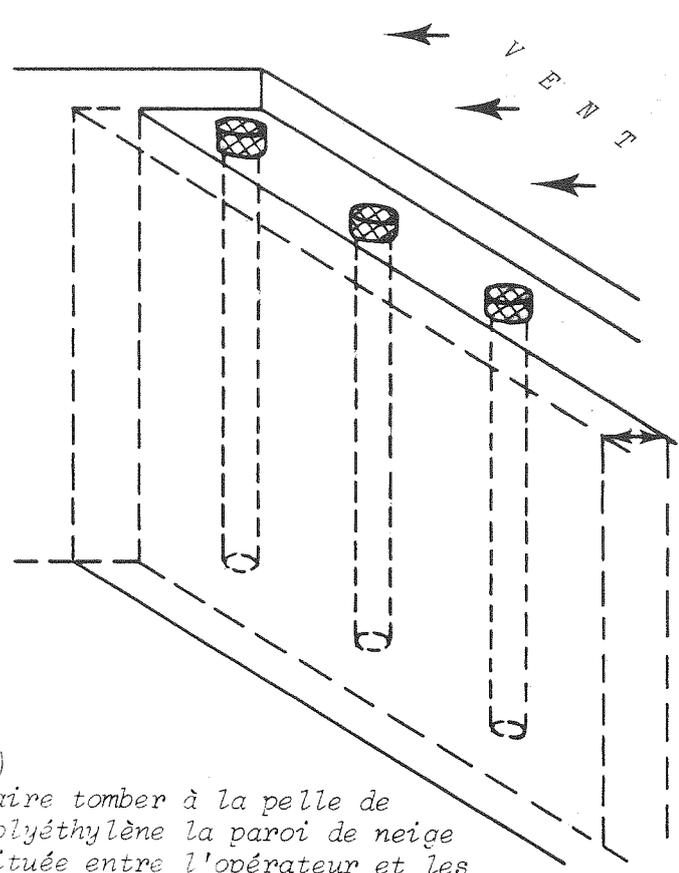


1) Choix de la zone de prélèvement

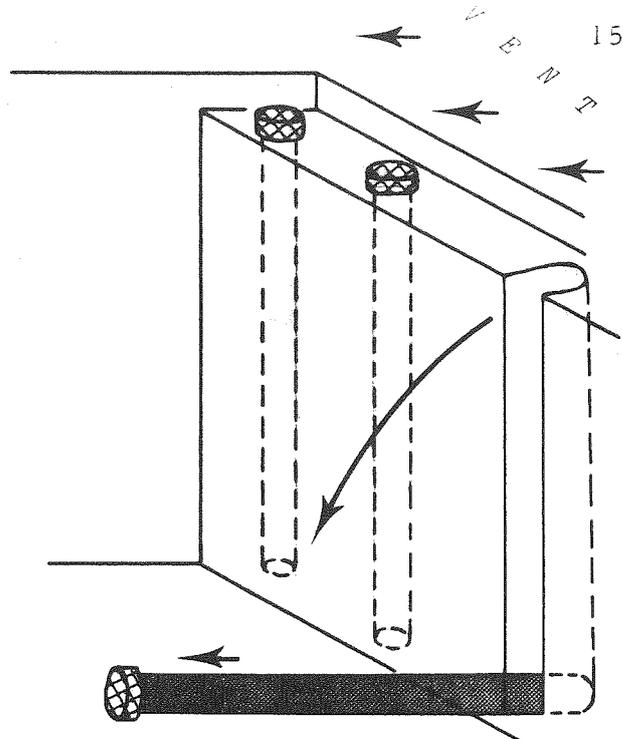


2) Enfoncer le tube carottier

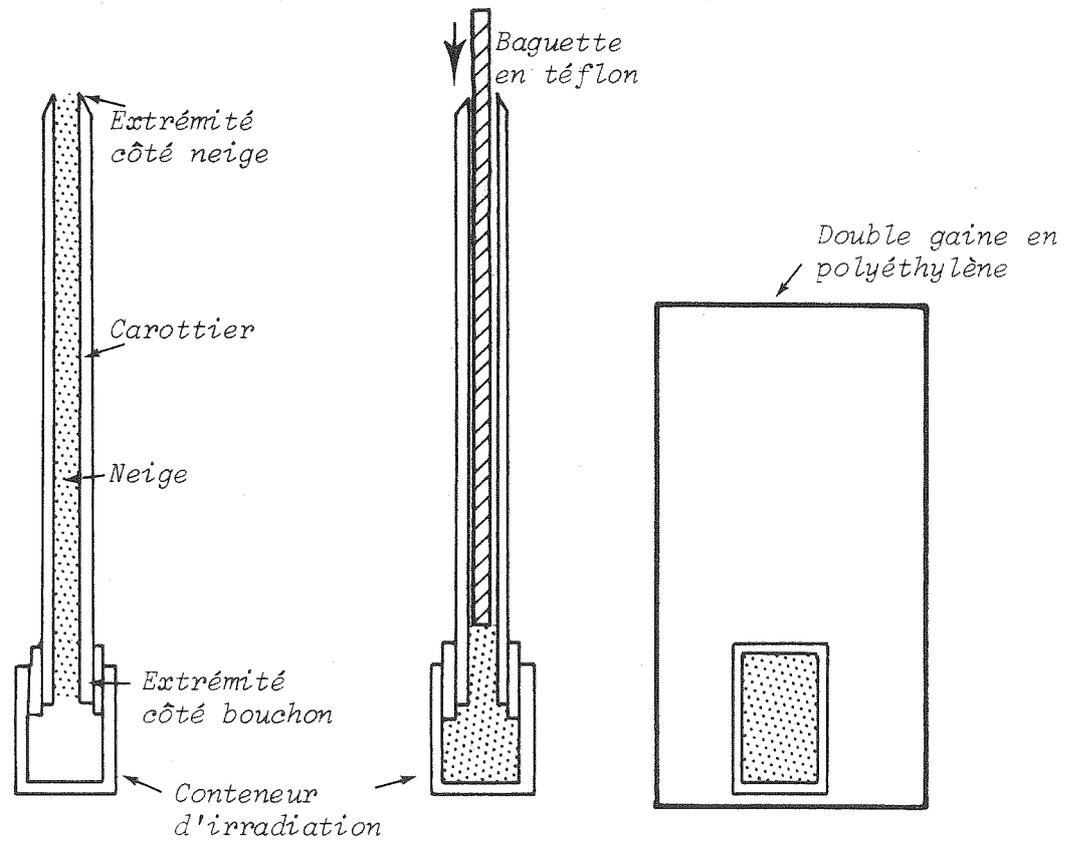
Fig. I-3 : Les prélèvements



3) Faire tomber à la pelle de polyéthylène la paroi de neige située entre l'opérateur et les tubes carottiers.



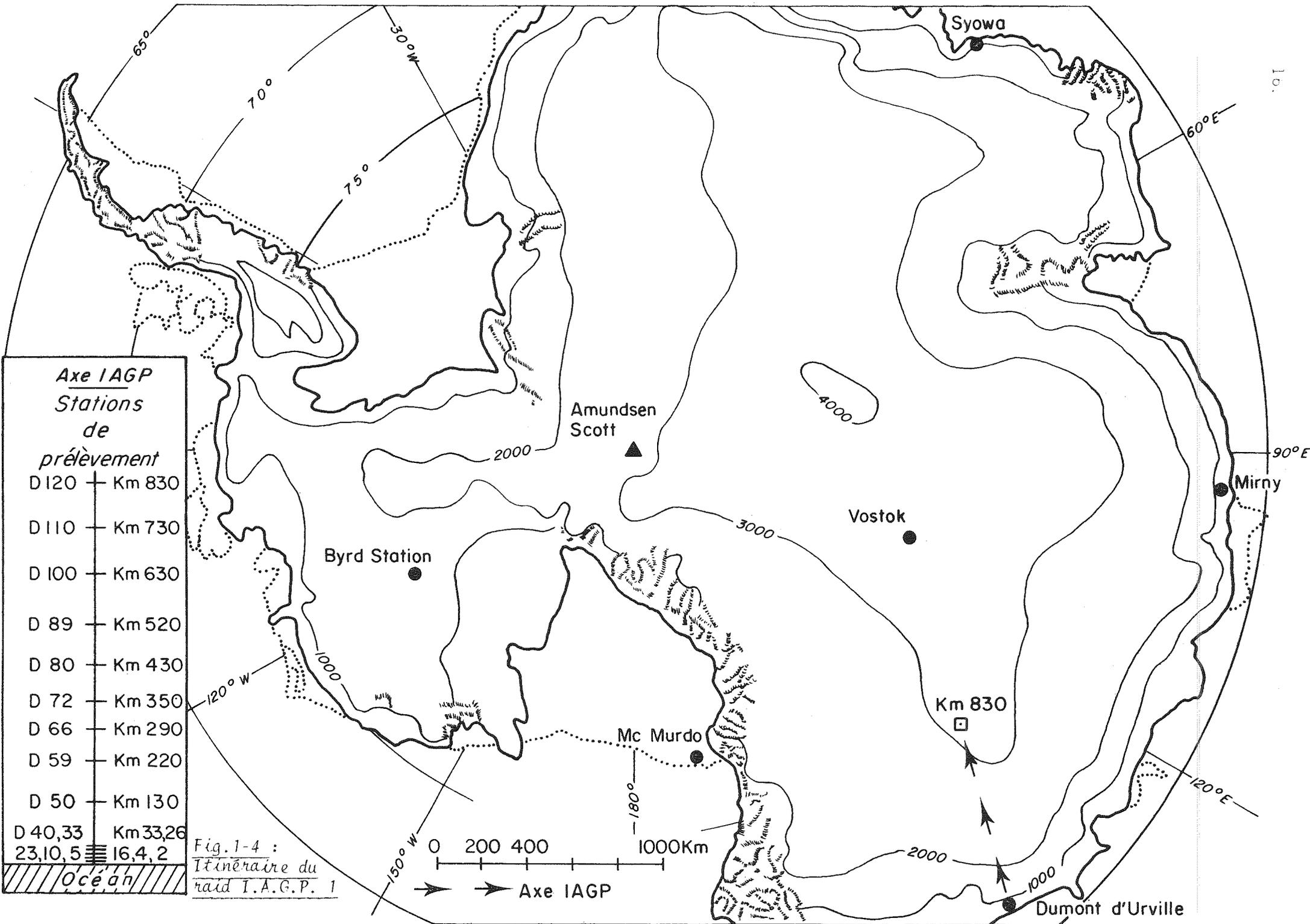
4) Basculer puis retirer le carottier



5) Raccorder le carottier au conteneur d'irradiation. Pousser la neige dans le conteneur.

6) Fermer le conteneur. Le mettre sous gaine.

Fig. I-3 : Les prélèvements



**Axe IAGP**  
Stations de prélèvement

D 120	Km 830
D 110	Km 730
D 100	Km 630
D 89	Km 520
D 80	Km 430
D 72	Km 350
D 66	Km 290
D 59	Km 220
D 50	Km 130
D 40,33	Km 33,26
23,10,5	16,4,2

Océan

Fig. 1-4 :  
Itinéraire du  
raid I.A.G.P. 1

## CHAPITRE II

PARTIE ANALYTIQUE1. L'ACTIVATION NUCLEAIRE1.1 PRINCIPE

L'analyse par activation repose sur le principe suivant : un isotope stable, lorsqu'il est bombardé par des neutrons (ou par des particules chargées), peut subir une réaction nucléaire et produire un nuclide radioactif. Ce radionuclide peut être identifié par l'énergie des radiations qu'il émet et par sa période de décroissance.

L'intensité des radiations émises est proportionnelle au nombre de radionuclides formés. Ce nombre est, lui-même, directement lié à la masse d'isotope stable, et donc d'éléments à doser, initialement présente dans l'échantillon.

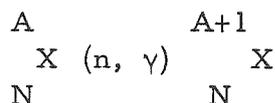
L'analyse par activation est une méthode sensible, rapide, souvent non destructive, dont les limites ne sont pas fixées par les caractéristiques chimiques de l'élément à doser.

Nous avons effectué nos analyses en irradiant nos échantillons avec des neutrons thermiques. Les neutrons sont très pénétrants, même s'ils n'ont pas une grande énergie, car ils n'ont pas à franchir de barrière de potentiel électrique lorsqu'ils interagissent avec la matière.

Les neutrons thermiques ont une énergie voisine de 0,026 eV (en fait, on appelle ainsi les neutrons d'énergie inférieure à 0,2 eV). Ils donnent lieu à des réactions du type :



qu'on note :

1.2 INSTALLATIONS1.2.1 La pile MELUSINE (C. E. N. Grenoble)

Ses caractéristiques sont :

- Réacteur : type piscine ouverte à eau légère.
- Combustible : alliage Al-U enrichi à 90% en U.
- Puissance de fonctionnement normal : 8 MW.

Les emplacements expérimentaux comprennent :

- Des canaux placés sur l'avant du coeur.
- La grille du coeur.
- Un circuit de tubes pneumatiques reliant le L.M.A. (Laboratoire des Moyennes Activités) à la pile.

### 1.2.2 Le pneumatique

Ce tube pneumatique permet :

- Un contrôle facile du temps d'irradiation des échantillons dans un flux proche du coeur.
- Un transport rapide des échantillons (la vitesse de transfert est d'environ 10 m/s).
  - . Temps de transit à l'aller : 2 mn
  - . Temps de transit au retour : 87 s

L'installation comprend deux voies :

Voie 1 : Elle aboutit en eau légère.

- . Flux thermique :  $1,65 \cdot 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- . Flux rapide :  $9,7 \cdot 10^{11} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- . Température :  $\approx 120^\circ \text{C}$  (cette température est une fonction de la masse de l'échantillon).

Voie 2 : Elle aboutit en eau lourde. C'est cette voie que nous avons utilisée, en raison du meilleur rapport  $\phi$  thermique/ $\phi$  rapide et de l'échauffement moindre subi par les échantillons.

- . Flux thermique :  $7,75 \cdot 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- . Flux rapide :  $10^{11} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- . Température :  $\approx 65^\circ \text{C}$ .

Un tableau de contrôle, placé dans la salle des pneumatiques du L.M.A., permet de connaître l'instant exact où l'échantillon quitte la pile.

### 1.2.3 L'installation de spectrométrie $\gamma$ .

C'est une chaîne de comptage classique comportant :

- 1) Un cristal Na.I 3" x 3" activé au thallium.
- 2) Un photomultiplicateur.
- 3) Un amplificateur SATI.
- 4) Un analyseur d'amplitude à 400 canaux Intertechnique SA 40 B.
- 5) Une imprimante Intertechnique, type 204, licence SOLER.

L'étalonnage de l'installation est de 10 KeV canal.

### 1.3 LES MONITEURS DE FLUX

Nous n'avons pu, en raison du gros volume de nos échantillons, irradier dans la même cartouche chaque échantillon avec un standard d'activation.

Le flux subissant de légères fluctuations au cours du temps, nous avons utilisé des moniteurs de flux. Nous avons ainsi corrigé les activités des échantillons et des standards de manière à les rapporter à un flux intégré constant.

#### 1.3.1 Composition des moniteurs de flux

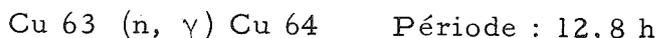
Nous avons évaporé sur une double épaisseur de papier filtre 30  $\mu$ l d'une solution de 1 mg de cuivre par ml. Nous avons ensuite placé le papier filtre dans une enveloppe étanche en polyéthylène.

#### 1.3.2 Position des moniteurs de flux

Les cartouches ne subissant pas de rotation pendant l'irradiation, afin de nous affranchir des phénomènes d'absorption des neutrons au sein de l'échantillon, nous avons placé les moniteurs de flux au sommet des conteneurs d'irradiation.

#### 1.3.3 Activité des moniteurs de flux

Nous avons utilisé la réaction :



Nous avons utilisé le pic à 511 KeV.

Nous avons compté les moniteurs de flux dans leur enveloppe en polyéthylène.

Temps de comptage : 1 mn

Temps de refroidissement : 6 h

Nous avons vérifié, au moyen de blancs, que l'activité due au papier filtre et à l'enveloppe en polyéthylène était négligeable.

Nous avons constaté que le flux pouvait varier de 10% suivant les irradiations.

L'activité à laquelle nous avons rapporté celles des moniteurs de flux a été fixée à 175 000 cpm.

## 2. CHOIX DES ELEMENTS DOSES

La taille de nos échantillons a été limitée à environ 60 cc par la dimension des cartouches d'irradiation (cette dimension a imposé celle de nos conteneurs d'irradiation en plexiglass).

Pour ne pas accroître les risques de pollution de nos échantillons (Echevin, 1971), nous avons dû les conserver à l'état solide durant l'irradiation et jusqu'à leur retour au bâtiment. Pour les refroidir d'avantage, nous les plongeons pendant au moins une demi-heure dans l'azote liquide avant de les faire transférer en pile. Nous avons pu porter ainsi à 10 mn la durée de l'irradiation.

### 2.1 PREMIERE SELECTION

Les contraintes imposées au temps d'irradiation et au volume de neige irradié ont limité le nombre d'éléments étudiés.

Un élément présente un intérêt géochimique d'autant plus grand qu'il caractérise mieux une source de retombées et que sa concentration est plus abondante.

VOSTERS et HANAPPE (1971) pensent qu'en Antarctique :

- l'apport terrigène représente 40% des retombées
- l'apport marin " 60% "
- l'apport extraterrestre " 0,4% "

En nous aidant de ces travaux et des tables d'abondance des divers éléments dans les sels marins, la croûte terrestre et les chondrites carbonnées type 1 (représentatives de la majeure partie du matériel extraterrestre), nous avons établi une liste des éléments présentant un certain intérêt géochimique et de leurs concentrations probables en Antarctique.

Le tableau I-a donne la liste de ces éléments, leur source principale de retombée en Antarctique et l'ordre de grandeur des concentrations attendues. Une seconde source est mentionnée quand elle a un apport en Antarctique non négligeable par rapport à celui de la première (apport prévu supérieur ou égal à 5% de l'apport total), ou lorsque cet apport est mal connu (apport dû à la pollution ou à l'activité volcanique).

Pour chacun de ces éléments, nous avons examiné les possibilités offertes par la méthode d'analyse choisie.

Le tableau I-b indique la réaction la plus favorable, la période de l'isotope radioactif étudié, la section efficace macroscopique et la sensibilité théorique S que cette réaction permet d'atteindre.

S n'a pas une valeur absolue. Calculée d'après les tables de GIRARDI, GUZZI et PAULY, elle dépend du système de comptage utilisé et suppose les raies étudiées libres de toute interférence. Elle nous permet cependant

de comparer les différents éléments entre eux et d' éliminer ceux qui ne sont vraiment pas assez sensibles compte tenu des concentrations attendues. S a été calculée pour un temps d' irradiation et un temps de comptage égaux à 10 mn, et un temps de refroidissement nul.

Les éléments retenus ont été : Cl, Na, Mn, K, Mg et Al.

Tableau II-a : Eléments les plus intéressants sur le plan géochimique

Eléments	Source principale	Autre source	Concentrations attendues (ppb)
Cl	marine	volcanique ?	$20 \rightarrow 10^3$
Na	marine (95%)	terrestre (5%)	$10 \rightarrow 10^3$
Mg	marine (70%)	terrestre (30%)	< 10
K	terrestre (60%)	marine (40%)	< 10
Ca	terrestre (67%)	marine (33%)	< 10
Mn	terrestre		$10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$
Fe	terrestre		< 10
Al	terrestre		< 10
Ni	extraterrestre (90%)	terrestre (10%)	$10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$
Si	terrestre		$10^{-1}$
Ti	terrestre		$10^{-2}$
Ir	extraterrestre (80%)	terrestre (20%)	$10^{-7} \rightarrow 10^{-6}$
Os	extraterrestre		$10^{-6}$
Se	extraterrestre (70%)	terrestre (30%)	$10^{-5} \rightarrow 10^{-4}$
S	marin	pollution	$10 \rightarrow 50$

Remarque :

Les concentrations attendues ayant été déterminées dans l'hypothèse d'une origine naturelle, nous n'avons pas mentionné dans ce tableau les polluants (As, Hg, Cd, Pb...) ayant une composante naturelle trop peu abondante pour être intéressante.

Tableau II-b : Réactions (n,  $\gamma$ ) utilisables

Elément	Isotope	Réaction	Période	$\Sigma$ ( $\text{g}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	Sensibilité S ( $\mu\text{g}$ )
Cl	$\text{Cl}^{37}$	$\text{Cl}^{37} (\text{n}, \gamma) \text{Cl}^{38}$	37,5 mn	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
Na	$\text{Na}^{23}$	$\text{Na}^{23} (\text{n}, \gamma) \text{Na}^{24}$	15 h	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Mg	$\text{Mg}^{26}$	$\text{Mg}^{26} (\text{n}, \gamma) \text{Mg}^{27}$	9,5 mn	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
K	$\text{K}^{41}$	$\text{K}^{41} (\text{n}, \gamma) \text{K}^{42}$	12,5 h	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$45,4 \cdot 10^{-3}$
Ca	$\text{Ca}^{48}$	$\text{Ca}^{48} (\text{n}, \gamma) \text{Ca}^{49}$	8,8 mn	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Mn	$\text{Mn}^{55}$	$\text{Mn}^{55} (\text{n}, \gamma) \text{Mn}^{56}$	2,58 h	$1,45 \cdot 10^{-1}$	$1,97 \cdot 10^{-5}$
Fe	$\text{Fe}^{58}$	$\text{Fe}^{58} (\text{n}, \gamma) \text{Fe}^{59}$	45 j	$3,40 \cdot 10^{-5}$	80
Al	$\text{Al}^{27}$	$\text{Al}^{27} (\text{n}, \gamma) \text{Al}^{28}$	2,3 mn	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Ni	$\text{Ni}^{64}$	$\text{Ni}^{64} (\text{n}, \gamma) \text{Ni}^{65}$	2,6 h	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$69,7 \cdot 10^{-3}$
Si	$\text{Si}^{30}$	$\text{Si}^{30} (\text{n}, \gamma) \text{Si}^{31}$	2,6 h	$7,20 \cdot 10^{-5}$	87,8
Ti	$\text{Ti}^{50}$	$\text{Ti}^{50} (\text{n}, \gamma) \text{Ti}^{51}$	5,8 mn	$9,40 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Ir	$\text{Ir}^{193}$	$\text{Ir}^{193} (\text{n}, \gamma) \text{Ir}^{194}$	19 h	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Os	$\text{Os}^{192}$	$\text{Os}^{192} (\text{n}, \gamma) \text{Os}^{193}$	32 h	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$9,72 \cdot 10^{-2}$
Se	$\text{Se}^{74}$	$\text{Se}^{74} (\text{n}, \gamma) \text{Se}^{75}$	120 j	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2,1
S	$\text{S}^{36}$	$\text{S}^{36} (\text{n}, \gamma) \text{S}^{37}$	5,04 mn	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$

$$\text{avec } \Sigma = \frac{\sigma \theta N}{M}$$

$\sigma$  = section efficace microscopique (barns)

$\theta$  = abondance isotopique de l'isotope utilisé

N = nombre d'Avogadro

M = poids atomique

où  $\Sigma$  est la section efficace macroscopique.

## 2.2 LES INTERFERENCES

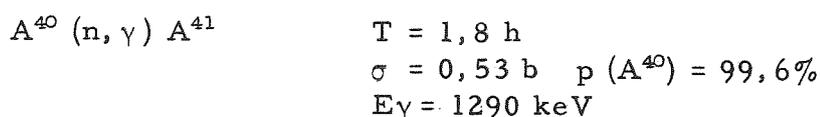
Ces interférences limitent la précision et la sensibilité des analyses.

### 2.2.1 L'argon

Les échantillons contiennent tous de l'argon :

- argon en solution dans l'eau des standards ;
- argon présent dans le névé (inclusions d'air) et dissous lors de la mise en solution des échantillons de neige.

L'activité entraînée par la réaction :



augmente considérablement le temps mort lors des comptages (temps mort  $\approx 50\%$ ).

Le temps mort n'étant plus correctement compensé lorsqu'il dépasse 20%, nous avons dû éliminer l'argon.

L'argon, qui est un gaz inerte, est facilement entraîné par un barbotage d'air de 10 à 20 s dans l'échantillon.

### 2.2.2 Interférence Cl - Al

C'est une interférence de rayonnement.

Réaction	Période	$E_{\gamma}$	Concentrations attendues
$Al^{27} (n, \gamma) Al^{28}$	2,3 mn	1780 keV	1 $\rightarrow$ 10 ppb
$Cl^{37} (n, \gamma) Cl^{38}$	37,3 mn	1642 keV (60%) 2167 keV (40%)	100 ppb

Le pic d' $Al^{28}$  est masqué par l'activité due au chlore 38 (faible pouvoir de résolution de la chaîne de comptage, disproportion entre les périodes de ces deux isotopes, rapport de concentration Cl/Al supérieur à 10).

Nous n'avons pas pu mettre au point de séparation chimique d'assez courte durée pour éliminer cette interférence. L'aluminium n'a donc pas pu être étudié.

Inversement, il suffit d'attendre dix minutes pour que l'activité parasite due à  $Al^{28}$  ait totalement décru et que le pic à 1642 keV de  $Cl^{38}$  soit libre de toute interférence.

### 2.2.3 L'interférence Mn - Mg

Réaction	$E_\gamma$ (keV)	Période	$\Sigma$ efficace macroscopique $\text{cm}^2$	Concentrations attendues ppb
$\text{Mg}^{26}(\text{n}, \gamma) \text{Mg}^{27}$	844 (70%) 1020 (30%)	9,5 mn	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0 \rightarrow 10$
$\text{Mn}^{55}(\text{n}, \gamma) \text{Mn}^{56}$	847 (70%) 1811 (20%) 2113 (10%)	2,58 h	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$10^{-2} \rightarrow 10^{-1}$

Le pic à 844 keV de  $\text{Mg}^{27}$  est complètement masqué par le pic à 847 keV de  $\text{Mn}^{56}$ . Le pic à 1020 keV de  $\text{Mg}^{27}$  n'est pas utilisable. De faible intensité, il est noyé dans le bruit de fond dû aux autres éléments.

Pour essayer de doser Mg en utilisant le pic à 844 keV de  $\text{Mg}^{27}$ , nous avons mis au point une séparation chimique destinée à extraire Mn.

#### Extraction par solvant du manganèse

A pH7, nous avons complexé Mn au moyen de diéthylthiocarbamate de sodium (NaDDC), (C. d'ANGLEMONT de TASSIGNY, 1972).

Le complexe Mn-DDC est soluble dans le tétrachlorure de carbone lorsque le pH de la solution est compris entre 5 et 9.

#### Mode opératoire

Solution initiale :

- 1 cc acétate d'ammonium 10 M (Tampon).
- 100  $\mu\text{l}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  à 1 mg/ml sel ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub> Mg 4H<sub>2</sub>O).
- 100  $\mu\text{l}$  ( $\text{Mn}^{2+}$  à 5,6 mg/ml sel ( $\text{MnCl}_2$  4H<sub>2</sub>O)).

pH ajuste à 7

- 2 ml NaDDC à 0,57 g/10 ml acétate d'ammonium 1M.
- 12 ml  $\text{CCl}_4$

Agiter 60 s.

Laisser décanter 30 s.

Prélever la majeure partie de la phase organique.

Phase aqueuse + Mn restant.

- 10 ml  $\text{CCl}_4$

Agiter 60 s.

Laisser reposer 30 s.

Prélever le reste de la phase organique.

Le rendement de l'extraction a été calculé à partir de solutions témoins de

$Mn^{56}$  et  $Mg^{27}$ .

$$\frac{Mg^{27} \text{ (phase organique)}}{Mg^{27} \text{ (phase aqueuse)}} \neq 0$$

$$\frac{Mn^{56} \text{ (phase aqueuse)}}{Mn^{56} \text{ (phase organique)}} < 10^{-5}$$

La phase organique ne contient que le manganèse.

La phase aqueuse contient la magnésium, le sodium, le chlore et le potassium.

#### Traitement de la fraction insoluble des échantillons

La neige peut contenir Mn et Mg sous forme de poussières insolubles.

L'extraction par solvant affectant ces poussières de façon aléatoire, les mesures peuvent être entachées d'erreurs (perte de  $Mg^{27}$  dans la phase organique, présence de  $Mn^{56}$  dans la phase aqueuse).

Nous avons fait deux types d'essais sur des échantillons de neige des Alpes.

1er essai : avant l'extraction par solvant :

- Filtrer la neige fondue sur filtre millipore (0,30  $\mu$ ).
- Dissoudre le contenu du filtre dans 1 ml d'HF concentré (5 mn).
- Ajouter cette solution au filtrat.

Cette méthode est difficilement contrôlable sur le plan des pertes, augmente considérablement le volume de la phase aqueuse et la durée de la séparation.

2e essai : ne pas effectuer de mise en solution préliminaire et effectuer plusieurs comptages successifs afin de soustraire l'activité due à  $Mn^{56}$ .

Cette méthode n'est valable que si la fraction de Mn non extraite est très faible (cas des échantillons de neige alpine) et ne tient pas compte de pertes éventuelles de  $Mg^{27}$  dans la phase aqueuse.

La première méthode nous paraît préférable pour un dosage plus précis de  $Mg^{27}$ .

#### Sensibilités expérimentales

Nous avons effectué des essais sur des échantillons de neige des Alpes et sur 8 solutions témoins contenant simultanément Cl, Na, Mg et Mn avec les concentrations suivantes :

Mg	20	à	1000 ppb
Mn	0,4	à	20 ppb
Na	40	à	2000 ppb
Cl	40	à	2000 ppb

Dans un même témoin :

Concentration (Na) = concentration (Cl) = 2 concentrations (Mg) = 100 concentrations (Mn).

Ces essais nous ont montré que :

- Le temps de refroidissement de  $Mg^{27}$  (retour de pile, fusion, séparation chimique, transfert en salle de comptage) reste supérieur à 10 mn même si nous n'opérons pas de mise en solution des poussières.
- Le pic à 844 keV de  $Mg^{27}$  reste en partie masqué par les fronts Compton de  $Na^{24}$  et de  $Cl^{38}$ . Pour un temps de comptage de 5 mn et un temps de refroidissement de 10 mn, l'imprécision statistique devient très importante lorsque les concentrations en Mg sont faibles (>50% pour 20 ppb de Mg et 40 ppb de Cl et de Na dans 20 g de solution).

Ces concentrations étant encore très supérieures aux concentrations attendues dans le névé antarctique, nous avons conclu que l'étude de  $Mg^{27}$  nécessitait une préconcentration.

#### 2.2.4 L'interférence Na - K

Réaction	$E_{\gamma}$ keV	Période	Section efficace macroscopique $cm^2$	Concentrations attendues ppb
$Na^{23}(n, \gamma) Na^{24}$	1368 (47%) 2754 (52%)	15 h	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$10 \rightarrow 2 \cdot 10^2$
$K^{41}(n, \gamma) K^{42}$	1530 (100%)	12,5 h	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$0 \rightarrow 10$

Le pic du potassium est masqué par les pics de  $Na^{24}$  à 1368 keV et de  $Cl^{38}$  à 1640 keV (ces deux éléments sont plus abondants et plus sensibles que le potassium). Au retour de l'irradiation, l'activité de  $K^{42}$  est négligeable par rapport à celles de  $Cl^{38}$  et de  $Na^{24}$ . L'interférence  $Cl^{38} - K^{42}$  est éliminée rapidement par décroissance de l'activité de  $Cl^{38}$ .

L'interférence  $Na^{24} - K^{42}$  est due à la différence de sensibilités qui existe entre ces deux éléments plus qu'à la faible résolution de nos installations.

#### Séparation Na-K

Pour éliminer le sodium nous avons effectué une séparation sur H. A. P. (hydrated Antimony Pentoxyde). En milieu HCl 12 N, le sodium est fixé sur la colonne d'HAP, le potassium est élué.

Mode opératoire : colonne de PVC : h = 30 cm  
 $\phi = 5$  mm  
 tampon de laine de quartz à  
 l'extrémité inférieure (figure II-1)

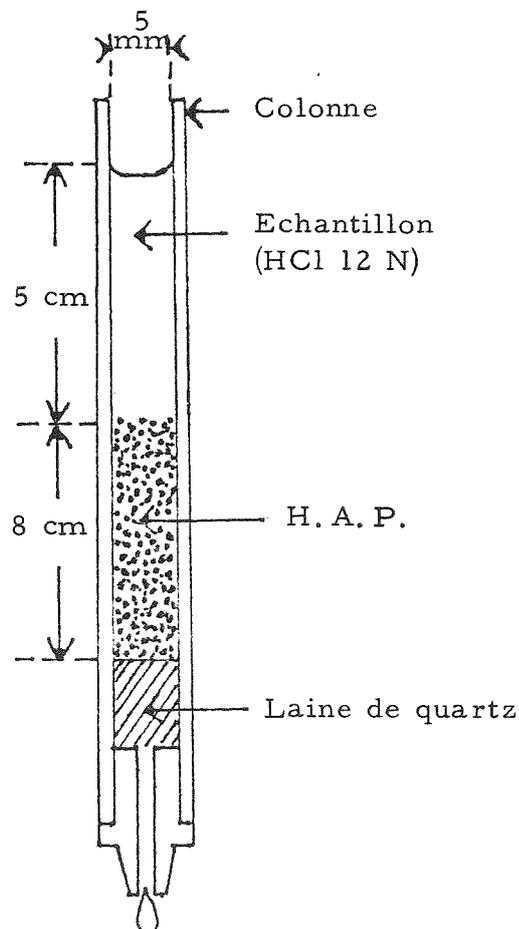
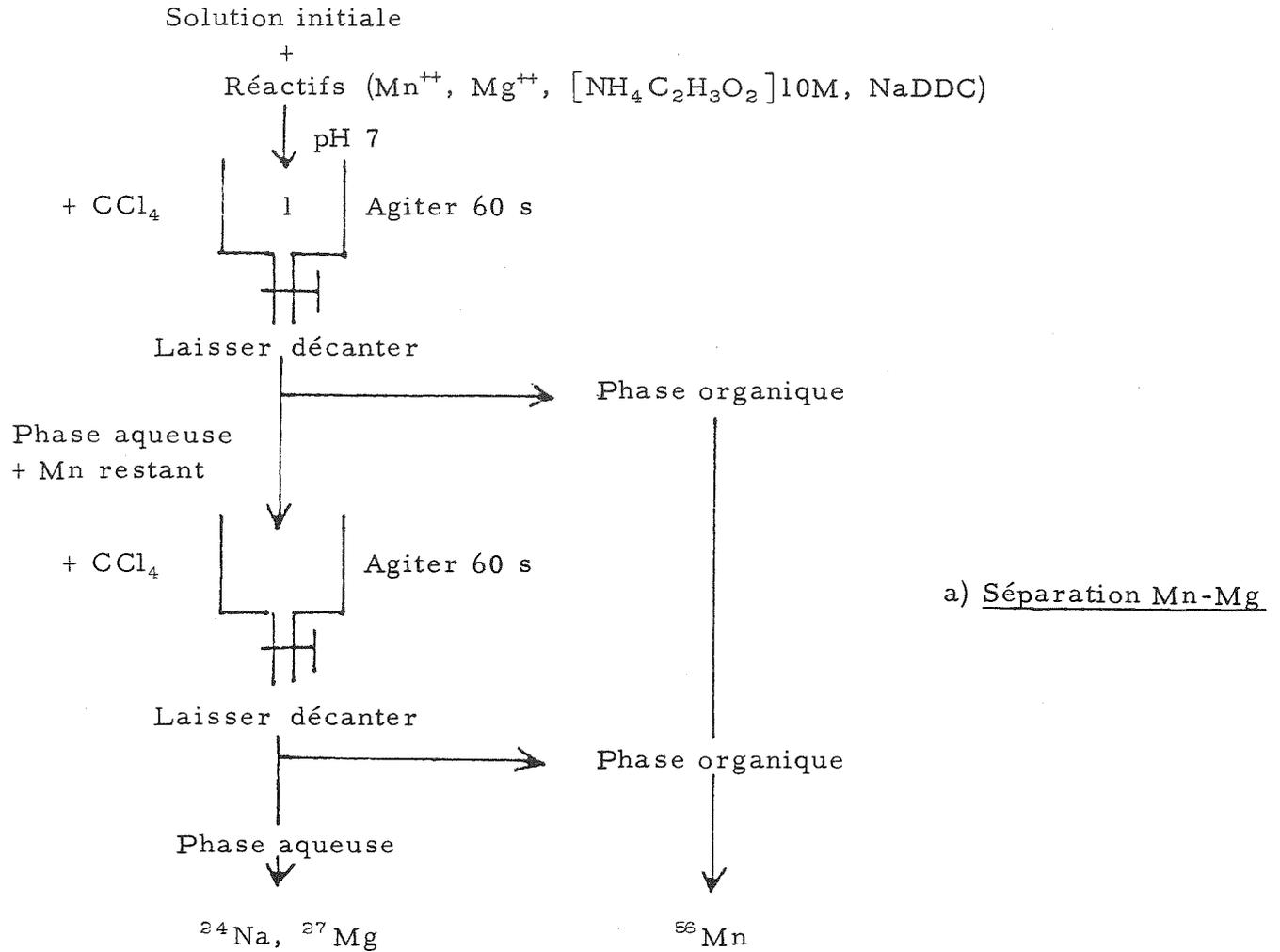


Fig. II-1 : Séparations chimiques

colonne d'HAP :  $h = 8 \text{ cm}$   
 volume =  $1,6 \text{ cm}^3$

Avant de préparer la colonne, nous éliminons par décantation dans HCl 12 N les grains de HAP trop fins pour être arrêtés par le tampon de laine de quartz.

- Evaporation calme de l'échantillon dans un bécher en téflon.
- Echantillon concentré à une goutte.
- Récupération avec 30 cc d'HCl 12 N.
- Passage sur colonne.
- Rinçage de la colonne avec 30 cc d'HCl 12 N. Cette solution de rinçage est ajoutée aux 30 cc d'éluat.

Pertes en potassium lors de l'évaporation : des tests effectués à l'aide de traceurs de  $K^{42}$  ont montré que ces pertes étaient inférieures à 1%.

Les rendements ont également été déterminés à l'aide de solutions témoins de 10 ppm de Na et de K irradiées. Les calculs ont été faits à l'aide des activités de  $Na^{24}$  et de  $K^{42}$ .

$$\begin{aligned} K^{42} \text{ fixé}/K^{42} \text{ élué} &< 10^{-3} \\ Na^{24} \text{ fixé}/Na^{24} \text{ élué} &> 10^2 \end{aligned}$$

Mn est également élué et même après 6 à 7 h de décroissance il interfère avec le pic de  $K^{42}$  (pic à 1811 keV de  $Mn^{56}$ ). Cette activité parasite augmentant l'imprécision des dosages, nous l'avons éliminée en extrayant Mn après la séparation Na-K.

#### Séparation Mn-K

- Evaporer les 60 cc d'HCl 12 N jusqu'à obtention d'1 cc.
- Pipetter. Transférer dans l'ampoule à décanter.
- Rincer bécher en téflon.
- Transvaser l'eau de rinçage dans l'ampoule.
- Effectuer l'extraction.

Des tests effectués sur des solutions témoins (10 ppm de K) irradiées ont montré que les pertes en  $K^{42}$  lors de la seconde évaporation et lors de l'extraction étaient inférieures à 1%.

Le volume final de la phase aqueuse est de 15 cc environ.  
 Le temps de comptage choisi pour  $K^{42}$  est de 7 h.

Le bruit de fond est compté pendant 7 h en alternance avec les échantillons. Ces mesures sont faites afin d'éliminer l'activité parasite due à  $K^{40}$  (isotope naturel présent surtout dans le cristal).

C'est cette activité parasite qui a limité la sensibilité de nos mesures.

### Sensibilité expérimentale

Des essais faits sur 8 solutions témoins (20 à 2000 ppb de K) et sur des échantillons de neige des Alpes ont montré que l'erreur statistique augmente lorsque les concentrations en K décroissent et atteignent 50% pour des concentrations de 15 ppb.

Pas plus que Mg, K n'est dosable par activation directe en Antarctique. De plus, les séparations Mn-Mg et Na-K sont incompatibles dans cet ordre (NaDDC présent dans la phase aqueuse sature la colonne d'HAP). Comme nous ne pouvions doser simultanément Mg et K sur le même échantillon et que nous ne disposions que de deux concentrats pour cette étude, nous avons décidé de ne doser que le potassium.

### 2.2.5 Les interférences provoquées par des réactions parasites

Les neutrons rapides provoquent des réactions  $(n, \alpha)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, 2n)$ . Il peut également se produire des réactions du type :  $(n, \gamma) \xrightarrow{\beta^-} (n, \gamma)$ . Ces réactions ont une section efficace beaucoup trop faible pour être prise en considération.

Dans le cadre de cette étude, le rapport flux thermique/flux rapide est voisin de 70.

Etudions rapidement les diverses réactions donnant naissance à  $Cl^{38}$ , à  $Mn^{56}$ , à  $K^{42}$ , à  $Mg^{27}$  et à  $Na^{24}$ .

#### Isotope produit $Cl^{38}$

Réaction	$\sigma$	p	R
$Cl^{37}(n, \gamma) Cl^{38}$	0,56 b	24,6%	1
$K^{41}(n, \alpha) Cl^{38}$	0,05 b	7,0%	$2 \cdot 10^3$
$A^{38}(n, p) Cl^{38}$	5 mb	0,06%	$3 \cdot 10^6$

p = pourcentage isotopique de l'isotope interférant

$$R = \frac{(p \times \sigma \times \phi_{th}) \text{ réaction } (n, \gamma)}{(p \times \sigma \times \phi_{rapide}) \text{ réaction parasite}}$$

Le potassium est moins concentré que Cl dans le névé antarctique. La solubilité de l'argon est de 0,6  $\mu g$  pour 10 cc d' $H_2O$ . Ces deux réactions sont donc négligeables.

#### Isotope produit $Mn^{56}$

Réaction	$\sigma$	p	R
$\text{Mn}^{55} (n, \gamma) \text{Mn}^{56}$	13,3 b	100%	1
$\text{Fe}^{56} (n, p) \text{Mn}^{56}$	0,11 b	92%	$10^4$
$\text{Co}^{59} (n, \alpha) \text{Mn}^{56}$	35 mb	10%	$3 \cdot 10^5$

Les concentrations respectives de Mn, de Fe et de Co attendues en Antarctique écartent totalement ces risques d'interférence.

#### Isotope produit $\text{K}^{42}$

Réaction	$\sigma$	p	R
$\text{K}^{41} (n, \gamma) \text{K}^{42}$	1,2 b	7%	1
$\text{Ca}^{42} (n, p) \text{K}^{42}$	42 b	0,64%	30
$\text{Sc}^{45} (n, \alpha) \text{K}^{42}$	b	100%	> 5

Les teneurs attendues en Antarctique écartent ce risque d'interférence.

#### Isotope produit $\text{Na}^{24}$

Réaction	$\sigma$	p	R
$\text{Na}^{23} (n, \gamma) \text{Na}^{24}$	0,51 b	100%	1
$\text{Mg}^{24} (n, p) \text{Na}^{24}$	0,20 b	79%	220
$\text{Al}^{27} (n, \alpha) \text{Na}^{24}$	0,12 b	100%	300

Le sodium est plus concentré en Antarctique que le Mg et qu'Al. Ces interférences sont négligeables.

#### Isotope produit $\text{Mg}^{27}$

Réaction	$\sigma$	p	R
$\text{Mg}^{26} (n, \gamma) \text{Mg}^{27}$	60 mb	10%	1
$\text{Al}^{27} (n, p) \text{Mg}^{27}$	79 mb	10%	53
$\text{Si}^{30} (n, \alpha) \text{Mg}^{27}$	45,9 mb	3,05%	300

Toujours pour les mêmes raisons, nous n'avons pas tenu compte de ces interférences.

#### Conclusion :

Par activation directe d'échantillons de neige antarctique, nous avons pu doser Cl, Na et Mn. Par activation de concentrats, nous avons pu doser K, Cl, Mn et Na. Nous aurions pu doser Mg si nous avions disposé d'autres concentrats. Dans la suite nous ne traiterons plus que le cas des éléments que nous avons effectivement dosés, c'est à dire Cl, Mn, Na et K.

Toutes les interférences n'ont pas été éliminées par la mise au point de séparations chimiques. Elles sont cependant facilement écartées, comme le montre le tableau ci-dessous.

Tableau II-c : Interférences résiduelles

Isotope utilisé	$E_{\gamma}$ keV	Interférences résiduelles	Solutions
$Cl^{38}$	1642	Traces d' $Al^{28}$ (1780 keV)	Décroissance très rapide d' $Al^{28}$
	2167	Faible pic de $Mn^{56}$ (2113 keV)	Utilisation du pic à 1642 keV
$Mn^{56}$	847	Traces de $Mg^{27}$ (844 keV)	Décroissance rapide du $Mg^{27}$
	1811	Trop faible intensité	Inutilisables
	2113		
$Na^{24}$	1368	Traces d' $A^{41}$ (1290 keV)	Utilisation du pic à 2754 keV
	2754	Aucune	

$Cl^{38}$  est compté 10 mn. Le pic choisi est celui à 1642 keV  
 $M^{56}$  " " 1 h. " " " 847 keV  
 $Na^{24}$  " " 1 h. " " " 2754 keV  
 $K^{41}$  " " 7 h. Comptage  $\gamma$  sur le pic à 1530 keV

### 3. LE PROBLEME DU CHLORE

#### 3.1 ETAT DE LA QUESTION EN 1971

Plusieurs auteurs ont mentionné l'existence possible de chlore en phase gazeuse dans les échantillons de névé après l'irradiation (MUROZUMI et al 1969, VOSTERS et al 1970, ECHEVIN 1971).

Outre le chlore dégazé par le conteneur d'irradiation, l'échantillon contiendrait du chlore gazeux pouvant avoir deux origines :

- chlore ( $HCl$  ou  $Cl_2$ ) existant en phase gazeuse dans l'échantillon avant l'irradiation (origine marine, volcanique ou humaine) et non adsorbé sur la neige.
- chlore formé par réchauffement de l'échantillon lors de l'irradiation ( $HCl$  ou  $Cl_2$ ).

~~Ces auteurs, par trois méthodes différentes, ont essayé de capturer ce chlore gazeux.~~

Murozumi et al 1969 :

- Irradiation de l'échantillon en phase liquide.
- Injection de 80 mg de NaOH 1N dans le flacon.
- Agiter le flacon puis l'ouvrir.
- Faire barbotter de l'air (Argon).
- Transvaser l'échantillon dans un flacon de comptage.

Vosters et al 1970 :

- Irradiation de l'échantillon à l'état solide.
- Injection de 2 cc NaOH 1N dans le flacon.
- Fusion sans ouvrir le flacon.
- Ouverture du flacon et transvasement de l'échantillon.

Echevin 1971 :

- Irradiation de l'échantillon à l'état solide.
- Injection de 2 cc NaOH 1N. Agiter le flacon.
- Démoulage de l'ensemble névé + NaOH.
- Fusion dans un bécher. Comptage après élimination de l'argon.

Le but de ces auteurs n'était pas de connaître le pourcentage de chlore en phase gazeuse présent dans les échantillons qu'ils analysaient, mais de récupérer à coup sûr la totalité du chlore formé après l'irradiation. Les procédures qu'ils ont mises au point ne leur ont donc permis ni de confirmer ni d'infirmier l'existence de chlore gazeux dans le névé.

### 3.2 METHODES DE CAPTURE DU CHLORE GAZEUX UTILISEES DANS CE TRAVAIL

Afin d'essayer de résoudre le problème de l'existence et du dosage du chlore en phase gazeuse dans le névé, nous avons prélevé la moitié des échantillons dans des tubes munis de soupape, l'autre moitié dans des tubes qui en étaient exempts. Il en a été de même pour les standards d'activation contenus pour moitié dans des tubes munis de soupapes. Les échantillons contenus dans les deux sortes de tubes ont subi des traitements différents.

#### 3.2.1 Echantillons et standards contenus dans des tubes sans soupape

Nous n'avons pris aucune précaution pour capturer le chlore gazeux éventuel.

- Irradiation à l'état solide.
- Démoulage après irradiation.
- Fusion dans un bécher ouvert.
- Barbottage d'air 10 s pour chasser l'argon. Ce barbottage est trop bref pour entraîner le chlore en solution.

### 3.2.2 Echantillons et standards contenus dans des tubes munis de soupapes

Nous avons tenté de capturer tout le chlore, mais nous n'avons pas fait fondre les échantillons dans les conteneurs d'irradiation par crainte de contaminations.

#### a) Préliminaires

Tentatives d'évaluation du chlore dégazé à l'extérieur de l'échantillon lors de l'irradiation.

Nous avons irradié des conteneurs à demi pleins de neige ou d'une solution d'HCl congelée. Après irradiation, nous avons pipeté par la soupape le volume de gaz entourant l'échantillon lui-même et nous l'avons fait barbotter dans une solution de soude 2N (se reporter à la figure II-2 pour le schéma des opérations).

Nous avons ensuite dosé le chlore contenu dans cette solution de soude.

#### - Echantillons d'HCl congelé (cinq essais) :

Dans tous les cas, nous avons noté dans la solution de soude de grandes quantités d'argon, mais nous n'avons jamais décelé de chlore. Nous avons conclu que les solutions congelées ne dégazaient pas de chlore.

#### - Echantillons de névé :

En procédant de la même façon avec trois échantillons de névé, nous avons trouvé que la proportion de chlore ainsi recueillie représentait de 0,1% à 1% du chlore total mesuré dans l'échantillon.

#### b) Manipulation

Nous avons employé deux méthodes :

#### - Injection de 2 cc de NaOH 1N.

Nous avons suivi le même schéma que M. Echevin (1971) (cf. paragraphe précédent) :

- . Injection
- . Démoulage
- . Fusion dans bécher
- . Barbottage d'air

Cette méthode n'a pas été employée sur les standards d'activation qui sont des solutions congelées. Les travaux préliminaires ont montré qu'elle était inutile ; de plus, la soude qui n'est alors pas retenue au sein de l'échantillon a tendance à se répandre dans le pas de vis (des essais faits avec de l'eau tripermutée congelée ont alors montré une contamination importante dans 50% des cas).

Cette méthode a pu être pratiquée sur une partie des échantillons antarctique, car la soude est retenue dans le névé (l'aiguille pénètre très facilement au centre du névé) et il n'y a alors pas de risque de contamination.

Démoulage et fusion (cf. figure II-2) dans un conteneur étanche en présence de 2 cc de NaOH 1N

Le tube est ouvert, adapté sur un flacon de pyrex contenant 2 cc de NaOH 1N, la neige est démoulée puis le flacon de pyrex est refermé au moyen d'un rodage. Après fusion de l'échantillon, le flacon est agité puis nous faisons barbotter de l'air.

Ce traitement a été appliqué aux standards d'activation et au reste des échantillons de névé.

c) Pertes possibles

1ère méthode : La soude n'a pas diffusé à travers tout l'échantillon. Des pertes en chlore sont possibles lors du démoulage de l'échantillon.

2ème méthode: Des pertes sont possibles lors de l'ouverture du conteneur d'irradiation et lors de la fermeture du conteneur de fusion.

Cependant, l'étude préliminaire a montré que le chlore dégazé à l'extérieur d'une petite carotte de névé était négligeable. Le névé ne se brisant pas lors du démoulage des échantillons, nous avons conclu que les pertes possibles étaient minimales.

S'il existe du chlore gazeux à l'état libre dans le névé, les résultats obtenus dans le conteneur sans soupape seront systématiquement inférieurs aux autres.

Si le chlore gazeux est adsorbé, la différence ne sera pas plus marquée que si le chlore gazeux n'existe pas.

## 4. L'ETALONNAGE

### 4.1 COMPOSITION DES STANDARDS D'ACTIVATION

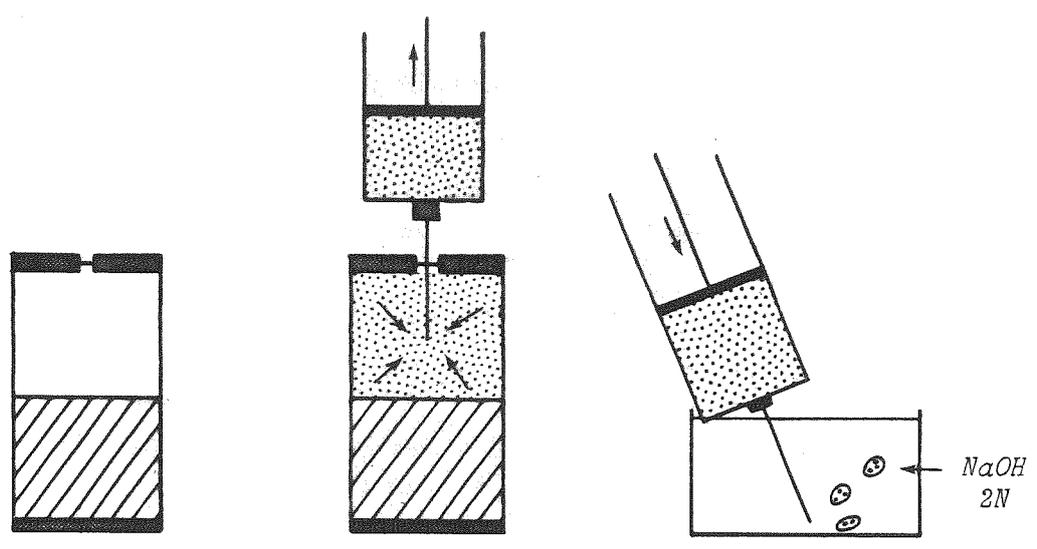
#### 4.1.1 Standards d'activation utilisés par les différents auteurs

En activation nucléaire, les standards doivent se rapprocher le plus possible des échantillons par leur aspect physique et par leurs concentrations.

#### a) Matrice composant les standards

Plusieurs équipes ont étudié des échantillons de neige. Toutes, sauf l'équipe de géochimie de Bruxelles (Hanappe 1970 et Vosters 1971) ont utilisé des solutions congelées comme standards.

Pour de gros échantillons (diamètre : 12 cm), Hanappe a estimé à 10% l'erreur commise en assimilant une solution congelée (densité : 1, sels

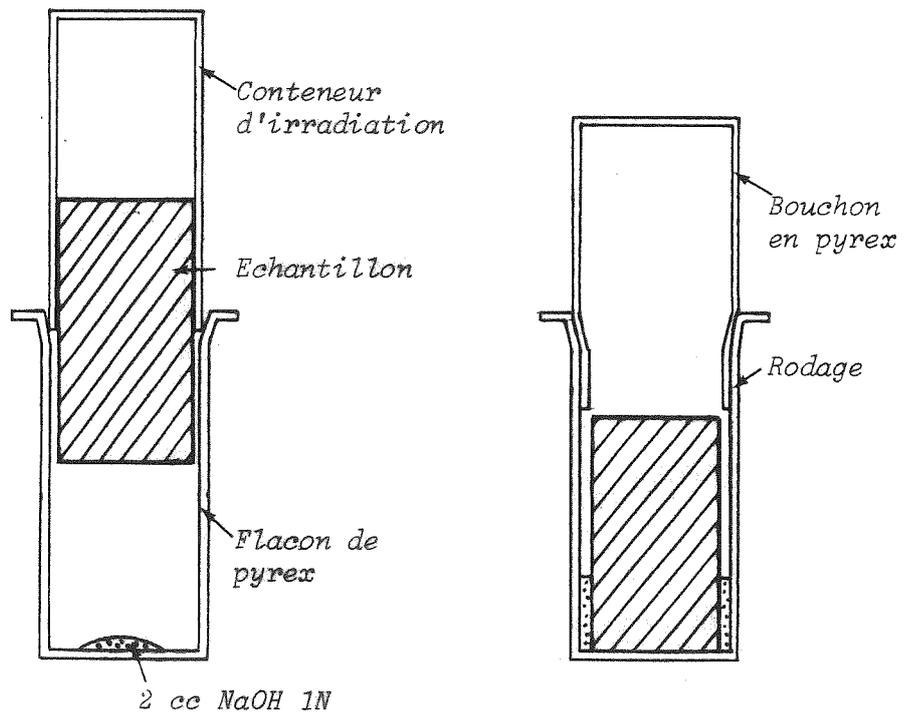


HCl congelé ou névé irradiés

Après irradiation  
Pipettage du gaz contenu dans le tube.

Barbottage de ce volume d'air dans une solution de NaOH 2N

a) Manipulations préliminaires



Démoulage

Fusion

b) Fusion en conteneur étanche

Fig. II-2 : Méthode de capture du chlore gazeux

minéraux concentrés au centre de l'échantillon) à un bloc de névé (densité :  $\approx 0,35$ , sels minéraux répartis de façon homogène).

Les standards utilisés par Vosters et Hanappe se composaient de neige très pure (Pôle Sud) sur laquelle avaient été vaporisées des solutions de concentrations connues. L'ensemble avait été malaxé dans une enceinte dépoussiérée réfrigérée.

#### b) Concentrations des standards

A notre connaissance, tous les auteurs ont utilisé des standards d'activation nettement plus concentrés que leurs échantillons.

Tableau II-d : Standards d'activation

Auteurs	Eléments dosés	$\frac{\text{Concentration des standards}}{\text{Concentration des échantillons}}$
HANAPPE 1970 VOSTERS 1971	Mn, Ni, K	Névé } Mn, Ni : 100 } K : 10 Concentrats : Mn, Ni, K : 10
WEISS et al 1973	Mn Cd, As, Sb, Hg	> 16 > 160
WEISS et al. 1971	Hg	$6 \cdot 10^3$
ECHEVIN 1971	Cl, Mn, Na	Cl : 10 Na : 20 Mn : $10^4$

#### 4.1.2 Standards d'activation utilisés au cours de ce travail

##### a) Matrice

Nos échantillons étant de petit volume (diamètre : 4 cm), nous avons utilisé comme standards des solutions congelées. Nous avons en effet estimé que l'erreur ainsi commise était négligeable par rapport aux risques de pollution encourus lors de la confection de témoins à base de neige.

##### b) Concentrations

Les contaminations intervenant au contact du conteneur d'irradiation avant et pendant l'irradiation peuvent être négligeables dans le cas de standards très concentrés. Nous ne pouvions pas recarotter les échantillons après irradiation en raison de leurs petites tailles et de la fragilité du névé.

Nous pouvons connaître ces contaminations de deux façons :

- En rinçant l'intérieur d'un tube vide, après irradiation. Cette méthode ne nous a pas paru satisfaisante car elle ne reproduit absolument pas les conditions réelles de manipulation.
- En irradiant des standards de concentrations faibles et croissantes. Bien que dans ce dernier cas les conditions ne soient pas tout à fait celles d'un échantillon de neige, nous avons choisi cette méthode beaucoup plus adaptée à la réalité.

Nous avons donc confectionné des standards d'irradiation dont les teneurs encadrent celles des échantillons.

Nous avons préféré confectionner des standards composés : chaque standard contient tous les éléments que nous devons étudier, avec des rapports de concentrations se rapprochant des rapports attendus en Antarctique.

Pour un même standard, les rapports entre les différents éléments sont :

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Na}} = 2 \quad \frac{\text{Cl}}{\text{Mn}} = 10^3 \quad \frac{\text{Cl}}{\text{K}} = 16,6$$

Pour chaque niveau de concentration nous avons confectionné deux ou trois standards.

## 4.2 CONFECTION DES STANDARDS

### 4.2.1 Standards d'activation directe

Nous avons fabriqué, au moyen d'eau tripermutée et de solutions initiales de Cl, Mn, Na, K à 1 mg/ml conservées dans des flacons en polyéthylène, des standards à huit niveaux de concentrations.

Concentrations respectives (ppb)	Niveaux							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cl	20	40	60	80	100	160	200	400
Mn	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,16	0,20	0,40
Na	10	20	30	40	50	80	100	200
K	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	9,6	12,0	24,0

Les dilutions successives ont été effectuées dans l'enceinte sans poussière avec des micropipettes Eppendorf et des fioles jaugées en polypropylène nettoyées comme tout le matériel.

L'eau pure destinée aux dilutions a été analysée après concentration :

Cl = 0,07 ppb  
 Na = 0,05 ppb  
 Mn = 0,002 ppb  
 K < 0,1 ppb

La mesure des impuretés contenues dans l'eau n'a été effectuée que sur un seul aliquot. Les tests de récupération ont montré qu'il n'y avait pas de pertes de Mn, K, Na lors de la concentration (Boutron, communication personnelle). Le résultat de Cl n'est par contre qu'une limite inférieure.

Les tubes une fois refermés et mis sous gaine sont placés en chambre froide.

- Tubes sans soupape

Nous avons fabriqué deux séries de standards :

1e série : Après irradiation, chaque standard est compté une première fois pour  $\text{Cl}^{38}$  (Tc = 10 mn), une deuxième fois pour  $\text{Mn}^{56}$  et  $\text{Na}^{24}$  (Tc = 1 h).

2e série : Après irradiation, chaque standard est compté une première fois pour  $\text{Cl}^{38}$  (Tc = 10 mn. Après le comptage de  $\text{Cl}^{38}$  nous extrayons Mn par solvant. La phase organique est analysée la première pour mesurer l'activité de  $\text{Mn}^{56}$  (Tc = 1 h). L'activité de  $\text{Na}^{24}$  est ensuite mesurée dans la phase aqueuse (Tc = 1 h).

- Tubes munis de soupape

Nous n'avons fabriqué qu'une série de standards.

Après avoir mesuré l'activité de  $\text{Cl}^{38}$  nous extrayons Mn par solvant. La phase organique est étudiée la première.

Remarques :

Nous avons extrait Mn afin d'obtenir une meilleure précision pour cet élément (cf. Chap. II, paragraphe 4.3.2) et Mn a été extrait pour tous les échantillons antarctiques.

#### 4.2.2 Standards d'activation pour les concentrats

- Conteneurs utilisés : tubes sans soupape.
- Concentrations : deux standards par niveau de concentration.

Dans le cas des concentrats, la matrice des standards est la même que celle des échantillons. Cl, Mn et Na sont dosés en analyse non destructive. K est dosé après séparation chimique.

Concentrations (ppb)	Niveaux				
	1	2	3	4	5
Cl	400	800	1000	2000	4000
Mn	0,4	0,8	1,0	2,0	4,0
Na	200	400	500	1000	2000
K	24	48	60	120	240

#### 4.3 EXPLOITATION DES DROITES D'ETALONNAGE

Remarque préliminaire : les masses des échantillons et des standards varient de 10 g à 30 g ; seuls  $Mn^{56}$  après extraction et  $K^{42}$  sont comptés à volume constant (22 cc pour l'un, 15 cc pour l'autre).

Nous avons étudié, sur des solutions de Cl, Na et Mn, la variation de l'activité en fonction du volume de solution comptée, à concentration constante. (l'autoabsorption entraîne une diminution de l'activité d'environ 5% pour des échantillons de 25 cc). Nous avons ensuite corrigé les activités en  $Cl^{38}$ ,  $Na^{24}$  et  $Mn^{56}$  (dans le cas d'analyse non destructive) des échantillons et des standards, de façon à ramener tous les volumes de comptage à 20 cc. Nous avons alors étudié la variation de l'activité en fonction de la concentration.

##### 4.3.1 Détermination des paramètres (activation directe)

Ces paramètres sont :

- l'ordonnée à l'origine : elle correspond à la contamination moyenne.
- la pente de la droite.

Dans le cas classique de l'étalonnage, les concentrations sont parfaitement connues. Seules les activités sont entachées d'incertitude. Les droites d'étalonnage sont déterminées par la méthode des moindres carrés (minimisation des écarts sur l'axe des activités).

Dans le cas de ce travail, les activités et les concentrations sont entachées d'erreurs :

- Activité :
  - Erreur statistique (moniteurs de flux, isotope étudié). Cette erreur est connue.
  - Erreur de pipetage lors de la confection des moniteurs de flux. Cette erreur est toujours inférieure à 1% (pipette testée).
  - Erreur commise lors de la correction de volume (erreur moyenne estimée à 2%).
- Concentrations:
  - Erreur de dosage lors de la fabrication des standards (précision des micropipettes et des fioles jaugées). Cette erreur ne dépasse pas 1%.
  - Erreur due aux contaminations. Cette erreur est mal connue.

Dans le cas où l'erreur sur les concentrations est prépondérante, il est plus correct de minimiser les écarts sur l'axe des concentrations.

#### Cas de l'étalonnage en Cl (figure II-3)

Les droites obtenues en minimisant les écarts, soit sur l'axe des activités, soit sur l'axe des concentrations, sont identiques.

- Coefficient de corrélation  $\neq 1$  (tubes munis de soupape)
- " " = 0,99 (tubes sans soupape)

#### Cas de l'étalonnage en Mn (figure II-4)

- Avant extraction :

Les points sont extrêmement dispersés. L'ordonnée à l'origine est importante (se reporter aux figures). A une contamination importante et variable s'ajoute une mauvaise statistique de comptage. En effet, le pic de  $Mn^{56}$  est noyé dans les fronts COMPTON des autres éléments. L'erreur statistique varie de 5% à 20%. Le choix des moindres carrés minimise un seul de ces deux facteurs d'erreur (il compense en principe l'erreur statistique). Nous avons décidé d'extraire le manganèse afin d'augmenter la précision sur l'un des facteurs (comme nous ne pouvions jouer sur les contaminations, nous avons tenté d'améliorer la précision des activités).

- Après extraction :

L'erreur statistique moyenne est alors de 2%. Il n'y a pas de correction de volume à effectuer. L'erreur statistique commise lors du comptage des moniteurs de flux étant de 1%, la précision des activités est considérablement accrue.

La dispersion des points, surtout pour les faibles concentrations, ne s'explique que par la fluctuation des contaminations.

Les 2 droites des moindres carrés étant légèrement différentes (coefficient de corrélation = 0,96), nous avons choisi d'utiliser celle qui minimisait les écarts sur l'axe des concentrations.

#### Cas de l'étalonnage en Na (figure II-5)

- Mn non extrait : coefficient de corrélation  $\neq 1$
- Mn extrait : coefficient de corrélation = 0,97

Rien n'a été modifié par rapport au cas précédent, si ce n'est le volume de la solution de comptage (la phase aqueuse contient plusieurs cc de réactifs ajoutés lors de l'extraction). La plus grande dispersion des points est donc due à l'augmentation du volume de comptage. Nous avons donc choisi d'utiliser la droite des moindres carrés minimisant les écarts sur l'axe des activités.

Les droites d'étalonnage en Cl sont légèrement distinctes dans le cas de

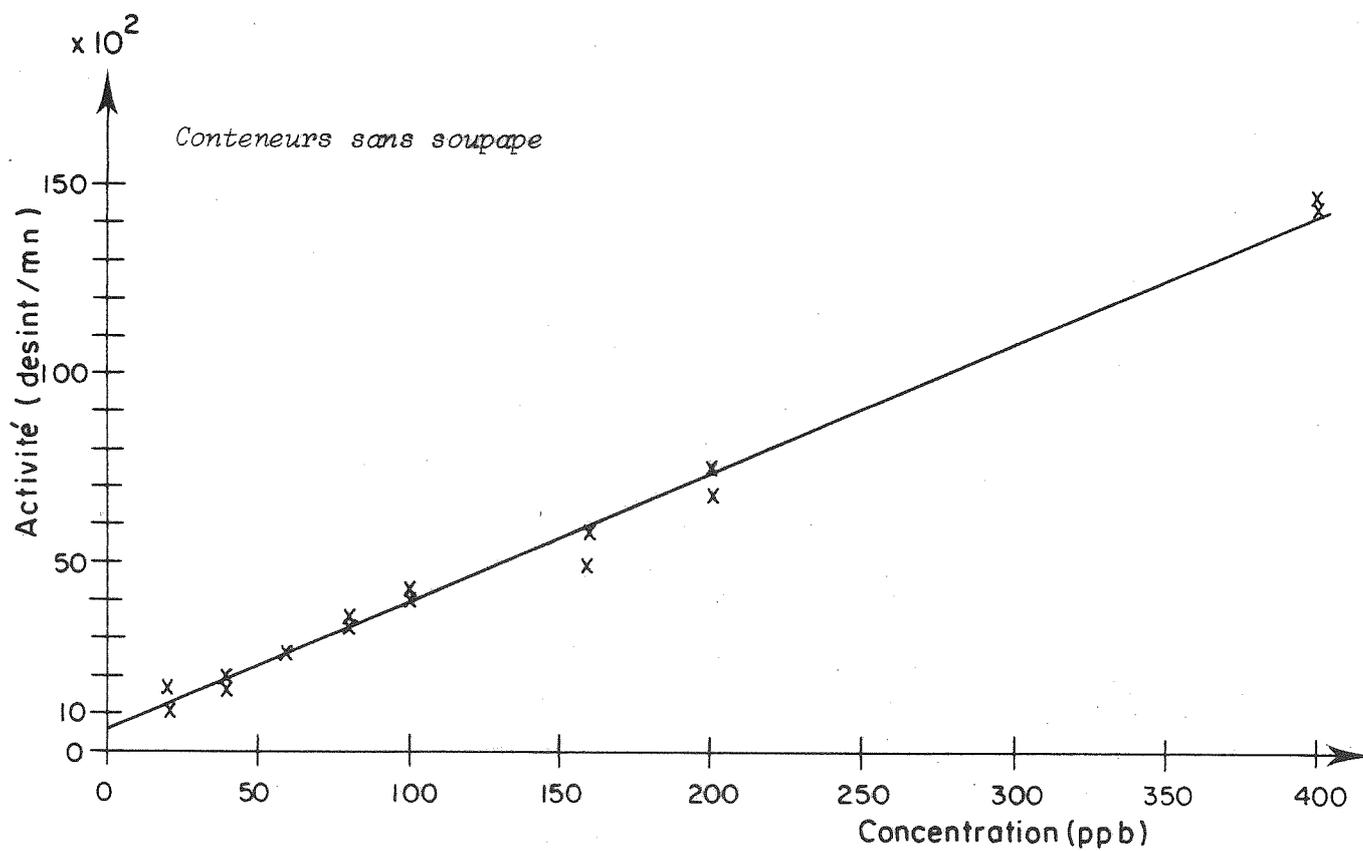
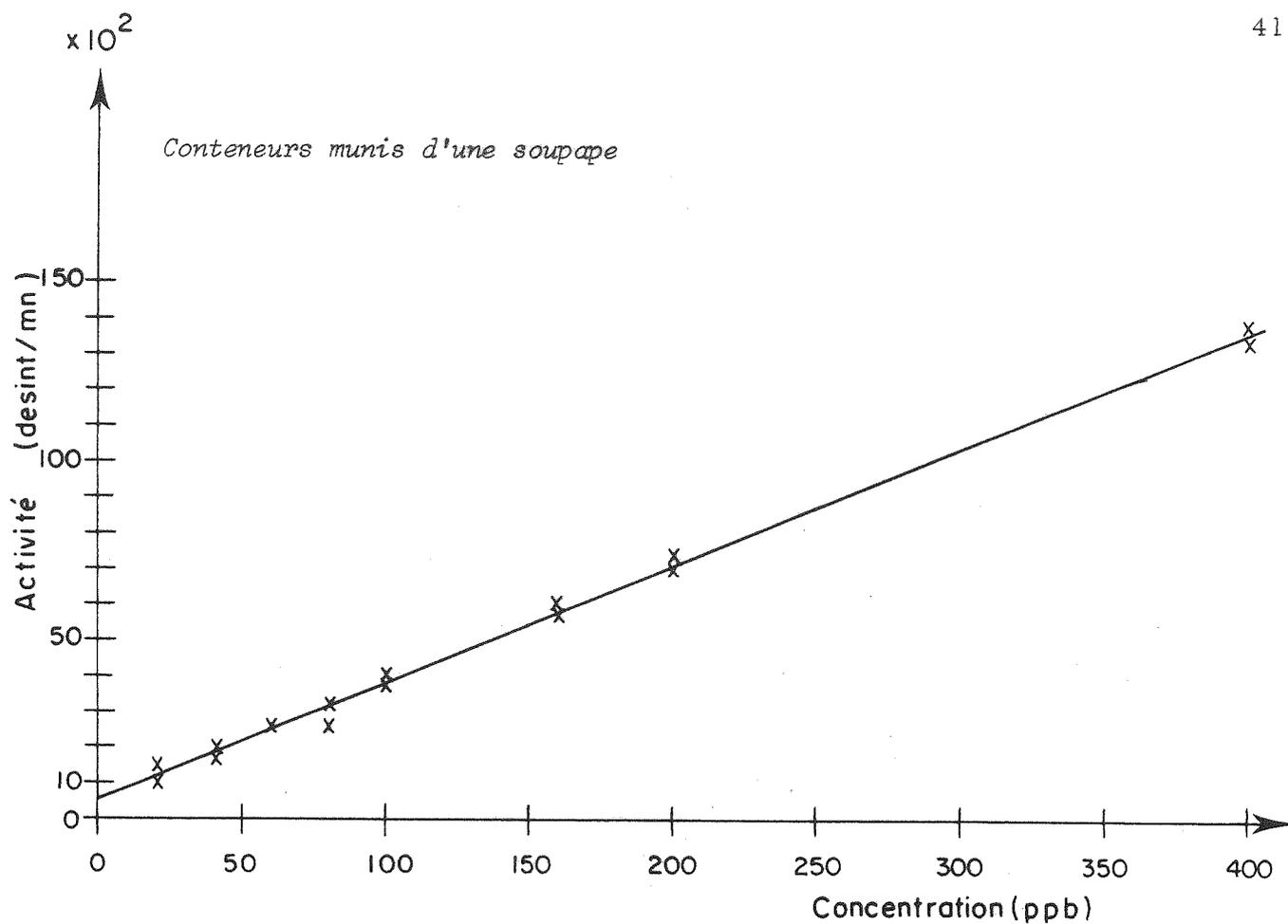


Fig. II-3 : Droites d'étalonnage. Le chlore

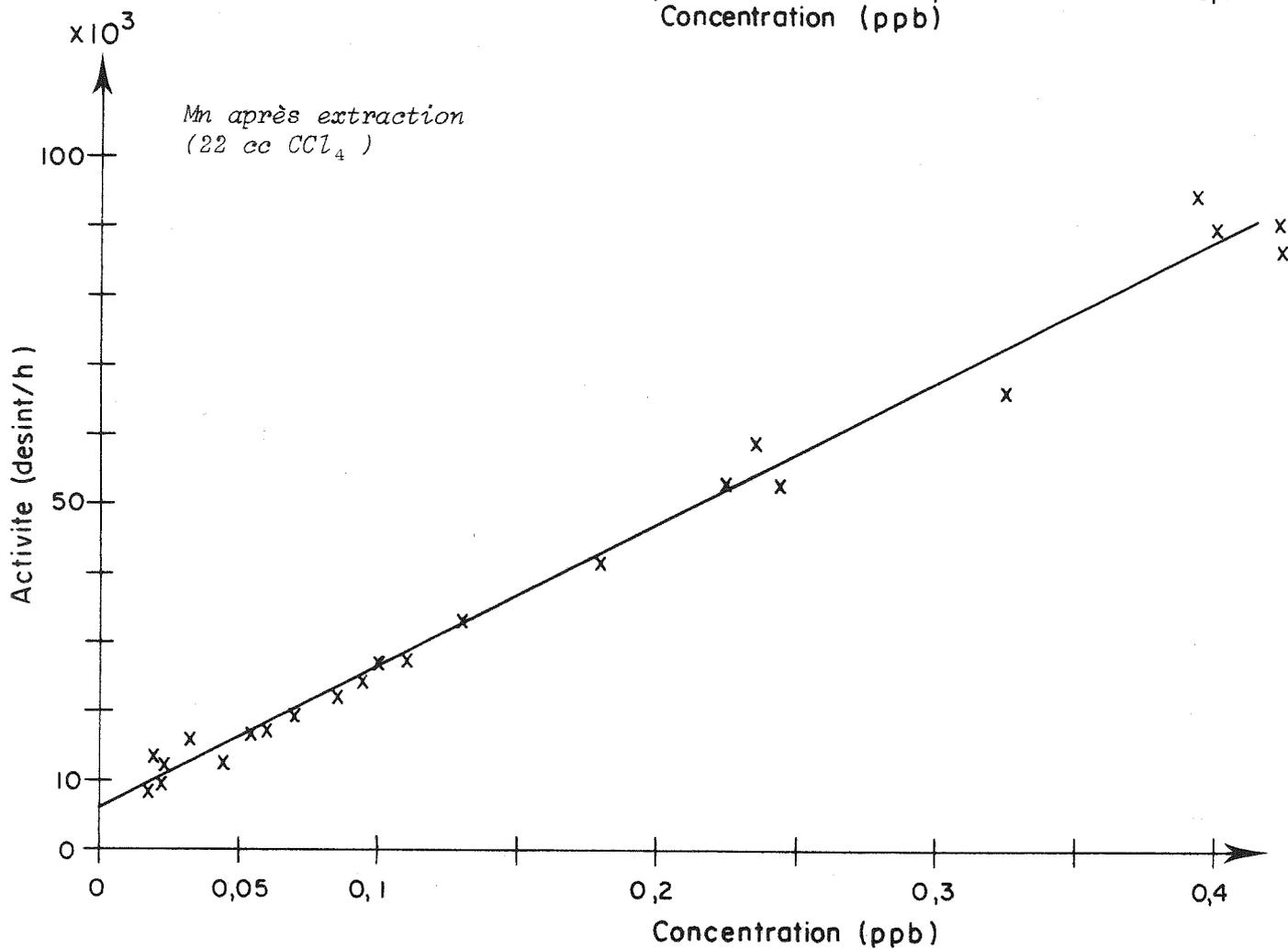
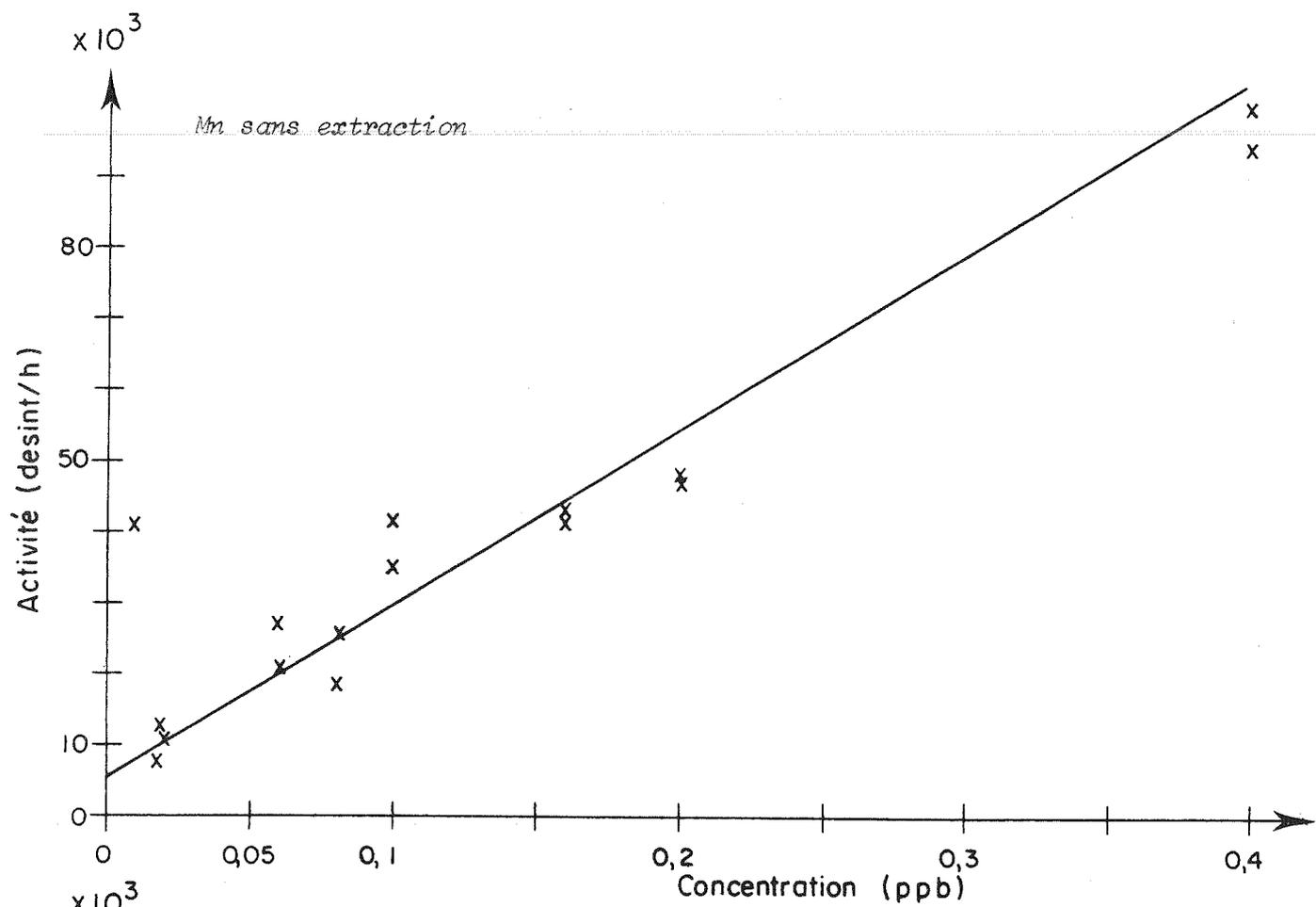


Fig. II-4 : Droites d'étalonnage. Le manganèse

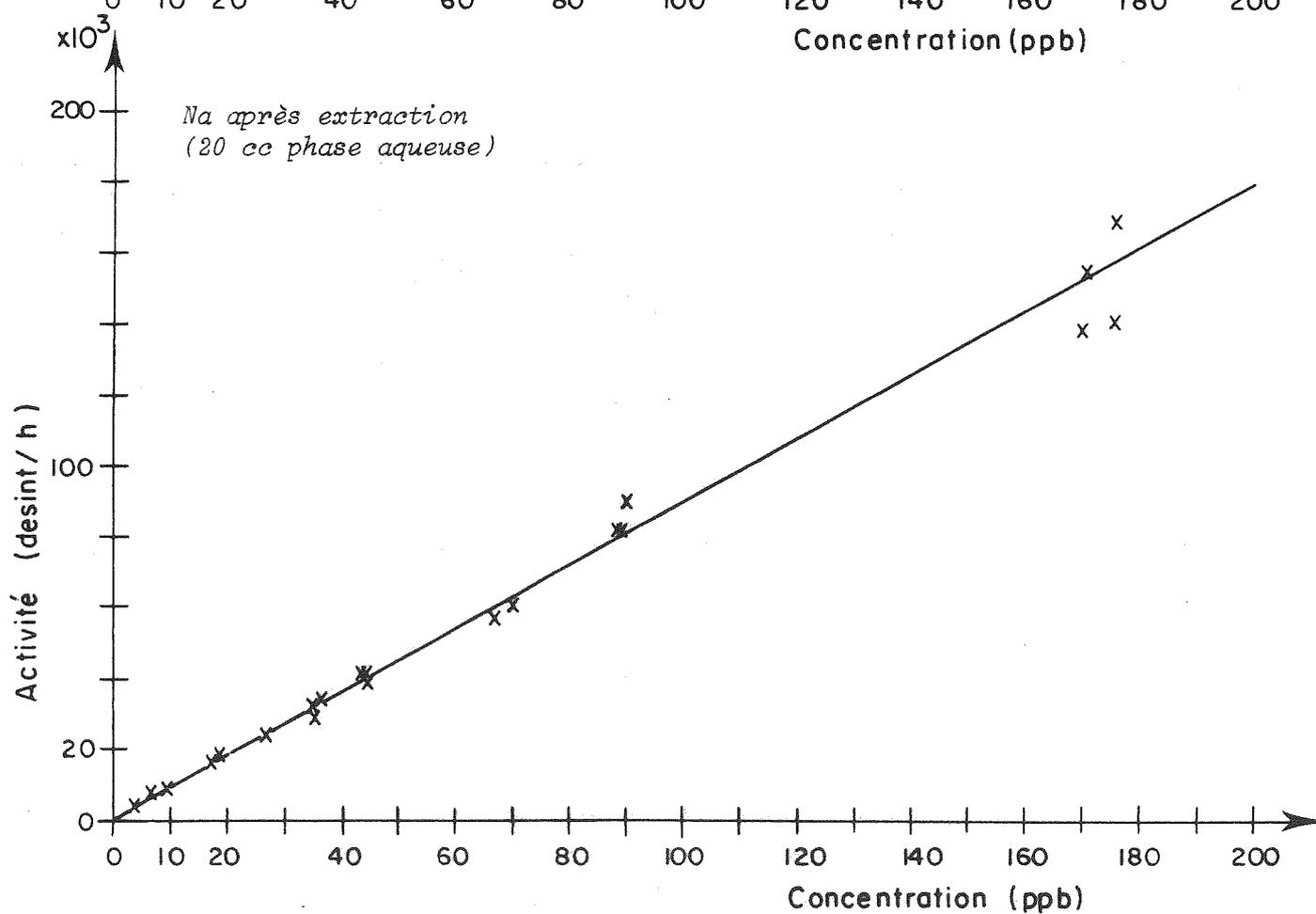
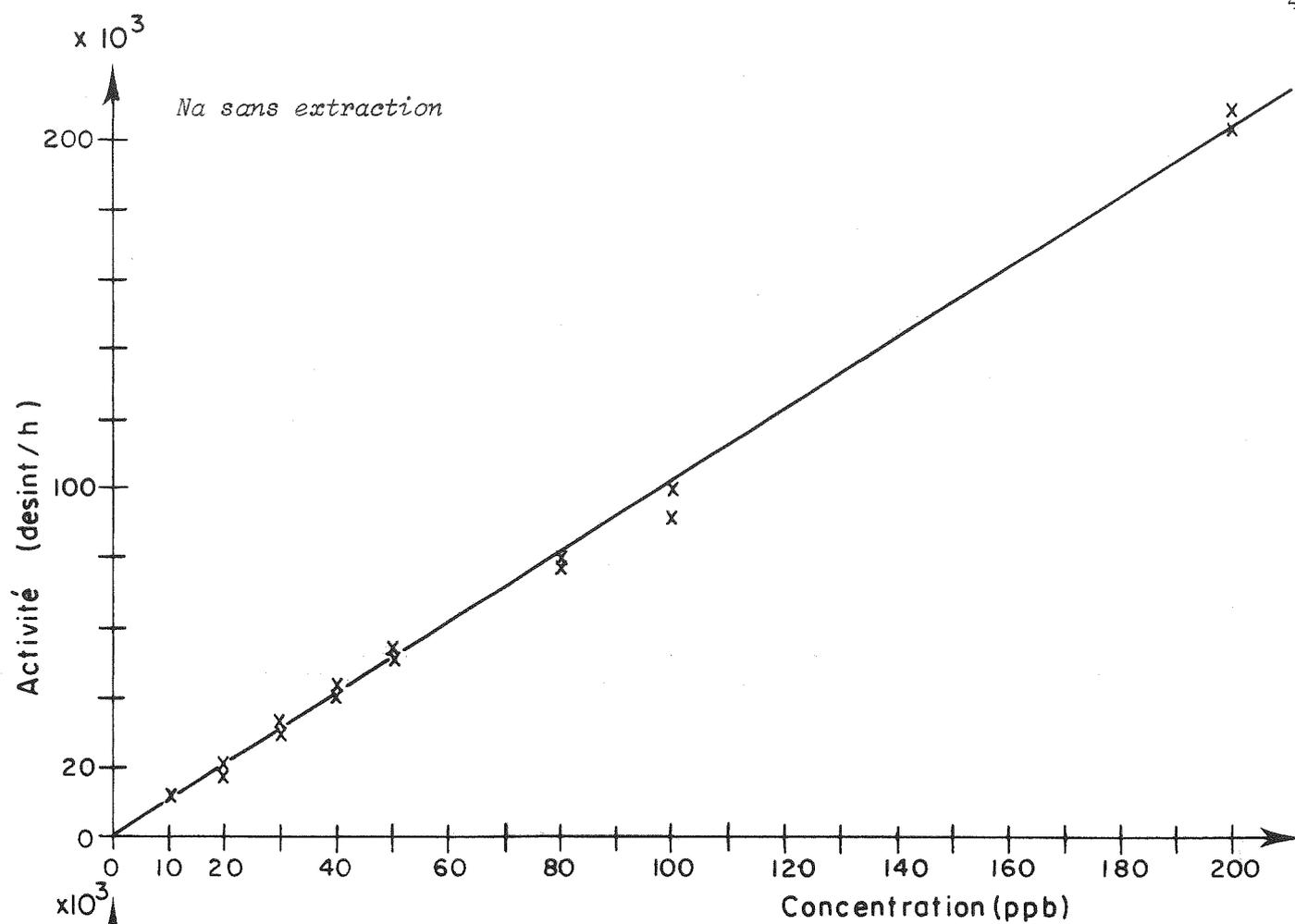
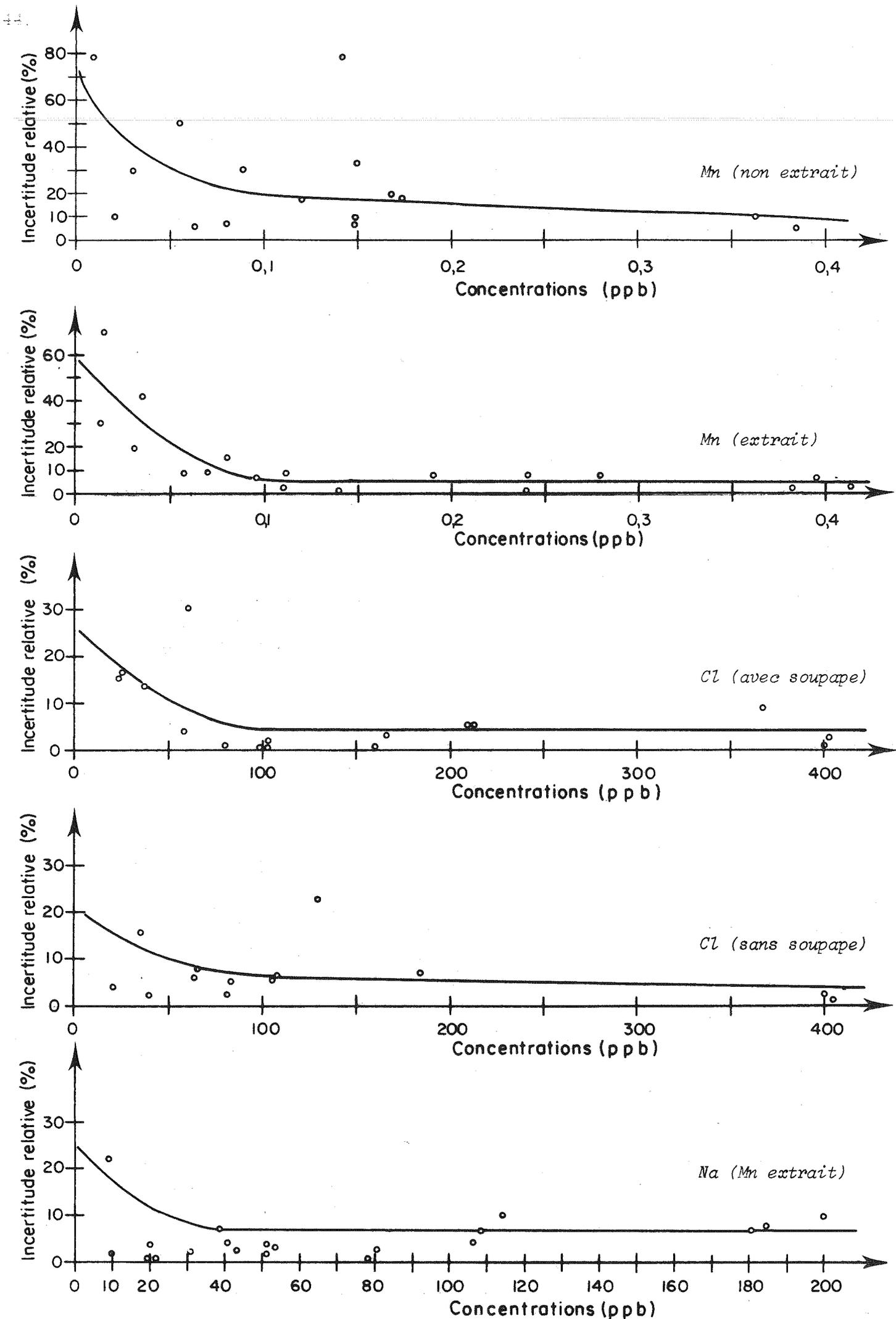


Fig. II-5 : Droites d'étalonnage. Le sodium



*Fig. II-6 : Incertitude = f(concentration)*

conteneurs sans soupape ou munis de soupape (ordonnées à l'origine différentes). Par contre, les points correspondant aux deux types de conteneurs se placent sur les mêmes droites dans le cas de Na et de Mn.

Les ordonnées à l'origine nous conduisent aux estimations suivantes pour les contaminations :

Cl (tube sans soupape)	: 14 ppb
Cl (tube muni de soupape)	: 21 ppb
Mn	: 0,03 ppb
Na	: 0,8 ppb

Ces blancs peuvent être dus à un nettoyage encore imparfait des tubes ou à une contamination des échantillons par des atomes arrachés au plexiglass lors de l'irradiation. Dans le cas de Cl, les blancs peuvent être en partie dus à la présence de Cl dans l'eau tripermutée. Dans ce cas ils constituent une limite supérieure.

#### 4.3.2 Estimation de la précision des résultats

##### a) Méthode de détermination des incertitudes

Pour chaque élément étudié, nous avons la relation :

$$C = a \cdot A + b \quad \begin{array}{l} C = \text{concentration} \\ A = \text{activité} \end{array}$$

a et b ont été déterminés par la méthode des moindres carrés.

Les points utilisés pour déterminer ces coefficients ne sont pas exactement placés sur la droite de moindre carré correspondante. En raison des erreurs expérimentales, les points sont légèrement décalés par rapport à la droite (se reporter aux figures où se trouvent les droites d'étalonnage).

Chaque point est déterminé par une activité mesurée  $A_i$  et une concentration  $C_i$  (nous avons montré que cette concentration peut varier).

A l'activité  $A_i$  correspond la concentration théorique  $C'_i = aA_i + b$ . En général,  $C'_i$  et  $C_i$  sont légèrement différentes.

A chaque droite d'étalonnage nous avons associé la courbe :

$$I_i = \frac{|C'_i - C_i|}{C'_i} = f(C'_i) \quad \begin{array}{l} C'_i \text{ en ppb} \\ I_i \text{ en \%} \end{array}$$

Ces courbes se trouvent figure II-6.

Nous avons considéré que l'écart  $|C'_i - C_i|$  était une assez bonne représentation des fluctuations que pouvaient subir les concentrations voisines de  $C'_i$ . A l'aide de ces courbes, à toute concentration C mesurée dans un échantillon, nous avons associé l'incertitude relative I correspondante.

b) Précision des résultats trouvés

Cl : L'incertitude relative varie de 25% à 5%. Elle décroît de 25% à 5% entre 5 ppb et 70 ppb, puis reste constante.

Na : L'incertitude relative décroît de 13% à 5% entre 1 ppb et 25 ppb, puis se stabilise à 5%.

Mn : Après extraction, cette incertitude décroît de 60% à 5% entre  $10^{-2}$  et 0,1 ppb. Elle se stabilise ensuite à 5%.

Remarques :

La mise en solution des poussières avant l'extraction de Mn par solvant (chap. II, paragraphe 2.2.3) est :

- inutile pour les standards (pour des solutions, le rendement d'extraction de Mn est supérieur à 99,9%).
- difficilement contrôlable dans le cas des échantillons de neige (cf. chap. II, paragraphe 2.2.3). Nous ne l'avons jamais utilisée ; nous avons préféré mesurer la quantité de Mn non extrait présente dans la phase aqueuse ou de Na entraînée dans la phase organique.

Nous n'avons jamais trouvé de Na dans la phase organique (limite de détection  $\sim 0,1$  ppb). Pour 25% des échantillons antarctiques, nous avons mesuré dans la phase aqueuse des quantités de Mn représentant 5% à 15% de Mn total contenu dans l'échantillon.

Après correction de densité, nous avons ajouté à l'activité en  $Mn^{56}$  de la phase organique l'activité en  $Mn^{56}$  due à la phase aqueuse.

A l'incertitude déduite des courbes  $I = f(C)$ , nous avons alors ajouté l'incertitude statistique affectant le comptage de Mn dans la phase aqueuse. Cette incertitude supplémentaire n'a jamais dépassé 2% de la concentration totale en Mn.

4.3.3 Les concentratsa) Cl et Na

Les points obtenus se sont placés sur les droites déterminées à l'aide de solutions moins concentrées. L'incertitude est de 5% pour ces deux éléments.

b) Mn

- Coefficient de corrélation : 0,99
- Contamination :  $\sim 0,03$  ppb
- Incertitude :  $\sim 5\%$

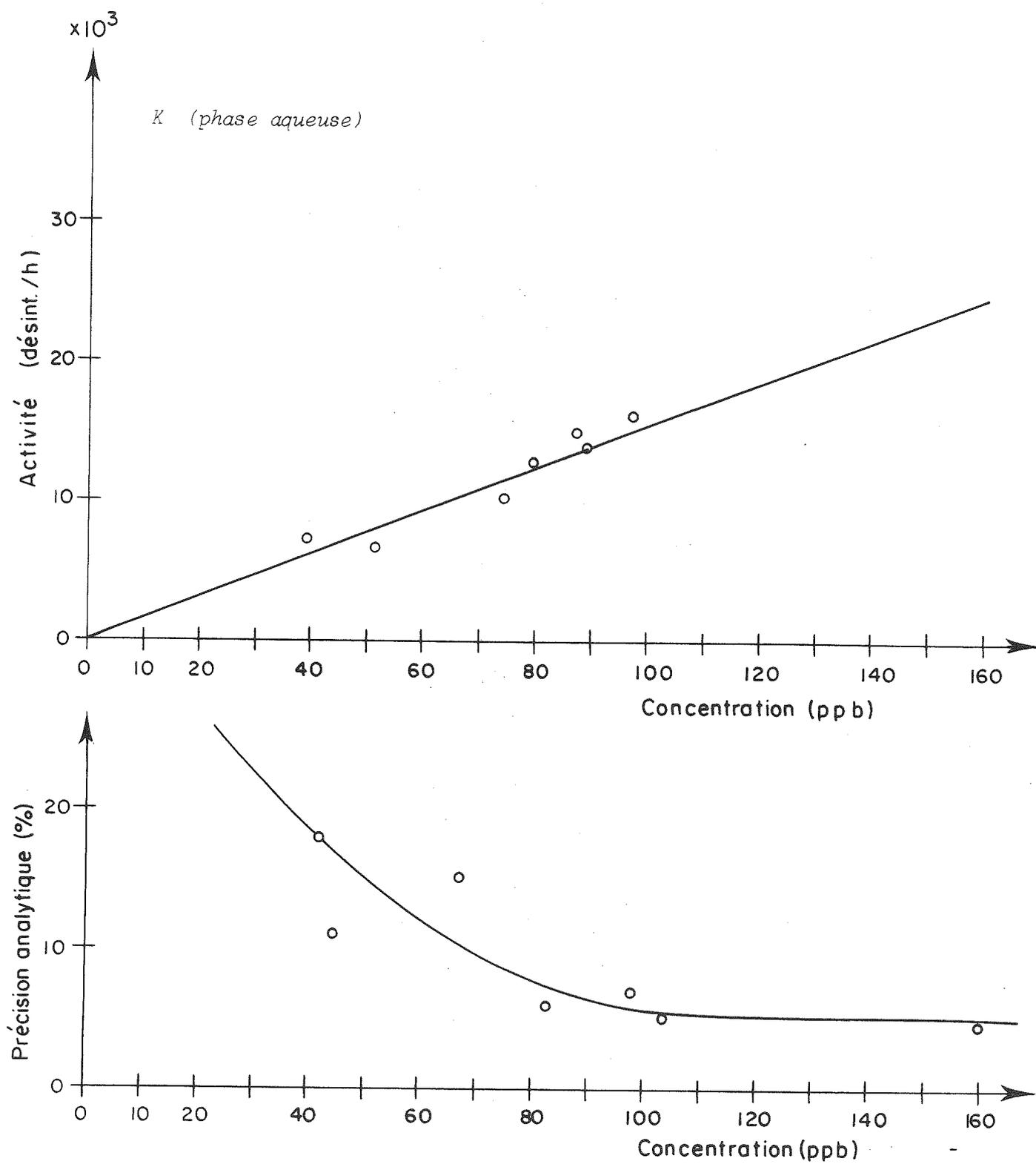


Fig. II-7 : Le potassium. Etalonnage et précision analytique

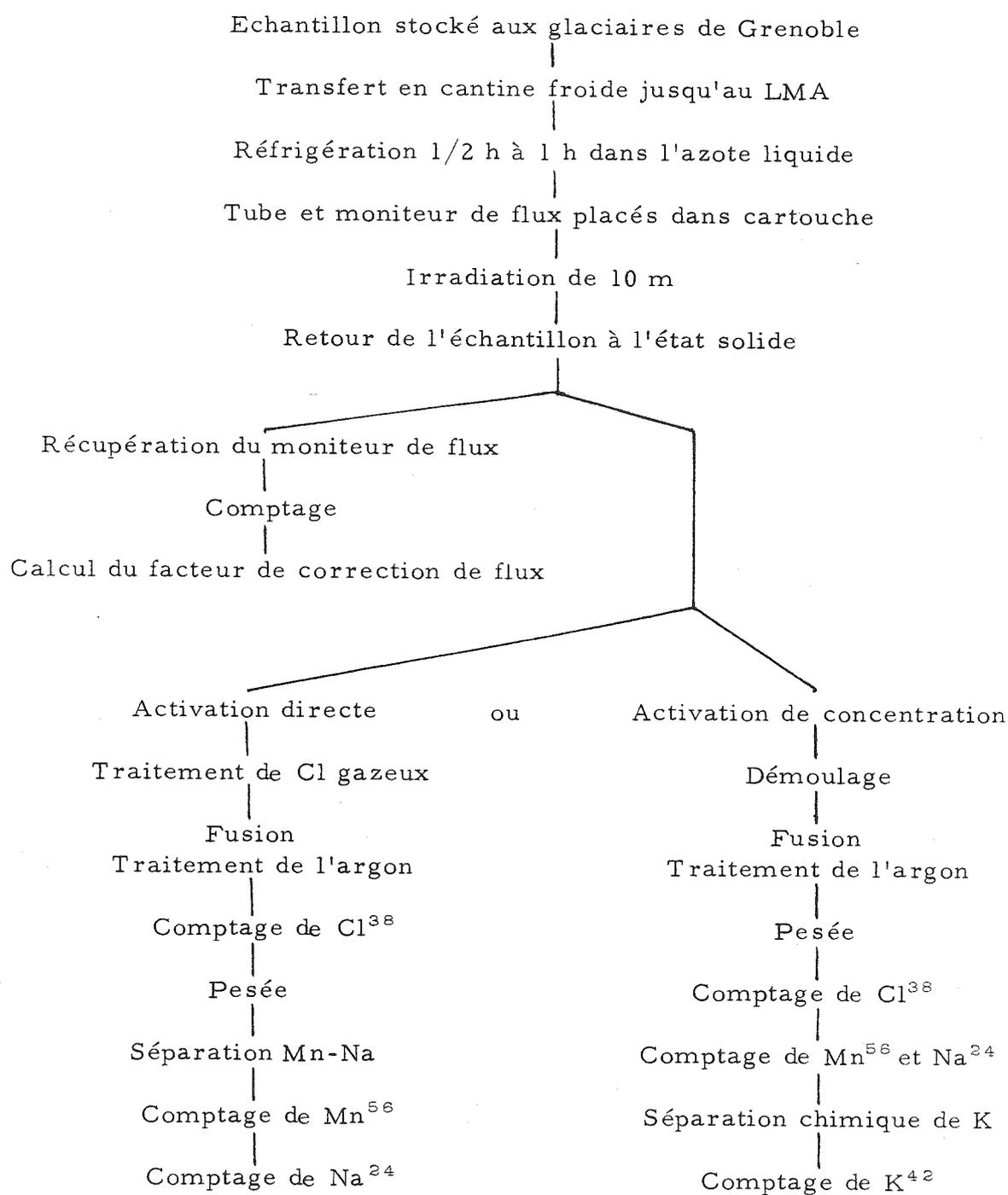
c) Le potassium (figure II-7)

La plus grande source d'erreur est la mauvaise statistique de comptage de  $K^{42}$ .

Nous avons choisi de minimiser les écarts sur l'axe des activités.

- Contamination :  $\sim 2$  ppb
- Incertitude : les points sont très dispersés autour de la droite des moindres carrés. En raison de cette grande dispersion et du petit nombre de points dont nous disposons, la courbe  $I = f(C)$  est assez mal définie.  
L'incertitude relative décroît de 24% à 5% lorsque la concentration croît de 25 ppb à 100 ppb, puis se stabilise à 5%.

## SCHEMA GENERAL D'UNE MANIPULATION



## CHAPITRE III

VALIDITE DE LA METHODE1. LES BLANCS1.1 Les tests de pollution maximum

Les tubes de plexiglass rapportés vides d'Antarctique ont subi deux sortes de traitements :

1e méthode

Les tubes vides sont refroidis dans l'azote liquide puis irradiés comme s'ils contenaient de la neige (même flux, même temps d'irradiation).

Après irradiation, ils sont rincés intérieurement avec 20 cc d'eau. L'eau est injectée ou non suivant que les tubes sont ou ne sont pas munis de soupape.

L'eau de rinçage est analysée en spectrométrie  $\gamma$  suivant le schéma d'analyse défini pour les échantillons.

Les risques de pollution que présente cette méthode sont très élevés. En effet, après irradiation, l'extérieur des tubes est contaminé. L'eau de rinçage s'infiltré à l'intérieur des pas de vis qui ne sont pas parfaitement étanches et gagne l'extérieur des conteneurs. Ce film liquide reliant alors l'extérieur et l'intérieur des conteneurs peut favoriser le passage de poussières à l'intérieur des pas de vis, entraînant ainsi la contamination de l'eau de rinçage.

2e méthode

Sous enceinte dépoussiérée, nous remplissons les tubes d'eau tripermutée, nous les remettons sous gaine et les plaçons en chambre froide. Ces tubes sont ensuite traités comme ceux qui contiennent des échantillons (même conditions d'irradiation et de comptage).

Bien que moins dangereux que la première méthode, ce procédé présente un certain risque. En effet, ces tubes ont été manipulés sur le terrain. De ce fait, ils peuvent être légèrement salis extérieurement. En les ouvrant et en les remplissant, nous risquons d'en contaminer l'intérieur.

Les résultats trouvés au moyen des deux méthodes ainsi que les "blancs" mesurés au moyen des droites d'étalonnage, sont rassemblés dans le tableau III. a.

Tableau III. a : LES BLANCS

A - "Blancs de terrain" Raids IAGP						
Balise	N°	Traitement	Fuites	Cl (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)
D40	ANS 6	*	+	50	0,25	29
	ANS 19	*	+	46	0,11	5,5
D66	ANS 3	0	+	32	0,08	1,0
	ANS 20	0	+	30	0,06	1,5
D80	AN 1	*	+	107	0,07	1,0
	ANS 28	*	-	30	0,04	< 0,1
D120	ANS 8	0	+	37	0,08	2,3
	AN 13	0	+	25	0,21	1,0
Amundsen Scott	ANS 37	*	-	31	0,04	3,0
	AN 41	*	-	23	0,04	2,0
B - "Blancs d'étalonnage"						
Tubes sans soupape				14	0,03	0,8
Tubes munis d'une soupape				21	0,03	0,8

1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

\* Tube rincé après irradiation

0 Tube rempli d'eau avant l'irradiation

+ L'eau de rinçage a fui à l'extérieur du tube

- L'eau de rinçage n'a pas fui à l'extérieur du tube

## 1.2 Comparaison des "blancs de terrains" et des "blancs d'étalonnage"

En comparant les résultats trouvés au moyen des différentes méthodes, nous constatons que, pour les trois éléments étudiés, les "blancs de terrain" sont supérieurs aux "blancs d'étalonnage". Ce phénomène est très net pour le manganèse.

Toutefois, lorsque l'eau de rinçage n'a pas fui, les "blancs de terrain" correspondent assez bien aux blancs d'étalonnage.

Nous avons décidé de n'utiliser que les "blancs d'étalonnage" pour la suite de ce travail. Voici les principaux arguments qui nous ont conduits à faire ce choix :

- Les mesures de "blancs de terrain" sont peu nombreuses. Nous pensons avoir contaminé la plupart des "blancs de terrain" en les manipulant au laboratoire. Enfin, les méthodes employées pour mesurer ces blancs ne correspondent pas tout à fait aux phénomènes de contamination intervenant au niveau de l'échantillon réel.

- Les valeurs des "blancs d'étalonnage" ont été déterminées au moyen d'un très grand nombre de points, ce qui permet d'obtenir une valeur moyenne représentative pour chacun des éléments. Les échanges qui ont lieu entre les solutions standards et les conteneurs se rapprochent davantage de ceux qui ont lieu pour les échantillons.

## 2. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR ABSORPTION ATOMIQUE ET PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

Deux échantillons de névé prélevés au cours du raid IAGP 1 ont été concentrés.

L'échantillon n° 1 a été prélevé entre 5 cm et 45 cm de profondeur à 430 km de la côte.

L'échantillon n° 2 a été prélevé à la même profondeur à 830 km de la côte.

Ces concentrats ont été analysés par absorption atomique (Boutron 1972 : communication personnelle).

Nous avons analysé un aliquot de chacun d'eux par activation neutronique.

Nous emploierons les notations suivantes :

- A. A. : absorption atomique (Boutron 1972 : communication personnelle).
- A. N. C. : activation neutronique de concentrats.
- A. N. D. : activation neutronique directe (moyenne des mesures effectuées sur les échantillons de névé prélevés au même niveau et à la même station).

### 2.1 Comparaison des résultats obtenus par A. N. C. et A. A.

Ces résultats se trouvent dans le tableau suivant :

Tableau III-b

Echantillon	Distance à la côte (km)	Technique utilisée	Concentrations mesurées en ppb*		
			Mn	Na	K
concentrat n° 1	430	A. A.	0,04	14,5	2,5
		A. N. C.	0,07	10,5	6
concentrat n° 2	830	A. A.	0,03	14,5	1,6
		A. N. C.	0,03	16,8	-

\* 1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

Nous n'avons mesuré K que dans le concentrat n° 1 (km 430), la plus grande partie du second concentrat ayant été perdue après l'irradiation. Le résultat obtenu par A. N. C. n'est cité qu'à titre indicatif.

Pour Mn et Na, les résultats obtenus par A. A. et A. N. C. concordent assez bien.

## 2.2 Comparaison des résultats obtenus par A. A. et A. N. D.

Ces résultats se trouvent dans le tableau III-c.

Tableau III-c.

Echantillon	Distance à la côte (km)	Technique utilisée	Concentrations mesurées en ppb*	
			Mn	Na
concentrat n° 1 névé	430	A. A.	0,04	14,5
		A. N. D.	0,04	11,5
concentrat n° 2 névé	830	A. A.	0,03	14,5
		A. N. D.	0,08	16,8

\* 1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

Compte tenu de l'hétérogénéité du névé, les résultats concordent bien. Les deux techniques sont en bon accord.

## 3. CONTROLES EFFECTUES AU MOYEN D'ECHANTILLONS NE PROVENANT PAS DE L'AXE IAGP

### 3.1 L'échantillon "Byrd 66. A. 1"

L'échantillon "Byrd 66. A. 1" provient de la station antarctique Byrd. Le Dr. Patterson l'a envoyé à notre laboratoire sous forme liquide dans une bonbonne en polyéthylène. L'échantillon a immédiatement été placé en chambre froide.

Nous avons placé la bonbonne à température ambiante sous enceinte dépoussiérée. Après fusion de l'échantillon, nous avons rempli 7 tubes de plexiglass sans soupape, puis nous avons recongelé l'échantillon.

Ces 7 aliquots également congelés ont été analysés en même temps que les échantillons IAGP, à raison d'un aliquot par mois environ.

Dans le tableau III-d, nous donnons le résultat de nos mesures ainsi que les valeurs déjà publiées par d'autres auteurs.

Tableau III-d La station "Byrd"

Auteurs	Echantillon	Concentrations (ppb*)			Cl/Na
		Na	Cl	Mn	
Ce travail	Byrd 66. A. 1 a	28 ± 2	57 ± 5	0,13 ± 0,01	2,0
	b	28 ± 2	53 ± 5	0,15 ± 0,01	1,9
	c	32 ± 2	62 ± 5	0,16 ± 0,01	1,9
	d	33 ± 2	51 ± 5	0,17 ± 0,01	1,6
	e	32 ± 2	50 ± 5	0,15 ± 0,01	1,6
	f	31 ± 2	51 ± 5	0,12 ± 0,01	1,7
	g	29 ± 2	55 ± 5	0,14 ± 0,01	1,9
	moyenne écart-type	30 ± 2	54 ± 5	0,15 ± 0,02	1,8 ± 0,3
Boutron (commu- nication person- nelle, 1972)	Byrd 66. A. 1	31,5	-	0,18	-
Echevin (1971)	Byrd 66. A. 1	28,8	62	0,14	2,15
Murozumi et al. (1969)	Byrd 66. A. 1	31	60	-	1,94
Vosters et al.** (1970)	Byrd 66. A. 6	23 ± 5	57 ± 10	-	2,5

\* 1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

\*\* Les échantillons "Byrd 66-A-1" et "Byrd 66-A-6" ont été prélevés de la même manière à des emplacements voisins ; c'est pourquoi nous donnons ce résultat.

### 3.2 Les échantillons de la station Amundsen Scott

Nous avons intercalé parmi les échantillons des raids IAGP sept échantillons de névé prélevés à la station Amundsen Scott par le Dr Sanak (chap. 1, §3.2).

Les concentrations trouvées ainsi que des valeurs déjà publiées se trouvent dans le tableau III-e.

### 3.3 Les échantillons d'eau de mer

Le Dr Morelli nous a remis un flacon d'eau de mer prélevée par 3000 m de profondeur en mer de Norvège.

En diluant cette eau de mer, nous avons fabriqué des échantillons de concentration théorique connue que nous avons analysés.

Les concentrations théoriques et mesurées sont rapportées dans le tableau III-f.

Tableau III-e La station "Amundsen-Scott"

Auteurs	Année présumée	Concentrations (ppb*)			Cl/Na	
		Cl	Mn	Na		
Ce travail	1962-1964 (névé)	1	34 ± 4	0,029 ± 0,010	14,9 ± 2,1	2,3
		2	60 ± 5	0,083 ± 0,011	15,2 ± 2,2	3,9
		3	42 ± 5	0,006 ± 0,005	14,9 ± 2,1	2,8
		4	41 ± 5	0,031 ± 0,011	13,6 ± 2,0	3,0
		5	32 ± 4	0,026 ± 0,010	12,7 ± 2,0	2,5
		6	46 ± 5	0,031 ± 0,011	13,7 ± 2,0	3,4
		7	50 ± 5	0,025 ± 0,009	14,3 ± 2,1	3,5
		moyenne écart-type	44 ± 9	0,033 ± 0,022	14,2 ± 1,0	3,0 ± 0,7
Wilson et House (1965)	Plusieurs années	27	-	11	2,5	
Buat-Ménard (1970)	1952-1950 (blocs névé)	52	-	21	2,5	
Hanappe et al. (1968)	1952-1950 (blocs névé)	-	0,21	9	-	
Vosters (1971)	1952-1949 (blocs névé)	-	0,084	12	-	

\* 1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon.

Tableau III-f L'eau de mer

N° de l'échantillon	Concentrations en ppb*				Cl/Na mesuré
	Cl théorique	Cl mesuré	Na théorique	Na mesuré	
1	38	39 ± 4	21	20 ± 2	1,9 ± 0,4
2	189	196 ± 9	106	114 ± 11	1,7 ± 0,3
3	189	166 ± 8	106	103 ± 10	1,6 ± 0,2
4	378	325 ± 16	211	199 ± 20	1,6 ± 0,3
5	378	363 ± 18	211	205 ± 20	1,8 ± 0,3

\* 1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon.

### 3.4 Conclusion

Les concentrations que nous avons mesurées sont en bon accord avec les valeurs théoriques (eau de mer) ou déjà publiées (Byrd, Amundsen-Scott), ce qui constitue un bon test pour la propreté des prélèvements (Amundsen-Scott station) et la validité de notre technique analytique.

De plus, les résultats sont peu dispersés autour des valeurs moyennes correspondantes.

- Amundsen-Scott station : alors que le névé n'est pas un milieu très homogène, l'écart-type ne représente, pour Cl, que 20% de la concentration moyenne.

- Eau de mer : la dispersion des résultats correspond à l'incertitude analytique (comme nous n'avons analysé au maximum que deux échantillons par concentration théorique, nous n'exploiterons pas ce point).

- Byrd station : pour Cl et Na, l'écart-type est égal à l'incertitude analytique ; pour Mn, il est un peu supérieur à cette incertitude. Byrd étant un échantillon homogène (névé fondu), la dispersion des résultats doit correspondre à l'incertitude analytique, ce qui est bien le cas ici.

Ce dernier point montre qu'en calculant les incertitudes analytiques à partir des droites d'étalonnage (chap.II, paragraphe 4.3.2), nous avons fait une approximation satisfaisante (sans doute un peu faible pour Mn).

La faible dispersion des résultats rend de plus en plus vraisemblable toute idée de contamination accidentelle, tant lors des prélèvements que lors de l'analyse.

L'ensemble des tests exposés dans ce chapitre nous permet donc d'accorder une confiance certaine aux résultats que nous présentons dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE IV

LES RESULTATS

Le tableau IV-a regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail et concernant les raids IAGP.

1. Mesures individuelles

Pour chaque échantillon, nous avons indiqué :

- Le raid au cours duquel a eu lieu le prélèvement (colonne I).
- La profondeur de prélèvement (colonne II).
- Le type de conteneur utilisé pour l'irradiation (tube muni ou non de sou-pape, colonne III).
- Le traitement destiné au chlore gazeux (colonne IV) (cf. chapitre II, paragraphe 3. 2).
- Les concentrations de Cl, Mn, Na et le rapport Cl/Na. Les incertitudes correspondantes ont été calculées à partir des courbes  $I = f(C)$  (cf. chapitre II, paragraphe 4. 3).

La signification des différents symboles est donnée à la fin du tableau IV-a.

2. Moyennes

Pour chaque station et chaque élément, nous avons calculé la moyenne de tous les résultats trouvés et l'écart-type  $\sigma$  correspondant à la dispersion des valeurs individuelles.

Pour chaque station, en ce qui concerne le rapport Cl/Na, nous indiquons deux résultats :

R = moyenne des rapports individuels = (Cl/Na) moyen  
 $\sigma_R$  est l'écart-type correspondant

RM = rapport des moyennes de Cl et de Na =  $\frac{\text{Cl moyen}}{\text{Na moyen}}$

$\sigma_{RM}$  est l'incertitude correspondant à RM. Elle est déduite de la dispersion des mesures de Cl et de Na par la relation :

$$\frac{\sigma_{RM}}{RM} = \frac{\sigma(\text{Cl})}{\text{Cl moyen}} + \frac{\sigma(\text{Na})}{\text{Na moyen}}$$

où  $\sigma(\text{Cl})$  et  $\sigma(\text{Na})$  sont les écarts-types correspondants respectivement à Cl moyen et Na moyen.

Tableau IV-a : Echantillons IAGP - Résultats

Balise	I	II	III	IV	Cl (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)	Cl/Na
D5 km 2	1	1	+	*	575 ± 28	1,08 ± 0,05	494 ± 35	1,2 ± 0,1
	1	1	+	o	901 ± 45	3,22 ± 0,28	632 ± 44	1,4 ± 0,2
	moyenne				738	2,15	563	R = 1,3
	σ				230	1,51	92	σ <sub>R</sub> = 0,1 RM = 1,3 σ <sub>RM</sub> = 0,6
D10 km 4	1	1	-		639 ± 32	1,16 ± 0,06	445 ± 31	1,4 ± 0,2
	1	1	+	o	694 ± 35	0,55 ± 0,03	441 ± 31	1,6 ± 0,2
	1	1	-		557 ± 28	0,73 ± 0,04	410 ± 29	1,4 ± 0,2
	1	1	+	o	694 ± 35	1,70 ± 0,08	460 ± 32	1,5 ± 0,2
	moyenne				646	1,04	439	R = 1,5
σ				64	0,51	21	σ <sub>R</sub> = 0,1 RM = 1,5 σ <sub>RM</sub> = 0,2	
D23 km 16	2	1	+	o	648 ± 32	0,127 ± 0,010	71 ± 5	9,1 ± 1,1
	2	1	-		499 ± 27	0,078 ± 0,009	78 ± 5	6,4 ± 0,8
	2	2	+	o	189 ± 9	0,052 ± 0,011	108 ± 8	1,7 ± 0,2
	2	2	-		588 ± 29	0,058 ± 0,011	223 ± 16	2,7 ± 0,3
	moyenne				481	0,08	120	R = 5,0
σ				204	0,03	71	σ <sub>R</sub> = 3,4 RM = 4,0 σ <sub>RM</sub> = 4,0	
D33 km 26	2	1	+	o	402 ± 20	0,010 ± 0,005	273 ± 19	1,8 ± 0,2
	2	2	+	o	503 ± 25	0,093 ± 0,010	227 ± 16	1,7 ± 0,2
	2	neige fraiche		+	201 ± 10	0,012 ± 0,007	77 ± 5	2,6 ± 0,3
	moyenne				368	0,04	192	R = 2,0
	σ				154	0,05	102	σ <sub>R</sub> = 0,5 RM = 1,9 σ <sub>RM</sub> = 1,8
D40 km 33	1	1	+	o	225 ± 11	0,040 ± 0,010	123 ± 9	1,8 ± 0,2
	1	1	+	o	93 ± 5	0,090 ± 0,010	46 ± 3	2,0 ± 0,2
	1	2	+	*	48 ± 5	0,058 ± 0,012	18 ± 2	2,7 ± 0,6
	1	2	+	o	83 ± 4	0,065 ± 0,012	24 ± 2	3,5 ± 0,6
	moyenne				112	0,06	53	R = 2,5
σ				70	0,02	48	σ <sub>R</sub> = 0,8 RM = 2,1 σ <sub>RM</sub> = 3,2	

Balise	I	II	III	IV	Cl (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)	Cl/Na
D50 km 130	1	1	-		105 ± 5	0,043 ± 0,010	36 ± 3	2,9 ± 0,3
	1	1	+	*	110 ± 5	0,085 ± 0,009	38 ± 3	2,9 ± 0,3
	moyenne				107	0,06	37	R = 2,9
	σ				3	0,03	1	σ <sub>R</sub> = - RM = 2,9 σ <sub>RM</sub> = 0,2
D59 km 220	1	1	-		67 ± 6	0,021 ± 0,008	9,2 ± 1,6	7,4 ± 1,9
	1	1	+	o	68 ± 5	0,054 ± 0,012	9,7 ± 1,7	6,9 ± 1,7
	moyenne				68	0,04	9,5	R = 7,1
	σ				1	0,02	0,4	σ <sub>R</sub> = 0,3 RM = 7,2 σ <sub>RM</sub> = 0,4
D66 km 290	1	1	-		90 ± 5	0,062 ± 0,010	14 ± 2	6,4 ± 1,3
	1	1	-		253 ± 13	0,062 ± 0,010	14 ± 2	18,1 ± 3,6
	1	1	+	*	130 ± 7	0,049 ± 0,010	27 ± 2	4,8 ± 0,6
	1	1	+	o	122 ± 6	0,165 ± 0,011	32 ± 2	3,8 ± 0,5
	1	2	-		62 ± 5	0,174 ± 0,009	8,2 ± 1,5	7,5 ± 1,8
	1	2	+	o	26 ± 5	0,072 ± 0,012	7,4 ± 1,4	3,5 ± 1,2
	1	2	+	o	37 ± 5	0,069 ± 0,010	6,5 ± 1,2	5,7 ± 1,9
	1	2	-		42 ± 4	0,072 ± 0,011	7 ± 1,4	6,0 ± 2,0
	moyenne				95	0,09	14,5	R = 6,9
	σ				107	0,05	9,8	σ <sub>R</sub> = 4,7 RM = 6,5 σ <sub>RM</sub> = 11,7
D72 km 350	1	1	-		398 ± 20	0,095 ± 0,008	19,9 ± 2,3	20 ± 3
	1	1	-		-	-	-	-
	1	1	+	*	100 ± 5	0,155 ± 0,008	40 ± 3	2,5 ± 0,6
	1	1	+	*	76 ± 4	0,072 ± 0,010	12,2 ± 1,9	6,2 ± 1,3
	1	2	-		158 ± 8	0,080 ± 0,011	9,5 ± 1,7	16,7 ± 3,7
	1	2	+	o	314 ± 16	0,058 ± 0,010	10,7 ± 1,8	29,3 ± 6,4
	1 moyenne				209	0,09	18,4	R = 14,9
	σ				140	0,04	12,7	σ <sub>R</sub> = 10,8 RM = 11,3 σ <sub>RM</sub> = 15,4
	2	1	+	o	249 ± 13	0,046	9,1 ± 1,6	27,4 ± 6,0
	2	2	+	o	41 ± 5	< 0,030	6,4 ± 1,2	6,4 ± 2,1
2 moyenne				145	< 0,04	7,7	R = 16,9	
σ				147	0,01	1,9	σ <sub>R</sub> = 14,5 RM = 18,8 σ <sub>RM</sub> = 23,7	

Balise	I	II	III	IV	Cl (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)	Cl/Na
	1 + 2 moyenne $\sigma$				191 133	< 0,08 0,04	15,3 11,6	R = 15,4 $\sigma_R = 10,7$ RM = 12,5 $\sigma_{RM} = 18,2$
D80 km 430	1	1	-		106 ± 5	0,055 ± 0,010	13,0 ± 2,0	8,1 ± 1,6
	1	1	+		40 ± 5	0,030 ± 0,009	10,0 ± 1,7	4,0 ± 1,2
	1	1	+	*	77 ± 4	0,040 ± 0,010	10,0 ± 1,7	8,5 ± 1,9
	1	1	-		69 ± 6	0,026 ± 0,010	14,0 ± 2,0	4,9 ± 1,0
	1	2	+	o	106 ± 5	0,102 ± 0,005	4,3 ± 0,9	24,7 ± 6,7
	1	2	+	*	170 ± 9	0,057 ± 0,012	4,3 ± 0,9	39,6 ± 10,7
	1	2	-		145 ± 7	0,076 ± 0,011	5,0 ± 1,0	29,0 ± 7,5
	1	2	-		145 ± 7	0,028 ± 0,010	3,3 ± 0,8	44,0 ± 12,3
	moyenne $\sigma$				107 44	0,05 0,03	7,9 4,3	R = 21,4 $\sigma_R = 17,5$ RM = 13,6 $\sigma_{RM} = 13,0$
D89 km 520	1	1	-		-	-	-	-
	1	1	+	o	140 ± 7	0,135 ± 0,009	10,3 ± 1,7	13,6 ± 3,4
	1	1	+	*	74 ± 5	0,037 ± 0,010	7,4 ± 1,4	10,0 ± 2,1
	1	2	-		130 ± 7	0,059 ± 0,011	7,1 ± 1,4	18,3 ± 4,6
	1	2	+	o	92 ± 5	0,079 ± 0,011	6,6 ± 1,2	13,9 ± 3,5
	1	2	+	o	50 ± 5	0,070 ± 0,010	5,1 ± 1,0	9,8 ± 3,0
	moyenne $\sigma$				97 37	0,08 0,04	7,3 1,9	R = 13,1 $\sigma_R = 3,5$ RM = 13,4 $\sigma_{RM} = 8,6$
D100 km 630	1	1	-		104 ± 5	0,114 ± 0,008	6,0 ± 1,2	17,3 ± 4,3
	1	1	-		95 ± 6	0,127 ± 0,006	6,0 ± 1,2	15,8 ± 3,9
	1	1	+	*	60 ± 5	0,198 ± 0,012	5,3 ± 1,1	11,3 ± 3,4
	1	1	+	o	50 ± 5	0,043 ± 0,011	4,3 ± 0,9	11,6 ± 3,7
	1	2	-		134 ± 7	0,030 ± 0,010	3,0 ± 0,9	45,0 ± 15,0
	1	2	+	o	96 ± 5	0,029 ± 0,011	11,0 ± 1,8	8,7 ± 1,9
	1	2	+	*	135 ± 7	0,032 ± 0,010	13,6 ± 2,0	9,9 ± 1,9
	moyenne $\sigma$				96 33	0,08 0,07	7,0 3,8	R = 17,1 $\sigma_R = 12,9$ RM = 13,7 $\sigma_{RM} = 12,1$

Balises	I	II	III	IV	Cl (ppb)	Mn (ppb)	Na (ppb)	Cl/Na
D110 km 730	1	1	-		64 ± 6	0,068 ± 0,010	15,1 ± 2,1	4,2 ± 0,9
	1	1	-		75 ± 6	0,132 ± 0,007	15,8 ± 2,2	4,7 ± 1,1
	1	1	+	*	65 ± 5	0,048 ± 0,012	14,2 ± 2,1	4,6 ± 1,1
	1	1	+	*	84 ± 4	0,086 ± 0,009	12,9 ± 1,9	6,5 ± 1,2
	moyenne				72	0,08	14,5	R = 5,0
	σ				9	0,04	1,3	σ <sub>R</sub> = 1,0 RM = 5,0 σ <sub>RM</sub> = 1,1
D120 km 830	1	1	-		64 ± 6	0,073 ± 0,009	13,1 ± 2,0	4,9 ± 1,2
	1	1	-		107 ± 5	0,119 ± 0,006	23,6 ± 2,4	4,5 ± 0,7
	1	1	+	*	62 ± 5	0,047 ± 0,012	15,2 ± 2,1	4,1 ± 0,9
	1	1	+	o	86 ± 5	0,067 ± 0,012	17,9 ± 2,1	4,8 ± 0,8
	1	1	+	o	54 ± 5	0,061 ± 0,009	14,6 ± 2,1	3,7 ± 0,9
	1	1	+	*	100 ± 5	0,111 ± 0,007	16,7 ± 2,0	5,9 ± 1,0
	moyenne				78	0,08	16,8	R = 4,6
σ				22	0,03	3,7	σ <sub>R</sub> = 0,8 RM = 4,6 σ <sub>RM</sub> = 2,3	

1 ppb = 10<sup>-9</sup> g d'élément/g d'échantillon

Colonne n° I : 1 = échantillon prélevé au cours du raid IAGP 1 (1971-72)  
2 = échantillon prélevé au cours du raid IAGP 2 (1972-73)

Colonne n° II : 1 = échantillon prélevé entre la surface et 45 cm de profondeur.  
2 = échantillon prélevé entre 45 cm et 90 cm de profondeur.

Colonne n° III : + = le conteneur d'irradiation possède une soupape.  
- = le conteneur d'irradiation ne possède pas de soupape.

Colonne n° IV : \* = injection de 2 cc de NaOH 1 N après irradiation.  
o = fusion de l'échantillon en milieu fermé en présence de  
2 cc de NaOH 1 N.

Dans la colonne concernant les stations de prélèvement nous indiquons le nom et la distance à la côte de chacune d'entre elles.

## CHAPITRE V

DISCUSSION1. SELECTION DES CHIFFRES REPRESENTATIFS1.1 Résultats obtenus pour une même station

L'ensemble des résultats se trouve sur les figures V-1, V-2 et V-3. Nous avons représenté les concentrations en fonction des distances à la côte.

Ces mesures montrent clairement que, pour une même station :

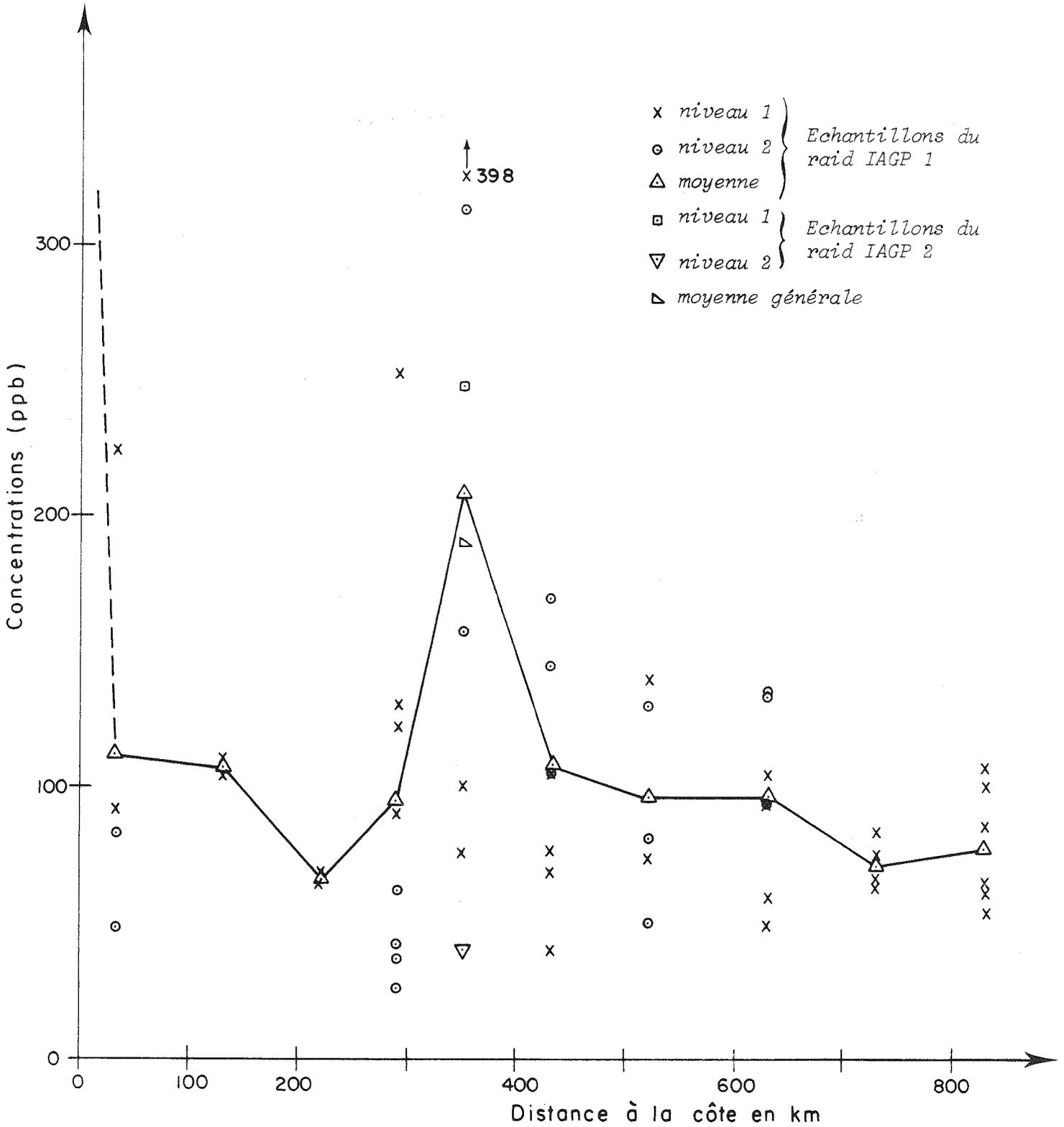
- Les résultats varient à niveau de prélèvement constant. Cette dispersion affecte moins Na que Cl et Mn dont les concentrations varient parfois d'un facteur 5 (ex. : concentrations de Cl à km 350). Différents auteurs ont expliqué des écarts analogues par l'inhomogénéité de la répartition des sels minéraux dans le névé (HANAPPE 1970, ECHEVIN 1971). Compte tenu du bas niveau des concentrations observées, ces sels peuvent en effet être concentrés en particules trop peu nombreuses pour être réparties uniformément. De plus, la présence de nombreux sastrugis implique que l'épaisseur de neige déposée au cours d'une même précipitation varie beaucoup d'un point à un autre d'une même station (neige déplacée par le vent etc...). C'est pourquoi deux échantillons prélevés côte à côte ne recouvrent sans doute pas la même période. Des variations de concentrations dans les précipitations (saisonniers par exemple) peuvent alors être soulignées de façon aléatoire.

- Pour les trois éléments étudiés, les concentrations varient d'un niveau de prélèvement à l'autre. Afin de mieux apprécier ce phénomène, nous avons calculé pour chaque niveau la moyenne des concentrations mesurées. Nous avons étudié la variation de ces moyennes en fonction de la distance à la côte (figure V-4).

Les concentrations moyennes de sodium sont en général plus faibles en profondeur qu'en surface. Aucune différence systématique n'apparaît pour le chlore et le manganèse. Nous ne pouvons pas expliquer ce phénomène.

1.2 Représentativité des mesures le long du raid

Nous avons représenté sur la figure V-5 les variations de l'accumulation et de l'altitude le long de l'axe IAGP. Les valeurs de distance à la côte et d'altitude nous ont été communiquées par MM. VIDAL et GUICHARD (Institut Géographique National).



Profondeur de prélèvement au niveau 1 : 0 à 45 cm  
 Profondeur de prélèvement au niveau 2 : 45 à 90 cm  
 \* Moyenne générale : moyenne des concentrations mesurées dans les échantillons des raids IAGP 1 et IAGP 2.

Fig. V-1 : Région intérieure : le chlore

Fig. V-8 : Région intérieure : le sodium et le manganèse

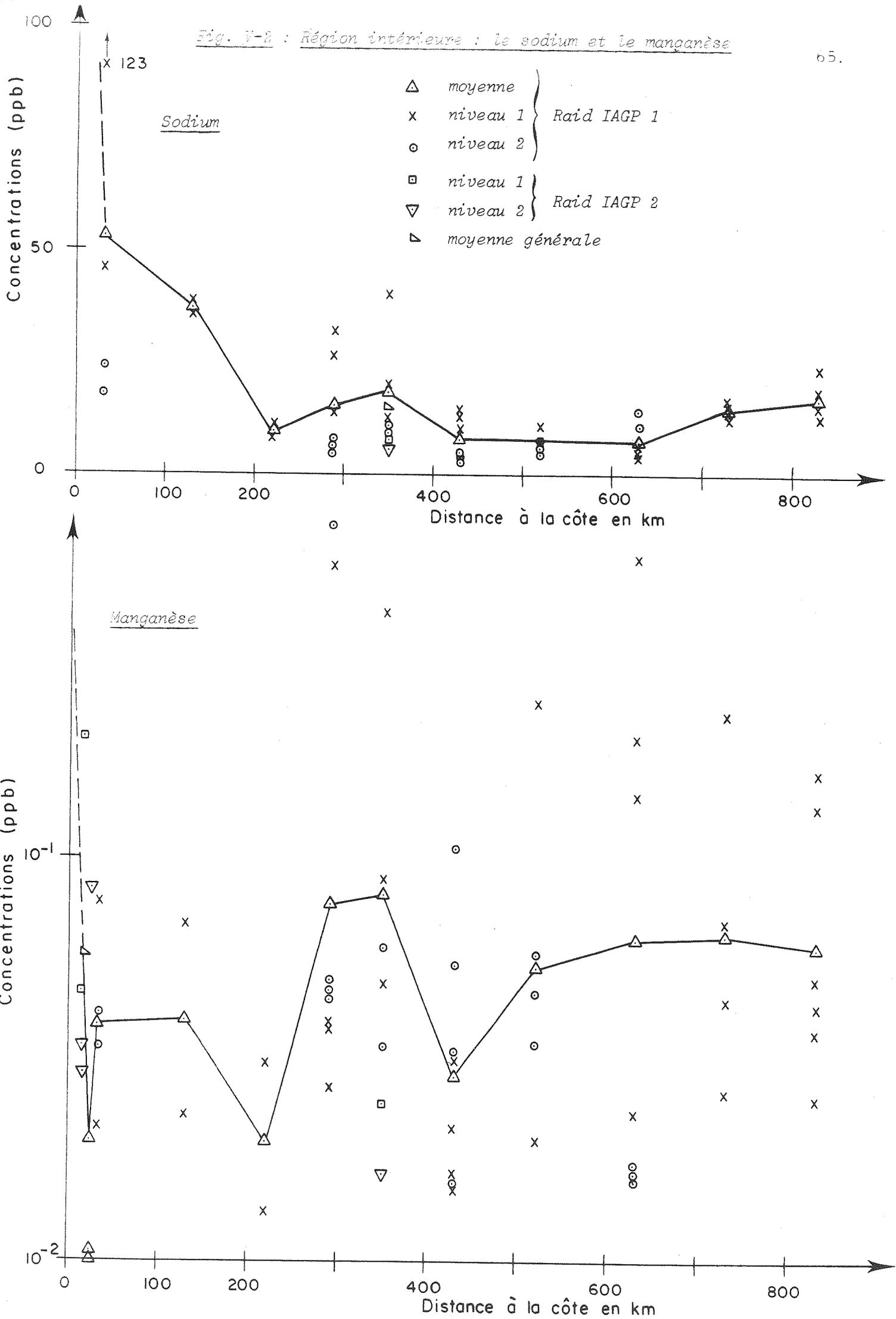
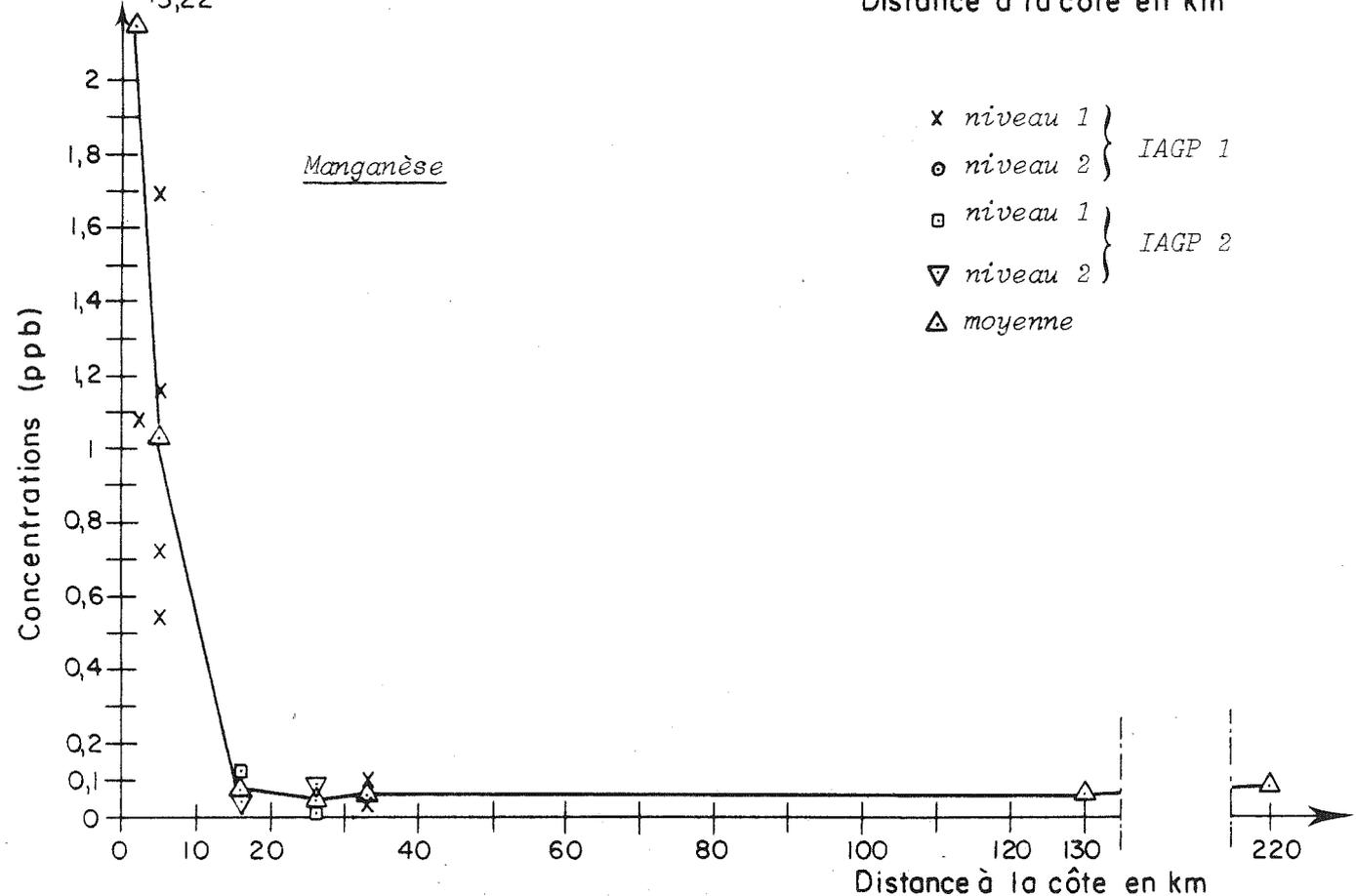
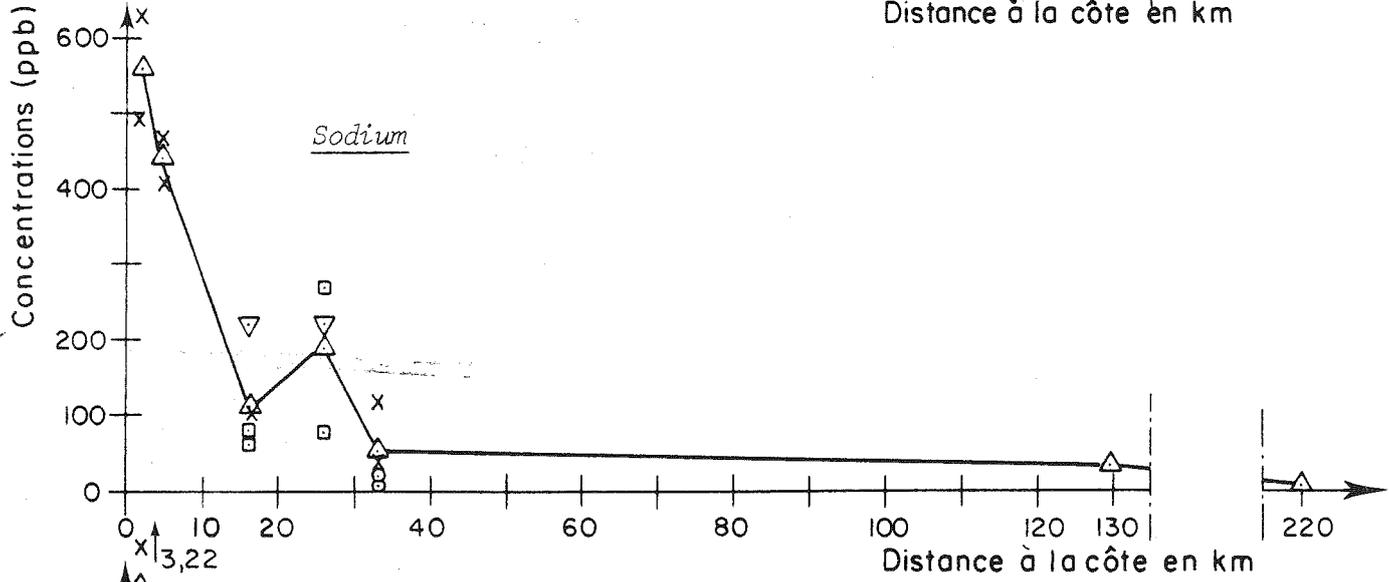
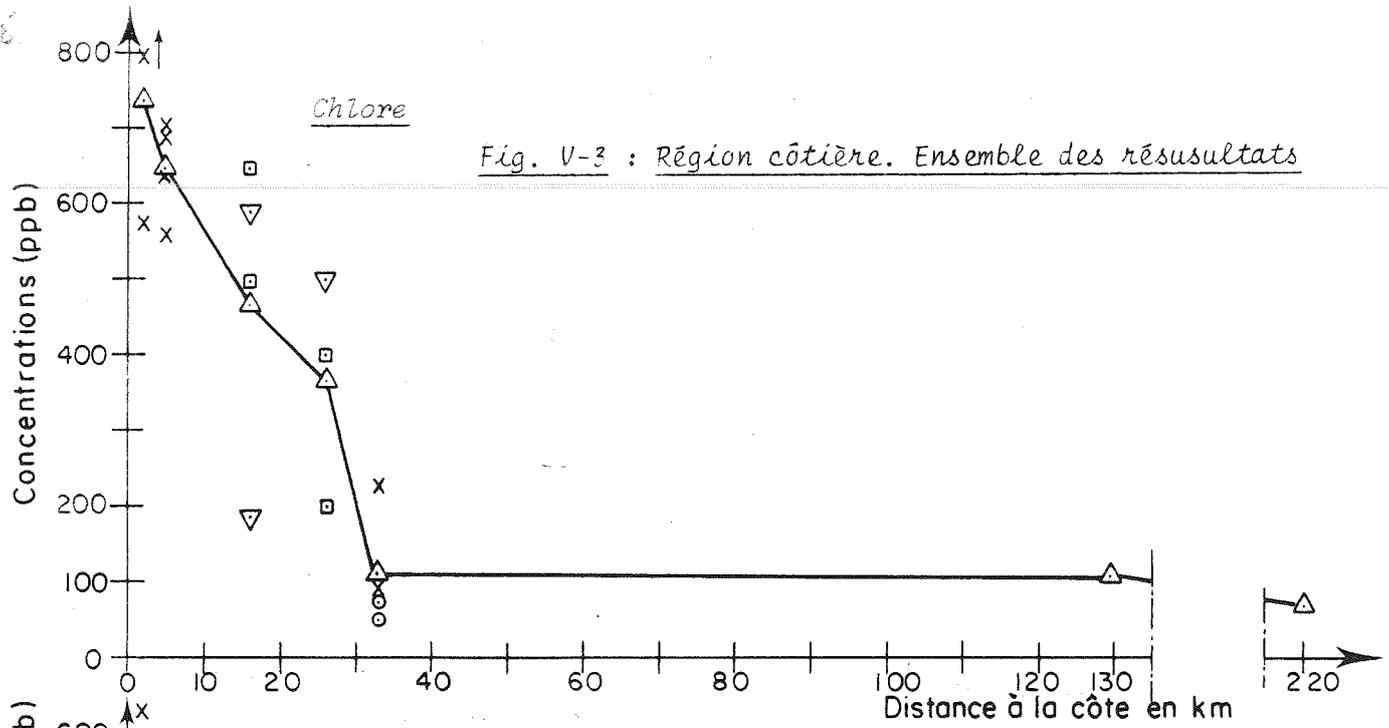


Fig. V-3 : Région côtière. Ensemble des résultats



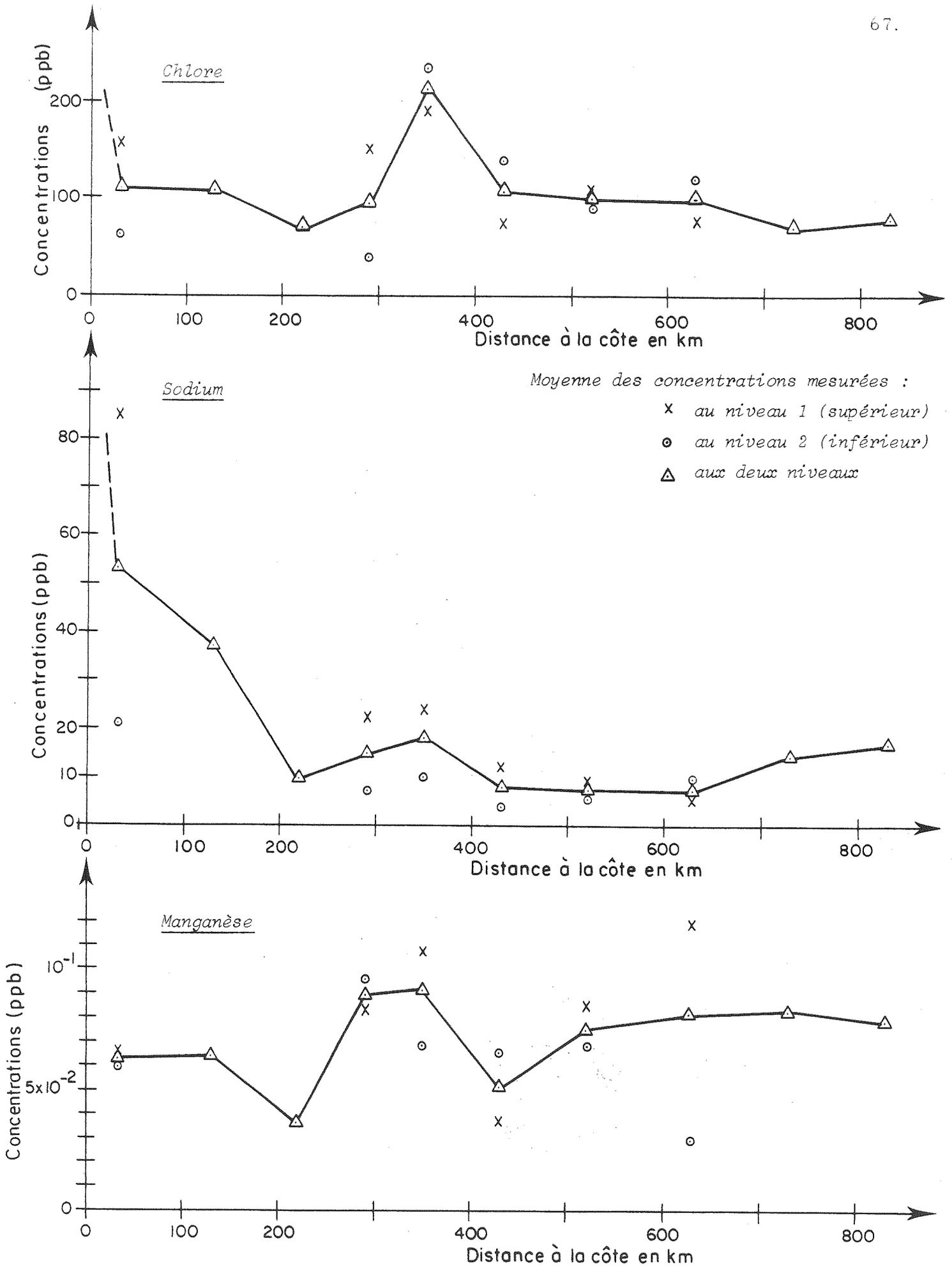


Fig. V-4 : Influence des niveaux de prélèvement sur les concentrations moyennes

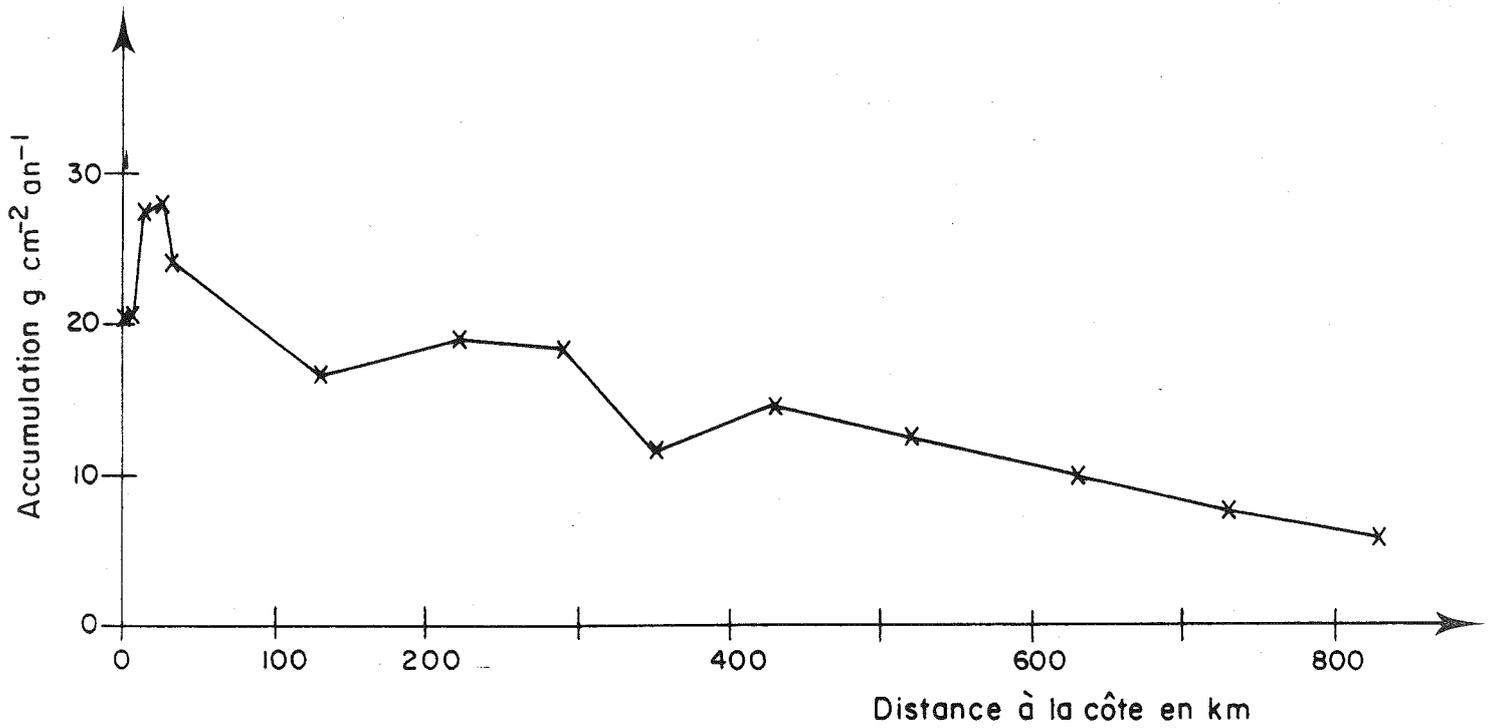
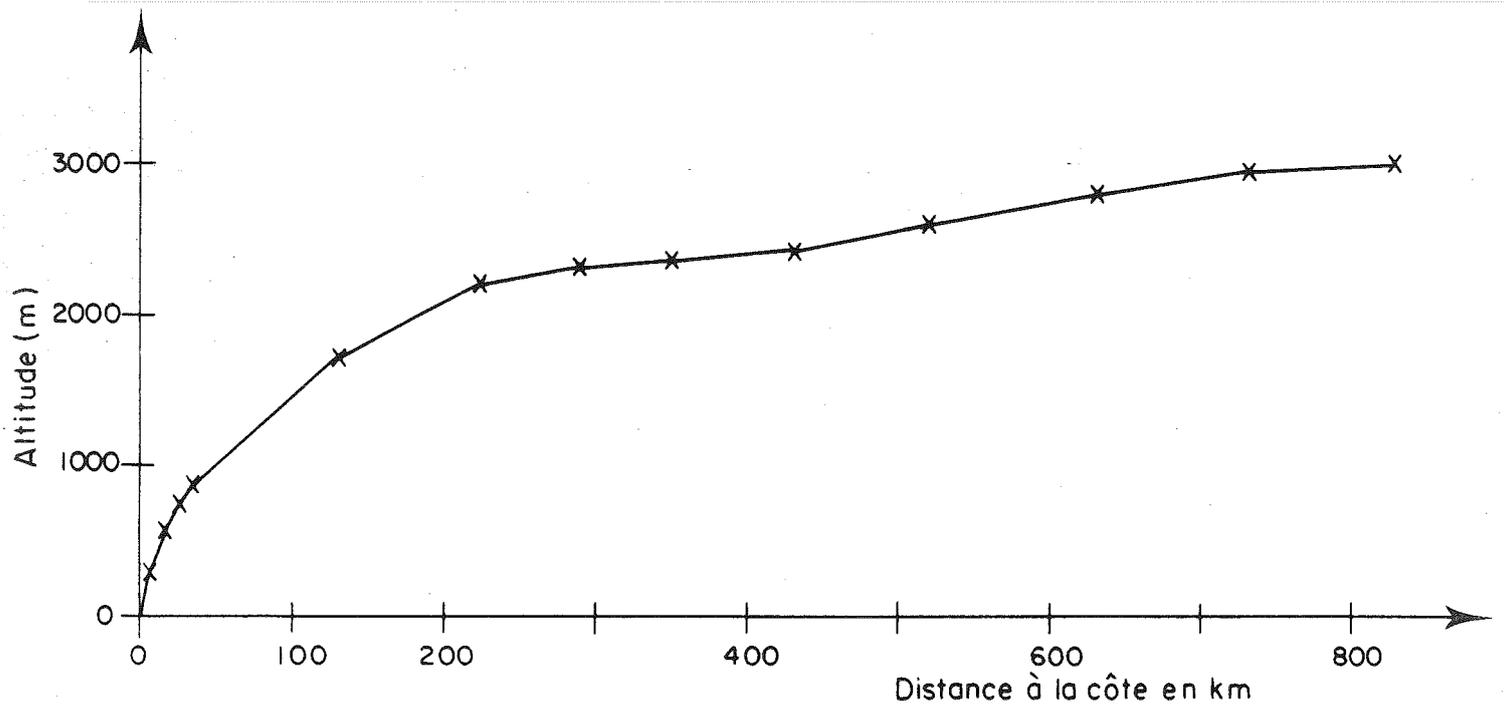


Fig. V-5 : Variation de l'altitude et de l'accumulation le long de l'axe IAGP

Les valeurs d'accumulation ont été obtenues :

- a) Jusqu'à D80 : à l'aide de balises et de champs de fanions mis en place au cours du raid IAGP 1 (1971-72). Les relevés ont été effectués au cours du raid IAGP 2 (1972-73). Les accumulations ont été calculées après lissage de la courbe correspondante. Pour les balises jusqu'à D40, on dispose d'une année supplémentaire pour les relevés.
- b) A D120 : par comptage  $\beta$  (moyenne sur 17 ans effectuée par un autre laboratoire dans le cadre de la RCP 176, à paraître).
- c) Entre D80 et D120 : par extrapolation linéaire.

Ces valeurs ne varient pas de façon régulière le long du profil, et la hauteur de neige prélevée ne représente donc pas la même période d'une station à l'autre. Il est de plus très probable que pour une même station les deux niveaux de prélèvement ne recouvrent pas le même laps de temps (fluctuations annuelles ou saisonnières des précipitations). L'aspect extrêmement tout-venant de la surface en Antarctique complique encore le problème de la représentativité des échantillons. Nous pouvons conclure que les différents prélèvements recouvrent des périodes imprécises qui varient tant pour une même station que le long de l'axe, mais qui sont égales à au moins un an.

### 1.3 Valeurs retenues

Compte tenu de l'hétérogénéité du névé et du caractère peu représentatif des niveaux de prélèvement, nous avons retenu, pour chaque station, la moyenne de toutes les concentrations mesurées par A. N. D. Avant de calculer ces moyennes, nous n'avons écarté aucun de nos résultats. En effet, nous ne disposons pas d'un échantillonnage suffisant pour affirmer, par exemple, que certaines concentrations très élevées sont dues à une contamination (ex. : à la station D72, km 350, certains échantillons contiennent plus de 300 ppb de Cl).

## 2. VARIATIONS DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN FONCTION DE DIFFERENTS PARAMETRES

### 2.1 Concentrations moyennes et distance à la côte

#### 2.1.1 Résultats

La figure V-6 représente la variation des concentrations moyennes en Cl, Mn, Na, en fonction de la distance à la côte le long de l'axe IAGP.

Les résultats sont compilés dans le tableau V-a.

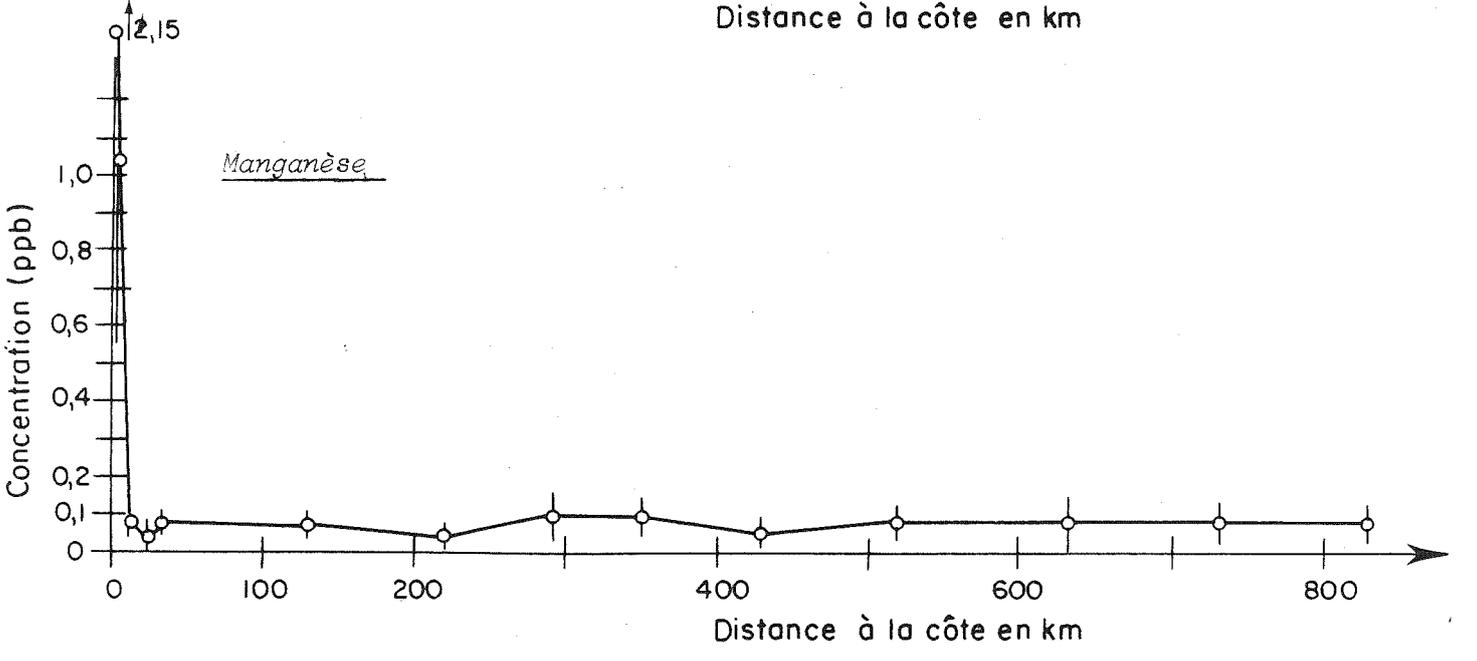
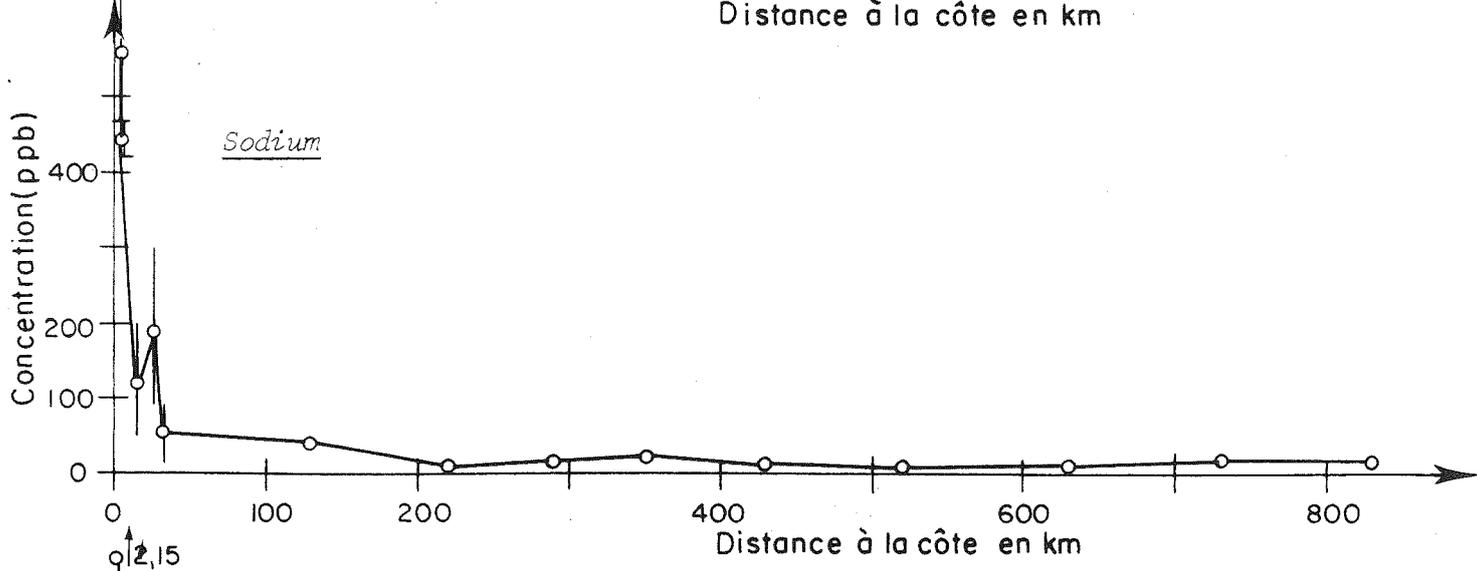
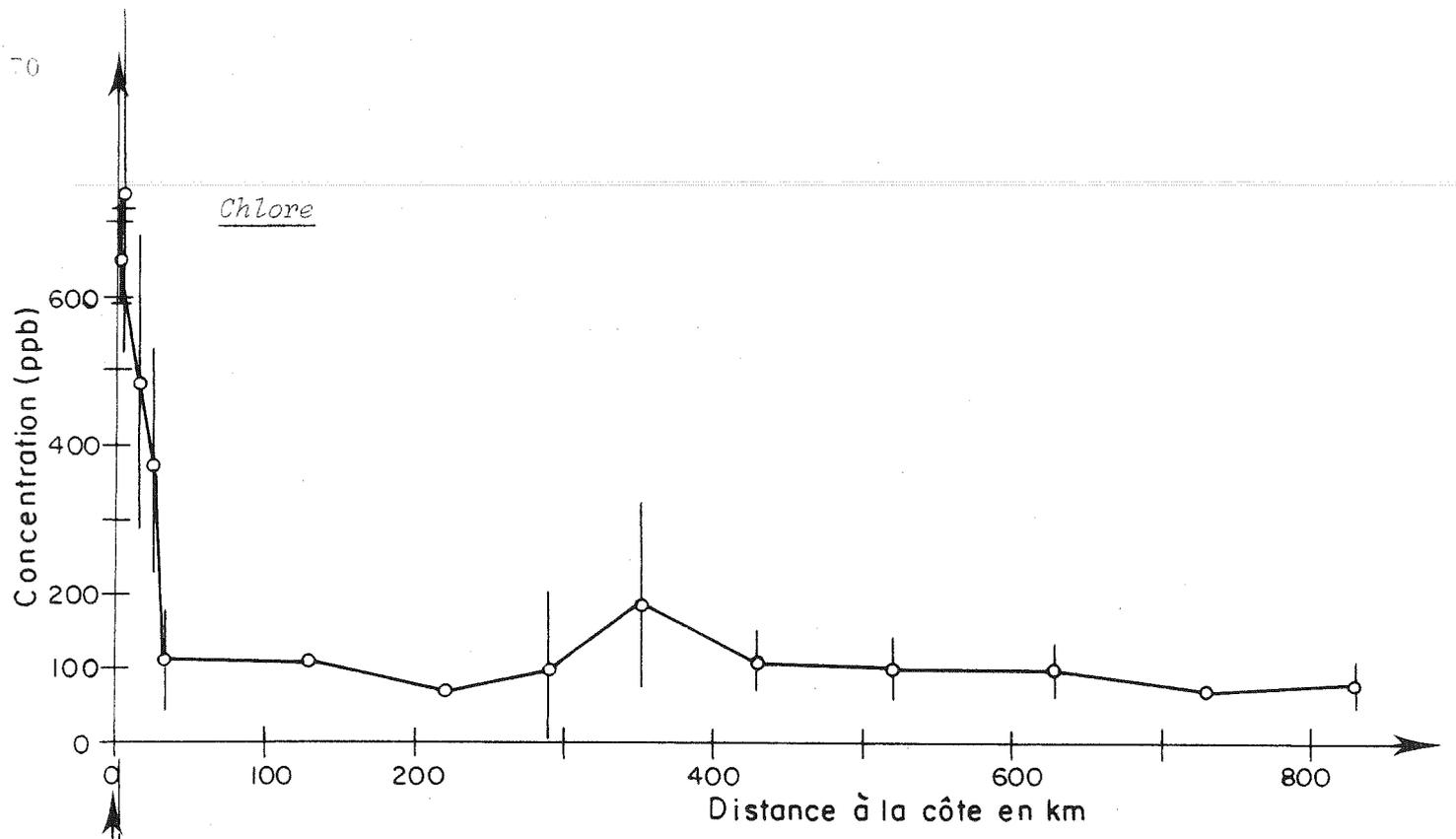


Fig. V-6 : Concentrations moyennes

Tableau V-a : Raids IAGP : moyennes

Station	Distance à la côte km	Altitude m	Accumulation g. cm <sup>-2</sup> . an <sup>-1</sup>	Concentrations ppb		
				Cl	Mn	Na
D5	2	200	20	738	2,15	563
D10	4	260	20	646	1,04	439
D23	16	580	28	481	0,08	120
D33	26	730	28	368	0,04	192
D40	33	850	24	112	0,06	53
D50	130	1730	17	107	0,06	37
D59	220	2220	19	68	0,04	10
D66	290	2320	18	95	0,09	15
D72	350	2360	12	191	0,08	15
D80	430	2430	15	107	0,05	8
D89	520	2630	13	97	0,08	7
D100	630	2810	10	96	0,08	7
D110	730	2960	8	72	0,08	15
D120	830	3010	6	78	0,08	17

1 ppb = 10<sup>-9</sup> g d'élément/g d'échantillon

Les concentrations en Cl et Na décroissent brutalement sur les trente premiers kilomètres puis restent à peu près constantes. Pour Mn, nous avons un schéma analogue, mais la décroissance a lieu sur les quinze premiers kilomètres.

Pour les trois éléments nous observons un pic de concentration à km 350. Le pic est beaucoup plus marqué pour Cl que pour Na et Mn.

### 2.1.2 Comparaison avec les résultats d'autres auteurs

Nous avons classé nos résultats en deux groupes :

- Les résultats côtiers : ce sont les fortes concentrations mesurées sur les 30 premiers kilomètres.
- Les résultats continentaux : les échantillons correspondants ont été prélevés au-delà de cette bande de 30 km.

- Les résultats côtiers

Les valeurs obtenues en Antarctique par différents auteurs sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-b : Résultats côtiers

Auteurs	Station	Distance à la côte km	Concentrations en ppb		
			Cl	Mn	Na
SUGAWARA (1961)	Syo wa (69°S-39°E)	< 1	8300	-	5300
MATVEEV (1964)	Mirny (66°S-93°E)	< 1	510	-	170 (Na + K)
Ce travail	D5	2	738	2,15	563
LORIUS et al. (1969)	Terre Adélie près de Dumont d'Urville	2,8	790		940
Ce travail	D10	4	646	1,04	439
LORIUS et al. (1969)	Terre Adélie près de Dumont d'Urville	4,5	490	-	460
VOSTERS (1971)	Base Roi Baudoin	15	-	0,10	195
Ce travail	D23	16	481	0,08	120

1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

Nos mesures semblent en bon accord avec les quelques valeurs récentes dont nous disposons. Ce tableau montre également que, pour les éléments majeurs tout au moins (Cl et Na), les résultats côtiers publiés avant 1968 ne sont sans doute pas tous surestimés (LORIUS et al., 1969, ont utilisé des techniques de prélèvement et d'analyse antérieures à 1968).

- Les résultats continentaux

Nous avons comparé graphiquement nos résultats à ceux des auteurs suivants (fig. V-7) :

Notation	Auteurs	Lieu de prélèvement	Eléments comparables
B (1972)	Boutron et al (1972)	Axe Mirny-Vostok	Cl, Mn, Na
MS (1972)	Murozumi-Shimizu (1972)	Plateau de Mizuho-ouest d'Enderby-Land	Na
M. T. F (1971)	Murozumi-Torii- Fujiwara (1971)	Axe Syowa-Pôle Sud	Na

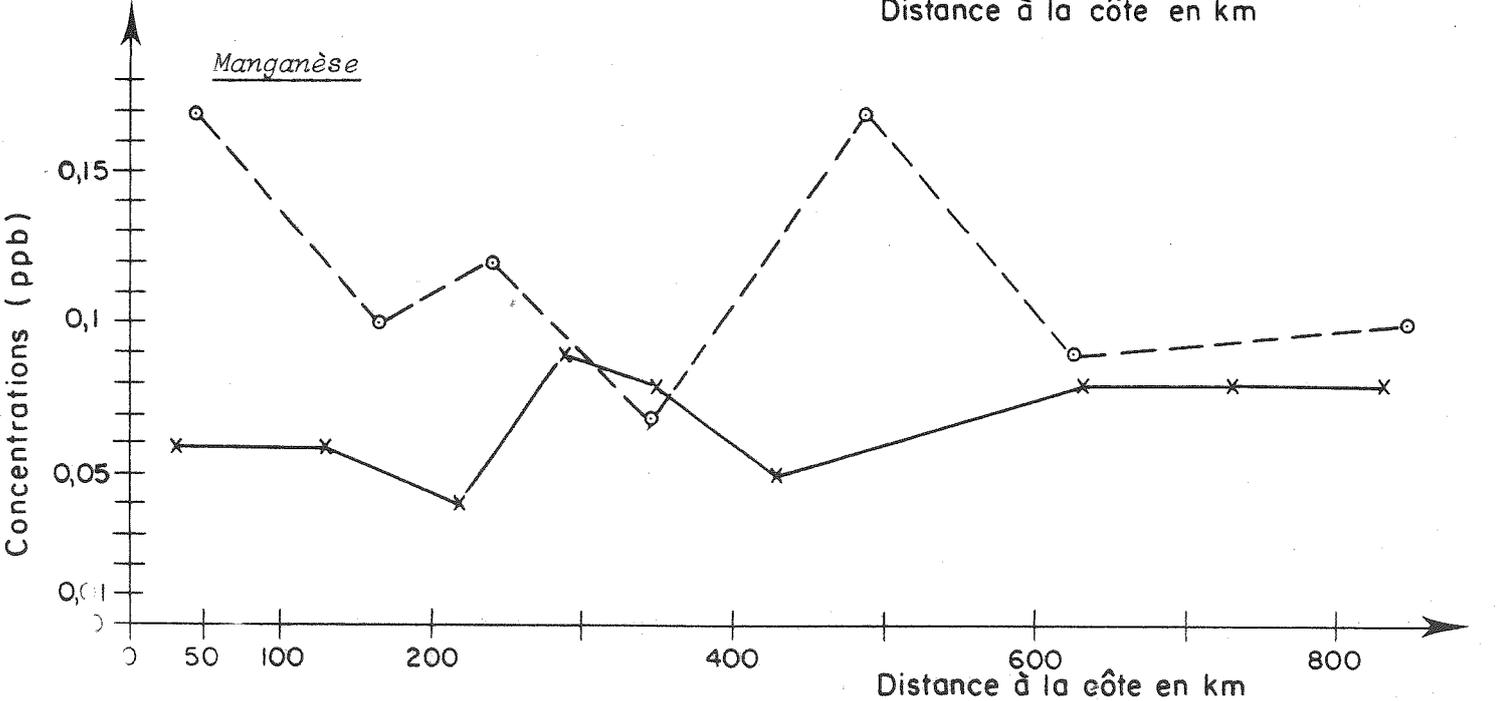
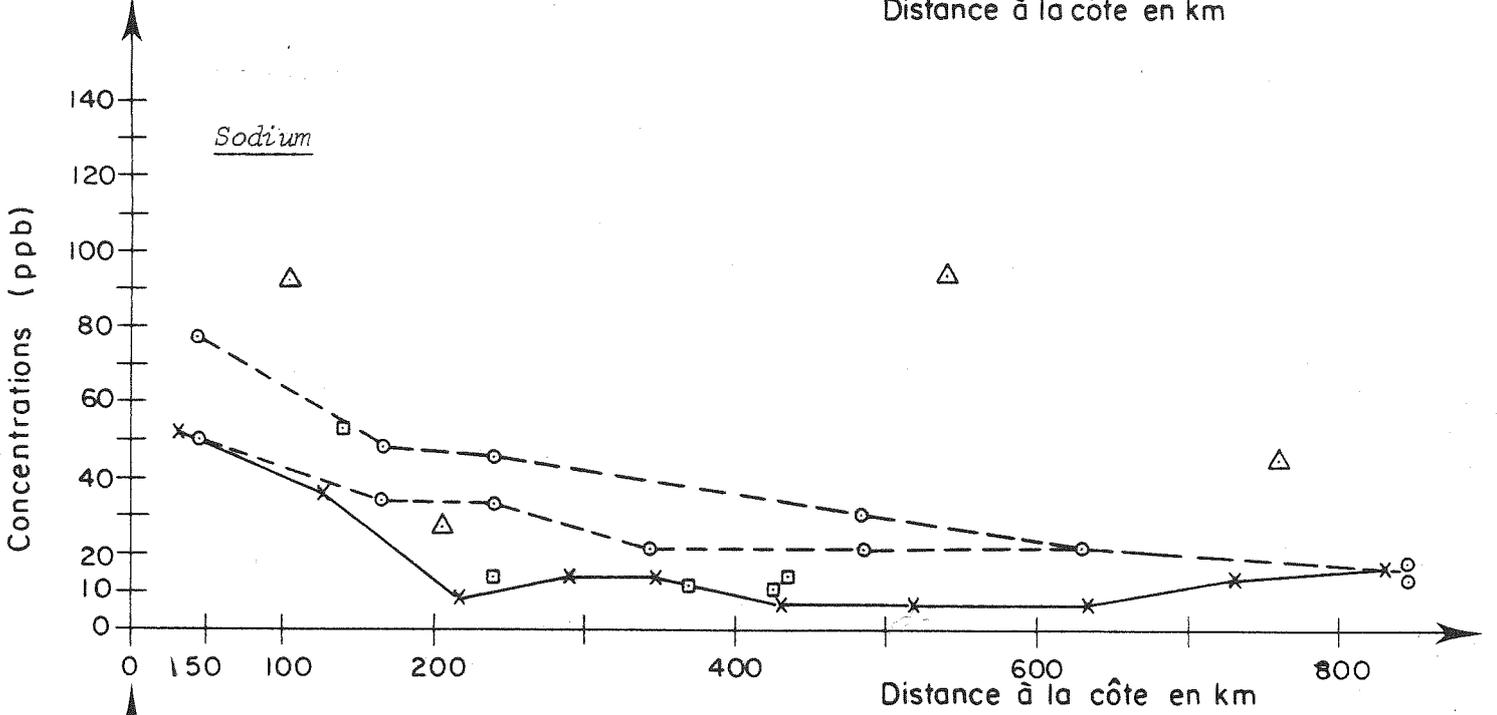
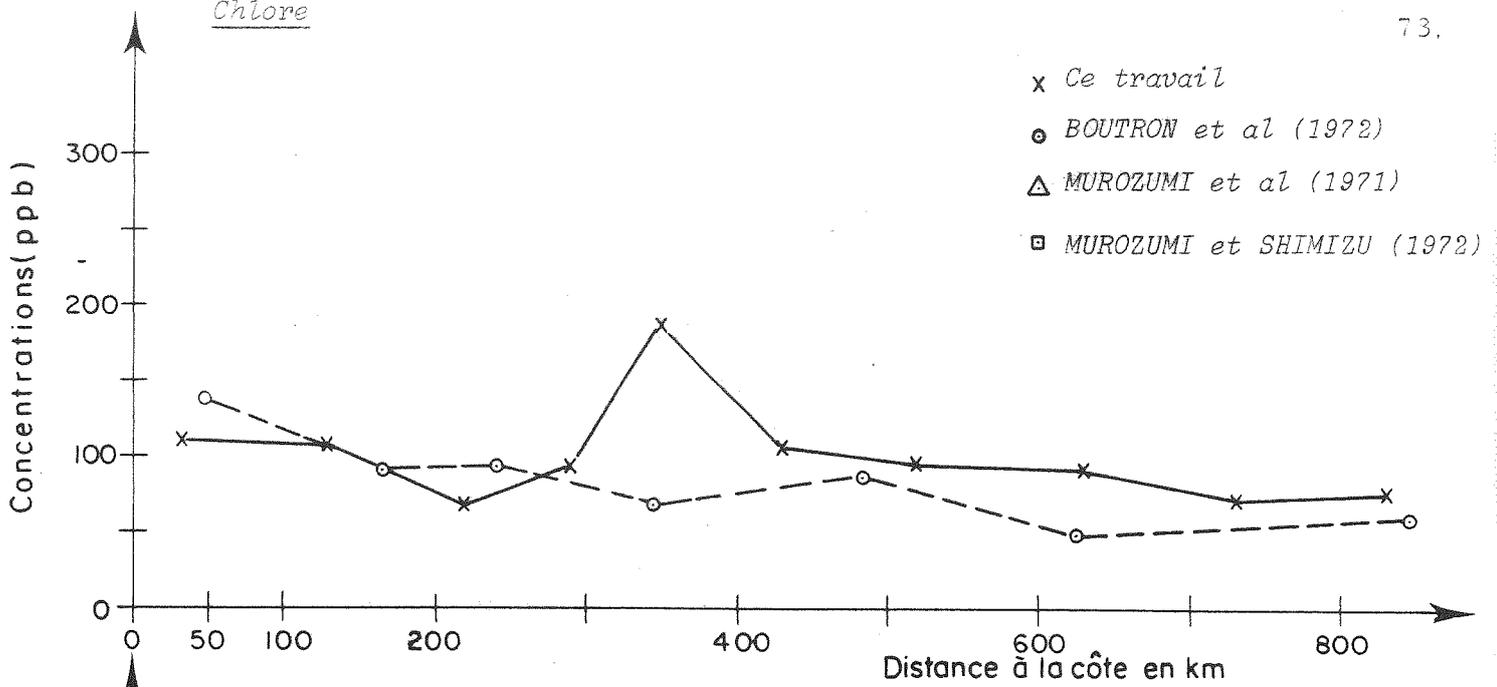


Fig. V-7 : Résultats continentaux. Comparaison avec d'autres auteurs

Nous avons choisi ces auteurs car ils ont étudié des échantillons échelonnés le long d'axes géographiques, les distances à la côte des lieux de prélèvement encadrant celles des stations que nous avons étudiées.

L'ordre de grandeur de nos résultats en Cl est comparable à celui des résultats obtenus par BOUTRON et al (1972) le long de l'axe Mirny-Vostok.

Nos résultats en Na sont nettement inférieurs à ceux de BOUTRON et al (1972) et de MUROZUMI et al (1971). Ils sont comparables à ceux de MUROZUMI et SHIMIZU (1972).

Nos résultats en Mn sont également inférieurs à ceux de BOUTRON et al (1972). Les courbes ont cependant la même allure irrégulière.

Outre le fait que les échantillons étudiés par ces auteurs ne représentent pas la même période que nos prélèvements, ces différences peuvent provenir de facteurs géographiques ou météorologiques. Elles peuvent aussi être dues aux techniques de prélèvement.

- Les échantillons prélevés le long de l'axe Mirny-Vostok avaient été faiblement contaminés (BOUTRON 1971 et ECHEVIN 1971). Ils ont été recarottés, mais il est toujours très difficile de décontaminer de façon sûre des carottes de neige (HANAPPE 1970, VOSTERS 1971).

- Les échantillons de neige provenant de l'axe Syowa-Pôle Sud ont été prélevés au carottier Sipre. Nous n'avons aucun renseignement sur les blancs de ces mesures.

## 2.2 Concentrations moyennes et altitude

La figure V-8 représente la variation des concentrations moyennes de Cl, Mn et Na en fonction de l'altitude.

Pour les trois éléments, les concentrations décroissent rapidement (de la mer à 800 m d'altitude pour Cl et Na, de la mer à 600 m d'altitude pour Mn).

Sur la figure V-8 nous avons porté les résultats de BOUTRON et al (1972), MUROZUMI et SHIMIZU (1972) et de VOSTERS (1971) et de MUROZUMI et al (1971).

Chlore : Les points correspondant aux axes Mirny-Vostok et IAGP se placent sur la même courbe.

Manganèse et sodium : Les points correspondant à l'axe Mirny-Vostok sont situés au dessus de la courbe définie par les résultats IAGP.

Nous obtenons une bonne concordance avec MUROZUMI et SHIMIZU (1972). Les résultats de MUROZUMI et al (1971) demeurent nettement supérieurs aux nôtres. Pour les attitudes élevées, nos résultats s'accordent bien à ceux de VOSTERS (1971). L'accord est beaucoup moins bon à la côte. Ceci peut signifier qu'au voisinage du littoral les fortes concentrations mesurées dépendent de la distance à la côte beaucoup plus que de l'altitude.

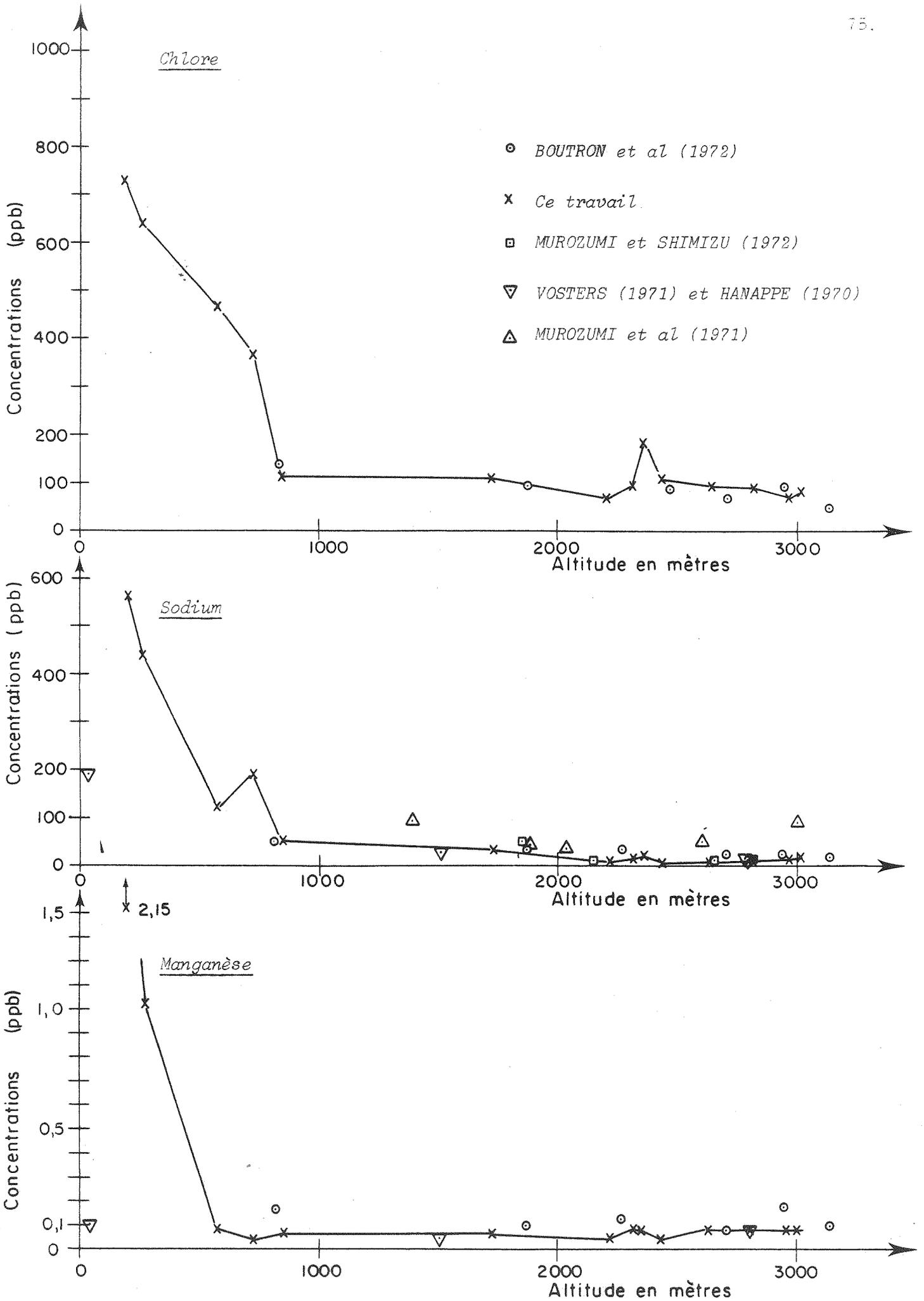


Fig. V-8 : Résultats continentaux. Concentrations moyennes et altitude

### 2.3 Concentrations moyennes et accumulation

Nous avons essayé d'étudier la relation existant entre les concentrations et l'accumulation (figure V-9). A l'exception des points côtiers, le chlore et le manganèse semblent indépendants de l'accumulation. En ce qui concerne le sodium, il nous semble difficile d'arriver à une conclusion précise.

Les accumulations correspondant aux études de MUROZUMI et al (1971), de MUROZUMI et SHIMIZU (1972) et de VOSTERS (1971) ne couvrent pas une gamme suffisante pour que nous puissions faire ce genre d'étude.

Les résultats de BOUTRON et al (1972) qui sont également portés sur la figure V-9 confirment nos conclusions.

## 3. LES ORIGINES

Il existe différentes méthodes pour déterminer l'origine des impuretés contenues dans la neige.

### 3.1 Exposé des méthodes utilisées

#### 3.1.1 Rapports de concentrations

On admet en général pour l'Antarctique que l'apport extra-terrestre a la composition des chondrites carbonées type I et que l'apport continental respecte la composition de la croûte terrestre moyenne.

Les sources naturelles d'aérosols ont des compositions chimiques relativement bien connues. Parmi les auteurs ayant étudié cette question, citons :

- CAMERON (1967) : Pour la source extra-terrestre (chondrite carbonée type I).
- TUREKIAN (1968) : Pour la source marine.
- TAYLOR (1964) : Pour la source terrigène (croûte moyenne).

La méthode des "rapports de concentrations" a été utilisée notamment par HANAPPE (1970) et VOSTERS (1971). Il s'agit de mesurer les concentrations d'éléments dont les rapports d'abondance diffèrent le plus possible d'une source à l'autre.

Exemple :

	Source marine	Source terrigène	Source extra-terrestre
Na/Mg	8,4	1,0	0,057

(Ce rapport est intéressant car dans les précipitations la fraction marine de Na/Mg respecte assez bien la composition océanique, CHESSELET et al (1972)).



A partir des rapports de concentrations de ces éléments dans la neige, il est possible de savoir quelle est la source principale de retombée pour chacun d'eux. En procédant par étapes, on peut déterminer la contribution de chaque source.

Certains éléments sont particulièrement intéressants à étudier car ils ne proviennent que d'une source :

- Soit ils existent à des niveaux de concentration négligeables dans deux des sources.

Exemple : le chlore n'existe que dans l'océan si l'on exclut d'éventuels apports volcaniques.

- Soit ils existent à des niveaux de concentration comparables dans deux sources d'importances très différentes.

Exemple : Les pourcentages d'aluminium et de silicium sont comparables dans les sources terrigène et extra-terrestre. Toutefois, à l'échelle planétaire, la contribution de la source continentale est très supérieure à celle de la source extra-terrestre.

En analysant la concentration d'un élément à source unique on peut facilement calculer l'apport dû à cette source pour tous les autres éléments étudiés.

De façon générale, s'il est possible de doser un grand nombre d'éléments, le résultat s'obtient par la résolution d'un système d'équations linéaires.

Remarque :

Cette méthode présente certains inconvénients :

- Il n'est pas certain que les compositions de la "croûte moyenne" et des "chondrites carbonées type I" correspondent à celles de la source continentale et de la source extra-terrestre pour l'Antarctique.
- Cette méthode suppose que la composition des sources est respectée dans les aérosols. Or les phénomènes de fractionnement compliquent considérablement le problème.

### 3.1.2 Autres méthodes

Ce sont des méthodes difficiles à utiliser tant sur le plan analytique qu'au niveau de l'interprétation des résultats obtenus. Elles concernent surtout la composante extra-terrestre des impuretés déposées dans la neige. Nous nous bornerons à en citer deux :

- La récolte de particules ayant des propriétés morphologiques ou physiques caractéristiques.
- L'étude des radionuclides contenus dans les poussières d'origine extra-terrestre (bombardement par les noyaux cosmiques et les vents solaires).

### 3. 1. 3 Conclusion

Pour déterminer l'origine des éléments que nous avons étudiés et évaluer les apports de matière provenant des différentes sources, nous utiliserons la méthode des "rapports de concentrations" et les résultats suivants :

- Les résultats obtenus par activation neutronique le long de l'axe IAGP pour Cl, Mn, Na (cf. chap. V, paragraphe 2. 1. 1).
- Les résultats préliminaires obtenus par C. BOUTRON (communication personnelle 1972) en deux points de l'axe IAGP pour Mg, K, Ca et Fe.

Nous rappelons ces résultats dans le tableau V-c.

Tableau V-c : Axe IAGP - Résultats complémentaires

Station	Distance à la côte (km)	Niveau	Concentrations en ppb						
			Cl*	Na*	Mn*	Mg°	Ca°	K°	Fe°
D80	430	1	73	11,5	0,04	1,7	2,2	2,5	6,1
D120	830	1	78	16,8	0,08	3,1	0,9	1,6	5,4

1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

- \* Résultats obtenus par activation neutronique directe.
- o Résultats obtenus par absorption atomique.

Dans le tableau V-d, nous rappelons les concentrations de ces éléments dans les trois sources de retombées.

Tableau V-d : Composition chimique des sources théoriques

Elément	Apport marin g/g de sel (1)	Apport continental croûte moyenne g/g (2)	Apport extra-terrestre chondrite carbonée type I g/g (3)
Cl	$55 \cdot 10^{-2}$	$0,020 \cdot 10^{-2}$	$\approx 0,01 \cdot 10^{-2}$
Na	$31 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$0,558 \cdot 10^{-2}$
Mg	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$9,81 \cdot 10^{-2}$
K	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$0,0487 \cdot 10^{-2}$
Ca	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
Mn	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$0,095 \cdot 10^{-2}$	$0,186 \cdot 10^{-2}$
Fe	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$19,1 \cdot 10^{-2}$

- (1) TUREKIAN (68)
- (2) TAYLOR (64)
- (3) CAMERON (67)

### 3.2 Chlore et sodium

#### 3.2.1 Etude de la corrélation linéaire Cl-Na

En chaque station de l'axe IAGP nous avons étudié la relation qui existe entre Cl et Na. A chaque station correspond un graphique sur lequel chaque échantillon est matérialisé par un point (abscisse = concentration en Cl, ordonnée = concentration en Na). L'ensemble des graphiques se trouve sur la figure V-10.

Il apparaît clairement que :

- Cl et Na ne sont pas corrélés sauf dans une bande côtière d'une cinquantaine de km contenant les cinq premières balises et à l'extrémité continentale du profil.
- Si les aérosols déposés dans la neige avaient la composition de l'eau de mer, les points devraient être alignés sur une droite de pente égale à Na/Cl mer, soit 0,555 et passant pratiquement par l'origine.

#### 3.2.2 Le rapport Cl/Na

(Cl/Na)moyen étant légèrement différent de Cl moyen/Na moyen dans les stations où Cl et Na ne sont pas corrélés (chapitre IV, tableau IV-a, et chapitre V, paragraphe 3.2.1), nous avons décidé d'utiliser seulement le rapport Cl moyen/Na moyen qui nous semble plus représentatif de l'ensemble des retombées. Nous rappelons nos résultats dans le tableau V-e.

Tableau V-e : Le rapport  $\frac{\text{Cl moyen}}{\text{Na moyen}}$  le long de l'axe IAGP

Station	Distance à la côte km	$\frac{\text{Cl moyen}}{\text{Na moyen}}$	Station	Distance à la côte km	$\frac{\text{Cl moyen}}{\text{Na moyen}}$
D5	2	1,3	D66	290	6,5
D10	4	1,5	D72	350	12,5
D23	16	4,0	D80	430	13,6
D33	26	1,9	D89	520	13,4
D40	33	2,1	D100	630	13,7
D50	130	2,9	D110	730	5,0
D59	220	7,1	D120	830	4,6

Nous avons représenté la variation du rapport Cl/Na en fonction de la distance à la côte sur la figure V-11.

Cette figure montre que Cl/Na est voisin de 1,8 (rapport marin) sur une frange côtière d'une trentaine de km, augmente progressivement à l'intérieur du continent pour atteindre des valeurs très élevées (15 à mi parcours) et décroît vers la fin du raid.

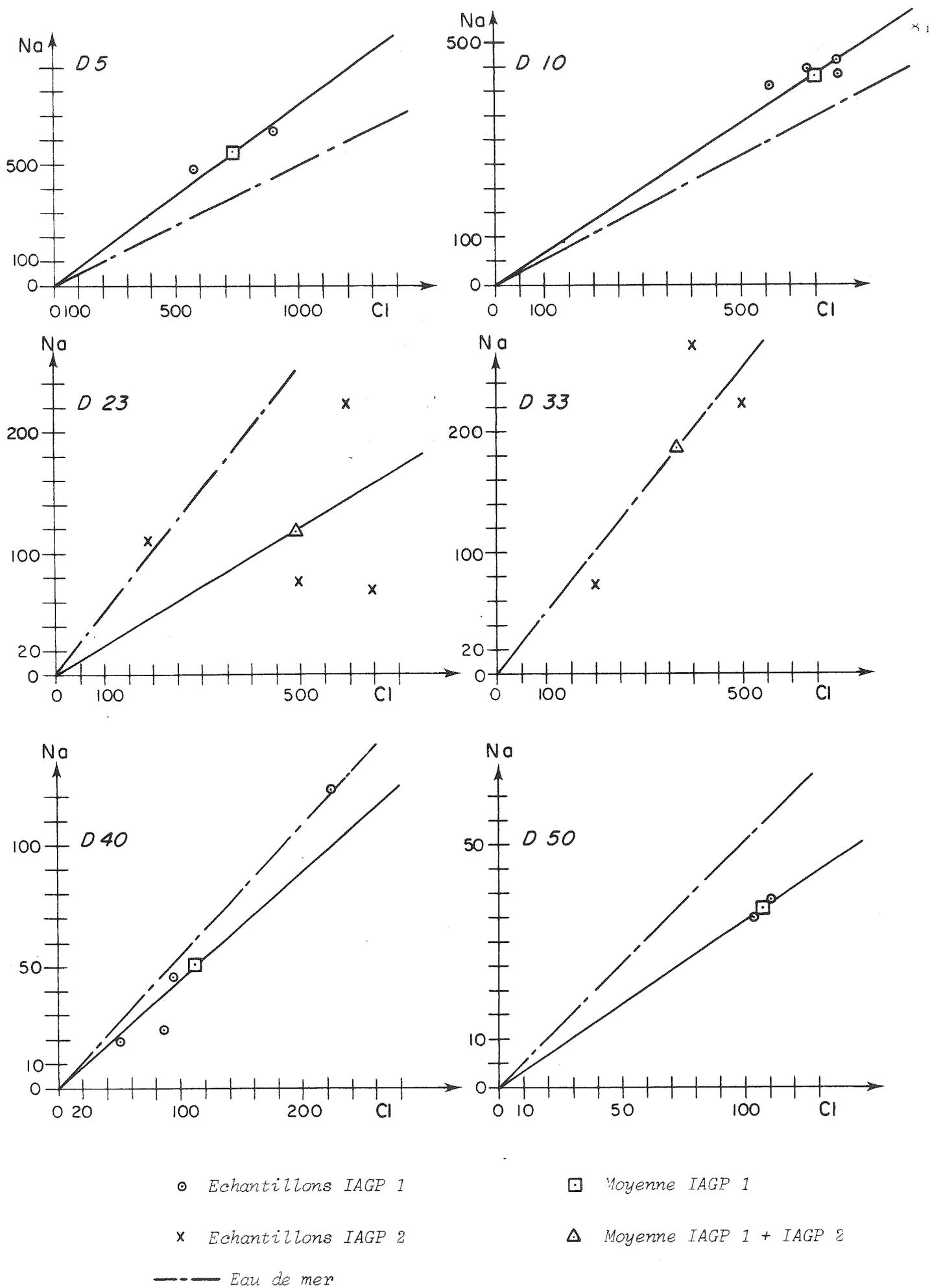


Fig. V-10 : Corrélation entre les concentrations en Cl et en Na (exprimées en ppb)

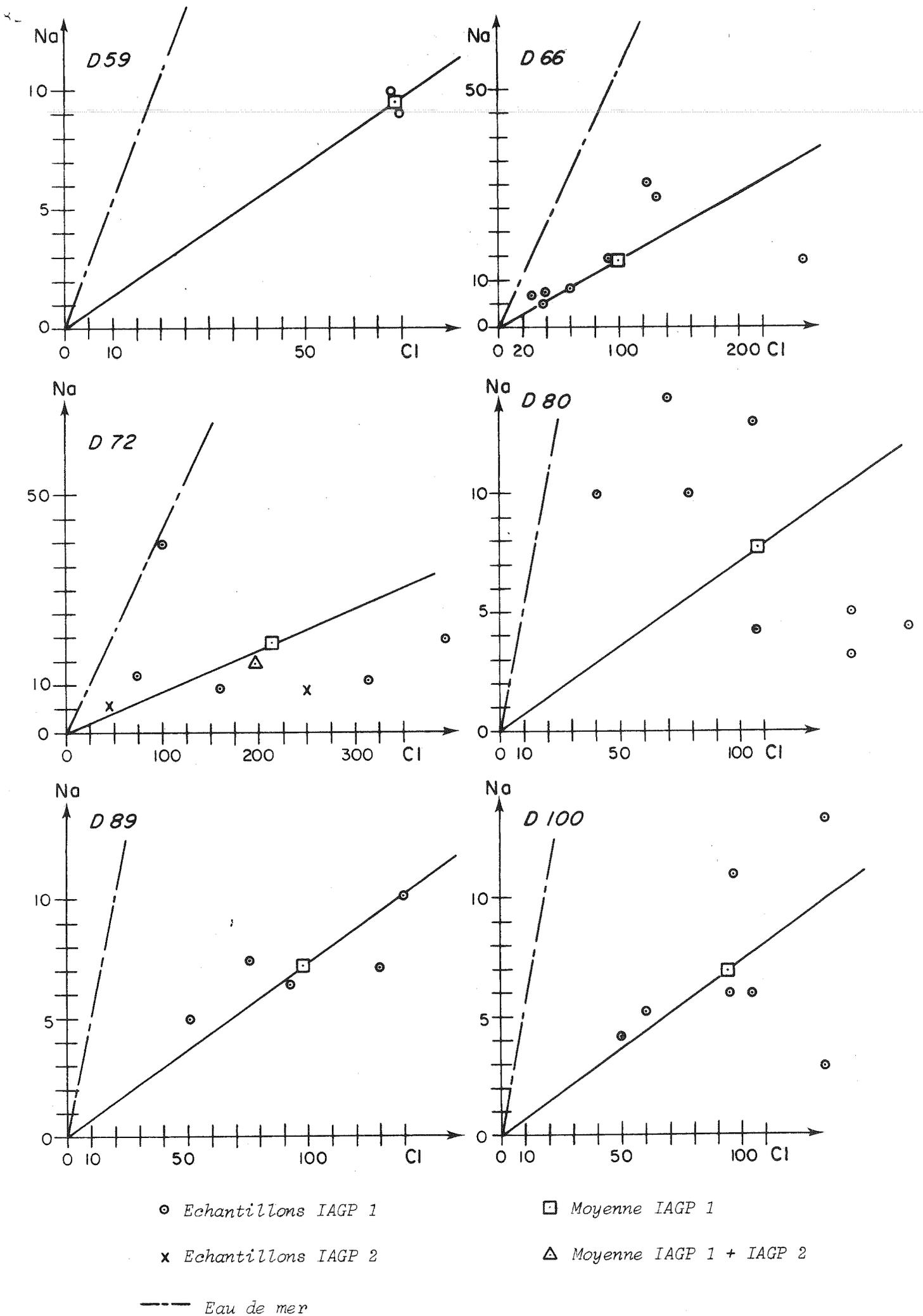
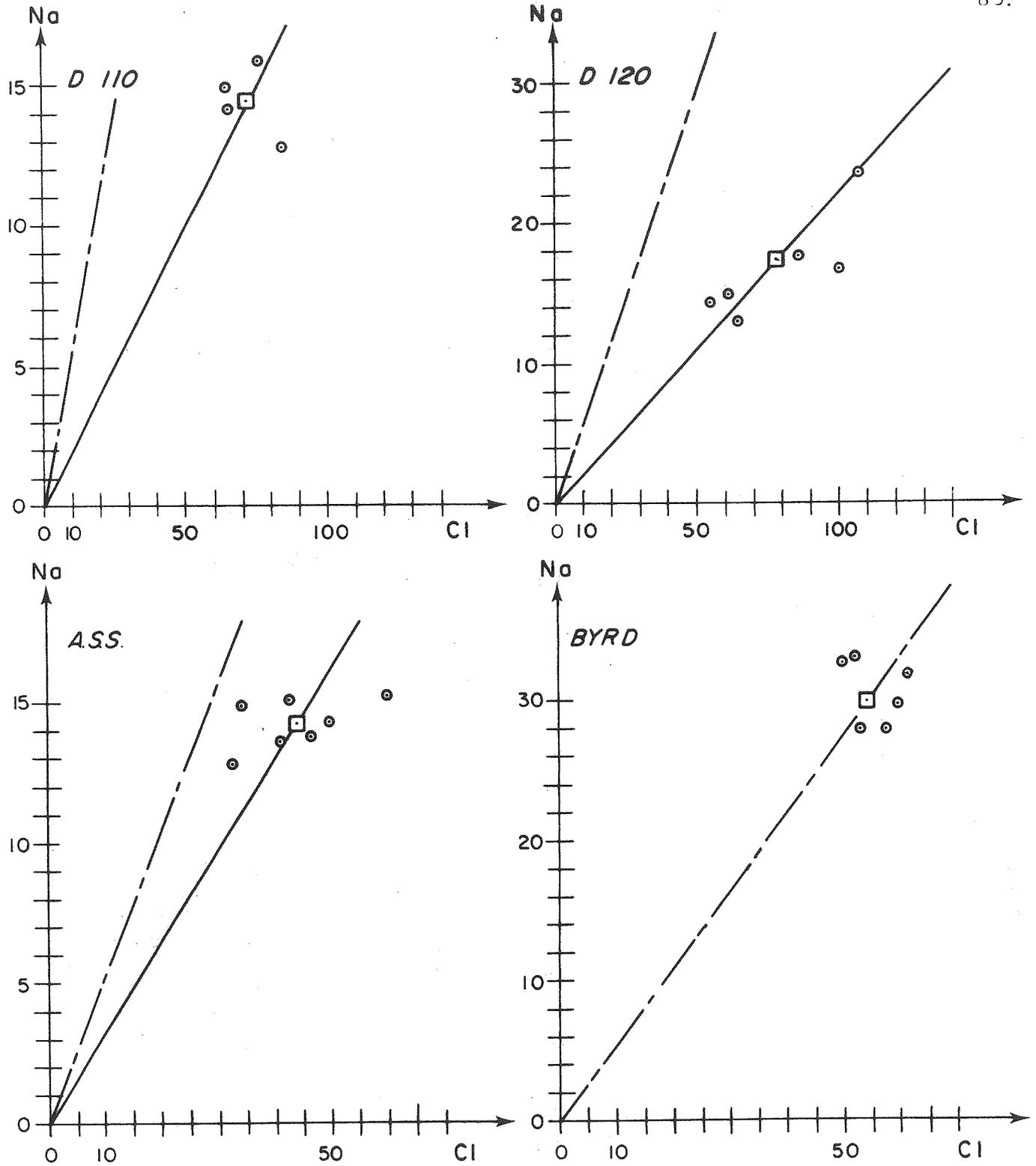


Fig. V-10 bis : Corrélation entre les concentrations en Cl et en Na (exprimées en ppb)



○ Echantillons IAGP 1  
 x Echantillons IAGP 2  
 □ Moyenne IAGP 1  
 △ Moyenne IAGP 1 + IAGP 2  
 --- Eau de mer

Fig. V-10 ter : Corrélation entre les concentrations en Cl et en Na (exprimées en ppb)

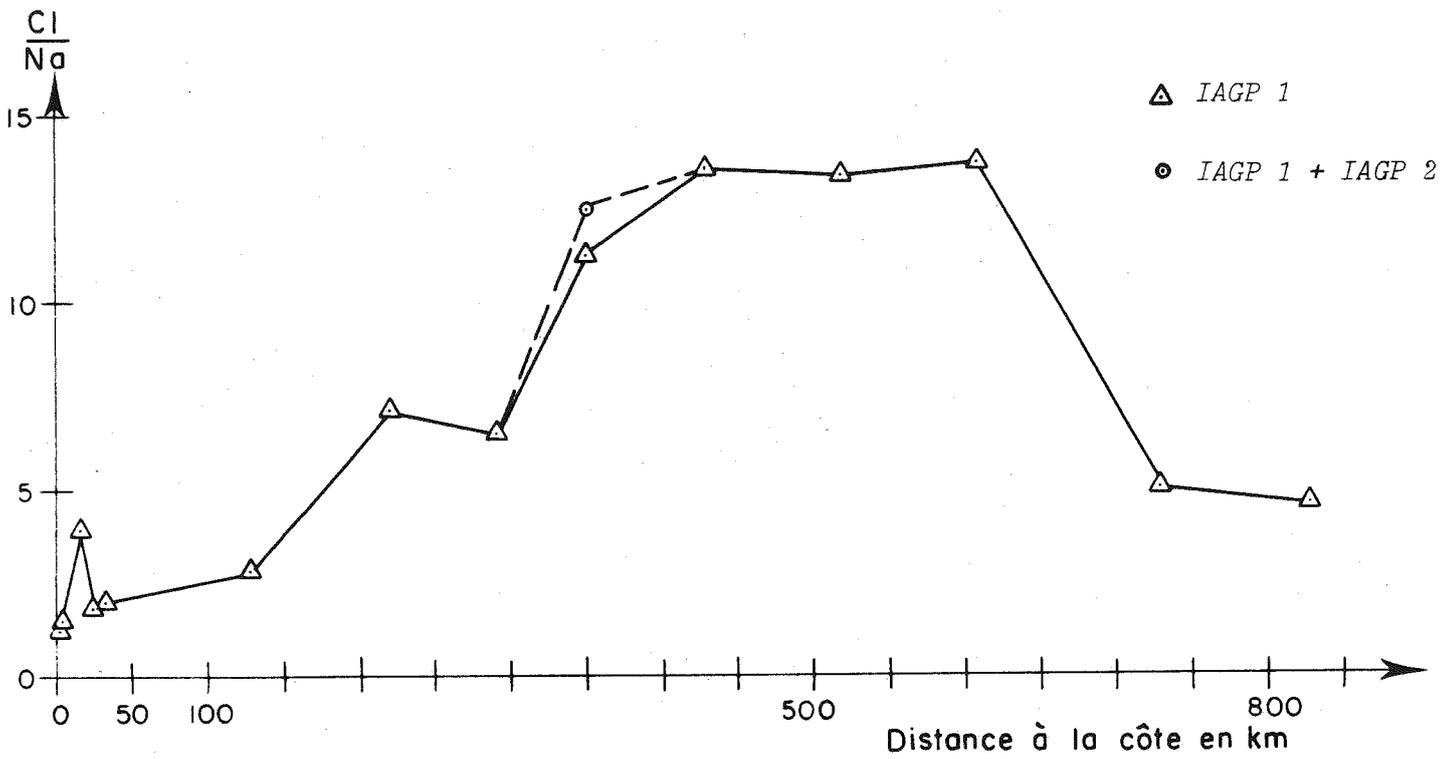
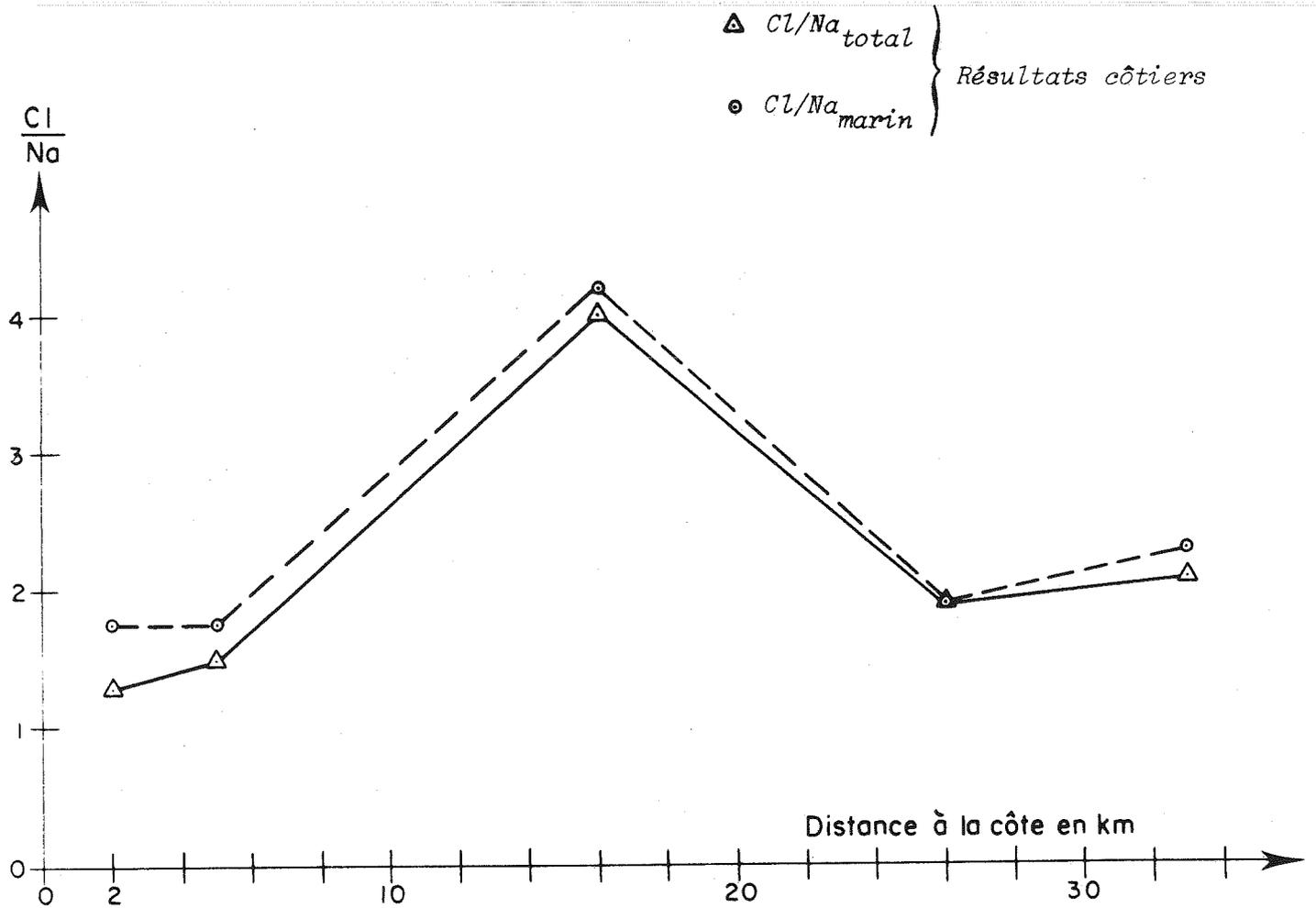


Fig. V-11 :  $\frac{Cl}{Na}$  moyen

Ce schéma et l'étude de la corrélation Cl-Na nous ont conduits à classer nos résultats en deux groupes correspondant à deux régions distinctes :

### Région côtière

C'est une bande d'une quarantaine de kilomètres située en bordure de mer, où se trouvent des cinq premières stations de prélèvement.

Cette région se caractérise surtout par le fait que la corrélation linéaire Cl-Na y est bonne et qu'en même temps le rapport Cl/Na y prend des valeurs proches de 1,8 (rapport Cl/Na dans l'eau de mer).

C'est également dans cette zone que les concentrations de Cl, Na et Mn sont très élevées et décroissent rapidement (chapitre V, paragraphe 2.1.1). L'eau de mer ne contient pratiquement pas de manganèse (tableau V-d). Nous avons donc pensé que les fortes concentrations côtières de Mn étaient dues à un apport terrigène local (îlots rocheux de la région de Dumont d'Urville). En considérant que les îlots rocheux ont une composition analogue à celle des granito gneiss, une érosion de quelques microns par an suffirait à expliquer les fortes concentrations en Mn.

En utilisant la composition chimique du granite (Taylor 1964) et en supposant qu'à la côte la totalité du manganèse et la fraction terrigène du sodium (notée  $Na_t$ ) étaient dues à la présence de ces rochers, nous avons calculé  $Na_t$  à partir des concentrations en manganèse. Le sodium d'origine extraterrestre étant négligeable, nous en avons déduit la fraction marine du sodium (notée  $Na_m$ ). Les résultats se trouvent dans le tableau V-f.

Tableau V-f : Zône côtière. Composantes marines

Station	Distance à la côte km	Concentrations en ppb					Cl/Na marin
		Mn total	Na terrestre	Na total	Na marin	Cl	
D5	2	2,15	148	563	415	738	1,7
D10	5	1,04	72	439	367	694	1,8
D23	16	0,08	6	120	114	481	4,2
D33	26	0,04	3	192	189	368	1,9
D40	33	0,06	4	53	49	112	2,3

1 ppb =  $10^{-9}$  g d'élément/g d'échantillon

Le rapport Cl/Na marin est proche de 1,8. La bonne corrélation linéaire existant entre le chlore et le sodium nous permet de conclure qu'au voisinage de la côte ces deux éléments proviennent d'aérosols marins peu ou non fractionnés et se trouvent sans doute sous forme de chlorure de sodium.

Il y a toutefois un problème pour la station D23. Les concentrations en sodium y sont anormalement faibles, ce qui entraîne l'élévation de Cl/Na marin.

Nous ne pouvons expliquer ce résultat, mais il faut noter qu'il y a eu ablation à cette station (mesures faites sur balises), ce qui a peut-être entraîné une modification chimique de la composition de la neige.

### Région centrale

La transition entre la zone côtière et la région centrale a lieu aux environs de D40 (les concentrations ne décroissent plus aussi rapidement et Cl/Na commence à augmenter). La région centrale commence entre D40 et la balise suivante D50, située à une centaine de kilomètres de la côte. Le rapport Cl/Na y prend des valeurs extrêmement élevées alors que Cl et Na ne semblent plus corrélés. Nous avons essayé de déterminer les causes de cette augmentation du rapport Cl/Na en cherchant à savoir si elle était due à un appauvrissement inhabituel des aérosols en sodium ou à un excès de chlore.

### Le sodium

D'après Vosters (1971), en Antarctique :

- 40% des retombées ont une origine continentale
- 60% des retombées ont une origine marine
- 0,4% des retombées ont une origine extra-terrestre.

En utilisant ce résultat et les compositions chimiques des sources (chapitre V, paragraphe 3.1, tableau V-d), nous pouvons conclure que :

- 98% du manganèse sont d'origine continentale
- 95% du fer sont d'origine continentale.

Nous avons évalué la fraction de sodium d'origine continentale en utilisant les résultats de manganèse (A. N. D.) et de fer (A. A.) obtenus le long de l'axe IAGP.

Nous avons pour cela supposé que dans cette région la composition de l'apport continental était celle de la croûte moyenne (tableau V-d) et que le fer et le manganèse étaient d'origine continentale pure. Nous avons donc légèrement surestimé la fraction continentale du sodium.

Les résultats auxquels nous sommes arrivés se trouvent dans le tableau V-g.

Ce tableau montre qu'au moins 75% du sodium sont d'origine marine. Ce résultat est en accord avec celui de BOUTRON et al (1972). D'après ce résultat, nous voyons que Cl/Na n'est que très peu différent de Cl/Na<sub>m</sub> et qu'il est justifié de chercher à savoir si les valeurs du rapport Cl/Na très supérieures à 1,8 (rapport correspondant dans l'eau de mer) que nous avons observées proviennent d'un excès de Cl ou d'un appauvrissement des aérosols marins en sodium.

En étudiant le rapport Na/Mg qui reste voisin du rapport océanique dans les précipitations d'origine marine, nous avons essayé de voir s'il y avait une déperdition inhabituelle en sodium dans nos échantillons (tableau V-h).

Tableau V-g : Calcul de la composante terrigène du sodium

A) à partir de Mn (A. N. D.)

Balise	Concentration (ppb)				Na <sub>t</sub> /Na %
	Mn	Na	Na <sub>t</sub> <sup>*</sup>	Na <sub>m</sub> <sup>**</sup>	
D50	0,06	37	2	35	4
D59	0,04	10	1	9	10
D66	0,09	15	2	12	15
D72	0,08	15	2	13	13
D80	0,05	8	1	7	15
D89	0,08	7	2	5	27
D100	0,08	7	2	5	28
D110	0,08	15	2	13	14
D120	0,08	17	2	15	12

B) à partir de Fe (A. A.)

Balise	Concentrations (ppb)				Na <sub>t</sub> /Na %
	Fe	Na	Na <sub>t</sub> <sup>*</sup>	Na <sub>m</sub> <sup>**</sup>	
D80	6,1	12	3	9	22
D120	5,4	17	2	15	13

\* Na<sub>t</sub> : composante terrigène\*\* Na<sub>m</sub> : composante marineTableau V-h : Le rapport Na/Mg

Station	Concentration (ppb)				Na/Mg	
	Na <sub>m</sub>	Mg	Mg <sub>t</sub> <sup>*</sup>	Mg <sub>m</sub> <sup>**</sup>	Na <sub>m</sub> /Mg	Na <sub>m</sub> /Mg <sub>m</sub>
D80	9	1,7	1,0	0,7	5,3	12,7
D120	15	3,1	2,0	1,1	4,8	13,6
Eau de mer					8,4	
Aérosols marins fractionnés (1)					5 à 6	

\* Fraction du magnésium d'origine continentale (calculée à partir de Mn)

\*\* Fraction du magnésium d'origine marine

(1) CHESSELET et al (1972)

Ce tableau montre que, même en supposant que tout le magnésium est d'origine marine, les rapports Na<sub>m</sub>/Mg mesurés le long de l'axe IAGP restent proches des rapports marin et marin fractionné (cette hypothèse conduit pourtant à minimiser les valeurs du rapport, puisque d'après VOSTERS

(1971) et HANAPPE (1970), 30% au moins du magnésium sont d'origine continentale).

Si on retranche la fraction continentale du magnésium, ces rapports augmentent encore. Or un appauvrissement en sodium, responsable de l'élévation extrêmement importante de Cl/Na que nous avons observée, devrait conduire à des valeurs du rapport Na/Mg proches de l'unité. Ceci indique que même s'il existe un appauvrissement des aérosols marins en sodium, ce dernier ne peut être la cause de la forte augmentation du rapport Cl/Na.

### Conclusion

L'élévation du rapport Cl/Na, l'absence de corrélation linéaire entre le chlore et le sodium et l'étude précédente semblent montrer que :

- de très importantes retombées de chlore se sont produites au dessus de la région centrale ;
- elles ne correspondant pas à NaCl mais à un apport de chlore excédentaire indépendant du sodium.

Nous avons envisagé différentes explications pour ce phénomène :

#### 3.2.3 Explications possibles

##### a) Contaminations

Les points développés dans les chapitres II (paragraphe 4.3.1) et III (paragraphe 1) montrent qu'il n'a pu y avoir, tant au cours des prélèvements qu'au cours des analyses, aucune contamination en Cl susceptible de provoquer une forte augmentation du rapport Cl/Na.

##### b) Chlore associé à d'autres éléments

Les aérosols marins riches en NaCl retomberaient plus rapidement que de petits aérosols contenant d'autres chlorures (les principaux étant du type KCl, MgCl<sub>2</sub> et CaCl<sub>2</sub>).

A partir des résultats obtenus par A.N.D. (Cl, Na) et par A.A. (Mg, Ca, K), (chapitre V, paragraphe 3.1.2, tableau V-c), calculons les apports de chlore dus à de tels chlorures. En supposant que Mg, K, Ca, Na sont d'origine marine pure, nous obtenons les résultats du tableau V-i.

Tableau V-i : Apport dû aux chlorures d'origine marine

Balise	Concentrations (ppb)				[Cl] = Cl <sub>1</sub> +Cl <sub>2</sub> +Cl <sub>3</sub> +Cl <sub>4</sub>	Cl total	Cl — [Cl] total
	Cl <sub>1</sub> (MgCl <sub>2</sub> )	Cl <sub>2</sub> (CaCl <sub>2</sub> )	Cl <sub>3</sub> (KCl)	Cl <sub>4</sub> (NaCl)			
D80	5	4	2	18	29	73	44
D120	9	2	1	26	38	78	40

Même avec une hypothèse de départ qui nous a conduit à surestimer la concentration des chlorures d'origine marine, nous voyons que l'explication envisagée dans ce paragraphe reste très insuffisante.

### c) Chlore "gazeux"

L'excès de chlore observé pourrait être dû à des retombées importantes de chlore atmosphérique en phase gazeuse (HCl ou Cl<sub>2</sub>). Plusieurs arguments sont susceptibles d'étayer cette hypothèse :

- Différents auteurs ont constaté expérimentalement l'existence de chlore en phase gazeuse dans l'atmosphère marine : JUNGE 1957 et DUCE et al 1965 ont mesuré la concentration en chlore gazeux au dessus du niveau de la mer à Hawaï et on trouvé qu'elle représentait 1 à 3 µg/m<sup>3</sup>, soit près de la moitié du chlore total présent. Les expériences de BUAT MENARD 1970 ont montré que dans l'atmosphère marine le rapport Cl gazeux/Cl particulaire était généralement compris entre 10% et 20% mais pouvait atteindre 80% suivant les conditions météorologiques.

- On pense généralement que ce chlore en phase gazeuse a une origine océanique. Les principales hypothèses avancées sont : l'oxydation des chlorures marins par l'ozone atmosphérique aboutissant à la formation de Cl<sub>2</sub> (CAUER 1938, YEATTS et TAUBE 1949), libération d'HCl par absorption de SO<sub>3</sub> ou de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ERIKSSON 1960), le dégazage d'HCl et de Cl<sub>2</sub> par action de HNO<sub>3</sub> sur les cristaux de NaCl (ROBBINS et al 1959, GREEN 1972). ERIKSSON 1960, DUCE 1968, CHESSELET et al 1972 pensent que seule la seconde hypothèse peut rendre compte quantitativement du phénomène observé. Les sulfates intervenant dans la réaction pourraient provenir de l'oxydation d'H<sub>2</sub>S marin d'origine biologique.

- Aucun résultat concernant le chlore gazeux atmosphérique en Antarctique n'a encore été publié, mais DUCE et al 1973 ont détecté dans l'atmosphère du pôle sud environ 20 fois plus de brome gazeux que de brome particulaire et 6 fois plus d'iode gazeux que d'iode particulaire. D'après le rapport Cl gazeux/Br gazeux trouvé à Hawaï par DUCE et al 1965 et les résultats obtenus en Antarctique par DUCE et al 1973, il semblerait vraisemblable que d'importantes masses de chlore gazeux pénètrent très loin (plusieurs centaines de kilomètres) au dessus du continent antarctique.

- D'après les expériences de JUNGE 1957 discutées par DUCE 1969, et les travaux de BUAT-MENARD 1970, le temps de résidence du chlore gazeux atmosphérique est sans doute très supérieur à celui du chlore particulaire. Une partie de ce chlore gazeux semble toutefois retomber par l'intermédiaire des précipitations puisque de hautes valeurs du rapport Cl/Na ont été mesurées dans certaines eaux de pluie (ROSSBY et al 1955, TSUNOGAI et al 1972) et qu'elles ont été expliquées par l'existence de chlore en phase gazeuse d'origine marine (ROSSBY et al 1955) ou lié à un apport de sulfates industriels (TSUNOGAI et al 1972).

- Des rapports Cl/Na élevés ont été trouvés en Antarctique par BOUTRON et al 1972 et un dernier point semble confirmer notre hypothèse : nous avons

en effet dosé le chlore dans les aliquots des deux concentrats préparés par C. BOUTRON (chapitre III, paragraphe 2 ). Dans les deux cas, le chlore est beaucoup moins abondant que dans les échantillons de névé analysés par activation neutronique directe (A. N. D.), et le rapport Cl/Na est beaucoup plus proche du rapport marin (tableau V-j). Ceci pourrait très bien s'expliquer par le fait qu'une grande partie du chlore gazeux vraisemblablement adsorbé sur le névé est libérée au moment de la concentration effectuée, rappelons le, par évaporation.

Tableau V-j : Axe IAGP. Le chlore dans les concentrats

Balise	Cl (ppb)		Cl/Na	
	névé (AND)	concentrats (ANC)	névé (AND)	concentrats (ANC)
D80	73	30	6,3	2,8
D120	78	27	4,6	1,6

### Conclusion

La variation du rapport Cl/Na le long de l'axe IAGP peut être expliquée par un apport de chlore gazeux. La contribution de celui-ci serait négligeable dans la zone côtière où retombent beaucoup de gros aérosols marins légèrement appauvris en chlore. Elle deviendrait prépondérante à l'intérieur du continent où l'atmosphère contient beaucoup moins d'aérosols marins et où il n'y a pas d'apport local de sodium terrigène susceptible de compenser l'appauvrissement relatif en sodium d'origine marine. La décroissance du rapport Cl/Na à la fin du parcours (km 730 et km 830) provient d'un léger accroissement des concentrations en sodium coïncidant avec la décroissance de l'excès de chlore.

Ce chlore gazeux a sans doute une origine marine, mais nous ne pouvons écarter la possibilité d'un apport lié à l'activité volcanique ou humaine.

Chlore d'origine volcanique : sur la base d'une production mondiale de chlore à la surface des océans de  $6 \cdot 10^9$  t. an<sup>-1</sup>, DUCE (1969) et BUAT-MENARD (1970) estiment respectivement à  $6 \cdot 10^8$  t. an<sup>-1</sup> et  $2 \cdot 10^8$  t. an<sup>-1</sup> la quantité minimale de chlore gazeux d'origine océanique correspondante. Or ERIKSSON (1960) a évalué à  $9 \cdot 10^6$  t. an<sup>-1</sup> la quantité totale de chlore d'origine volcanique émise annuellement. Même si toute cette production atteignait l'atmosphère, le rapport (Cl gazeux volcanique)/(Cl gazeux océanique) serait trop faible pour que nous puissions expliquer nos résultats par une prépondérance de chlore d'origine volcanique. Ces estimations sont toutefois très générales. Il faut noter que l'activité volcanique peut subir d'importantes variations géographiques et annuelles. Les éruptions du Mont Agung (1963), de Deception Island (1967) et de Ferdinanda (1968) semblent avoir affecté de façon importante l'hémisphère sud (mesures du rapport isotopique  $S^{32}/S^{34}$  effectuées par CASTLEMAN et al 1973), et il se peut qu'elles aient eu une

influence non négligeable sur les retombées de chlore en Antarctique.

Chlore lié à l'activité humaine :

- La production locale de chlore liée à l'activité scientifique en Antarctique (composés volatils d'halogènes et de plomb formés lors de la combustion de carburants, résidus de combustion) ne représente sans doute qu'un faible pourcentage de la production totale de chlore au-dessus de ce continent. DUCE (1972) a en effet montré que l'apport de plomb lié à l'activité scientifique locale ne représentait que 4% de l'apport total de plomb.

- La production mondiale de chlore liée à l'activité humaine (combustion de charbon industriels) est estimée à 10 fois la quantité de chlore d'origine volcanique. Il est certain qu'une partie de ce chlore atteint le continent antarctique, que ce soit par l'intermédiaire des précipitations ou de la biota (DUCE, 1972). Bien que cet apport semble à priori trop faible pour expliquer l'excès de chlore que nous avons mesuré, nous ne pouvons tirer de conclusion définitive faute de données précises concernant l'ensemble de l'Antarctique.

D'après les tests que nous avons effectués (chapitre II, paragraphe 3.2), cet excès de chlore ne semble pas circuler librement dans le névé. Il est sans doute adsorbé sur la neige ou sur les aérosols particuliers qu'elle contient (DELANY et al, 1973).

#### 4. LES BILANS

##### 4.1 Bilan par élément

###### 4.1.1 Quantités déposées

Pour chaque élément nous avons étudié la quantité  $Q$  = concentration moyenne x accumulation. L'accumulation étant exprimée en  $g. cm^{-2}. an^{-1}$ ,  $Q$  représente la quantité d'éléments qui retombe par  $cm^2$  et par an à l'endroit considéré.

Les quantités déposées le long de l'axe IAGP se trouvent dans le tableau V-k.

###### a) Variation des quantités déposées en fonction de la distance à la côte

Cette variation est représentée pour chacun des trois éléments étudiés sur la partie inférieure des figures V-12, V-13 et V-14. Les quantités déposées décroissent très rapidement au voisinage de la côte, puis plus lentement au-delà des quarante premiers kilomètres. Dans la zone côtière en effet, les concentrations décroissent d'un ordre de grandeur, alors que l'accumulation reste comprise entre 20 et 28  $g. cm^{-2}. an^{-1}$  ; plus loin, les concentrations varient assez peu alors que l'accumulation décroît progressivement d'un facteur 4.

Tableau V-k : Quantités déposées

Station	Distance à la côte (km)	Altitude (m)	Accumulation (g. cm <sup>-2</sup> . an <sup>-1</sup> )	Q = quantités déposées (10 <sup>-8</sup> g. cm <sup>-2</sup> . an <sup>-1</sup> )		
				Cl	Na	Mn
D5	2	200	20	1438	1132	4,32
D10	4	260	20	1298	882	2,09
D23	16	580	28	1332	332	0,22
D33	23	730	28	1038	541	0,11
D40	33	850	24	272	129	0,15
D50	130	1730	17	178	61	0,11
D59	220	2220	19	129	18	0,07
D66	290	2320	18	173	26	0,16
D72	350	2360	12	225	18	0,11
D80	430	2430	15	157	12	0,08
D89	520	2630	13	121	9	0,10
D100	630	2960	10	96	7	0,08
D110	730	2960	8	58	12	0,07
D120	830	3010	6	46	10	0,05

#### b) Variation des quantités déposées en fonction de l'accumulation

Cette variation est représentée dans la partie supérieure des figures V-12, V-13 et V-14.

Pour le chlore et le sodium, les points correspondant aux balises côtières (D5, D10, D23, D33) se placent très au-dessus de la courbe déterminée par les points correspondant aux autres balises.

Pour le manganèse, seuls les points correspondant aux deux premières balises se singularisent.

Si on exclut les points côtiers, on peut établir en première approximation une relation linéaire entre les quantités déposées et l'accumulation pour les trois éléments étudiés. Ceci indique que la plus grande partie des retombées a lieu par l'intermédiaire des précipitations. Au voisinage de la côte les retombées peuvent être liées à un régime de précipitations différent ou à d'autres mécanismes (retombées directes ou processus de nettoyage).

#### c) Résultats obtenus par d'autres auteurs

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de :

- BOUTRON et al (1972) : axe Mirny-Vostok (nous avons utilisé les résultats de sodium obtenus par A. A.).
- HANAPPE (1970) et VOSTERS (1971) : stations Byrd et Amundsen-Scott, Base Roi Baudoin.
- MUROZUMI et al (1971) : axe Syowa-Pôle Sud.

Fig. V-12 : Quantités déposées : le chlore

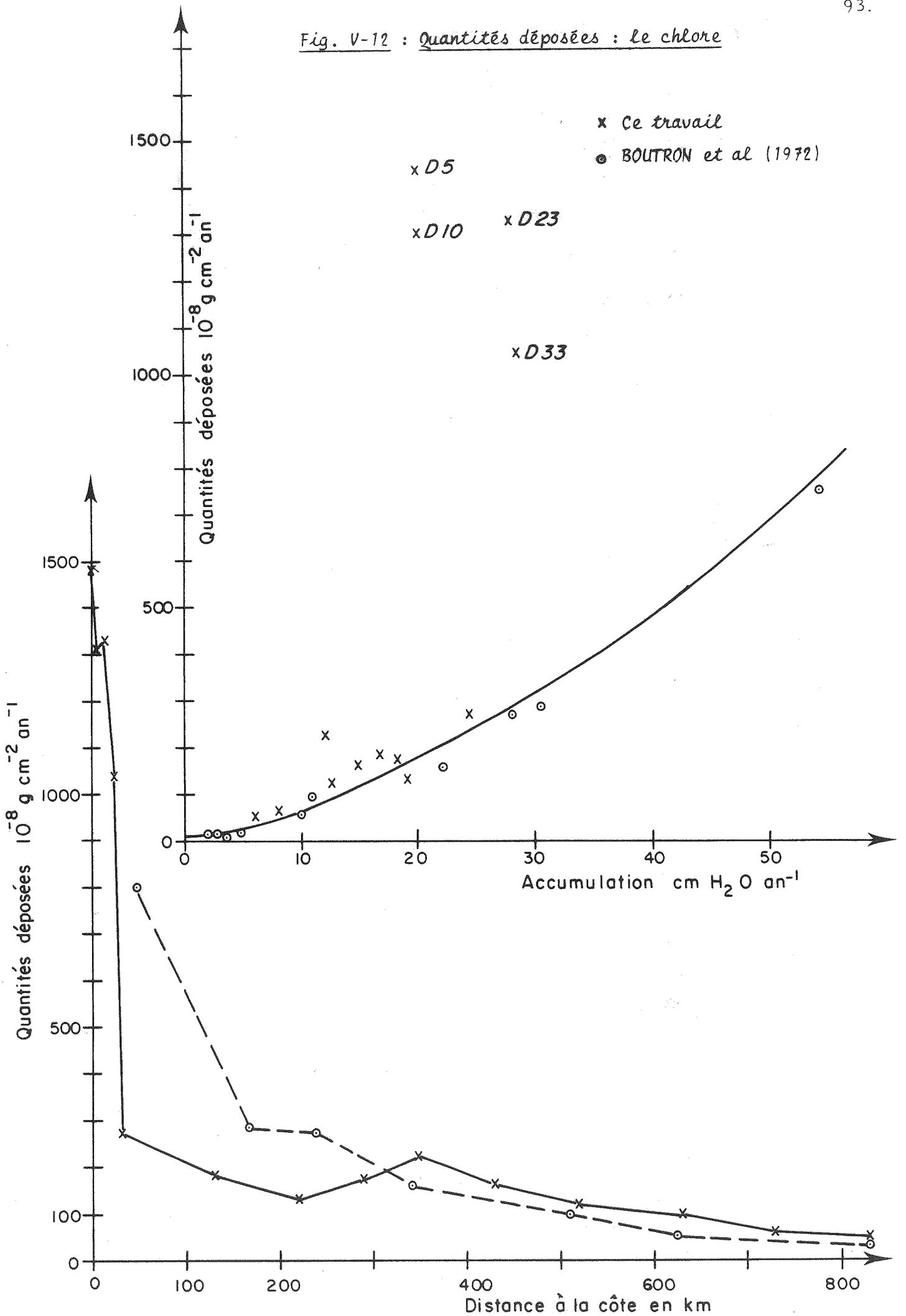


Fig. V-11 : quantités déposées : le sodium.

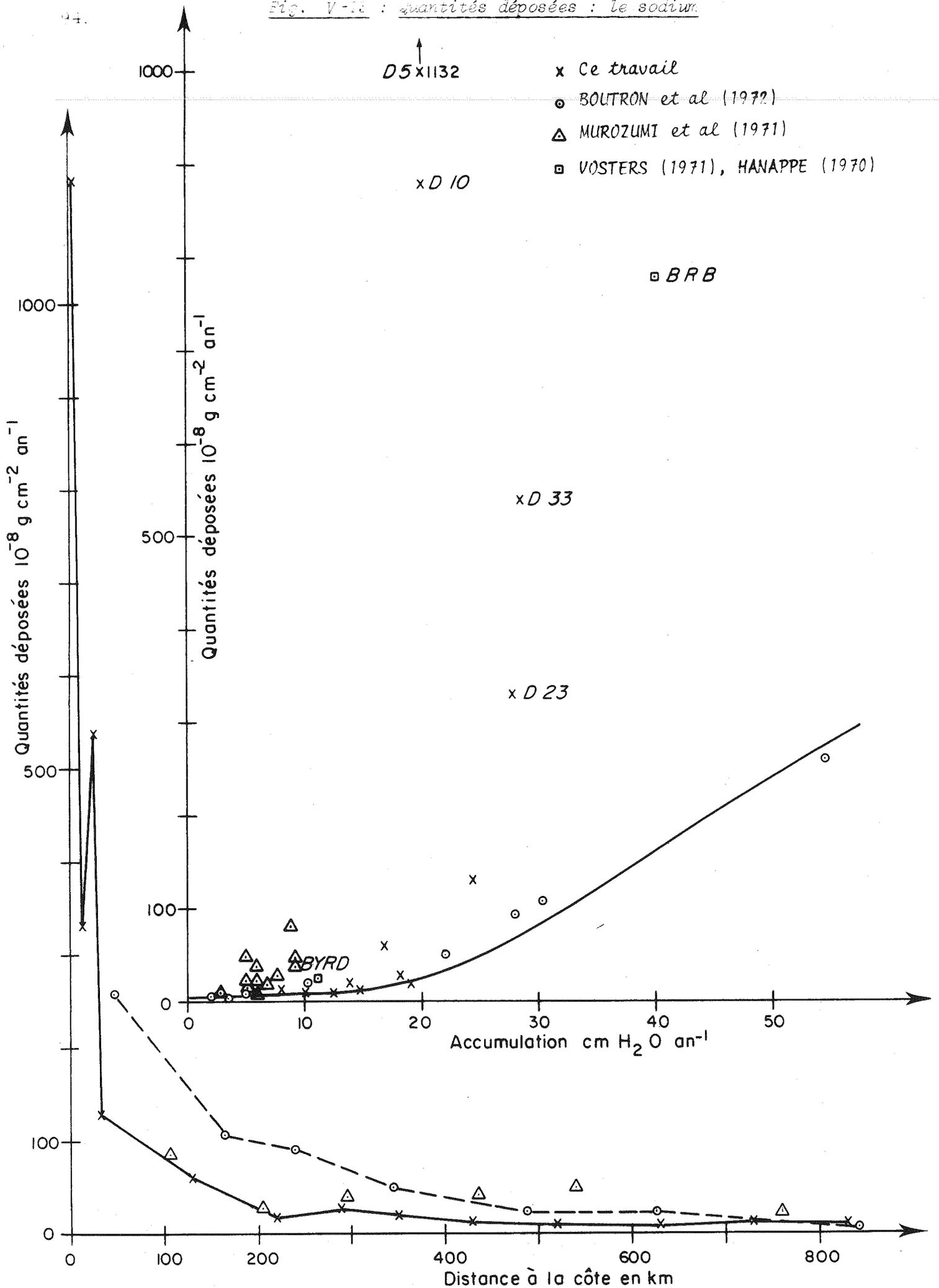
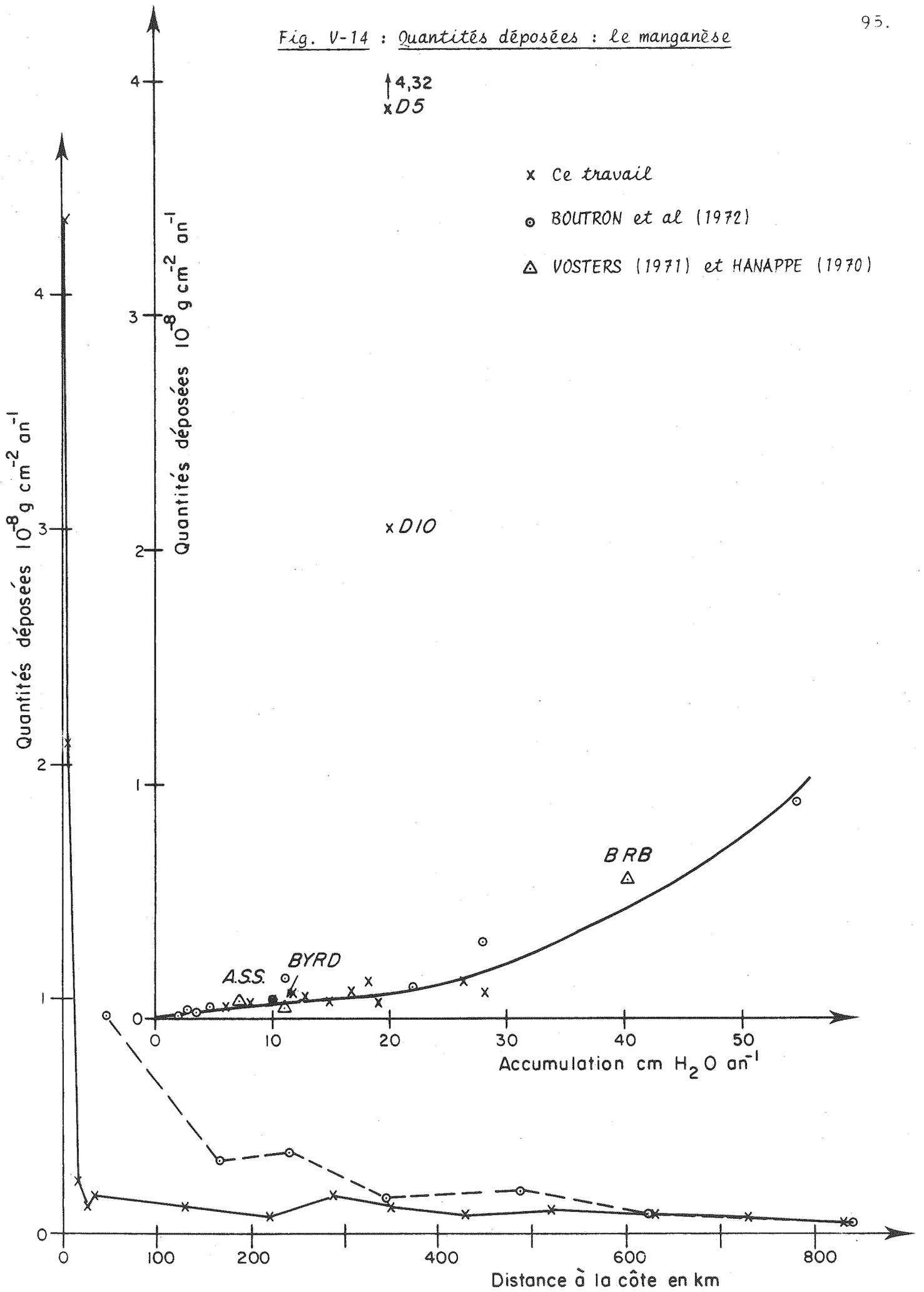


Fig. V-14 : Quantités déposées : le manganèse



Les comparaisons ont été effectuées graphiquement (fig. V-12, V-13, V-14).

- Variation en fonction de la distance à la côte :

Les courbes correspondant aux axes IAGP et Mirny-Vostok présentent les mêmes caractéristiques. Les résultats obtenus en sodium et en manganèse par BOUTRON et al (1972) sont toutefois systématiquement supérieurs aux nôtres.

Les quantités déposées de sodium le long de l'axe Syowa-Pôle Sud sont, elles aussi, supérieures à celles que nous avons mesurées pour des distances à la côte comparables.

L'accord entre les résultats de ces différents auteurs et les nôtres est toutefois assez bon. Les écarts systématiques observés sont à mettre en relation avec les différences de concentrations (chapitre V, paragraphe 2.1.2) et surtout avec des régimes d'accumulation différents.

- Variation en fonction de l'accumulation :

Nos résultats s'intègrent bien à ceux de BOUTRON et al (1972) et à ceux de HANAPPE (1970) et de VOSTERS (1971). Les mesures effectuées à la base du Roi Baudouin semblent confirmer l'existence de mécanismes de retombées particuliers aux régions côtières. Les résultats obtenus par MUROZUMI et al (1971), quoique légèrement supérieurs aux nôtres, sont du même ordre de grandeur.

La concordance de nos résultats avec ceux des auteurs précités indique que la relation existant le long de l'axe IAGP entre l'accumulation et les quantités déposées reste valable au-dessus d'une grande partie du continent antarctique.

#### 4.1.2 Bilans

Pour ce calcul, nous nous sommes servis des résultats obtenus au cours de ce travail seulement. Nous avons utilisé la relation quantités déposées-accumulation et nous avons traité séparément l'intérieur du continent et la bande côtière dont la largeur a été estimée à 30 km (stations D5, D10, D23, D33).

##### a) Zone intérieure ( $13,3 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ )

Nous avons assimilé la courbe obtenue le long de l'axe IAGP à une droite. Nous avons déterminé les droites de régression correspondant à chaque élément. Les coefficients de corrélation sont 0,79 pour Cl, 0,74 pour Na et 0,71 pour Mn. Ceci montre que notre approximation est justifiée.

Si on ne tient pas compte de la péninsule de Palmer, l'accumulation moyenne annuelle sur l'Antarctique est estimée à  $15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  (GIOVINETTO, 1964).

A partir des droites de régression définies ci-dessus, nous avons estimé,

pour chaque élément, la quantité déposée annuellement par unité de surface en Antarctique.

La surface de l'Antarctique, compte tenu des ice shelves, est de l'ordre de  $13,8 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  (SHUMSKY, 1970). Nous avons estimé la superficie de la bande côtière à  $0,5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ . Nous avons alors déduit les quantités déposées annuellement sur la partie intérieure de l'Antarctique (superficie estimée à  $13,3 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ).

Tableau V-1 : Bilans zone intérieure

Auteurs	Quantités déposées $10^3 \text{ tonnes. an}^{-1}$		
	Cl	Mn	Na
Ce travail	200	0,1 <sub>3</sub>	45
BOUTRON et al (1972)	200	0,3	70

Les quantités déposées de chlore "gazeux" calculées à partir des concentrations en chlore et en sodium d'origine marine varient pour la région intérieure entre  $200 \cdot 10^{-8} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  (km 350) et  $30 \cdot 10^{-8} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  (km 830) avec comme valeur moyenne  $90 \cdot 10^{-8} \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ; la variation de ces quantités déposées en fonction de l'accumulation est trop irrégulière et concerne une zone de l'Antarctique trop restreinte (axe IAGP) pour nous permettre le calcul d'un bilan de retombées en chlore gazeux. Dans le tableau V-1, le résultat que nous donnons concerne le chlore total retombant sur l'Antarctique (particulaire et gazeux).

Nous avons comparé nos résultats avec les valeurs publiées par BOUTRON et al (1972) (tableau V-1) qui avaient été déterminées à partir d'échantillons correspondant à la zone intérieure. La concordance est assez bonne.

b) Zone côtière ( $0,5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ )

Pour chaque élément nous avons fait la moyenne des quantités déposées mesurées pour les quatre stations côtières (D5, D10, D23, D33). Nous en avons déduit une estimation des quantités déposées annuellement au voisinage de la côte (tableau V-m).

Tableau V-m : Bilan zone côtière

	Cl	Mn	Na
Quantités déposées $10^3 \text{ tonnes. an}^{-1}$	60	0,0 <sub>8</sub>	35

Les quantités déposées annuellement sur l'ensemble de l'Antarctique étant, pour chaque élément, la somme des deux bilans de retombées calculés

ci-dessus, on voit que les quantités déposées au voisinage de la côte représentent une partie importante de l'ensemble des retombées :

- 40% pour le sodium
- 40% pour le manganèse
- 20% pour le chlore

## 4.2 Bilan par source

Nous avons étudié la source continentale à partir du manganèse et la source marine à partir du sodium. Nous avons étudié séparément les zones côtières et intérieure.

### 4.2.1 Zone intérieure

#### a) Fraction continentale des retombées

D'après les travaux de HANAPPE (1970) et de VOSTERS (1971), 98% du manganèse sont d'origine continentale en Antarctique (chapitre V, paragraphe 3.2.2). Nous avons donc supposé que la totalité du manganèse était d'origine terrigène. Nous avons utilisé les quantités déposées annuellement en manganèse (chapitre V, paragraphe 4.1.2) et la composition chimique de la croûte moyenne (TAYLOR, 1964). Nous avons obtenu le résultat suivant :

Apport continental dans la zone intérieure:  $140 \cdot 10^3 \text{ tonnes} \cdot \text{an}^{-1}$

VOSTERS (1971) et HANAPPE (1970) ont estimé que la masse des retombées d'origine continentale était comprise entre  $125 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$  (1) et  $300 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$  (2).

(1) a été obtenu à partir de mesures faites sur le plateau antarctique Est et correspond davantage à la zone étudiée dans ce paragraphe que (2) qui a été obtenu en utilisant les mesures faites à la base du Roi Baudoin située à 15 km de la côte et qui dépend sans doute des formations montagneuses locales. Notre résultat est en bon accord avec ceux de ces auteurs.

#### b) Fraction marine des retombées

Nous avons utilisé les quantités déposées annuellement en sodium (chapitre V, paragraphe 4.1.2) et la composition chimique de l'eau de mer (TUREKIAN, 1968). Nous nous sommes placés dans l'hypothèse des aérosols marins non fractionnés qui n'est pas très cohérente avec le reste de ce travail mais qui est actuellement la seule hypothèse utilisable pour ce type de calcul (nous ne pensons d'ailleurs pas que la prise en compte des phénomènes de fractionnement modifie beaucoup les bilans, puisque les éléments les plus fractionnés ne sont pas les plus abondants). Nous avons préalablement déduit la quantité de sodium d'origine continentale déposée annuellement (calcul effectué à partir du taux de déposition du manganèse) qui représente environ 10% du sodium total. Nous avons obtenu le résultat suivant :

Apport marin dans la zone intérieure :  $140 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$

HANAPPE (1970) et VOSTERS (1971) ont estimé à  $225.10^3 \text{ t. an}^{-1}$  la masse des retombées d'origine marine en Antarctique. Ce résultat a été obtenu à partir des teneurs en Na dans diverses stations dont certaines sont proches de la côte (base du Roi Baudoin) et ne correspond donc pas tout à fait à la zone intérieure telle que nous l'avons définie. Nous pouvons donc considérer que nos résultats sont en assez bon accord.

Dans la zone intérieure, si l'on ne tient pas compte de la composante extra-terrestre (0,4% de la masse totale des retombées d'après HANAPPE, 1970, et VOSTERS, 1971), 50% des retombées sont d'origine continentale et 50% des retombées sont d'origine marine. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de VOSTERS et HANAPPE (apport continental = 40%, apport marin = 60% de l'apport total de matière).

#### 4.2.2 Zone côtière

L'apport terrigène côtier étant un apport local fortement dépendant de la composition des affleurements rocheux proches de la zone étudiée, nous n'avons pas calculé de bilan continental pour la zone côtière.

Nous avons étudié le bilan des retombées d'origine marine se produisant sur cette zone. Nous avons utilisé la quantité déposée annuellement en sodium à laquelle nous avons retranché l'apport terrigène local en sodium qui représente environ 20% du sodium total (calcul effectué à l'aide du taux de déposition du manganèse et de la composition chimique du granito-gneiss). Nous avons obtenu le résultat suivant :

Apport marin dans la zone côtière : $90.10^3 \text{ t. an}^{-1}$
--

Nous pouvons donc donner pour l'ensemble de l'Antarctique le bilan des retombées d'origine marine :

Apport marin total : $230.10^3 \text{ t. an}^{-1}$
--

Nous n'avons pas tenu compte des retombées de chlore "gazeux" pour les raisons exposées dans le paragraphe 4.1.2 du même chapitre et parce que nous ne pouvons affirmer qu'il a une origine purement marine (chapitre V, paragraphe 3.2.3). La connaissance des retombées de sulfates serait aussi une donnée importante.

## CONCLUSION

Les techniques de prélèvement et d'analyse que nous avons mises au point au cours de ce travail semblent adaptées à la grande pureté du névé antarctique, au moins en ce qui concerne le chlore, le sodium et le manganèse.

Nous n'avons pu doser qu'un petit nombre d'éléments, mais, malgré son caractère limité, l'étude que nous avons faite nous a permis d'obtenir des résultats originaux.

1) Les concentrations en chlore que nous avons mesurées le long de l'axe IAGP constituent, avec les résultats de BOUTRON et al (1972), la presque totalité des données disponibles pour l'Antarctique. Nous avons également montré que le cycle du chlore était complexe : cet élément retombe au voisinage de la côte sous forme d'aérosols marins non fractionnés, alors qu'il semble exister surtout en phase gazeuse au-dessus des régions centrales ; ce chlore gazeux représente sans doute une proportion importante (50%) de la masse totale de chlore retombant annuellement sur l'Antarctique ( $260 \cdot 10^3$  tonnes.  $\text{an}^{-1}$ ) ; l'étude du chlore atmosphérique et des sulfates qui semblent jouer un rôle important dans la formation du chlore gazeux d'origine marine serait nécessaire pour une meilleure compréhension du phénomène que nous avons observé.

2) Dans la zone que nous avons étudiée et qui est caractéristique d'une large partie de l'Antarctique de l'Est, nous avons mis en évidence deux régions distinctes :

- La région côtière qui se limite aux trente premiers kilomètres : l'apport marin y est abondant ( $180 \text{ kg. km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ), et il y existe un apport terrigène important dû aux formations rocheuses locales.
- La région intérieure qui recouvre le reste du continent : les apports marins et continentaux y sont tous deux voisins de  $10 \text{ kg. km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  ; ce taux de déposition donne une idée du "bruit de fond" qui existe sur l'ensemble de la terre et auquel se superposent les apports locaux d'origine marine ou continentale et ceux qui sont liés à l'activité humaine ; toutefois, comme l'Antarctique se trouve à plus de 2000 km des autres continents, l'estimation que nous avons faite du "bruit de fond" d'origine continentale est sans doute un peu faible.

Ce travail n'est qu'une partie d'une étude beaucoup plus importante entreprise par le Laboratoire de Glaciologie de Grenoble et qui comprend notamment le dosage d'éléments d'origine naturelle (continentale, marine et extraterrestre) ainsi que celui de certains éléments produits par l'activité humaine, dans des échantillons prélevés en Antarctique et dans l'hémisphère nord (Groenland et glaciers tempérés). L'échelle de temps recouverte par les divers prélèvements devrait, entre autres choses, permettre de mieux connaître l'impact qu'a eu l'activité industrielle sur l'environnement ainsi que la relation pouvant exister entre les fluctuations de la composition atmosphérique et les variations climatiques.

ANALYSE DE GLACE DES ALPES1. Prélèvements et préparation des échantillons

Un carottage thermique de 189 m a été effectué en juin 1971 au col du Midi (3520 m) ; les carottes une fois extraites étaient débitées en tranches d'une trentaine de cm, placées chacune dans une double gaine de polyéthylène ; les opérateurs étaient équipés de masques et de gants en caoutchouc et utilisaient une scie en plexiglass.

Les échantillons destinés à l'analyse ont été préparés en chambre froide sous enceinte dépoussiérée. L'équipement des opérateurs se composait d'un calot, d'un masque, de surmanches en polyéthylène et de gants en PVC transparents préalablement nettoyés. Des morceaux de carottes correspondant respectivement aux profondeurs de 57 m, 76,5 m, 89,5 m et 159 m ont été découpés en tranches d'environ 5 cm d'épaisseur à l'aide d'une scie en plexiglass. Les conteneurs en plexiglass servant pour l'activation neutronique (chapitre I, paragraphe 1.2) ont été remplis avec le coeur de ces tranches. Nous avons préparé deux échantillons pour chacune des profondeurs étudiées. Des échantillons destinés à l'absorption atomique ont été préparés de la même façon et analysés par C. BOUTRON (communication personnelle, 1972).

2. Procédure analytique

Les échantillons ont été irradiés 10 mn à l'état solide. Les caractéristiques de l'irradiation sont celles que nous avons exposées dans le paragraphe 1.2 du chapitre II. Les moniteurs de flux utilisés ont été décrits dans le paragraphe 1.3 du même chapitre.

Le problème des interférences étant le même que celui posé par le névé antarctique, nous n'avons pu doser que Cl, Mn, Na, K et Mg.

Afin d'éviter les pertes de chlore (chapitre II, paragraphe 3.2) tous les échantillons ont été démoulés et fondus dans un conteneur étanche contenant 2 cc de NaOH 1N.

Le magnésium a été dosé après extraction par solvant du manganèse. Le potassium après élimination du sodium. Le détail des séparations chimiques a été exposé dans le paragraphe 2.2 du chapitre II. Comme les concentrations en magnésium et en potassium ne pouvaient être mesurées sur le même échantillon (chapitre II, paragraphe 2.2), et comme nous disposions de deux échantillons par niveau étudié, nous avons dosé Cl, Na, Mn, Mg dans l'un, et Cl, Na, Mn, K dans l'autre.

Les standards d'activation utilisés sont des solutions congelées contenant simultanément :

de 40 à 2000 ppb de chlore et de sodium  
 de 20 à 1000 ppb de magnésium et de potassium  
 de 0,4 à 20 ppb de manganèse

L'estimation des contaminations et de la précision analytique a été faite suivant la méthode exposée dans le paragraphe 4.3 du chapitre II.

Tableau a : Contaminations et précision analytique

Elément	Contaminations (ppb)	Précision analytique
Chlore	30	de 10% à 2%
Sodium	2	de 8% à 5%
Magnésium	~ 1	de 50% à 20%
Potassium	~ 3	de 50% à 10%
Manganèse	0,05	de 50% à 10%

Remarque : Nous nous sommes aperçus au cours de cette étude que l'eau utilisée tant pour la fabrication des standards que pour le nettoyage des tubes contenait du manganèse (chapitre I, paragraphe 1.3). Nous avons donc fait une estimation des contaminations, non pas à partir des droites d'étalonnage, mais à partir de la teneur en manganèse de cette eau (1 ppb) et de la masse des gouttelettes déposées sur les parois des conteneurs d'irradiation à la fin des opérations de nettoyage (< 1 g) ; pour cet élément, la précision analytique déduite des droites d'étalonnage est mauvaise (tableau a). Ceci provient de la contamination irrégulière de l'eau utilisée lors de la fabrication des standards.

### 3. Les résultats. Discussion

#### 3.1 Résultats

Nous donnons dans le tableau b l'ensemble des résultats obtenus par activation neutronique ainsi que ceux que C. BOUTRON a obtenus par absorption atomique.

Nous avons comparé nos résultats à ceux que d'autres auteurs ont obtenus pour les Alpes. La comparaison a été effectuée à partir des concentrations moyennes (tableau c).

Nos résultats sont en général inférieurs à ceux qui ont déjà été publiés mais les ordres de grandeurs sont les mêmes. Compte tenu des différences concernant les prélèvements (site, altitude, profondeur, époque), nous pouvons considérer que l'accord est raisonnable. Les résultats de Ca obtenus par A. A. sont toutefois très inférieurs à ceux que les autres auteurs ont publiés.

Tableau b : Glace alpine

Prof. m	Echantillon	Concentrations (ppb)								Cl/Na
		Mn	Cl	Na	K	Mg	Fe	Ca	Al	
57	A	0,2±0,1	54±3	19±2	7±5	-	-	-	-	2,9±0,4
	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Boutron (A. A)	-	-	22,8	13,4	8	10,8	13,2	3,6	-
76,5	A	3,0±0,3	38±2	48±3	< 5	-	-	-	-	0,9±0,1
	B	1,4±0,2	35±2	31±3	-	7±5	-	-	-	1,1±0,2
	Boutron (A. A)	-	-	31,7	43,8	28,2	76,4	4,7	5,7	-
89,5	A	4,8±0,5	83±4	65±4	33±7	-	-	-	-	1,3±0,1
	B	0,7±0,2	120±4	97±5	-	21±9	-	-	-	1,2±0,1
	Boutron (A. A)	0,23	-	22,5	38	26,7	66,3	7,9	7,1	-
159	A	1,3±0,2	303±6	171±9	18±8	-	-	-	-	1,8±0,8
	B	0,5±0,2	76±4	51±4	-	23±8	-	-	-	1,5±0,2
	Boutron (A. A)	-	-	132,5	288	24,7	62,0	3,7	422	-

Tableau c : Résultats publiés par différents auteurs

Auteurs	Site et nature des prélèvements	Concentrations (ppb)								Cl/Na
		Mn	Cl	Na	K	Mg	Fe	Ca	Al	
Federer 1970	Région de Davos (neige)	-	180	36	-	-	-	-	-	5
Morelli 1968	Jungfrau (neige)	-	-	390	220	10	-	100	-	-
Souchez et al. 1973	Glacier d'Argentière (glace)	-	-	160	220	80	-	250	-	-
	Mer de Glace (glace)	-	-	150	80	40	-	100	-	-
Ce travail + A. A.	Col du Midi (glace)	1,5*	101*	63*	56*°	20*°	54°	7°	110°	1,6

### 3.2 Discussion des résultats

Nos résultats sont trop peu nombreux pour que nous puissions en faire une interprétation détaillée. Nous nous bornerons à dégager quelques points essentiels.

#### 3.2.1 Les concentrations

Les concentrations que nous avons mesurées dans ces échantillons sont en général du même ordre de grandeur que les résultats que nous avons obtenus en Antarctique. Ceci montre que l'étude des régions tempérées nécessite les mêmes précautions lors des prélèvements et des analyses que celle des régions polaires.

Les concentrations moyennes en Cl, Na, K, Mg, Al augmentent avec la profondeur de prélèvement. Ceci peut être lié à une variation temporelle de la composition chimique de l'atmosphère, à un processus de redistribution des sels dans le névé provoqué par la fusion importante de la neige en été, ou une contamination de la glace due à la proximité du socle rocheux. Faute d'un découpage plus fin en profondeur et de tout recoupement, nous ne pouvons écarter l'hypothèse d'une contamination des échantillons lors des prélèvements.

#### 3.2.2 Le rapport Cl/Na

Les rapports Cl/Na sont en général voisins de 1,8, mais la composante continentale du sodium est beaucoup plus importante dans les Alpes qu'en Antarctique.

En utilisant la composition chimique de la "croûte moyenne", et à partir des concentrations en fer et en manganèse, nous avons calculé la composante d'origine continentale  $Na_t$  du sodium :  $Na_t$  représente de 25% à 100% du sodium total suivant les échantillons étudiés, avec comme valeur moyenne 50%. Cette estimation conduit à des valeurs de  $Cl/Na_m$  supérieures à 1,8 ( $Na_m$  est la composante d'origine marine du sodium). Pour l'ensemble des échantillons, nous trouvons que  $(Cl_{moyen}/Na_m \text{ moyen})$  est égal à 3,3.

Ce calcul, bien que très approximatif, compte tenu du petit nombre de résultats exploitables, semble montrer qu'il existe, également au-dessus des Alpes, un excès de chlore pouvant avoir une origine naturelle ou artificielle. FEDERER (1970) a mesuré des rapports Cl/Na élevés (variant de 3 à 11) dans des échantillons de neige prélevés dans la région de Davos, ce qui confirme nos résultats ; l'excès de chlore correspondant (110 ppb) est toutefois nettement supérieur à celui que nous avons déduit de nos mesures (40 ppb).

### Conclusion

Ces premiers résultats sont très sommaires. Nous avons actuellement entrepris une étude beaucoup plus approfondie des neiges alpines centrée sur des prélèvements effectués au Mont Blanc. Les analyses préliminaires que nous avons effectuées sur les échantillons du Col du Midi nous ont fourni l'ordre de grandeur des concentrations que nous devions rencontrer et nous ont conduits à utiliser dans les Alpes les techniques de prélèvement et d'analyse extrêmement sévères mises au point pour le névé antarctique.

Au cours de ce travail nous poursuivrons l'étude des retombées d'origine naturelle esquissée dans cet appendice et nous effectuerons aussi celle des retombées d'origine artificielle que nous n'avons pas abordées ici.

---

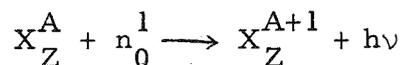
---

 THEORIE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE (ALBERT 1964)
 

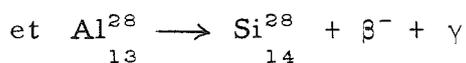
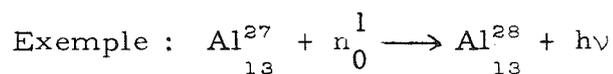
---

Nous étudierons le cas de l'activation neutronique aux neutrons thermiques, mais le principe du raisonnement reste valable quelles que soient les particules projectiles utilisées.

L'élément X à doser dans l'échantillon cible a un isotope stable  $X_Z^A$  donnant lieu à la réaction suivante :



L'émission du photon  $\gamma$  est due à une réorganisation interne du noyau  $X_Z^{A+1}$  après absorption du photon incident.  $X_Z^{A+1}$  est instable et se désintègre (période T, constante radioactive  $\lambda$ ) pour donner un autre noyau stable ou radioactif avec un dégagement important d'énergie produit sous forme de radiations ( $\beta^-$ ,  $\gamma$ ).



Après t secondes d'irradiation, le nombre de noyaux  $X_Z^{A+1}$  créés entre les instants t et t+dt est donné par :

$$(\Delta N_{A+1}) \text{ créés} = \Phi \cdot \sigma \cdot N_A \cdot dt$$

où  $\Phi$  est le nombre de neutrons incidents par  $cm^2$  et par seconde.

$\sigma$  est la section efficace de capture des neutrons par les noyaux cibles  $X_Z^A$  en  $cm^2$ .

$N_A$  est le nombre de noyaux  $X_Z^A$  présents à l'instant t par  $cm^2$ .

Dans le cas général où l'irradiation n'est pas infiniment longue et où les particules projectiles ne sont que faiblement absorbées,  $N_A$  et  $\Phi$  sont des constantes.

Pendant le même instant, le nombre de noyaux  $X_Z^{A+1}$  qui se désintègrent est égal à :

$$(\Delta N_{A+1}) \text{ détruits} = \lambda N_{A+1} (t)$$

où  $N_{A+1} (t)$  est le nombre de noyaux  $X_Z^{A+1}$  présents après t secondes d'irradiation.

La variation du nombre de noyaux  $X_Z^{A+1}$  est donc égale à :

$$\Delta N_{A+1} = (\Delta N_{A+1}) \text{ créés} - (\Delta N_{A+1}) \text{ détruits}$$

$$\Delta N_{A+1} = N_A \cdot \sigma \cdot \bar{\phi} dt - \lambda N_{A+1}(t)$$

Cette équation a pour solution :

$$N_{A+1}(t) = \frac{\bar{\phi} \cdot \sigma \cdot N_A}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$$

Après une irradiation de  $t$  secondes, l'activité produite par la désintégration des radio-isotopes  $X_Z^{A+1}$  est égale à  $A_0$  et :

$$A_0 = \lambda N_{A+1}(t) = \bar{\phi} \cdot \sigma \cdot N_A (1 - e^{-\lambda t})$$

Nos appareils de détection nous permettent de mesurer l'activité  $A$  après un temps de refroidissement  $tr$  :

$$A = A_0 e^{-\lambda tr}$$

comme  $N_A = \mathcal{N}^0 \frac{m}{M} p$

où  $\mathcal{N}^0$  est le nombre d'Avogadro

$M$  est la masse atomique des atomes cibles

$p$  est le pourcentage isotopique de  $X_Z^A$

$m$  est la masse d'élément  $X$  contenue dans l'échantillon

nous avons :

$$m = \frac{A \cdot M e^{\lambda tr}}{\mathcal{N}^0 p \cdot \bar{\phi} \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda t})}$$

Or,  $\sigma$  et  $\bar{\phi}$  sont en général connus avec une précision inférieure à celle qui est exigée pour  $m$ .

On utilise donc une méthode de comparaison : l'échantillon est irradié dans les mêmes conditions qu'un standard contenant une quantité  $m_1$  connue de l'élément à doser. Il est important que l'échantillon et le standard soient constitués de matrices identiques et que l'élément à doser y ait la même répartition. On peut alors adjoindre à chacun d'eux un moniteur de flux et utiliser la relation suivante :

$$m = m_1 \frac{A e^{\lambda tr} \varphi_1}{A_1 e^{\lambda tr_1} \varphi}$$

où  $m$  est la masse d'élément  $X$  contenue dans l'échantillon

$m_1$  est la masse d'élément  $X$  contenue dans le standard

$A$  est l'activité mesurée dans l'échantillon après le temps de refroidissement  $tr$

$A_1$  est l'activité mesurée dans l'échantillon après le temps de refroidissement  $tr_1$

$\varphi$  est l'activité du moniteur de flux adjoint à l'échantillon

$\varphi_1$  est " " " " au standard

Au cours de ce travail toutes les activités ont été calculées par la méthode de COWELL.

---

 BIBLIOGRAPHIE
 

---

- ALBERT P. (1964). "L'analyse par radioactivation". Albert De Visscher ed., Gauthier-Villars & Cie, Paris.
- BOUSTRON C. (1971). "Contribution à la chimie des neiges de l'Antarctique. Détermination d'éléments traces au niveau ppb par spectrométrie d'absorption atomique". Thèse de 3e cycle. Faculté des Sciences, Grenoble, France.
- BOUSTRON C., ECHEVIN M. and LORIUS C. (1972). "Chemistry of polar snow. Estimation of rates of deposition in Antarctica". Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 36, p. 1029-1041.
- BUAT-MENARD P. (1970). "Contribution à l'étude géochimique du chlore d'origine marine". Thèse 3e cycle. Faculté des Sciences, Paris, France.
- CAMERON J. W. (1967). "A new table of abundances of the elements in solar system (in origin and distribution of the elements)". Ed. L.H. AHRENS, International series of Monographs in Earth Sciences, Pergamon Press, Oxford, vol. 30, p. 125.
- CASTLEMAN A. W., MUNKELWITZ H. R. and MANOWITZ B. (1973). "Composition of volcanic sulfur compounds to the stratospheric aerosol layer". Nature, vol. 244, p. 345-346.
- CAUER H. (1938). "Einiges über den Einfluss des Meeres auf den Chemismus der Luft". Der Balneologe, vol. 5, p. 409-415.
- CHESSELET R., MORELLI J. and BUAT-MENARD P. (1972). "Implications of the chemical fractionation in the geochemistry of marine aerosols". Working symposium on sea-air chemistry, January 31- February 3, 1972. Fort Lauderdale, Fla., Abstract in Bulletin of the American Meteorological Society, vol. 52, p. 1133-1144.
- CHESSELET R., MORELLI J. and BUAT-MENARD P. (1972). "Some aspect of the geochemistry of marine aerosols". In : "The changing chemistry of the oceans", Nobel symposium 20, D. DRYSSSEN and D. JAGNER Eds, ALMAQVIST and WIKSELL, p. 93-114.
- D'ANGLEMONT DE TASSIGNY C. (1972). "Analyse par activation, avec séparations chimiques rapides, d'éléments mineurs (P, Si, Al) en métallurgie, au moyen de neutrons de 14 MeV". Thèse de Docteur Ingénieur, Faculté des Sciences, Grenoble, France.
- DELANY A. C., POLLOCK W.H. and SHEDLOVSKY J.P. (1973). "Tropospheric aerosols : the relative contribution of marine and continental components". Journal of Geophysical Research, vol. 78, p. 6249-6265.

- DUCE R. A., WINCHESTER J. W. and VAN NAHL T. W. (1965). "Iodine, bromine and chlorine in the hawaiian marine atmosphere". J. Geophys. Res., vol. 70, p. 1775.
- DUCE R. A. (1969). "On the source of gaseous chlorine in the marine atmosphere". J. Geophys. Res., vol. 74, p. 4597-4599.
- DUCE R. A. (1972). "Trace substance in the Antarctic atmosphere". Proceedings of the colloquium on conservation problems in Antarctica, B. C. PARKER ed., ALLEN press, Lawrence, Kansas, p. 27-40.
- DUCE R. A., ZOLLER W. H. and MOYER J. L. (1973). "Particulate and gaseous halogens in the antarctic atmosphere". E. O. S., 54, p. 964.
- ERIKSSON E. (1960). "The yearly circulation of chloride and sulfur in nature. Meteorological, geochemical and pedological implications. Part II". Tellus, vol. XII, p. 63-109.
- ECHEVIN M. (1971). "Contribution à la chimie des neiges de l'Antarctique, dosage d'éléments traces par activation neutronique". Thèse 3e cycle, Faculté des Sciences, Grenoble, France.
- FEDERER B. (1970). "Neutron activation determination of the aerosol content of Greenland snow". Geofisica pura e applicata, vol. 79, p. 120-127.
- GIOVINETTO M. B. (1964). "The drainage systems of Antarctica : accumulation". In Americ. Geophys. Union, M. MELLOR ed., Antarctic snow and ice studies, Antarctic Research Series, vol. 2, p. 127-155.
- GIRARDI F., GUZZI G. and PAULY J. (1965). "Data handbook for sensitivity calculations in neutron activation analysis". Euratom, EUR 1898-e.
- GREEN W. D. (1972). "Maritime and mixed maritime-continental aerosols along the coast of Southern California". J. Geophys. Res., vol. 77, p. 5152-5160.
- HANAPPE F. (1970). "Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Estimation du taux de déposition des matières extra-terrestres". Thèse, Université Libre de Bruxelles, Belgique.
- JUNGE C. E. (1957). "Chemical analysis of aerosol particles and gas traces of the island of Hawaii". Tellus, vol. IX, p. 528-537.
- LORIUS C., BAUDIN G., CITTANOVA J. et PLATZER R. (1969). "Impuretés solubles contenues dans la glace de l'Antarctique". Tellus, vol. XXI, p. 136-148.
- MATVEEV A. A. (1964). "Composition chimique de la neige en Antarctique basée sur des études d'échantillons prélevés pendant le raid Mirny-Vostok". (en russe). Gidrokhim. Materialy, vol. 34, p. 3-26.

- MORELLI J. (1968). "Contribution à l'étude de la composition des aérosols formés à la surface de la mer : leur rôle dans les échanges de matière entre l'océan, l'atmosphère et le continent". Thèse 3e cycle, Faculté des Sciences, Paris, France.
- MUROZUMI M., CHOW T. J. and PATTERSON C. (1969). "Chemical concentrations of pollutant lead, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata". Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 33, p. 1247-1294.
- MUROZUMI M., TORII T. and FUJIWARA K. (1971). "Sodium, potassium and magnesium concentrations in polar snow". In "Report of the Japanese traverse Syowa-South Pole 1968-1969", M. MURAYAMA ed., YOSHIDA printing, p. 113-114.
- MUROZUMI M. and SHIMIZU H. (1972). "Chemical constituents in the surface snow cover in the Mizuho Plateau-West Enderby Land area, East Antarctica, 1970-1971". Jare data Report, n° 17, p. 132-134.
- ROBBINS R. C., CADLE R. D. and ECKHARD D. L. (1959). "The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere". Journal of Meteorology, vol. 16, p. 53-56.
- ROSSBY C. G. and EGNER H. (1955). "On the chemical climate and its variation with atmospheric circulation pattern". Tellus, vol. VII, p. 118-133.
- SHUMSKY P. A. (1970). "The antarctic ice sheet". ISAGE Symposium I. A. H. S., Hanover 1968, publication 86, p. 327-347.
- SOUCHEZ R. A., LORRAIN R. D. and LEMMENS M. M. (1973). "Refreezing of interstitial water in a subglacial cavity of an alpine glacier as indicated by the chemical composition of ice". Journal of Glaciology, vol. 12, p. 453-459.
- SUGAWARA K. (1961). "Chemistry of ice, snow and other water substances in Antarctica". International Association of Scientific Hydrology, General Assembly of Helsinki, 1960, Symposium on Antarctic Glaciology, publication 55, p. 49-56.
- TAYLOR S. R. (1964). "Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table". Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 28, p. 1273-1285.
- TSUNOGAI S., SAITO O., YAMADA K. and NAKAYA S. (1972). "Chemical composition of oceanic aerosol". J. Geophys. Res., vol. 77, p. 5283-5292.
- TUREKIAN K. K. (1968). "Oceans". Foundations of Earth Science Series, MC ALESTER ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

- VOSTERS M., HANAPPE F. and BUAT-MENARD P. (1970). "Determination of Cl, Na, Mg, K and Ca in firn sample 66-A-6 from New Byrd Station, Antarctica. Comparison with work of Murozumi, Chow and Patterson". Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 34, p. 399-401.
- VOSTERS M. (1971). "Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Composition et origine des aérosols atmosphériques". Thèse, Université Libre de Bruxelles, Belgique.
- WEISS H. V., KOIDE M. and GOLDBERG E. D. (1971). "Mercury in Greenland ice sheet : evidence of recent input by man". Science, vol. 174, p. 692-694.
- WEISS H. V. and BERTINE K. K. (1973). "Simultaneous determination of manganese, copper, arsenic, cadmium, antimony and mercury in glacial ice by radioactivation". Analytica Chimica Acta, vol. 65, p. 253-259.
- WILSON A. T. and HOUSE D. A. (1965). "Chemical composition of South polar snow". J. Geophys. Res., vol. 70, p. 5515-5523.
- YEATTS L. R. B. and TAUBE H. (1949). "The kinetics of the reaction of ozone and chloride ion in acid aqueous solution". Journal of American Chemical Society, vol. 71, p. 4100-4105.