



**HAL**  
open science

## Conductimétrie et chimie de la glace a D 57 ( Terre Adèlie) - Application à la recherche du paléovolcanisme.

Françoise Zanolini

► **To cite this version:**

Françoise Zanolini. Conductimétrie et chimie de la glace a D 57 ( Terre Adèlie) - Application à la recherche du paléovolcanisme.. Glaciologie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1982. Français. NNT: . tel-01078303

**HAL Id: tel-01078303**

**<https://theses.hal.science/tel-01078303>**

Submitted on 30 Oct 2014

**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.

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE  
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Je remercie Monsieur Lliboutry de m'avoir admise dans son laboratoire et d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie Madame Vatin-Pérignon et Monsieur Rasool d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie particulièrement Monsieur Paul Duval, qui est également membre de ce jury, pour les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail, pour ses conseils, et les discussions enrichissantes que j'ai eues avec lui.

Je remercie Monsieur Lorius d'avoir permis la réalisation de cette étude au sein de son équipe.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Delmas qui m'a confié ce travail et de le diriger.

DE LA GLACE A D 57 (TERRE ADELIE) ;

APPLICATION A LA RECHERCHE DU PALEOVOLCANISME  
qui a su me initier à la recherche, aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique; je veux surtout ici le remercier pour son soutien efficace.

FRANCOISE ZANOLINI

Je ne peux nommer ici tous les techniciens qui m'ont aidée par leur compétence, et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée; je suis heureuse de leur dire un grand merci. Plus particulièrement merci à Michel Cruseveur, qui a effectué les enregistrements de terrain, sans lesquels cette étude n'aurait pas existé.

Je ne voudrais pas oublier Madame Danièle Beaudoin qui a assuré la présentation de ce travail avec beaucoup de gentillesse, ainsi que Monsieur Pugno qui a réalisé "l'illustration" de cette thèse.

Thèse soutenue le 21 décembre 1982 devant le jury d'examen :

|        |                |            |
|--------|----------------|------------|
| M.L.   | LLIBOUTRY,     | Président  |
| MM.R.  | DELMAS         |            |
| P.     | DUVAL          | Examineurs |
| S.I.   | RASOOL         |            |
| Mme N. | VATIN-PERIGNON |            |

# PIRPSEV



PROGRAMME INTERDISCIPLINAIRE DE RECHERCHE  
SUR LA PREVISION ET LA SURVEILLANCE  
DES ERUPTIONS VOLCANIQUES



BULLETIN PIRPSEV N° 76

CONDUCTIMETRIE ET CHIMIE  
DE LA GLACE A D 57 (TERRE ADELIE)  
APPLICATION A LA RECHERCHE DU PALEOVOLCANISME

Françoise ZANOLINI

*13 Decembre 1982*

Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement  
2, rue Très-Cloîtres  
38031 GRENOBLE CEDEX

## RESUME

Nous voulions établir une chronologie des éruptions volcaniques enregistrées dans la glace antarctique sur les 500 dernières années, à partir d'un carottage de 200 m réalisé à D 57 (Terre Adélie). Dans cet objectif, des mesures de conductivité électrique des carottes de glace ont été effectuées sur le terrain, les pics de conductivité devant être liés à de fortes teneurs en  $H_2SO_4$  correspondant probablement à des retombées d'origine volcanique.

Après avoir vérifié la reproductibilité du signal conductimétrique obtenu, nous avons, au laboratoire, réalisé des mesures de la teneur en protons ( $H^+$ ), sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) et nitrate ( $NO_3^-$ ) contenus dans les échantillons d'eau de fusion.

Les nombreux résultats de nos analyses chimiques ont montré que la teneur en acide sulfurique n'était pas le seul paramètre à prendre en compte pour interpréter les pics de conductivité électrique : nous avons en effet mis en évidence pour la première fois l'influence de la nature de l'acide, en particulier le rôle important de l'acide nitrique. Pour tenter d'interpréter ce phénomène, nous avons été amenés à émettre certaines hypothèses sur l'état physico-chimique des impuretés et leur localisation dans la glace.

Les analyses ont en outre fourni de nombreuses données pour la chimie du site D 57 : entre autre , elles ont montré que les nitrates étaient sous forme acide et que leurs concentrations étaient plus élevées (1 à 2  $\mu Eq/l$  supérieures) qu'en des stations situées en Antarctique central .

Afin d'appliquer notre méthode conductimétrique à la recherche des éruptions volcaniques, nous avons déduit de notre étude plusieurs conditions fondamentales :

.../...

B

ABSTRACT

- nous devons utiliser une tension supérieure à 1000 volts pour assurer la mise en mouvement de tous les porteurs de charge contenus dans la glace

- il faut effectuer des mesures conductimétriques en continu en un site où les teneurs en nitrate sont faibles et où on dispose d'une datation précise

- en outre, nous avons montré la nécessité d'avoir une chronologie des éruptions volcaniques la plus complète possible sur les périodes de temps couvertes par le carottage.

Il apparait finalement que la conductivité de la glace permet de détecter les séquences intéressantes qui feront l'objet d'une analyse chimique plus complète.

The objective was to establish a chronology of volcanic eruptions recorded in the Antarctic ice sheet over the last 500 years, with a 200 meter deep core from D 57 (Terre Adélie). For this purpose, electrical conductivity measurements were made in the field along the ice cores, since high levels of solid conductivity may be due to sulfuric acid inputs of volcanic origin.

The reproductibility of conductivity signals was first tested, followed by chemical measurements of proton (H<sup>+</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) content in meltwater samples.

The numerous results of our chemical analyses show that sulfuric acid content is not the only parameter which can explain the high levels of conductivity ; in fact, the influence of the nature of the acid is demonstrated for the first time, in particular the important part played by nitric acid. To explain this phenomenon, certain assumptions are required concerning the physico-chemical state of impurities and their localization in ice.

In addition, our analyses give certain information concerning the chemistry of the D 57 station : for example, they show that nitrates are principally in acid form and that their concentrations are higher (by 1 to 2 µEq/l) than in stations located in central Antarctica.

In attempting to apply our electrical conductivity method to the search for volcanic eruptions, many necessary conditions were deduced:

- an applied voltage higher than 1000 volts must be used, to ensure the mobility of all the charge carriers.

- conductivity measurements must be carried out in continuous sequences, at a station where nitrate concentrations are low and where the absolute dating is accurately known.

- moreover, the necessity of having a complete chronology of volcanic eruptions over time periods covered by the ice core is demonstrated.

Finally, ice conductivity appears to be useful in detecting parts of special interest where fuller chemical analyses can subsequently be carried out.

TABLE DES MATIERES

|             |  |    |  |  |
|-------------|--|----|--|--|
| 1ère partie | <u>I . INTRODUCTION</u>  | 1  |  |  |
| 2ème partie | <u>II. PARTIE EXPERIMENTALE</u>  | 5  |  |  |
|             | II.1. Origine des échantillons   | 5  |  |  |
|             | II.1.1. Site étudié  | 5  |  |  |
|             | II.1.2. Mesures de terrain   | 6  |  |  |
|             | II.2. Mesure de la conductivité des carottes de glace  | 6  |  |  |
|             | II.2.1. Principe de la mesure  | 6  |  |  |
|             | II.2.2. Mode opératoire  | 8  |  |  |
|             | II.2.3. Dépouillement des enregistrements  | 9  |  |  |
|             | II.2.4. Tests réalisés   | 10 |  |  |
|             | 2.4.1. Reproductibilité  |    |  |  |
|             | 2.4.2. Mesures avec électrodes de surface  |    |  |  |
|             | 2.4.3. Mesures à tension variable  |    |  |  |
|             | II.3. Mesures effectuées sur l'eau de fusion   | 15 |  |  |
|             | II.2.1. Obtention des échantillons liquides  | 15 |  |  |
|             | II.2.2. Mesure de l'acidité  | 17 |  |  |
|             | II.2.3. Mesures par chromatographie ionique  | 18 |  |  |
|             | II.2.4. Mesure de la teneur en deutérium   | 21 |  |  |
| 3ème partie | <u>III. RESULTATS</u>  | 22 |  |  |
|             | III.1. Mesures de conductivité   | 22 |  |  |
|             | III.1.1. Généralités sur le profil D 57  | 22 |  |  |
|             | III.1.2. Choix des échantillons pour l'étude chimique  | 24 |  |  |
|             | III.2. Analyses chimiques  | 25 |  |  |
|             | III.2.1. Tableaux récapitulatifs   | 25 |  |  |
|             | III.2.2. Observations générales  | 28 |  |  |
|             | III.3. Observation comparée de la conductivité et des analyses chimiques                           | 28 |  |  |
|             | III.3.1. Séquence de 117 à 122 mètres  | 28 |  |  |
|             | III.3.2. Séquence de 47,31 à 53,59 mètres  | 30 |  |  |
|             | III.3.3. Pics de conductivité  | 31 |  |  |
|             | 3.3.1. Pics à dominante sulfate  | 31 |  |  |
|             | 3.3.2. Pics à dominante nitrate  | 34 |  |  |
|             | 3.3.3. Cas du pic n°1  | 37 |  |  |
|             | 3.3.4. Autres maxima   | 37 |  |  |
| 4ème partie | <u>IV. INTERPRETATION</u>  | 41 |  |  |
|             | IV.1. Bilan de nos résultats   | 41 |  |  |
|             | IV.2. Rappel théorique sur la conductivité. Relation entre les taux d'impuretés et la conductivité | 42 |  |  |
|             | IV.2.1. Rappel théorique   | 42 |  |  |
|             | IV.2.2. Relation impuretés-conductivité  | 43 |  |  |
|             | 2.2.1. Problème fondamental  | 43 |  |  |
|             | 2.2.2. Résultats de Hammer   | 44 |  |  |
|             | 2.2.3. Conclusion  | 45 |  |  |
|             | IV.3. "Etalonnages"  | 46 |  |  |
|             | IV.3.1. Etalonnage conductivité-acidité à D 57   |    |  |  |
|             | IV.3.2. Etalonnage conductivité-ions $SO_4^{2-}$   |    |  |  |
|             | IV.3.3. Etalonnage conductivité-ions $NO_3^-$  |    |  |  |
|             | IV.4. Effet de la tension appliquée sur la conductivité  | 51 |  |  |
|             | IV.5. Influence des ions $NO_3^-$ et $SO_4^{2-}$   | 52 |  |  |
| 5ème partie | <u>V. APPLICATION A LA RECHERCHE SUR LE PALEOVOLCANISME</u>  | 57 |  |  |
|             | V.1. Introduction  | 57 |  |  |
|             | V.2. Quelles éruptions volcaniques pouvons-nous retrouver dans l'atmosphère antarctique ?          |    |  |  |

V.3. Recherche des dépôts volcaniques dans la neige ou la glace antarctique. 60

V.4. Peut-on identifier des éruptions volcaniques dans la glace de D 57 ? 61

6ème partie VI. CONCLUSION 66

ANNEXES 69

Annexe 1 : Estimation de l'erreur sur les mesures des concentrations en  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  72

Annexe 2 : tableaux de valeurs 72

Annexe 3 : chronologie des éruptions volcaniques (VEI>4) depuis 1534, situés au Sud de 20°N 78

Annexe 4 : liste des figures et des tableaux 80

BIBLIOGRAPHIE 82

CHAPITRE I  
INTRODUCTION

Il est admis que les variations de concentration des éléments traces dans la neige antarctique sont le reflet des variations de la composition de l'aérosol atmosphérique. Si la fonction de transfert air-neige n'a pas encore été établie formellement, il ne fait aucun doute que les profils de concentration obtenus sur les carottages polaires ont fourni au cours des dix dernières années un nombre considérable d'informations sur l'environnement passé à l'échelle de plusieurs dizaines de milliers d'années. C'est ainsi que tout évènement ayant un impact sur la chimie atmosphérique à l'échelle globale devrait être enregistré dans la neige et la glace polaires, en particulier antarctiques.

Si on fait exception des études relatives aux couches de cendres dans les carottages antarctiques (Byrd), on peut considérer que c'est le Danois Hammer qui le premier s'intéressa à la recherche systématique des éruptions volcaniques enregistrées dans les carottages profonds. Hammer mit au point sur les carottages du Groenland une méthode conductimétrique originale et relativement simple permettant de traiter plusieurs centaines de mètres de carotte. Les résultats spectaculaires

obtenus par Hammer nous incitèrent le Laboratoire de Glaciologie à lancer un programme de recherche du même type en Antarctique. Les analyses chimiques sur les couches de neige de surface avaient d'ailleurs permis au Dome C et au Pôle Sud de détecter les niveaux Agung et Krakatoa. M. Maccagnan développa une méthode conductimétrique voisine de celle de Hammer qu'il expérimenta essentiellement sous l'angle de la physique de la glace. Dans le forage profond du Dome C (906 m), il détecta plusieurs événements volcaniques significatifs mais l'étude en continu d'un carottage antarctique restait à faire.

Notre travail de thèse porte sur le carottage de D 57 (Terre Adélie, 200 m) réalisé durant l'été austral 1980-81 et devant couvrir environ les cinq derniers siècles. Notre objectif de départ était d'établir la première chronologie du volcanisme passé de l'hémisphère sud à partir d'un carottage glaciologique. Cependant nous voulions auparavant étalonner la méthode conductimétrique de Hammer-Maccagnan en essayant de relier la conductivité électrique de la glace aux teneurs d'acide sulfurique, ce que ni Hammer ni Maccagnan n'avaient réalisé de façon décisive. Tout au plus, savait-on que ni le  $\text{CO}_2$  ni les sels neutres (par ex.  $\text{NaCl}$ ) aux niveaux de concentrations antarctiques ne pouvaient avoir une influence prépondérante sur la conductivité de la glace polaire.

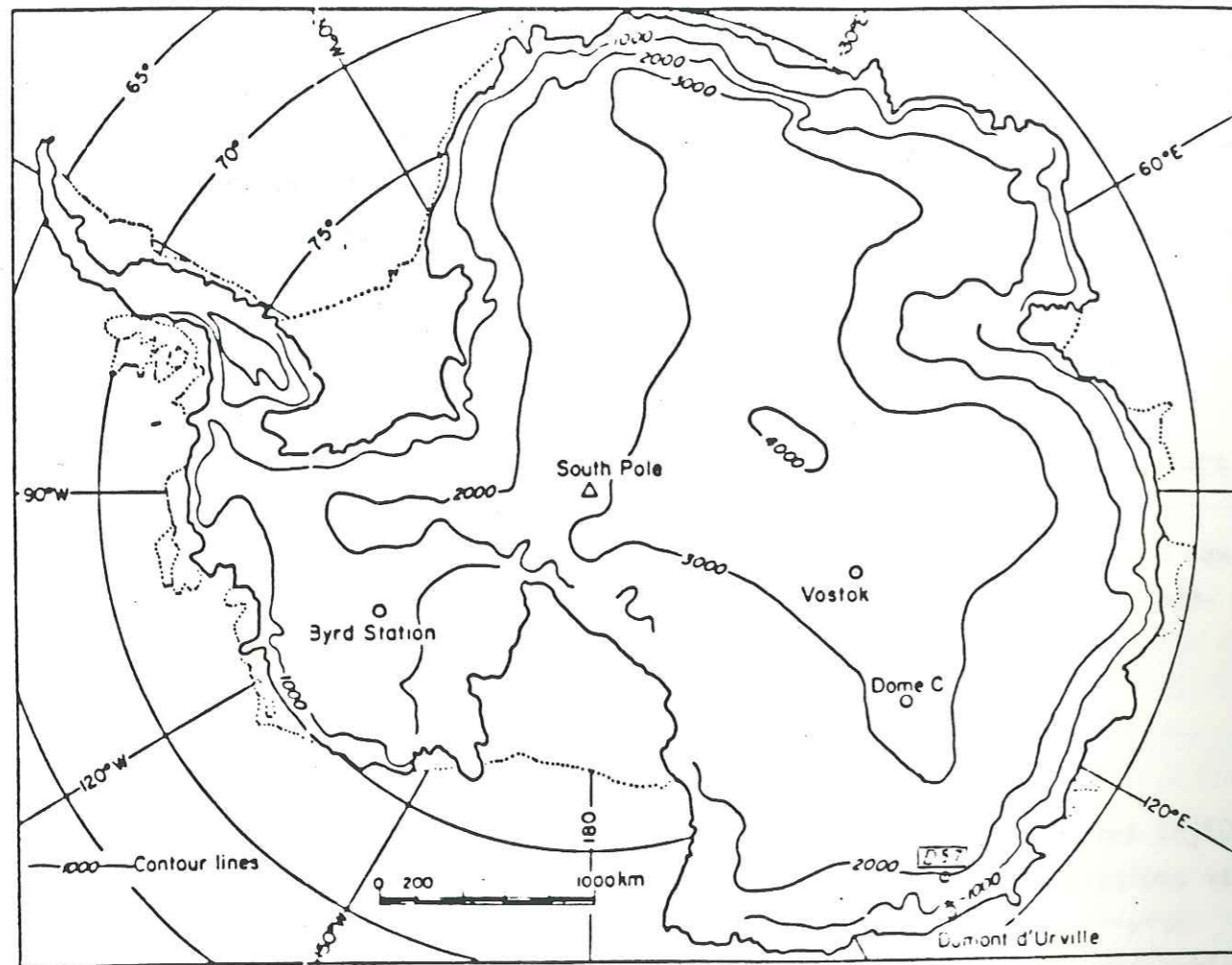
Or on sait maintenant que la glace antarctique contient trois acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Les deux premiers étant les plus importants avec des concentrations variant généralement de 0,1 à 2  $\mu\text{Eq}/\ell^{-1}$ . L'influence de  $\text{HNO}_3$  sur la conductivité n'avait jamais été expérimentée. Nous verrons qu'elle est loin d'être négligeable.

Cette étude a ceci d'original qu'elle associe aux mesures de conductivité électrique continues des analyses chimiques détaillées (teneurs en ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) à plusieurs niveaux de profondeur. La réalisation de ces ensembles de mesures nous a permis d'apprécier avec beaucoup plus de précision qu'auparavant l'influence des différents acides et des limites d'utilisation de la méthode conductimétrique ont

été définies. Enfin l'application à la recherche du paléovolcanisme a été testée sur les 500 dernières années.

Avant de passer à l'exposé de notre travail, nous voudrions souligner ici le grand intérêt potentiel que présente ce genre d'étude dans l'évaluation de l'impact du volcanisme sur le climat. Pour l'hémisphère sud en particulier, on manque de données fiables sur le paléovolcanisme explosif dont les produits se répandent et séjournent dans la stratosphère. Les glaces antarctiques ont archivé des informations de première importance pour les volcanologues et les climatologues. Cette étude doit être comprise comme une contribution à ce type de recherche.





*Fig.1 : Carte du continent antarctique*

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### II.1. ORIGINE DES ECHANTILLONS

##### II.1.1. SITE ETUDIE

La plupart de nos mesures ont été réalisées sur des échantillons de glace provenant de la station D 57 (152°E, 75°S). Ce site se trouve en Antarctique de l'est, à 203 km de la mer et 2053 m d'altitude. La température moyenne annuelle est de -32°C. L'accumulation moyenne est de 30,2 g/cm<sup>2</sup> par an ; elle est donnée par des relevés de balises sur les 10 dernières années ; des variations de 30 % peuvent affecter cette valeur (Pouchet, communication personnelle). Mis à part cette accumulation de surface, nous ne possédons aucune donnée en profondeur, et en particulier aucun modèle d'écoulement de la glace. Par conséquent, nous n'avons pas pu établir une datation fiable ; les âges obtenus l'ont été par extrapolation.

Le Dôme C (Antarctique orientale 74°S, 124°E) a fait l'objet d'une étude partielle ; l'accumulation annuelle est de 3,8 cm de glace. Ce site est à 1070 km de la mer et à l'altitude de 3240 m.

Une carte (fig.1) permet de localiser ces sites.

### II.1.2. MESURES DE TERRAIN

Au cours de la campagne d'été 80-81, une équipe du laboratoire a réalisé à D 57 un carottage de 200 mètres de profondeur, à l'aide d'un carottier électromécanique. Sur le terrain, la conductivité électrique de la glace a été mesurée le long des carottes, dès leur sortie du carottier.

Nous disposons ainsi d'un enregistrement pratiquement continu de 40 à 200m; ce document de terrain sera la base de toute notre étude. C'est d'après ces mesures, que nous avons sélectionné nos échantillons pour l'analyse conductimétrique et chimique au laboratoire.

D'autre part 48 mesures de densité ont été faites au cours du carottage ; elles nous ont permis d'établir un profil de densité à D 57 ainsi qu'une conversion de mètres réels en mètres de glace (fig.2). Par la suite nous donnerons toujours les profondeurs en mètres de glace.

## II.2. MESURE DE LA CONDUCTIVITE DES CAROTTES DE GLACE

### II.2.1. PRINCIPE DE LA MESURE

Deux appareils identiques ont été utilisés pour les mesures sur le terrain et en laboratoire ; ils ont été conçus et réalisés au laboratoire. L'appareillage est constitué d'un banc de mesure sur lequel est fixée la carotte et le long duquel un système de 2 électrodes défile à vitesse constante. Des contacts individuels assemblés constituent les électrodes ; ils sont montés sur ressort afin d'épouser les irrégularités de surface. Pour éliminer de la mesure la conductivité de surface de l'échantillon, on entoure une des électrodes d'un anneau de garde (Maccagnan,81) ; cet anneau de garde, composé de 30 contacts, est maintenu au même

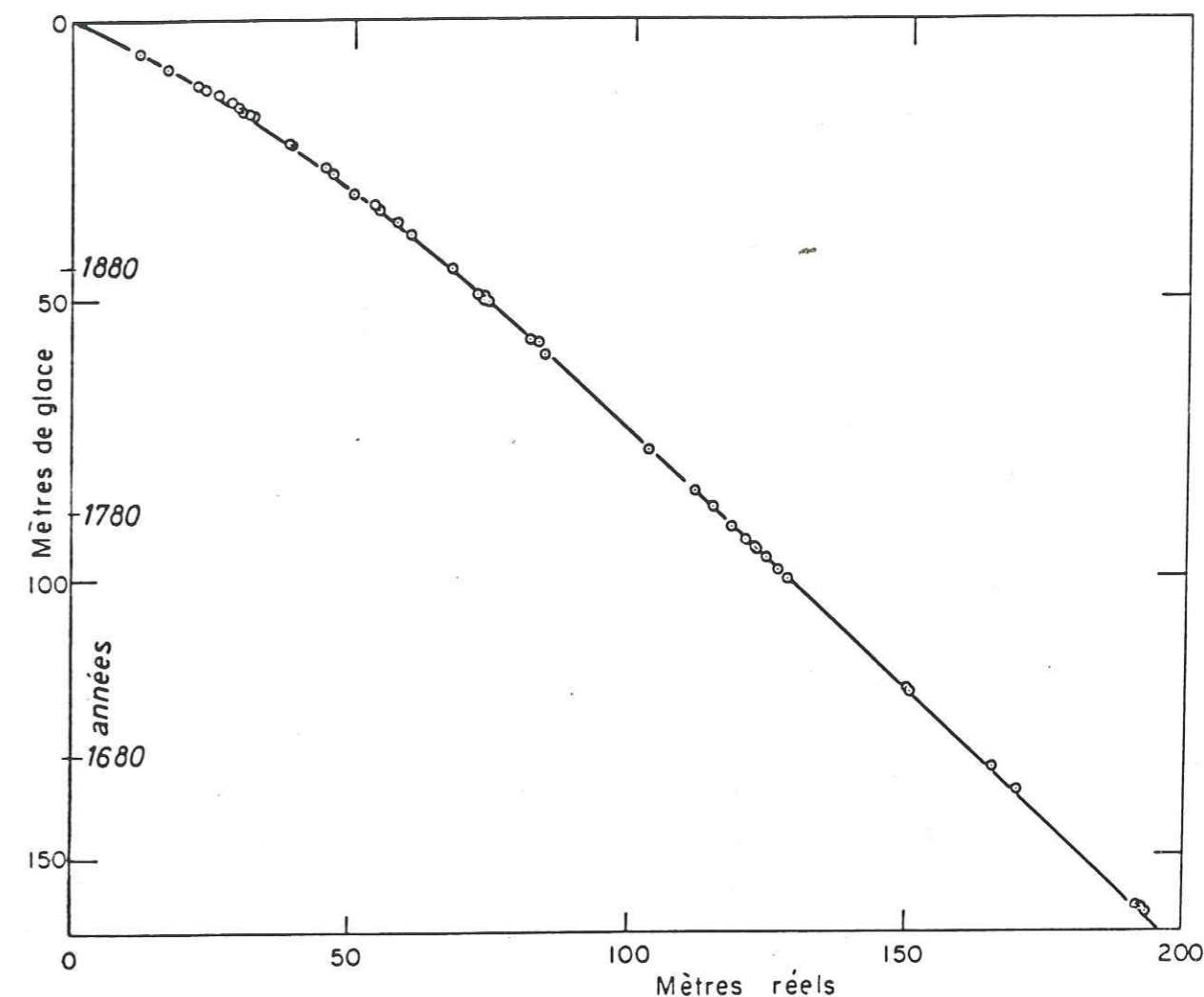


Fig.2 : Conversion mètres réels en mètres de glace, unité utilisée par la suite pour toute l'étude. On a noté des âges approximatifs (à 20% près).

potentiel que l'électrode centrale et récolte aussi une grande partie du courant de surface. Les vitesses de déplacement utilisées sont de 5 mm/s et 25 mm/s (terrain, labo) ; elles excluent ainsi l'effet de polarisation des électrodes et nous permettent d'utiliser une tension continue : 200 ou 250 V.

### II.2.2. MODE OPERATOIRE

La technique utilisée nous permet de mesurer une conductivité en volume de la glace, à travers la carotte.

Pour minimiser les effets dus aux surfaces de contact, celle-ci est fraîchement taillée avant chaque mesure. L'association d'une scie à ruban et d'un banc coulissant où l'on fixe la carotte, permet d'obtenir deux surfaces planes parallèles ; de cette façon, nous enlevons 5 mm de chaque côté et la distance entre électrodes est de 80 mm ;

Quand une carotte est conservée (à -15°C généralement) ne serait-ce que quelques heures, les propriétés diélectriques de la surface changent et le signal conductimétrique décroît. Des tests ont montré la nécessité d'ôter cette pellicule de surface, condition fondamentale pour obtenir une bonne reproductibilité. La carotte ainsi taillée est fixée sur le banc de mesure ; les 2 électrodes sont appliquées sur les plats. Simultanément, on déclenche le déplacement des électrodes, l'application de la ddp et la mise en route du défilement du papier qui enregistre le courant passant entre les 2 électrodes. Au laboratoire, l'enregistrement se fait à l'extérieur de la chambre froide.

#### Remarques sur les conditions de mesure

- La plupart des mesures ont été réalisées à -15°C (sur le terrain entre -15 et -20°C)

- Les mesures ne sont possibles que si les carottes sont en bon état (carottes pas trop fracturées, morceaux suffisamment longs). Cette dernière condition est plus facilement réalisée sur le terrain car les carottes sont moins manipulées : elle a ainsi permis d'avoir un enregistrement pratiquement continu entre 40 et 200 m à D 57. Nous verrons par la suite d'autres raisons qui privilégient les mesures de conductivité sur le terrain.

- 10 minutes suffisent à la découpe et à la mesure d'une carotte de 80 cm. C'est sans doute la préparation qui prend le plus de temps : mise sous gaine, repérage haut et bas etc., mais cette préparation nous a permis d'observer les carottes et aussi de repérer des couches de glace sans bulle (glace bleue), d'1 mm d'épaisseur environ.

### II.2.3. DEPOUILLEMENT DES ENREGISTREMENTS

Un exemple d'enregistrement est donné figure 3. A chaque extrémité de la carotte, nous observons une chute de courant, que nous attribuons aux "effets de bord". Le début et la fin de l'enregistrement ne correspondent pas exactement aux extrémités de l'échantillon, un décalage de 1 à 2 cm étant possible lors de l'application des électrodes. Connaissant cette incertitude, nous portons en abscisse les profondeurs du haut et bas de la carotte de glace. En ordonnée, nous indiquons un courant sensiblement égal à celui passant entre les électrodes. Cette mesure n'étant pas absolue, elle ne nous permet pas de calculer la conductivité de la glace. Il faudrait, en outre, pour cela connaître exactement la section dans laquelle se fait la conduction. Pour notre étude, des mesures absolues ne sont pas nécessaires ; les enregistrements obtenus suffisent pour repérer des niveaux "anormaux" et ainsi choisir les carottes de glace pour l'analyse chimique comparative.

L'exploitation d'enregistrements de conductivité sur des séquences courtes ne pose aucun problème. A D 57, les mesures effectuées en continu de 40 m à 200 m de profondeur représentent plusieurs dizaines de mètres de papier enregistreur. Les tests de reproductibilité décrits au paragraphe suivant montrent qu'il vaut mieux travailler sur l'enregistrement de terrain. Donc un enregistrement digital aurait été utile et améliorerait la résolution obtenue en analogique ( $\approx 1$  cm). Nous avons donc été amenés à réaliser un "profil moyenné" que nous décrivons dans la partie "résultats".

## II.2.4. TESTS REALISES

### II.2.4.1. Reproductibilité

A D 57, dès que les électrodes ont été utilisables, (densité de 0,7) soit vers 40 m, la conductivité continue a été mesurée le long des carottes par Michel Creseveur. Ces mesures ont eu lieu de janvier 81 à février 81, date de la fin du carottage. La totalité des échantillons est arrivée fin avril à Grenoble, après avoir été transportée à des températures négatives. Les carottes ont alors été conservées à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ces conditions ont minimisé les transformations de la glace. De nouvelles mesures de conductivité ont permis de tester la reproductibilité de la méthode, environ 5 mois s'étant écoulés entre la première et la deuxième mesure.

Nous avons remarqué qu'il était indispensable de retailler 2 plats frais le long des carottes ; cette condition étant respectée, 80 % des mesures sont reproductibles : nous donnons figure 4 un enregistrement terrain et celui réalisé en laboratoire 5 mois après. L'amplitude du signal obtenu en laboratoire est toujours plus faible ; ceci est d'ailleurs une caractéristique de deux mesures successives, quel que soit le temps écoulé entre elles : la figure 5 présente 2 enregistrements réalisés à 5 minutes d'intervalle. Pour des laps de temps de cet ordre, une polarisation des électrodes est une explication qualitative possible (déplacement des porteurs de charges vers les électrodes et échange électrons-porteurs positifs au niveau des électrodes) ; quand plusieurs jours voire plusieurs mois séparent deux mesures, l'atténuation du courant moyen peut être attribuée à une recristallisation de la glace.

Certaines carottes présentaient lors de la mesure sur le terrain, des valeurs de courant très élevées (de l'ordre de  $10^{-3}\text{ A}$ ) et ce sur quelques centimètres de glace seulement. Ces maxima n'apparaissent plus lors de la mesure au laboratoire. Une anomalie due au système de mesure a été écartée ; les hypothèses avancées ne mettent pas en cause les impuretés présentes dans la glace mais plutôt des changements dans la structure physique de la glace. Nous n'avons pas porté notre étude sur l'interprétation de ces phénomènes. Néanmoins cette non-reproductibilité d'anomalies montre la nécessité de la mesure sur le terrain, la glace étant fraîchement prélevée de son site de formation.

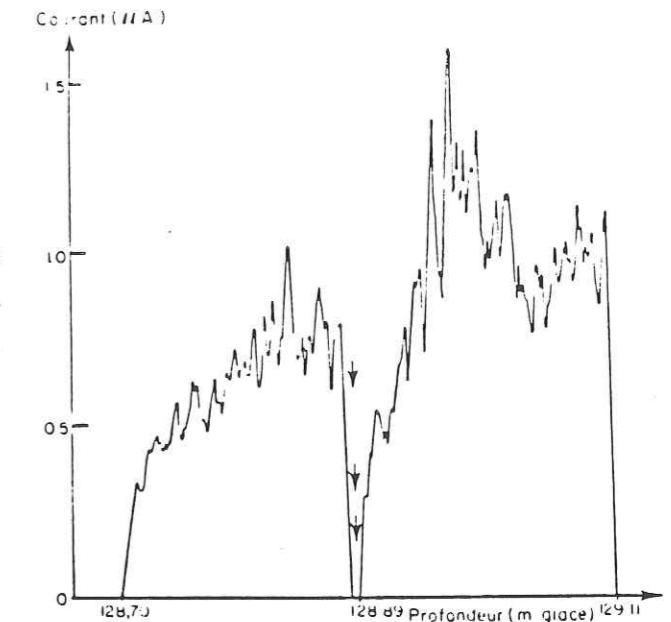


Fig. 3 : Exemple d'enregistrement de la conductivité mesurée le long d'une carotte de glace (à D 57). La tension appliquée est de 250 volts.

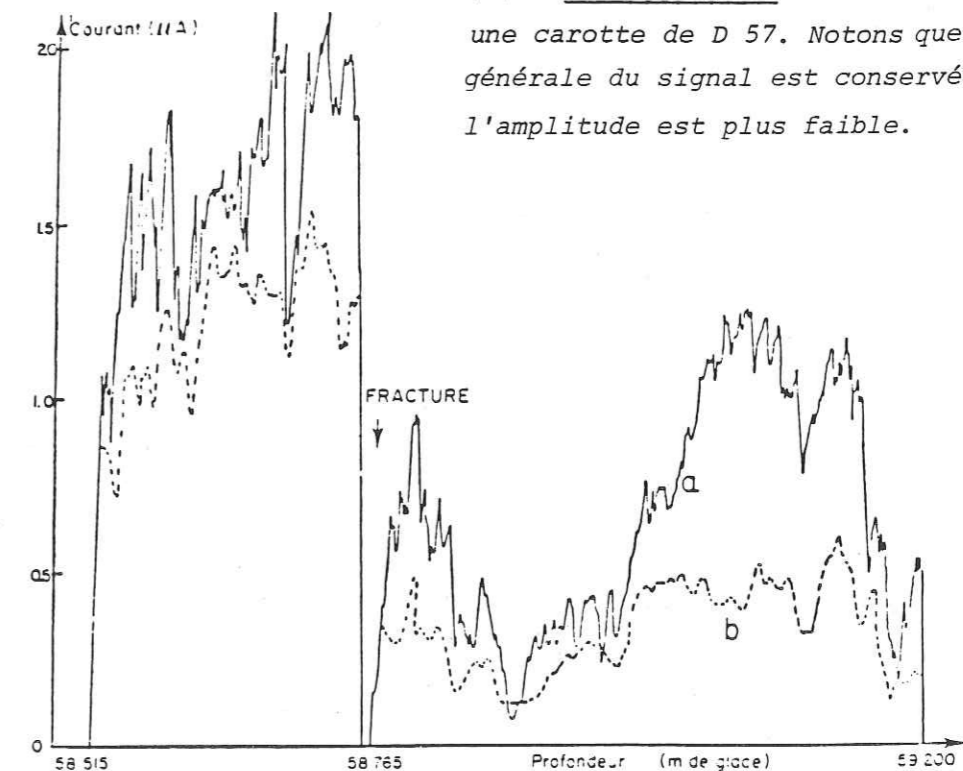


Fig. 4 : Conductivité mesurée sur le terrain (a) et 5 mois après au laboratoire (b) sur une carotte de D 57. Notons que l'allure générale du signal est conservée et que l'amplitude est plus faible.

Pour notre étude, nous considérons que la conductivité de la glace due à des paramètres chimiques ne varie pas, supposant par là que l'état solide gèle les réactions possibles entre impuretés (pas de neutralisation) et que celles-ci ne diffusent plus. L'information chimique est conservée dans la glace, même des années après. Ajoutant à cela la bonne reproductibilité de la méthode, nous pouvons essayer d'évaluer le rôle des impuretés dans la conductivité mesurée le long des carottes.

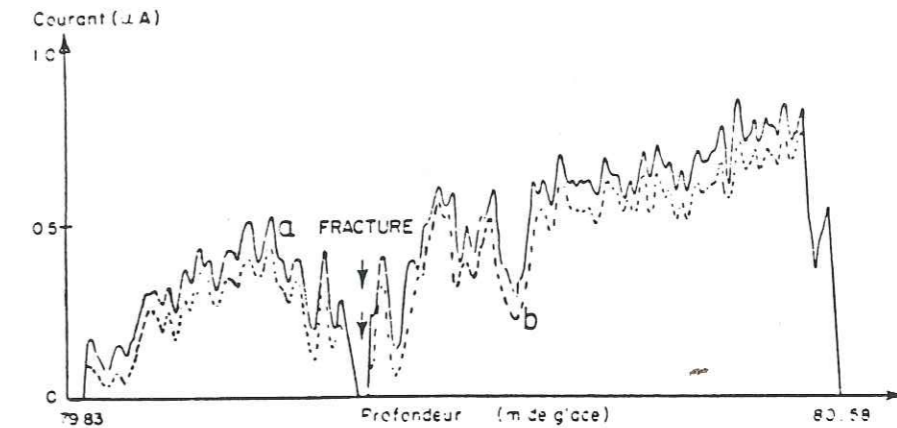
#### II.2.4.2. Mesures avec électrodes de surface

Deux électrodes distantes de 8 mm se déplacent sur une surface plane taillée le long de la carotte. La tension appliquée est de 200 volts et la vitesse de défilement de  $25 \text{ mm s}^{-1}$ . Plusieurs échantillons ont été mesurés avec les deux méthodes. Nous résumons ici les observations empiriques faites :

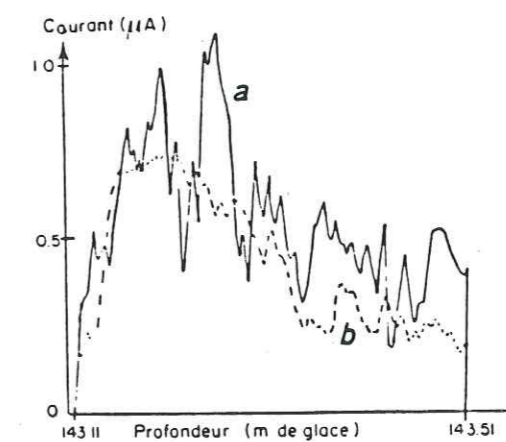
- le courant mesuré avec les électrodes de surface est plus faible (de  $0,2 \mu\text{A}$  en moyenne) ;
- les variations fines n'apparaissent pas sur les courbes de mesure de surface ; ces courbes ont néanmoins la même enveloppe que celles obtenues par la mesure en volume (fig.6) : les deux méthodes mesurent la même conductivité ;
- après 24 h de stockage à  $-15^\circ\text{C}$  et sans retailler de surface fraîche, la mesure de surface n'est pas du tout reproductible alors que la mesure de volume n'a que faiblement changé ;
- des mesures réalisées à  $-7^\circ\text{C}$  et  $-15^\circ\text{C}$  n'affectent pas la conductivité mesurée à travers la carotte ; par contre le courant enregistré entre les électrodes à la surface de la glace est plus important à  $-7^\circ\text{C}$  qu'à  $-15^\circ\text{C}$ .

Ces deux dernières observations mettent en évidence la conduction de surface ; sa contribution sur la mesure en volume apparaît négligeable.

Nous discuterons la méthode utilisée (entre autre, par comparaison avec celle d'autres auteurs).



*Fig.5 : Enregistrements effectués à 5 mn d'intervalle  
a = première mesure  
b = deuxième mesure  
On remarque que l'amplitude du 2ème signal est plus faible.*



*Fig.6 : Mesures de la conductivité avec  
a - la méthode en volume  
b - les électrodes de surface*

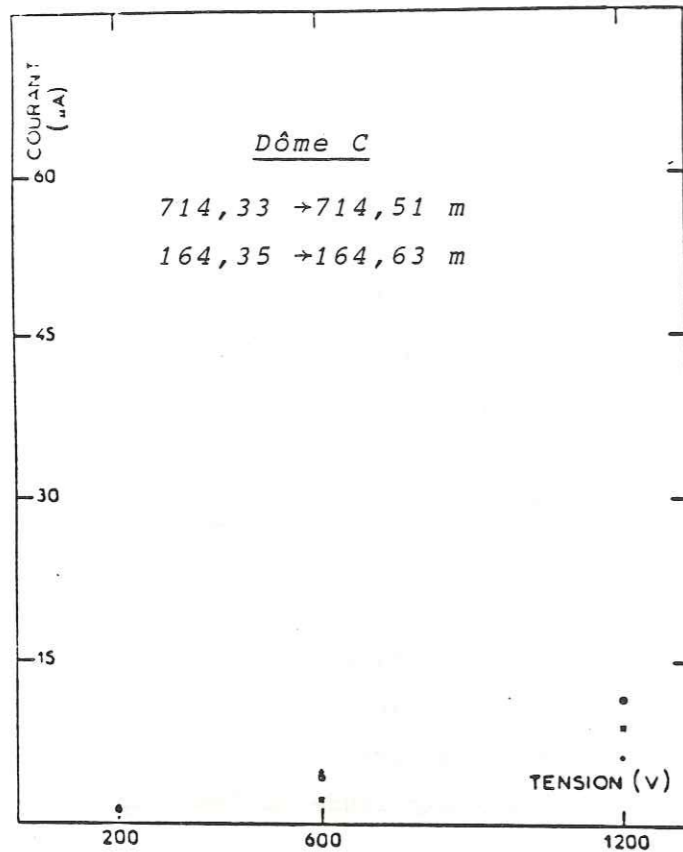
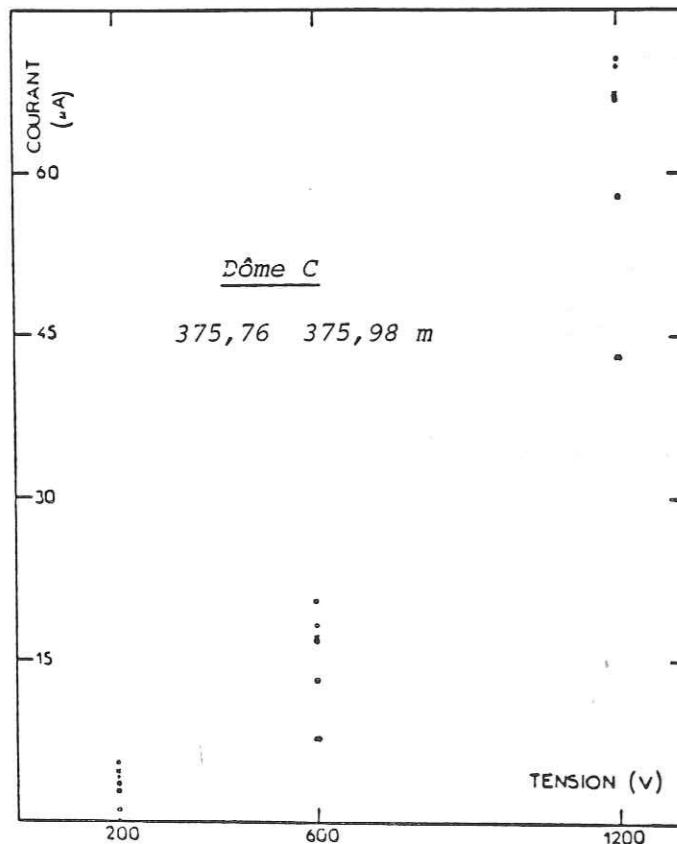
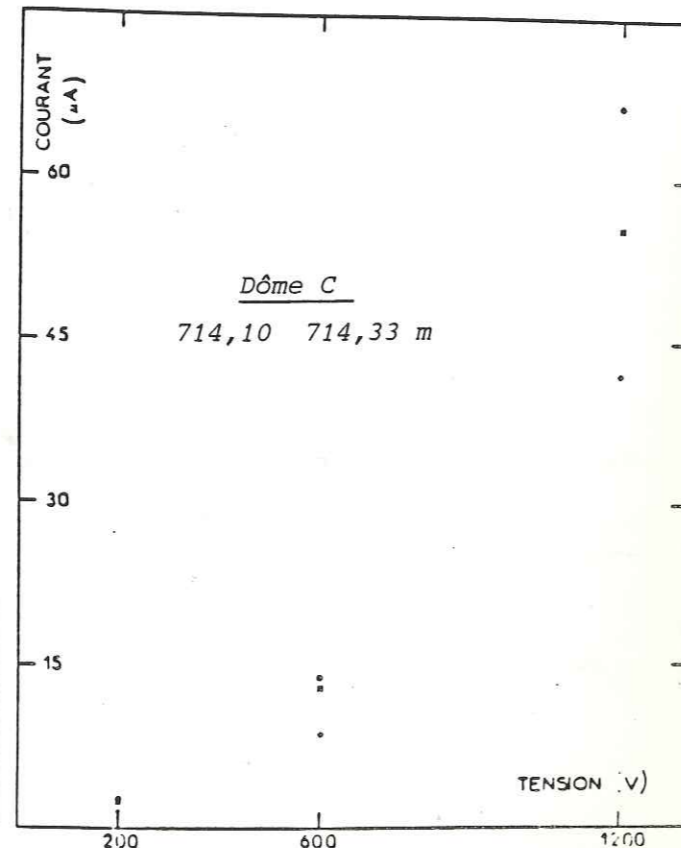


Fig. 7 a

Tests réalisés sur des carottes contenant peu d'impuretés (1,56  $\mu\text{Eq}/\ell$  de sulfate ; 0,24  $\mu\text{Eq}/\ell$  de nitrate). La relation est linéaire.

Fig. 7 b : Echantillons contenant 0,65  $\mu\text{Eq}/\ell$  de nitrateFig. 7 c : Echantillons contenant 5,5  $\mu\text{Eq}/\ell$  de sulfate

### II.2.4.3. Mesures à tension variable

Nous avons été amenés à observer le comportement de la conductivité des carottes de glace en fonction de la tension appliquée. Pour ce faire, nous disposons d'une alimentation Haute Tension pouvant fournir de 200 à 1200 Volts. Une fois l'échantillon fraîchement taillé, les passages à différentes tensions sont effectués à la suite, conservant ainsi les mêmes conditions de mesure.

Les tests ont été réalisés sur des échantillons de glace provenant du Dôme C. Nous présentons sur la fig. 7 quelques résultats pour 4 profondeurs différentes au Dôme C : 164 m, 375 m, 714,10 m, 714,50 m, à tension croissante 200, 600, 1200 volts.

Nous donnerons plus loin l'interprétation possible de ces observations en relation avec les concentrations en impuretés contenues dans la glace.

Il est important de préciser que toutes nos mesures de conductivité ont été faites avec une tension appliquée basse (200 volts, parfois 250 volts); en particulier c'est le cas de toutes les mesures réalisées sur le terrain qui représentent l'essentiel de notre étude. Les tests à haute tension présentent un grand intérêt quant à l'explication des résultats présentés dans les paragraphes suivants.

## II.3. MESURES EFFECTUEES SUR L'EAU DE FUSION

### II.3.1. OBTENTION DES ECHANTILLONS LIQUIDES

Les concentrations des éléments que nous allons mesurer sont très faibles :  $\text{H}^+$  1 à 10  $\mu\text{eq}/\ell$ ,  $\text{NO}_3^-$  0,25 à 3  $\mu\text{eq}/\ell$  (Delmas et al. 82); il faut donc nous affranchir

de toute contamination en prenant les plus grandes précautions. Nous avons effectué divers tests de décontamination que nous décrivons ci-après. Toutes les manipulations décrites sont effectuées en salle propre, en vêtements et gants "blancs".

Nos échantillons sont obtenus par recarottage à l'aide d'une sonde chaude, des carottes de glace ou de névé (Aristarain 80) (fig. 8).

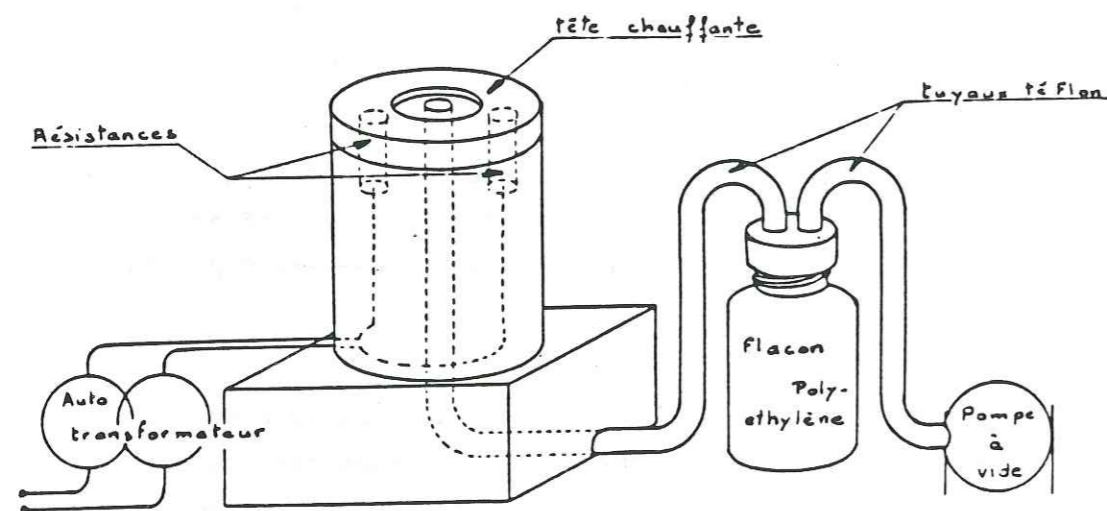


Fig. 8 : Schéma de la sonde à recarotter. La carotte de glace ( $\varnothing$  8 cm) est placée sur la tête chauffante ( $\varnothing$  6 cm). L'aspiration de l'eau de fusion se fait en continu par un tuyau en téflon jusque dans le flacon. En prélevant ainsi seulement le coeur de la carotte, nous obtenons des échantillons propres.

Nous avons fabriqué des carottes synthétiques à partir d'eau ultra-pure gelée à  $-15^{\circ}\text{C}$  ; elles ont été recarottées à la sonde et des mesures sur de l'eau de fusion obtenue montrent la faible contamination de cette méthode :

|                    | eau | sonde |                  |
|--------------------|-----|-------|------------------|
| H+                 | 0,5 | 0,9   | $\mu\text{eq/l}$ |
| $\text{NO}_3^-$    | 0   | 2     | ppb              |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0   | 3     | ppb              |

Tableau II.1.  
un blanc de la sonde  
de recarottage

Pour éviter une contamination due au contact avec l'extrémité des carottes à échantillonner, nous rinçons la sonde à l'eau ultra-pure et éliminons toujours la première eau de fusion récupérée. Nous avons choisi un découpage tous les 3 cm en moyenne (soit 10 échantillons par an) ; l'eau de fusion est recueillie dans des flacons de polyéthylène de 60 ml. La décontamination de ces flacons nécessite un lavage soigneux : prélavage à l'eau primaire, stockage pendant 12 heures remplis d'eau, passage au four à micro-ondes et rinçage à l'eau ultra-pure (2 fois déionisée). Après séchage sous hotte filtrée, les flacons sont mis sous gaine individuelle. Nous avons ainsi préparé plus de 1000 flacons.

Dès que le recarottage est terminé, les échantillons sont gelés pour éviter une adsorption au cours du temps.

La position de nos échantillons liquides dans la carotte mesurée en conductivité est obtenue à 1 cm près.

### II.3.2. MESURE DE L'ACIDITE

La détermination de l'acidité de nos échantillons est fondamentale si nous voulons préciser la relation liant la teneur en protons de l'eau de fusion à la conductivité de l'échantillon de glace correspondant. Les protons contenus dans nos échantillons liquides proviennent, d'une part de la présence des acides forts stockés dans la neige tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , d'autre part de la dissociation du gaz carbonique atmosphérique. La technique analytique mise au point par Legrand (80) permet de s'affranchir de cette influence du  $\text{CO}_2$ .

C'est cette méthode que nous avons utilisée avec un appareillage identique. Le volume de l'échantillon a été fixé à 5 cc ; la mesure dure une dizaine de minutes et nous obtenons une reproductibilité de  $0,2 \mu\text{eq/l}$ .

Nous avons ainsi déterminé l'acidité de tous nos échantillons sélectionnés à partir de la mesure de conductivité continue.

### II.3.3. MESURES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

#### II.3.3.1. Conditions opératoires

L'analyse des ions présents dans nos échantillons (essentiellement  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) a été réalisée par chromatographie en phase liquide ; l'appareil est un chromatographe à ions Dionex Model 10. 10 cc d'échantillon sont injectés à l'aide d'une seringue soigneusement rincée à l'eau déionisée entre chaque injection. L'échantillon passe d'abord dans une colonne de séparation qui retarde sélectivement le passage des ions ; la phase mobile qui les transporte, l'éluant, est une solution basique dans le cas des anions, acide dans le cas des cations. Les caractéristiques des colonnes et les compositions des solutions chimiques utilisées sont données dans le tableau II.2. La colonne de neutralisation abaisse la conductivité de l'éluant permettant ainsi au conductimètre de détecter le passage de petites quantités d'ions. Un exemple d'enregistrement est donné figure 9, ainsi que les temps de rétention des principaux ions mesurés.

Après chaque série d'analyses, il est nécessaire de régénérer les colonnes : 40 mn de régénération à un débit de 30 % x 460 m/h suivie de 90 mn de rinçage. Ce conditionnement est nécessaire pour avoir une bonne stabilisation de la ligne de base obtenue en 6 heures pour les anions. On évalue la limite de détection comme étant égale à deux fois les fluctuations de la ligne de base (Legrand et al.82, soumis).

|                        | mesures anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ )      | mesures cations |
|------------------------|--|-----------------|
| éluant                 | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,002 M / $\text{NaHCO}_3$ 0,0025 M | HCl 0,003 M     |
| débit                  | 60 % x 460 m/h = 276 m/h                                     | 60 % x 460 m/h  |
| colonne séparation     | 4 x 250 mm   | 6 x 250 mm      |
| colonne neutralisation | 6 x 250 mm   | 9 x 100 mm      |
| régénération           | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N                                  | Na OH 1 N       |

Tableau II.2.

#### II.3.3.2. Etalonnages, précision des mesures

Les ions sont identifiés grâce à leur temps d'éluion ; leur quantité est déduite de la hauteur des pics obtenus, par comparaison avec des étalons de composition ionique connue. Les concentrations des étalons sont choisies en fonction des teneurs typiques de la glace antarctique. Ils sont réalisés à partir d'une "solution mère" et d'eau deux fois déionisée. La pente de l'étalonnage obtenu peut varier d'un jour à l'autre (température, état de la colonne..) et nous avons passé quelques étalons lors de chaque série d'analyses ; pour les deux principaux ions mesurés,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , nous donnons :

- les étalonnages obtenus avec 12 niveaux de concentration
- l'erreur estimée à 95 % du seuil de confiance
- le coefficient de corrélation obtenu.

Les calculs sont donnés en annexe .

| concentration c (ppb) | hauteur h (cm) |
|-----------------------|----------------|
| 0                     | 0,0            |
| 20                    | 3,2            |
| 40                    | 5,5            |
| 60                    | 8,7            |
| 80                    | 12,7           |
| 100                   | 15,2           |
| 120                   | 19,5           |
| 140                   | 22,7           |
| 160                   | 27,0           |
| 180                   | 29,5           |
| 200                   | 34,0           |
| 250                   | 44,0           |

$\text{SO}_4^{2-}$

$h = 0,1751 c - 1,197$

$r = 0,998$

erreur estimée (95%) = 11 ppb

Tableau II.3.: étalonnage  $\text{SO}_4^{2-}$



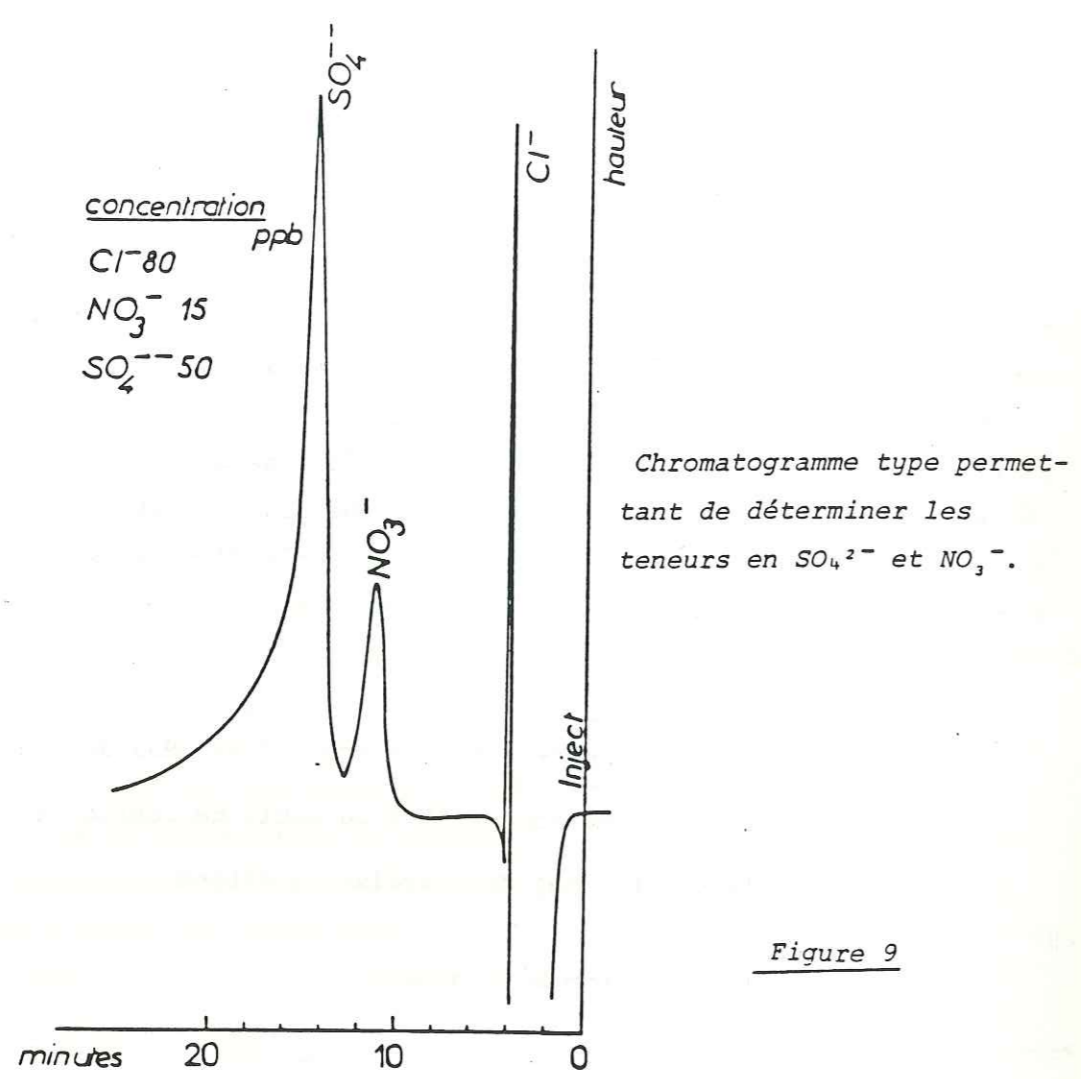
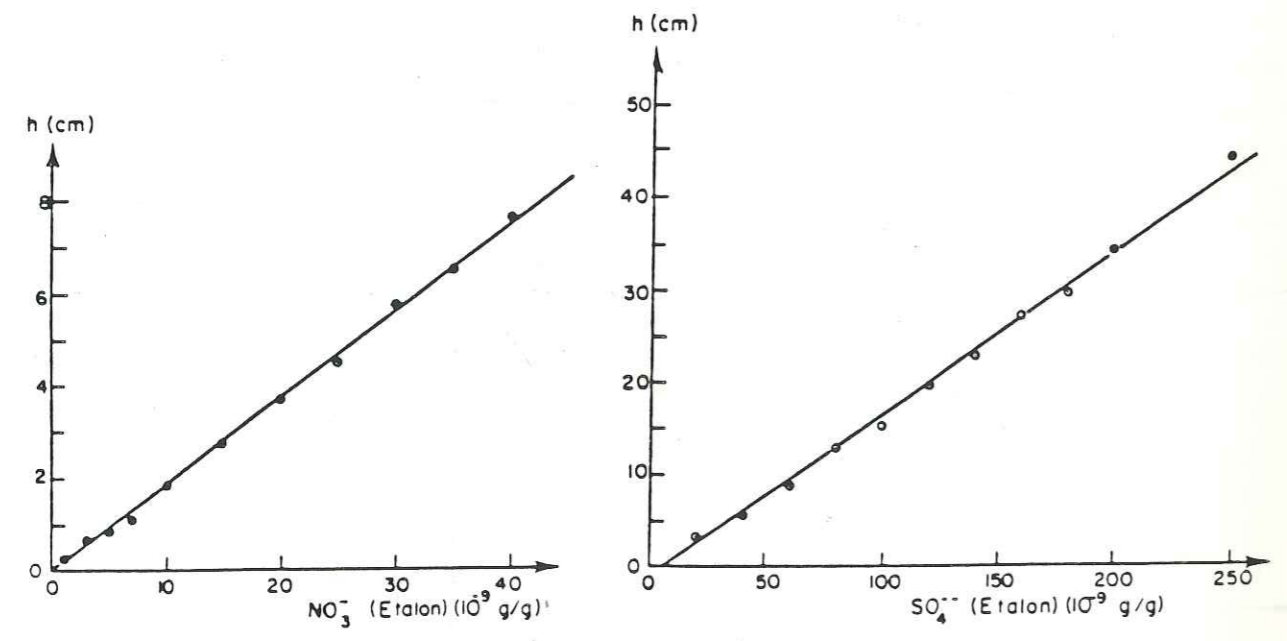


Figure 9



Droites d'étalonnage obtenues à partir de 12 niveaux étalons

| concentration<br>c (ppb) | hauteur<br>h (cm) |
|--------------------------|-------------------|
| 0                        | 0,00              |
| 1                        | 0,25              |
| 3                        | 0,65              |
| 5                        | 0,85              |
| 7                        | 1,10              |
| 10                       | 1,85              |
| 15                       | 2,75              |
| 20                       | 3,70              |
| 25                       | 4,50              |
| 30                       | 5,75              |
| 35                       | 6,50              |
| 40                       | 7,60              |

$\text{NO}_3^-$

$$h = 0,1885 c - 0,041$$

$$r = 0,999$$

erreur estimée (95%) = 1,3 ppb

Tableau II.4.:étalonnage  $\text{NO}_3^-$

Les droites d'étalonnages obtenues sont présentées figure 9. Nous devons noter que les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  sont données à  $\pm 11 \text{ ppb} = \pm 0,2 \mu\text{eq/l}$  et celles de  $\text{NO}_3^-$  à  $\pm 1,3 \text{ ppb} = \pm 0,02 \mu\text{eq/l}$ .

#### II.3.4. MESURE DE LA TENEUR EN DEUTERIUM

Afin de préciser la position des hivers et des étés, nous avons réalisé un découpage tous les 3 cm sur certains échantillons destinés aux mesures de  $\delta D \text{ ‰}$ . Associées aux teneurs en impuretés, elles nous permettent de situer leur arrivée au cours de l'année. Ces mesures ont été effectuées au CEN de Saclay par spectrométrie de masse, la précision obtenue étant de 0,3 ‰ (échelle  $\delta$ ).

### CHAPITRE III

#### RESULTATS

#### III.1. MESURES DE CONDUCTIVITE

##### III.1.1. GENERALITES SUR LE PROFIL CONDUCTIMETRIQUE DE D 57

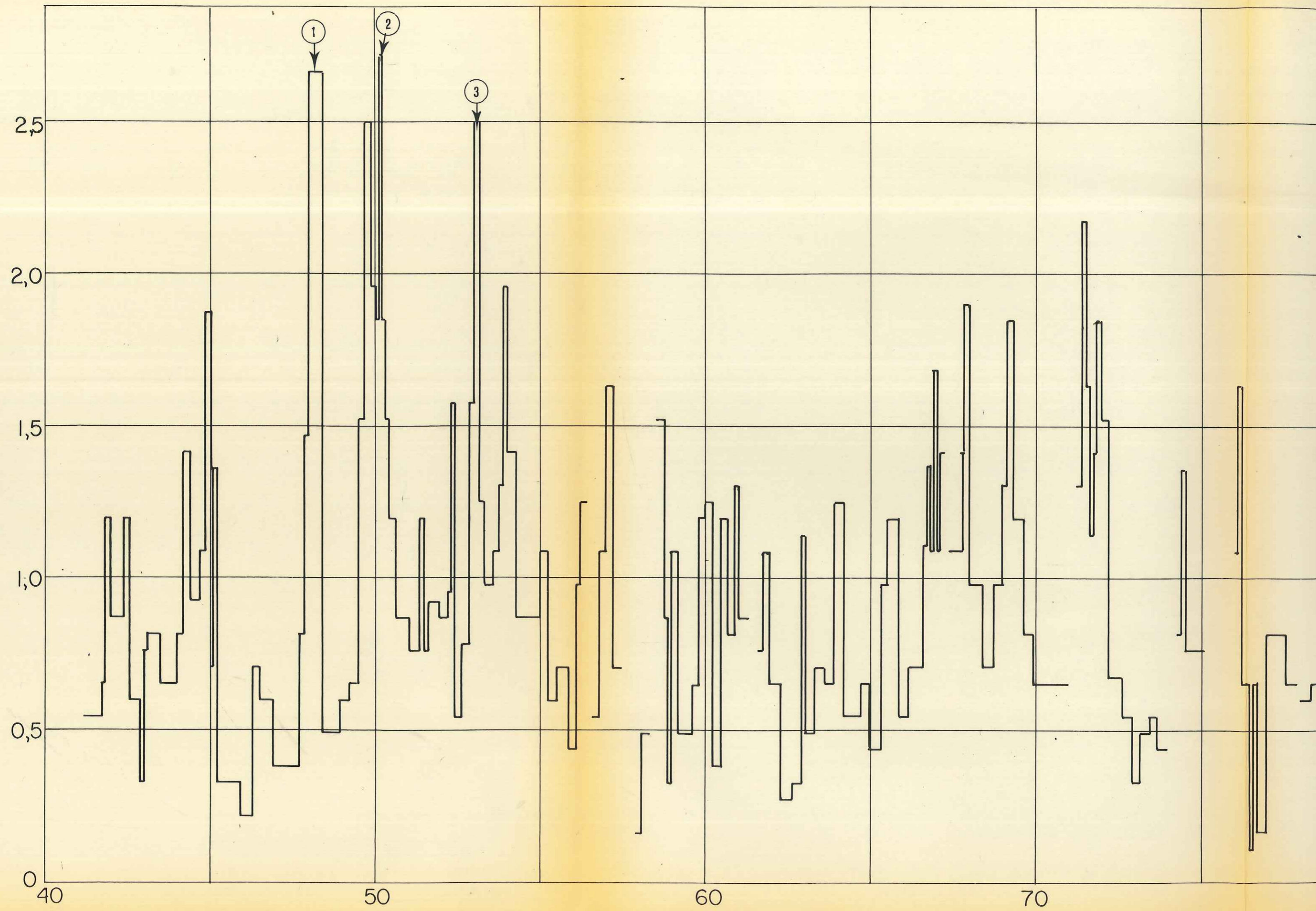
A partir des mesures de conductivité effectuées le long des carottes sur le terrain, et dans un souci de lisibilité, nous avons établi un profil moyenné entre 40 et 200 mètres de profondeur. La courbe, présentée sur la figure 10, est obtenue en prenant une valeur moyenne du courant tous les 20 cm environ.

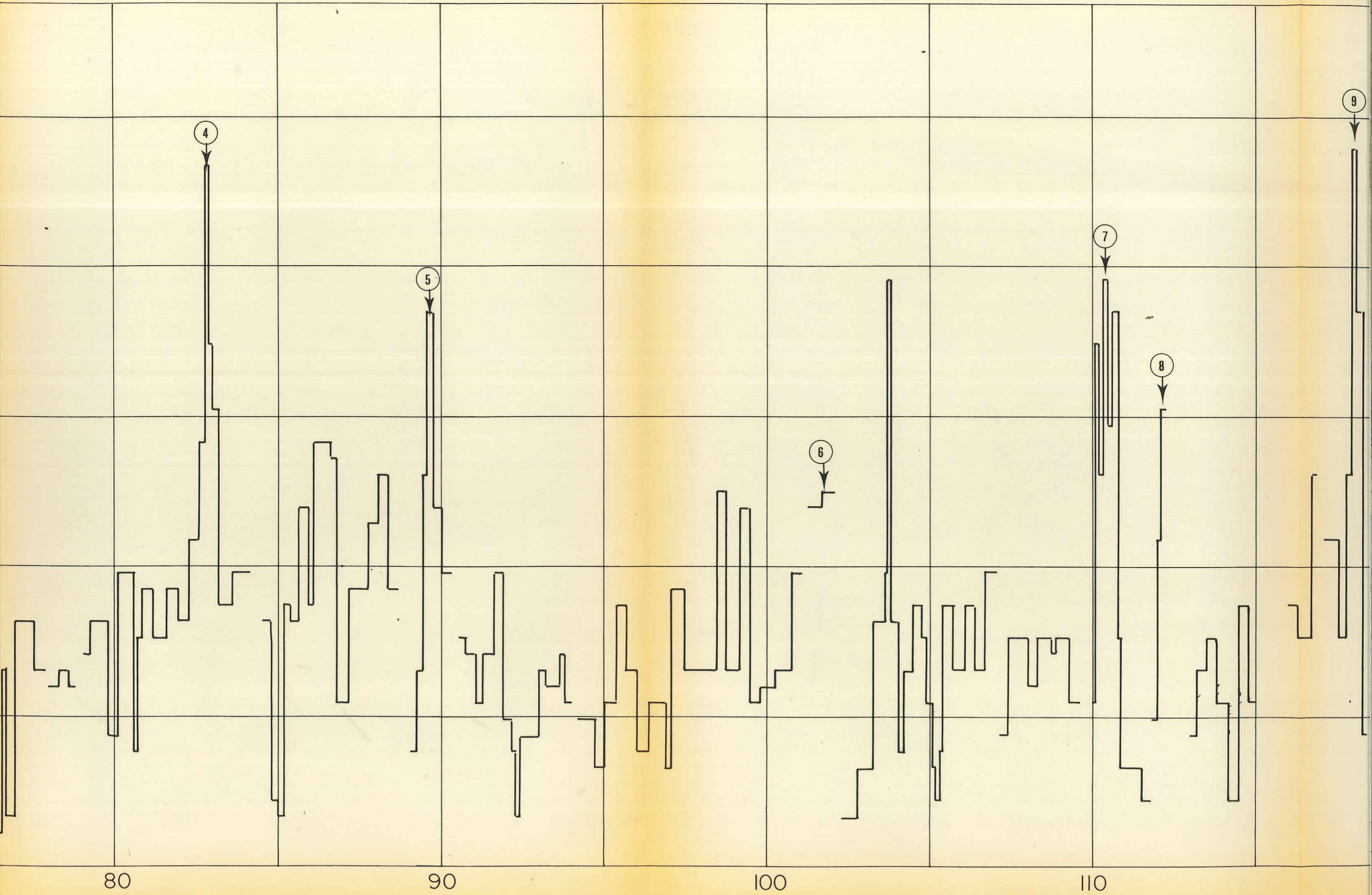
Le bruit de fond de la conductivité le long du profil est de  $0,5 \mu\text{A}$  ; à l'échelle des 120 mètres étudiés, ce bruit de fond ne montre aucune tendance en fonction de la profondeur. Nous observons des maxima de courant entre  $1,5$  et  $3 \mu\text{A}$ , mais aucune fluctuation périodique, en particulier saisonnière, n'apparaît.

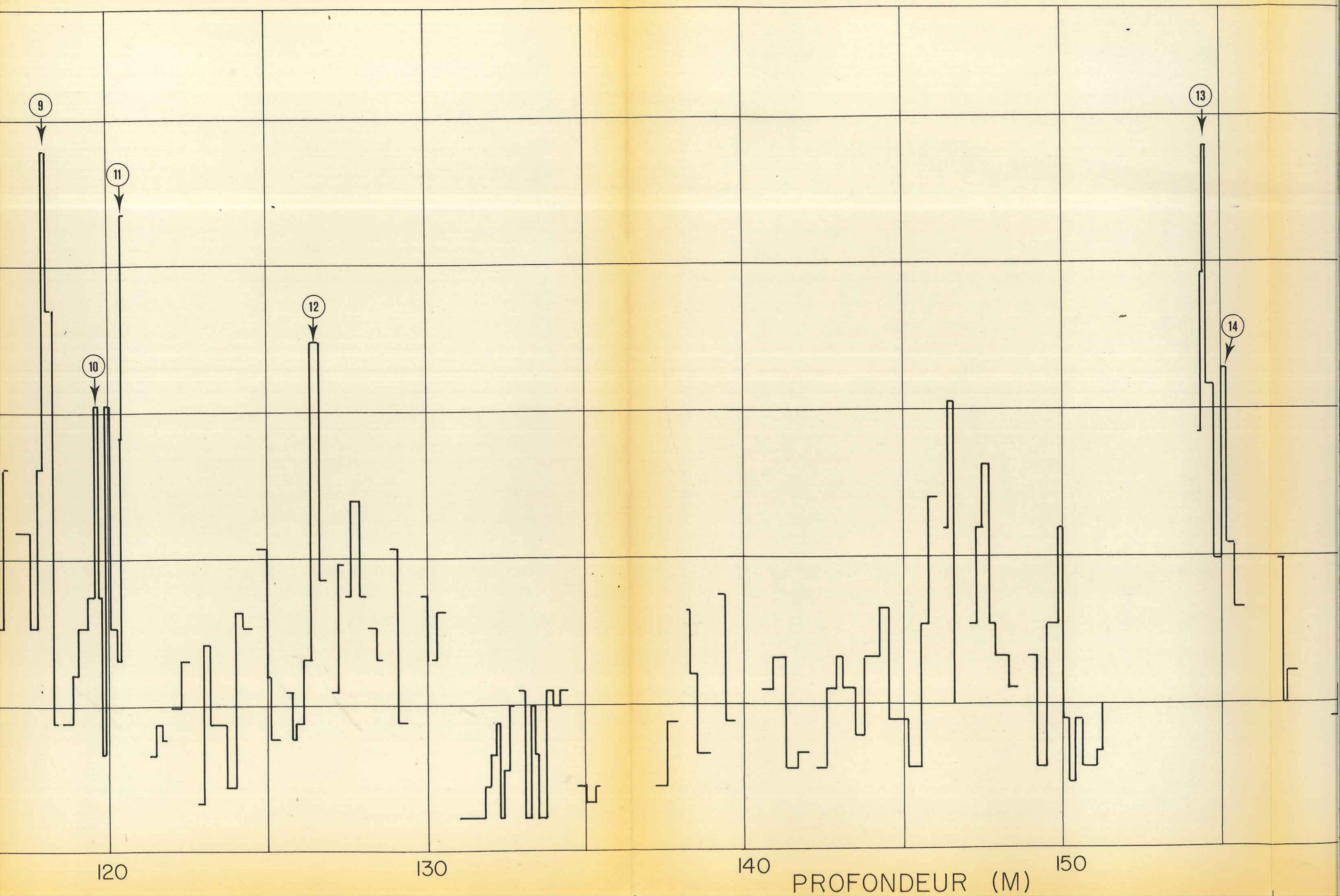
Fig.10

*Profil moyenné de la conductivité de 40 à 160 mètres de profondeur à D 57 (mètres de glace).*

COURANT ( $\mu A$ )







9

11

12

10

13

14

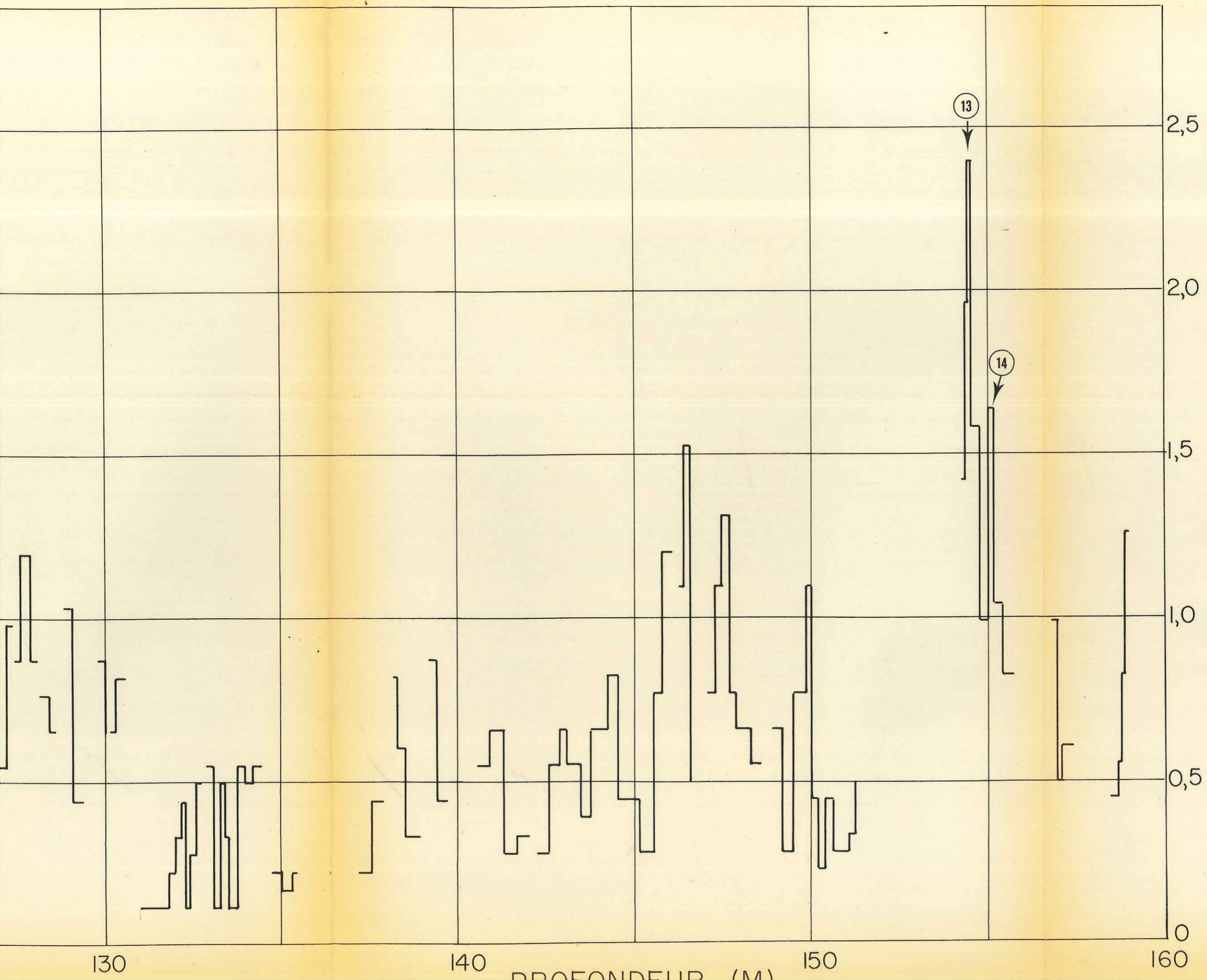
120

130

140

150

PROFONDEUR (M)



On peut remarquer que ce profil moyenné n'est pas continu ; en effet, à partir de 70 mètres , il manque certaines mesures de conductivité, et cela de plus en plus fréquemment jusqu'à 160 mètres ; en-dessous de cette profondeur, nous n'avons d'ailleurs que des mesures très discontinues et nous ne les avons pas reportées ici. L'impossibilité d'effectuer ces mesures est due au mauvais état des carottes de glace (voir les remarques dans le paragraphe II.2.2.), le nombre d'échantillons brisés augmentant en fonction de la profondeur.

### III.1.2. CHOIX DES ECHANTILLONS POUR L'ETUDE CHIMIQUE

Comme nous ne pouvions pas analyser la totalité de la carotte en chimie, nous avons dû sélectionner certains niveaux de conductivité.

Nous avons ainsi choisi une dizaine de "pics" (numérotés de 1 à 14 sur la figure 10) parmi tous les niveaux dépassant  $1,5 \mu\text{A}$  : tous ceux entre 2 et  $3 \mu\text{A}$  mais aussi certains autres autour de  $1,5 \mu\text{A}$ . Pour pouvoir les interpréter, nous avons réalisé une étude chimique détaillée de chacun d'eux, à savoir la mesure de l'acidité, des teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ .

Par ailleurs, l'étude de deux séquences continues de 5 mètres, une dans le névé, l'autre dans la glace, a permis d'explorer les niveaux de concentration des trois ions précités, non seulement au moment d'évènements exceptionnels (pics) mais aussi en région dite de bruit de fond (courant  $\approx 0,5 \mu\text{A}$ ).

Enfin, nous avons jugé utile de remesurer la conductivité au laboratoire de tous les échantillons solides sélectionnés pour l'analyse chimique (voir au paragraphe II.2.4.1. la question de la reproductibilité des mesures conductimétriques).

## III.2. ANALYSES CHIMIQUES

Le détail des analyses chimiques est donné en annexe sous forme de tableaux. Nous ne présenterons ici que des valeurs moyennes.

### III.2.1. Tableaux récapitulatifs

Les tableaux III.1 et 2 rassemblent les résultats des mesures portant respectivement sur les séquences continues et sur les quatorze pics sélectionnés.

#### a/séquences continues

| profondeur étudiée<br>(en m de glace)                         | découpage moyen<br>(en cm de glace) | teneurs moyennes (en $\mu\text{Eq}/\ell$ ) |                            |                            |
|---|-------------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
|   |                                     | $\text{H}^+$                               | $\text{SO}_4^{2-}$         | $\text{NO}_3^-$            |
| 47,31 - 53,59   | 2 , 3                               | 2,54 (1,60)                                | 1,20 (1,40)                | 0,70 (0,56)                |
| 117,60 - 122,58<br>dont<br>117,70 - 118,47<br>120,24 - 120,49 | 2 , 3                               | 2,99 (2,12 )                               | 0,44 (0,43)<br>5,52 (2,33) | 1,59 (0,85)<br>1,03 (0,49) |

Tableau III.1 : Résultats des analyses chimiques pour les deux séquences de 5 m étudiées en continu et en détail. Pour les carottes de 47,31 à 53,59m un échantillonnage tous les 3 cm a été effectué pour la détermination de la teneur isotopique en deutérium. Les écarts types ( $\sigma$ ) sont donnés entre parenthèses.

b/ cas des pics

Le découpage est de 2,3 cm en moyenne. Pour chaque pic, nous ne donnons ici que la valeur maximale du courant ainsi que les teneurs en  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  de l'échantillon correspondant.

| n° | profondeur (m glace) | courant ( $\mu A$ ) | $H^+$ ( $\mu eq/l$ ) | $SO_4^{2-}$ ( $\mu eq/l$ ) | $NO_3^-$ ( $\mu eq/l$ ) |
|----|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1  | 48 48,37             | 2,5                 | 8,80                 | 7,75                       | 0,74                    |
| 2  | 49,49 49,94          | 3,0                 | 5,06                 | 3,0                        | 0,46                    |
|    | 49,94 50,41          | 3,0                 | 7,71                 | 5,20                       | 0,70                    |
| 3  | 52,80 53,02          | 2,5                 | 4,18                 | 2,07                       | 0,53                    |
| 4  | 82,57 83,11          | 2,5                 | 2,50                 | 0,51                       | 0,82                    |
| 5  | 88,67 89,99          | 2,0                 | 4,56                 | 0,80                       | 1,87                    |
| 6  | 101,26 101,56        | 1,3                 | 3,20                 | 0,60                       | 1,24                    |
| 7  | 110,09 110,76        | 1,6                 | 4,52                 | 0,90                       | 3,70                    |
| 8  | 111,69 111,96        | 1,9                 | 4,35                 | 1,31                       | 2,02                    |
| 9  | 117,76 118,47        | 2,5                 | 4,77                 | 0,93                       | 2,85                    |
| 11 | 120,25 120,49        | 2,5                 | 15,54                | 14,23                      | 0,96                    |
| 12 | 126,44 126,63        | 1,5                 | 3,29                 | 1,0                        | 1,38                    |
| 13 | 153,99 155,26        | 2,7                 | 9,46                 | 7,78                       | 0,65                    |

Tableau III.2 : Résultats relatifs aux pics

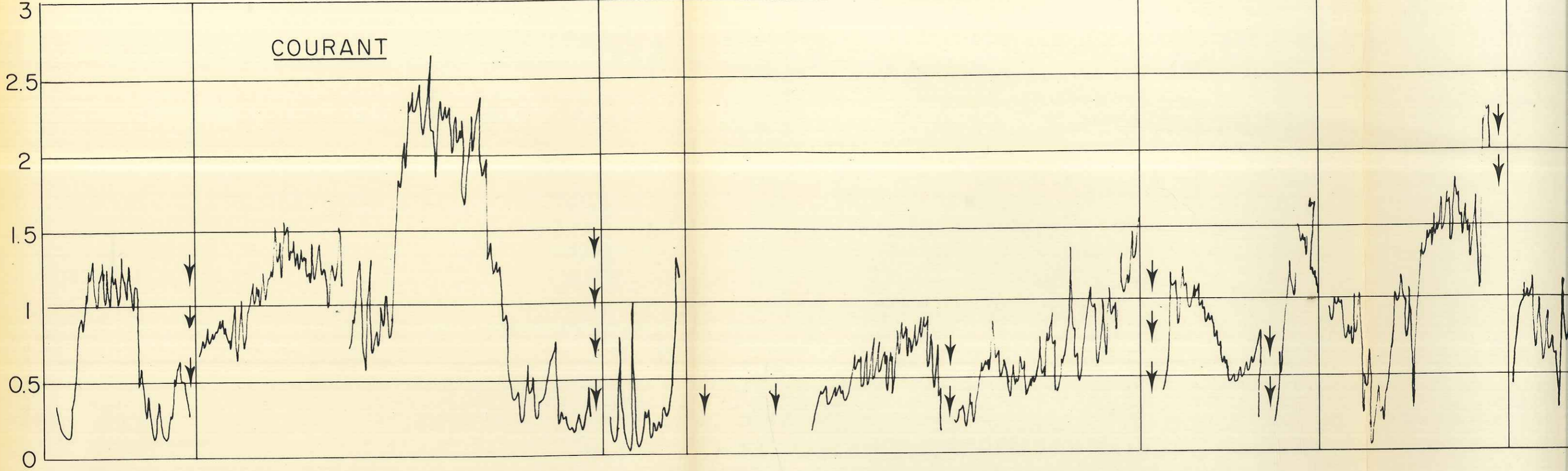
Il est important de remarquer que la durée maximale de ces événements est en général de l'ordre d'une année ( $\approx 30$  cm glace).

Fig.11

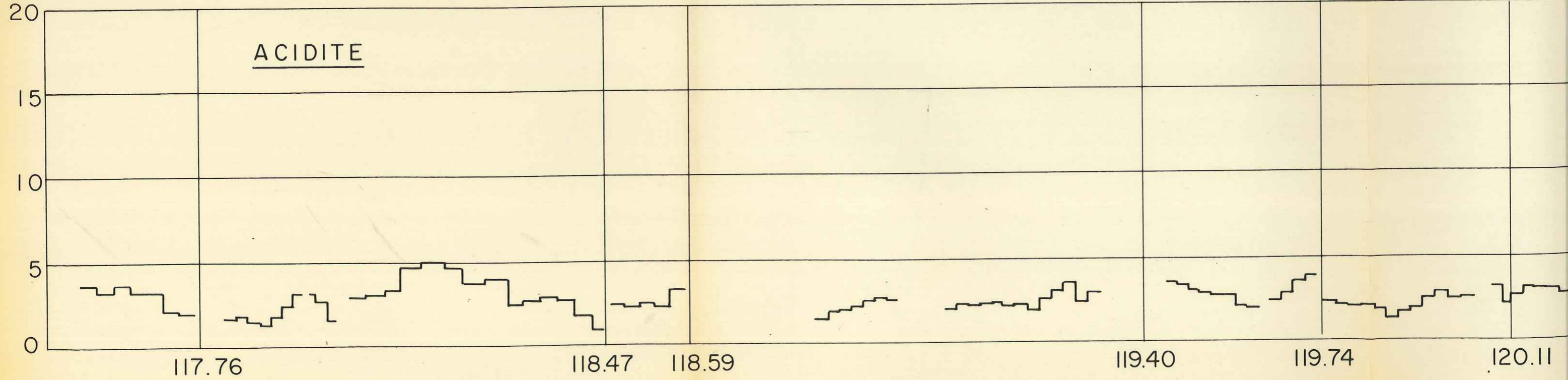
Mesures en continu de la conductivité et de l'acidité entre 117 et 122 mètres de profondeur (mètres de glace).

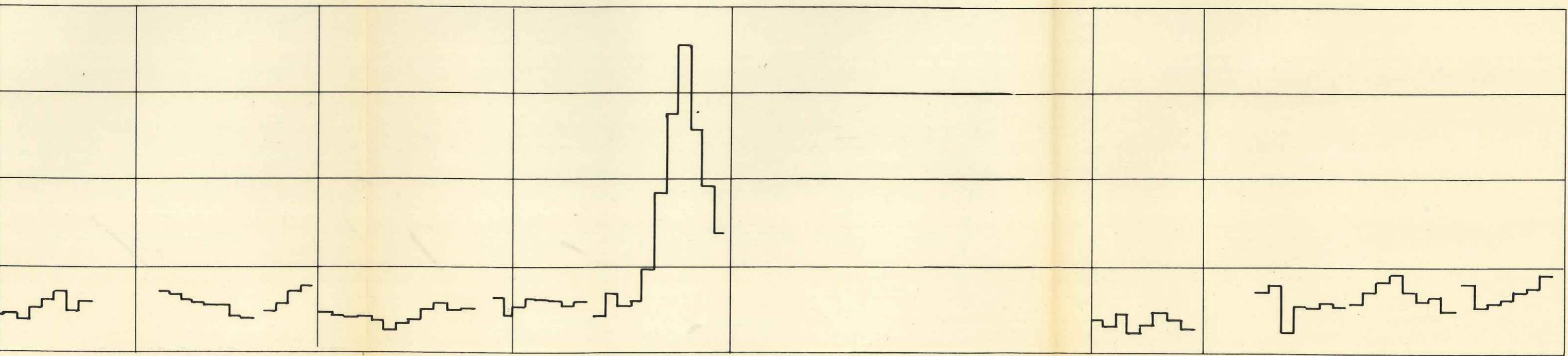
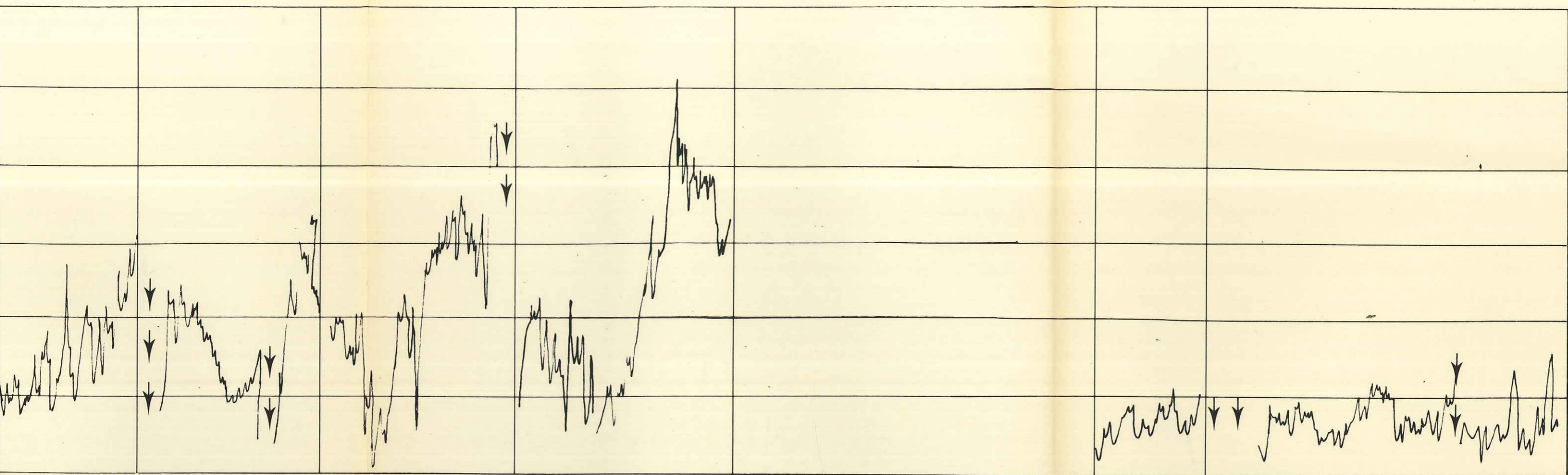


$\mu\text{A}$



$\mu\text{Eq/l}$





119.40

119.74

120.11

120.49

121.12

121.31

121.93

Profondeur (m. de glace)

### III.2.2.OBSERVATIONS GENERALES

Les valeurs de "bruit de fond" obtenues à D 57 sont données dans le tableau III.3 ; nous avons ici défini le bruit de fond comme étant la moyenne des valeurs minimales (pics exclus).

|                    | Bruit de fond<br>(en $\mu\text{Eq}/\ell$ ) |
|--------------------|--|
| acidité            | 2,00                                       |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0,40                                       |
| $\text{NO}_3^-$    | 0,50                                       |

Tableau III.3 : Valeur en  $\mu\text{Eq}/\ell$   
des bruits de fond en acidité,  
 $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  à D 57.

Dans la suite de notre étude, nous présentons et discutons simultanément les résultats de conductivité et d'analyses chimiques.

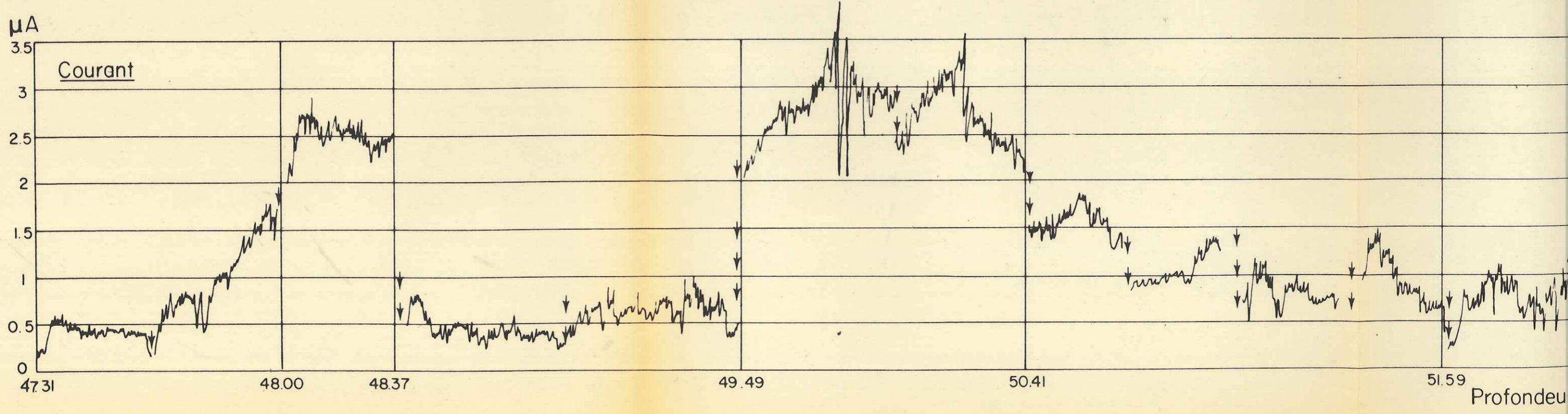
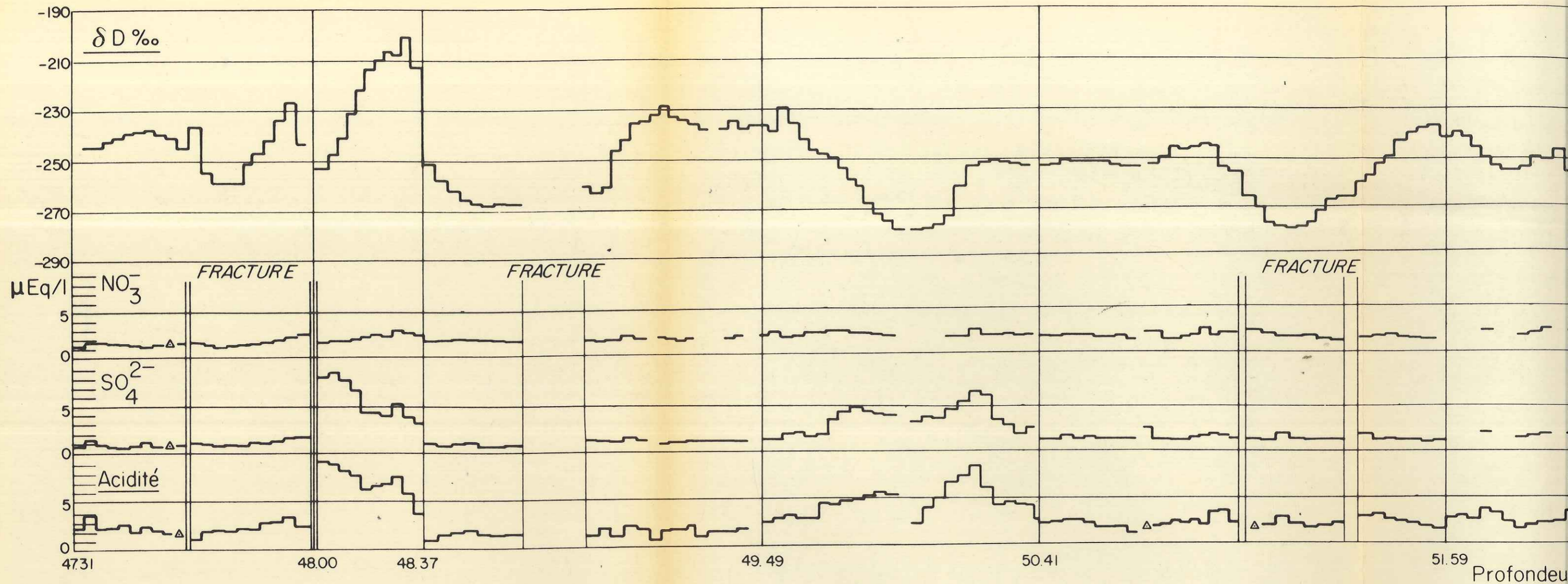
### III.3. OBSERVATION COMPAREE DE LA CONDUCTIVITE ET DES ANALYSES CHIMIQUES

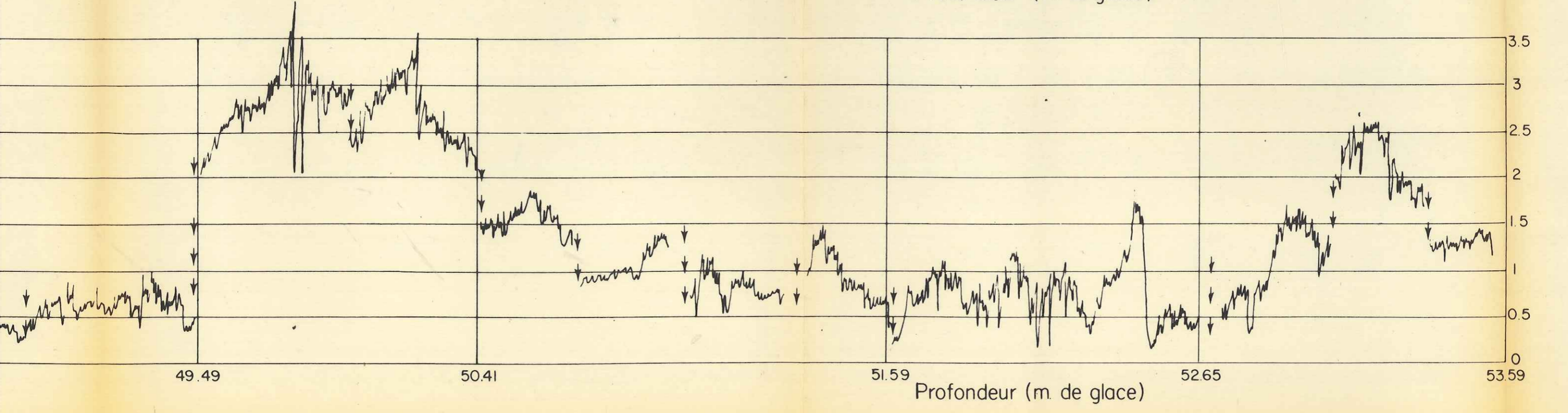
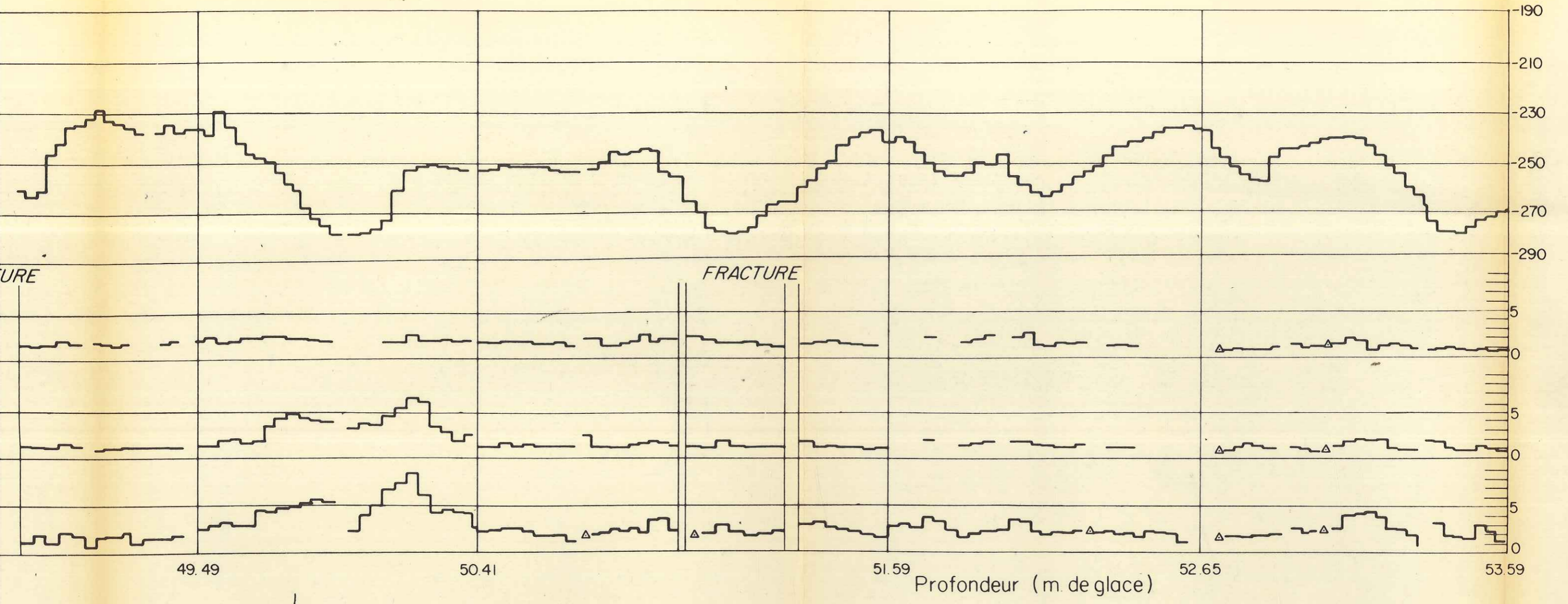
#### III.3.1. Séquence continue de 117 à 122 mètres

Les résultats des mesures d'acidité et de conductivité en fonction de la profondeur sont présentés sur la figure 11. Ce profil est très instructif car, outre des niveaux moyens, il fait apparaître trois pics conductimétriques de  $2\mu\text{A}$  présentant chacun des teneurs en impuretés différentes. Ainsi à 120 m, le pic 10 montre

Fig.12

*Mesures en continu de la conductivité , de l'acidité  
de la teneur en  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et en deutérium entre 47,31  
et 53,59 m de profondeur.*





clairement que la variation de l'acidité n'est pas forcément la cause de l'augmentation de conductivité observée ; quelques cas similaires ont été rencontrés au cours de notre étude (à 103,50 m par exemple), prouvant ainsi que la conductivité de la glace ne peut être totalement expliquée par la présence d'ions  $H^+$ . Par contre, à 118 mètres (pic 9) et 120,35 mètres (pic 11), une augmentation de l'acidité correspond bien à celle de conductivité. Mais néanmoins, nous sommes ici en présence de deux cas différents ; en effet à 118 m, l'acidité n'atteint que  $4,77 \mu Eq/\ell$  alors qu'à 120 mètres elle culmine à  $15,54 \mu Eq/\ell$ . On constate donc que pour des valeurs de courant identiques, la teneur en protons peut varier d'un facteur 4. Nous verrons ultérieurement que l'étude des ions  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$  présents dans ces échantillons peut nous donner une interprétation de ces anomalies.

### III.3.2. SEQUENCE CONTINUE DE 47,31 A 53,59 METRES

Une étude plus complète que la précédente a été réalisée sur ces six mètres de névé. Sur la figure 12 est représentée l'évolution en fonction de la profondeur des teneurs des différents éléments chimiques, du courant et de la teneur en deutérium.

Ce profil, qui montre des variations importantes de la conductivité par rapport au bruit de fond (jusqu'à un facteur cinq pour les maxima), nous permet d'observer les fluctuations des ions  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  correspondant à ces extrêmes.

Lorsque la conductivité oscille autour de  $0,5 \mu A$ , les concentrations des ions mesurés varient régulièrement autour de leur valeur de bruit de fond (données tableau III.3.). A l'échelle des six mètres étudiés, la conductivité et l'acidité présentent des tendances similaires ; aussi, est-il possible de mettre en relation les pics de courant avec les augmentations de la teneur en protons (d'un facteur cinq également pour les maxima). Ceci apparait clairement entre 48 et 48,37 m et également de 49,49 à 50,41 m. A première vue, ces fortes variations de la teneur en protons s'accompagnent de variations simultanées de la teneur en  $SO_4^{2-}$ . Les ions  $NO_3^-$  paraissent avoir ici une influence négligeable. Nous reprendrons en détail les pics de cette séquence au paragraphe suivant, précisant alors pour chacun de ces événements les relations liant l'acide et la conductivité d'une part, l'acidité et les ions sulfate ou nitrate d'autre part.

### III.3.3. PICS DE CONDUCTIVITE

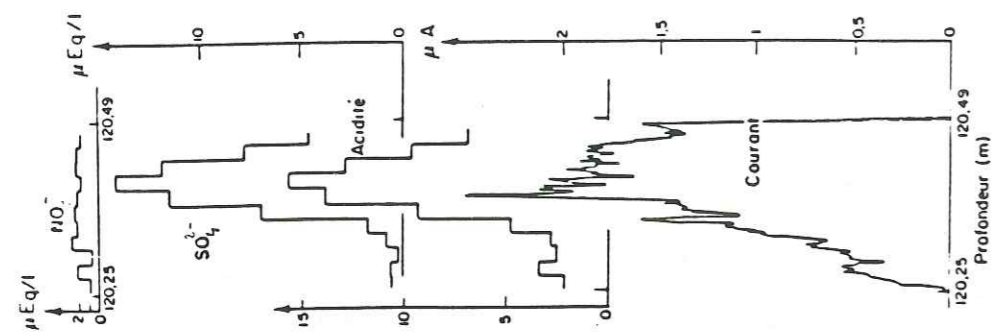
Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des mesures réalisées sur les quatorze pics sélectionnés. Nous distinguons d'abord ceux pour lesquels l'influence de l'un ou l'autre des ions sulfate (pics n° 2, 11, 13 et 14), ou nitrate (pics 7, 8 et 9) est prépondérante, puis finalement tous ceux pour lesquels aucun des éléments mesurés n'a une contribution dominante (pics 3, 4, 5, 6 et 12). Ces différents groupes seront conservés lors de l'interprétation.

#### III.3.3.1. Pics à dominante sulfate (figure 13)

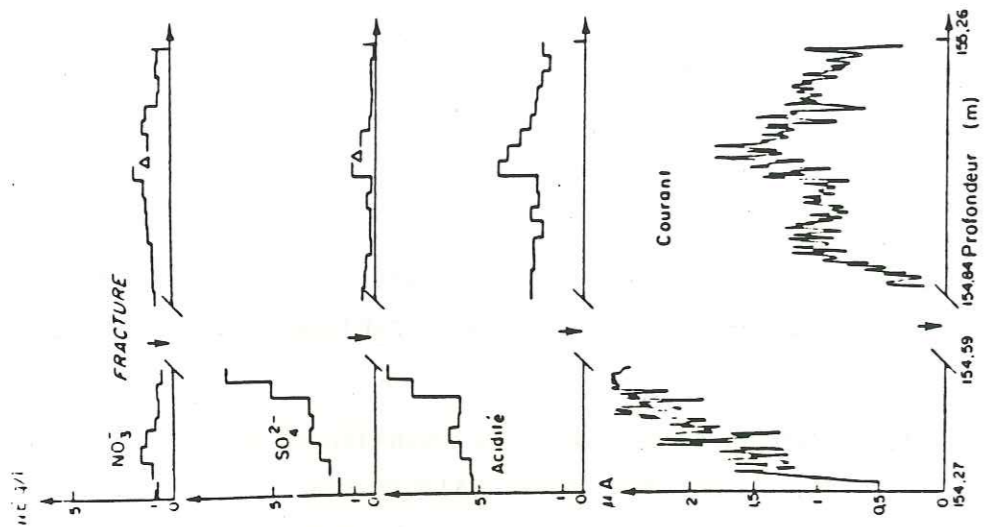
L'observation de ces pics montre des variations simultanées de la conductivité et de l'acidité, la teneur en protons étant visiblement corrélée avec le sulfate.

En premier lieu, nous voulons préciser cette corrélation et ainsi justifier le terme de "pic à dominante sulfate", en portant les valeurs d'acidité en fonction des teneurs en  $SO_4^{2-}$  mesurées sur chaque pic (figure 14). En Antarctique, l'acidité est un paramètre essentiellement à deux variables :  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$ . Les pentes des corrélations obtenues proches de un (pic 2 et 11) montrent que l'acidité s'explique ici par la présence d'acide sulfurique. La teneur en nitrate se situe autour de  $0,7 \mu Eq/\ell$ . A 154 m (pic 13), les variations des ions  $NO_3^-$  sont par contre plus importantes (de l'ordre de un  $\mu Eq/\ell$ ), expliquant ainsi la valeur de 0,75 obtenue pour la pente de la corrélation. Le pic est néanmoins bien un "pic à dominante sulfate".

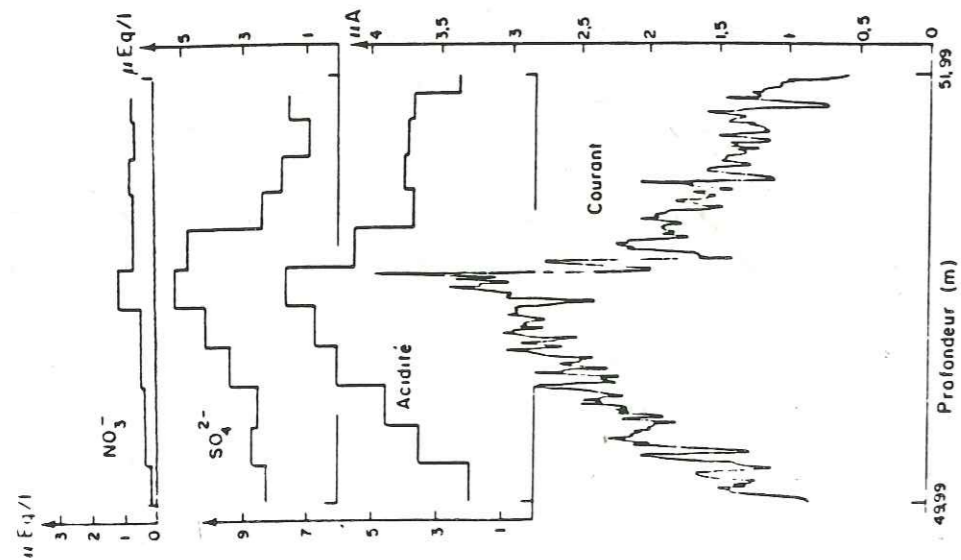
Observons maintenant les évolutions relatives de l'acide, qui est donc de l'acide sulfurique, et de la conductivité. A 120 et 155 mètres (pics 11 et 13), le courant passe de  $0,5$  à  $2,5 \mu A$ , l'acidité atteignant respectivement  $15,54 \mu Eq/\ell$  et  $9,46 \mu Eq/\ell$ . A 50 mètres (pic 2), le courant culmine à  $3 \mu A$  alors que la teneur en protons ne dépasse pas  $7,71 \mu Eq/\ell$ . En tenant compte des différences de valeur en acide et sulfate correspondant aux pieds des pics de conductivité, nous résumons dans le tableau III.4. nos observations.



pic 11



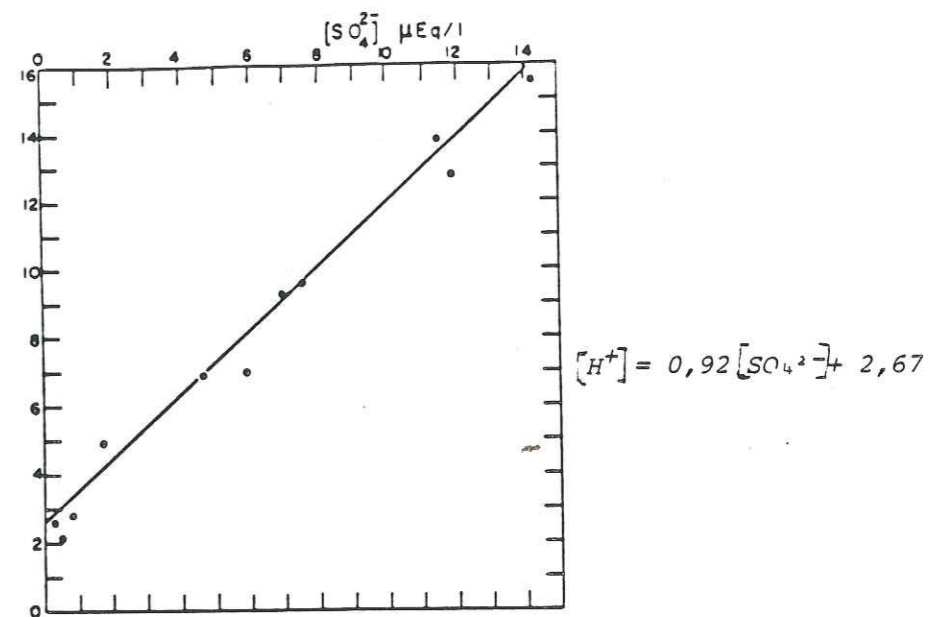
pics 13 et 14



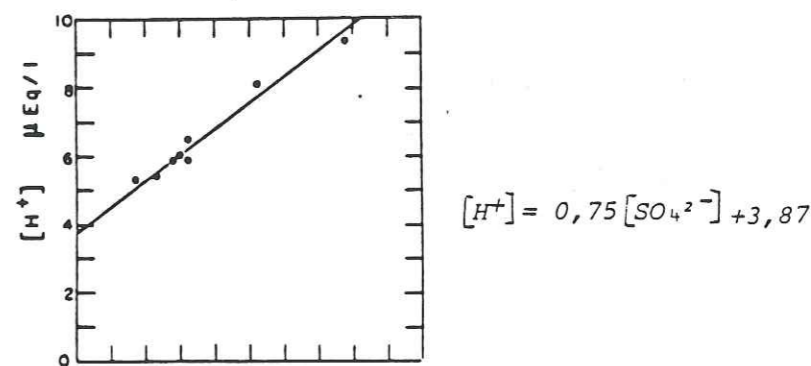
pic 2

Fig.13 : Pics dits "à dominante sulfate" (Δ = échantillon contaminé).

pic 11



pic 13



pic 2

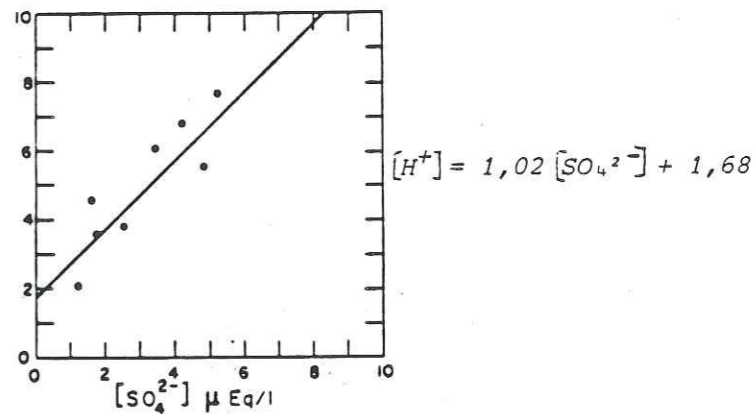


Fig.14 : corrélation acidité-teneurs en sulfate. Les valeurs des pentes obtenues proches de 1 montrent que le proton provient ici de l'acide sulfurique.

On appelle ici :  $\Delta i$  = (valeur au sommet du pic - valeur minimale) du courant en  $\mu A$   
 $\Delta H^+$  = (valeur au sommet du pic - valeur minimale) de l'acidité en  $\mu Eq/l$

| n° pic | $\Delta i$ | $\Delta H^+$ | $\Delta SO_4^{2-}$ |
|--------|------------|--------------|--------------------|
| 2      | 3,5        | 5            | 4                  |
| 11     | 2          | 13,3         | 13,7               |
| 13     | 2          | 4            | 6                  |

Tableau III.4 : écart entre les valeurs maxima et minima des pics pour les divers paramètres.

Il apparait donc que les variations de conductivité ne sont pas strictement proportionnelles aux variations de l'acide sulfurique contenu dans la glace et que de plus la relation liant les deux paramètres n'est pas la même suivant la concentration initiale en protons.

III.3.3.2. Pics à dominante nitrate (figure 15)

L'essentiel des variations de l'acidité s'explique dans ces trois cas par les variations simultanées des teneurs en  $NO_3^-$ . Les corrélations présentées sur la figure 16 montrent ici la présence d'acide nitrique.

La conductivité et l'acide varient de la même façon et en même temps, si l'on admet une incertitude de calage de 1 cm entre les deux courbes (cf. § II.3.1)

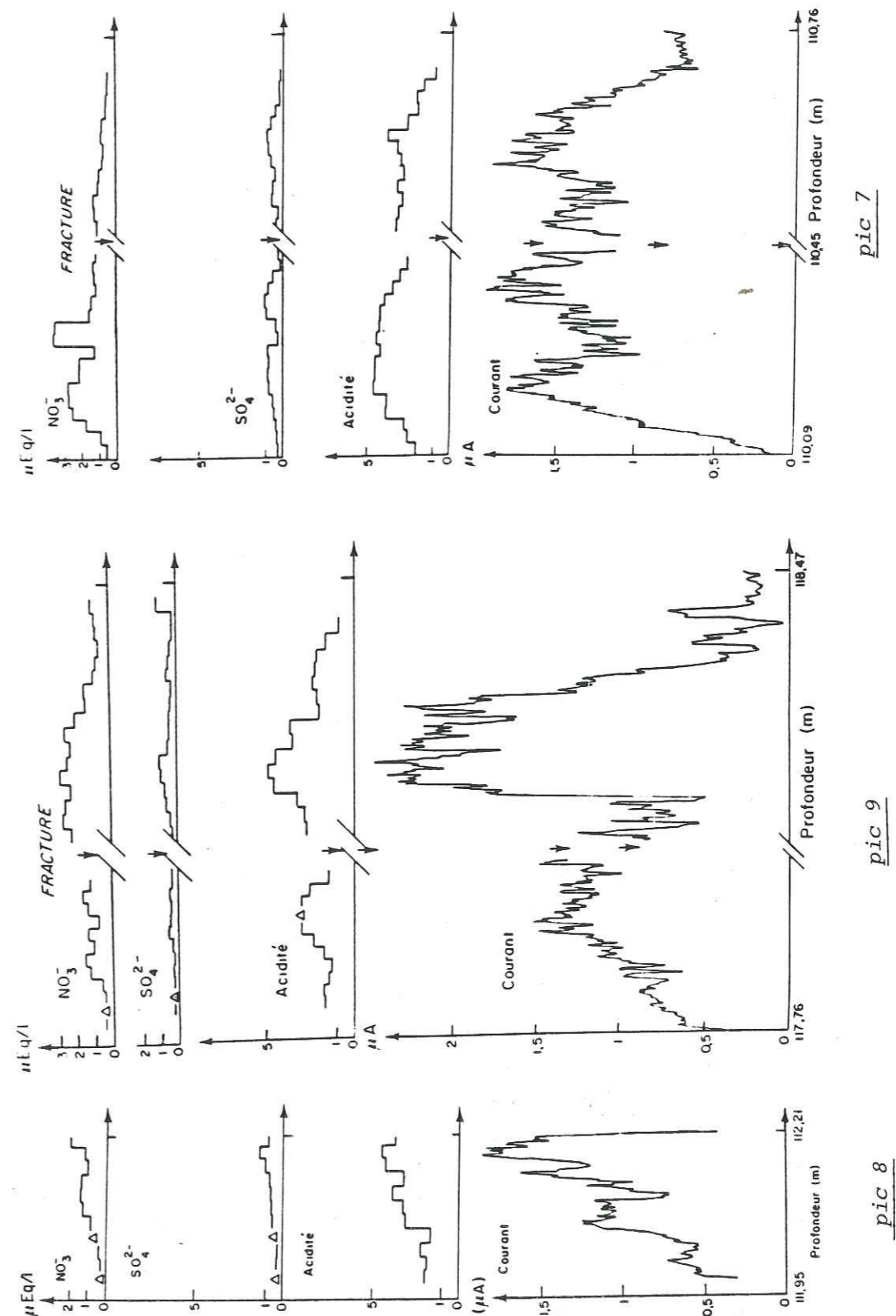


Fig.15 : Pics dits "à dominante nitrate"



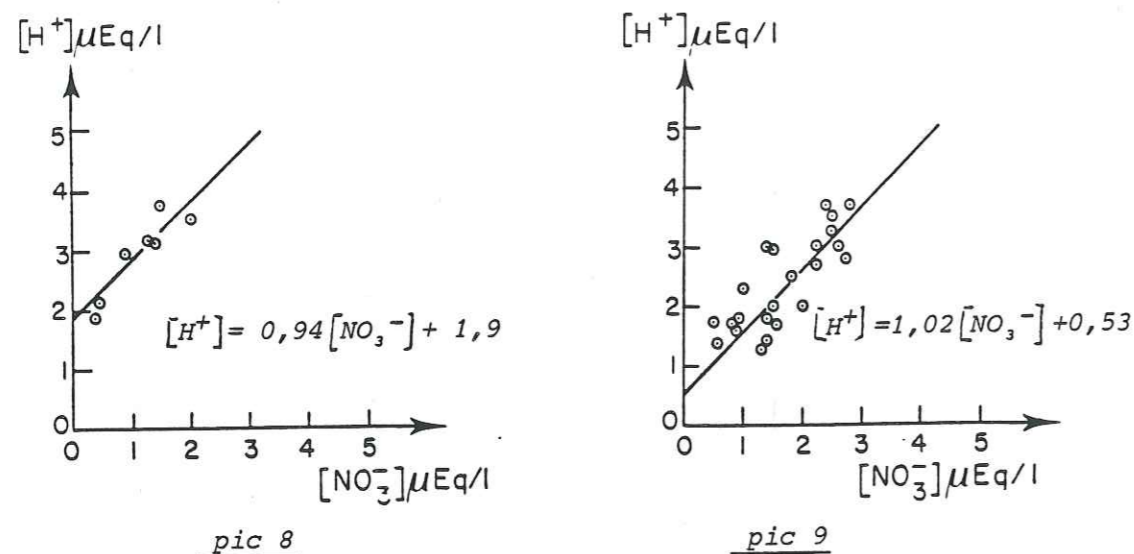


Fig.16 : Corrélation acidité-teneurs en  $NO_3^-$ .

Les échantillons pour lesquels le courant atteint  $1,7 \mu\text{A}$  ont une teneur en  $NO_3^-$  proche de  $3 \mu\text{Eq/l}$  (l'acidité est alors de l'ordre de  $4 \mu\text{Eq/l}$ ). Une intercomparaison des tableaux III.4. et III.5. suggère que la conductivité est plus sensible aux ions  $NO_3^-$  qu'aux ions  $SO_4^{2-}$ :

| n° pic | $\Delta i$ | $\Delta H^+$ | $\Delta NO_3^-$ |
|--------|------------|--------------|-----------------|
| 7      | 1,2        | 3,50         | 2,2             |
| 8      | 1,2        | 1,70         | 1,70            |
| 9      | 2          | 3            | 2,1             |

Tableau III.5.: écart entre les valeurs maxima et minima des pics à dominante nitrate pour les différents paramètres.

### III.3.3.3. Cas du pic n°1

Cette carotte de 37 cm est un cas particulier où le rôle des sulfates et celui des nitrates se contrebalancent (figure 17). Dans le haut de la carotte, l'acidité et les teneurs en sulfate partent toutes les deux d'une valeur élevée (respectivement  $8,8$  et  $7,5 \mu\text{Eq/l}$ ) et diminuent progressivement jusqu'à  $48,37$  m, alors que la conductivité oscille autour de  $2 \mu\text{A}$  tout le long du morceau étudié. Dans le même temps, les teneurs en nitrates ont tendance à augmenter progressivement de  $0,7 \mu\text{Eq/l}$  à  $1,9 \mu\text{Eq/l}$ , contribuant ainsi à maintenir une valeur relativement constante de la conductivité. Notons ici encore que le nitrate, bien qu'en faible quantité, assure un niveau de conductivité élevée.

### III.3.3.4. Autres maxima

Les analyses chimiques réalisées à  $53$  m (pic 3) ont déjà été présentées sur la figure 12. Les autres maxima sont représentés individuellement sur la figure 18.

Entre  $1$  et  $1,5 \mu\text{A}$  (pic 6), nous ne pouvons rien mettre clairement en évidence à partir des seules mesures de  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$ . Il faudrait sans doute rechercher la présence d'un autre acide (HCl ?).

Les pics 5 et 12 sont bien définis, niveaux hauts encadrés de niveaux bas ; l'augmentation de conductivité s'accompagne d'une montée d'acide généralement moins bien définie. Les corrélations possibles avec les ions  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  n'apparaissent pas.

Il reste à commenter le maximum 4, qui ressort très nettement du profil conductimétrique moyenné (voir figure 10).

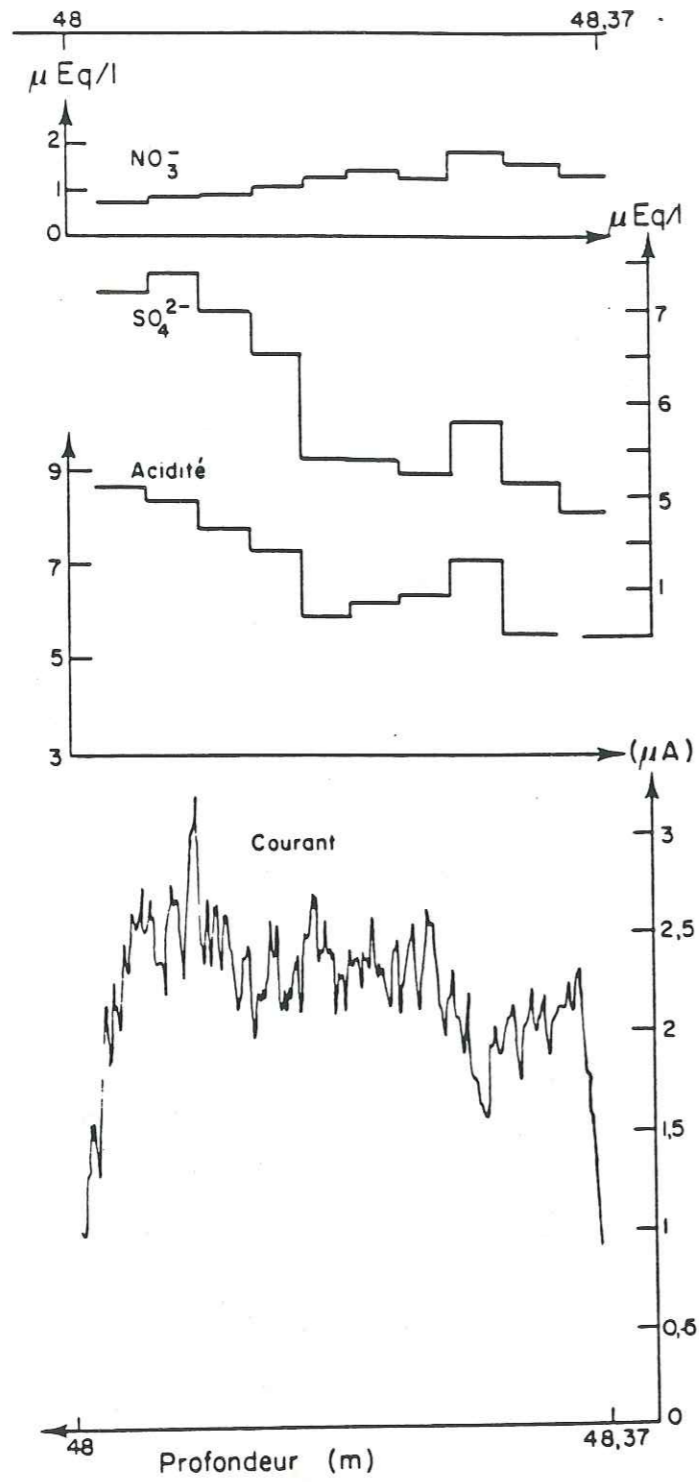
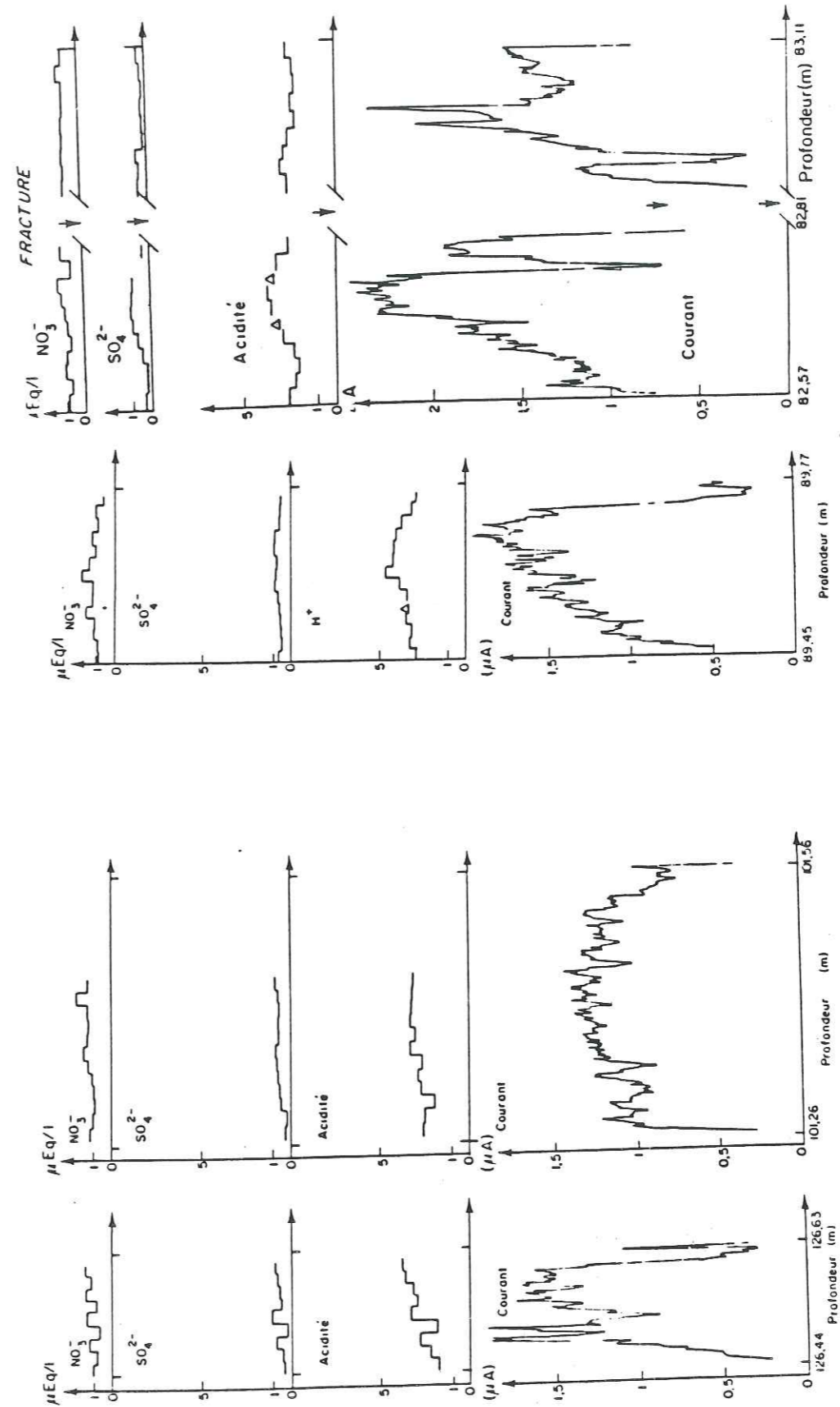


Fig.17 : Pic n°1



Pic 4

Pic 5

Pic 6

Pic 12

Fig.18 : Pics à caractère non défini.

L'effet des impuretés mesurées n'explique pas des courants de  $2 \mu\text{A}$  ; la cause de ce pic reste donc inexpliquée à ce stade de notre étude.

Nous pouvons seulement conclure que ces niveaux ne sont pas assez caractérisés et que leur étude ne nous permet pas de dégager les éléments nécessaires à la compréhension de l'évolution de la conductivité et des divers paramètres dont elle dépend.

Ainsi, nous limiterons nos essais d'interprétation aux cas plus instructifs, à savoir les pics à dominante sulfate ou nitrate, tout en gardant en mémoire bien sûr tous ces pics inexpliqués.

## CHAPITRE IV INTERPRETATION

### IV. 1. BILAN DE NOS RESULTATS

Plusieurs points particuliers peuvent être dégagés de nos résultats.

Pour ce qui est des teneurs en impuretés, on remarque que :

- Toutes nos mesures chimiques ont une définition temporelle suffisante (13 échantillons par an) pour faire apparaître de possibles variations saisonnières. Pourtant, comme dans le cas de la conductivité, les teneurs en protons, en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  ne semblent pas montrer de fluctuation systématique à l'échelle de l'année, alors que de telles variations peuvent être mises en évidence pour les teneurs en deutérium..

- Tous les événements exceptionnels détectés ont une durée inférieure à une année.

En ce qui concerne la relation liant la conductivité en phase solide aux

paramètres chimiques, nous pouvons dégager les points suivants :

- Certains échantillons de glace présentent une conductivité élevée tandis que leur teneur en impuretés est faible.

- D'autres, ayant de fortes valeurs d'acidité, présentent une conductivité moyenne.

- Des teneurs en  $\text{NO}_3^-$  inférieures à  $5 \mu\text{Eq/l}$  contribuent à des niveaux de conductivité élevés, alors qu'il faut toujours plus d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  pour obtenir des niveaux identiques.

Nous pouvons alors nous poser la question de la forme sous laquelle les acides nitrique et sulfurique sont incorporés dans la glace et si ce n'est pas là l'origine de leur différence d'efficacité sur le courant. Pour permettre d'expliquer certaines anomalies, ne faudrait-il pas également affiner la méthode de mesure ? N'y-a-t-il pas d'autres paramètres que les teneurs en impuretés contribuant à la conductivité ? Autant de questions auxquelles il faudra répondre pour éclaircir les mécanismes de conduction dans la glace. Dans le paragraphe suivant, sont rappelés les paramètres connus agissant sur la conductivité ainsi que les travaux déjà effectués dans ce domaine.

## IV.2. RAPPEL THEORIQUE SUR LA CONDUCTIVITE DE LA GLACE - RELATION ENTRE LES TAUX D'IMPURETES ET LA CONDUCTIVITE

### IV.2.1. RAPPEL THEORIQUE

Nous disposons actuellement de nombreux résultats publiés sur la conductivité des glaces naturelles ou artificielles (Camp 1968, Campin et al. 78, Glen et

Paren 1975, Maeno 78). Nous savons qu'en courant continu, la glace présente une conductivité non nulle ; cette conductivité est due à la présence de défauts ioniques :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , créés dans le réseau essentiellement lors de l'incorporation dans la glace des impuretés. Il a été montré que la conductivité en courant continu est surtout contrôlée par les protons ( $\text{H}^+$ ) extrinsèques, introduits par les impuretés (Gross et al. 78). Ainsi la présence d'acide du type  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou  $\text{HNO}_3$  dans la glace, peut augmenter la conductivité. Celle-ci dépend non seulement de la concentration, mais aussi de la nature des impuretés : peut-être est-ce dû à l'incorporation sélective des ions au moment de la solidification (Cobb and Gross, 69).

Mais il existe d'autres contributions à la conductivité ; ainsi Fitzgerald et al. (75) ont montré que la conductivité de la glace polaire paraissait être déterminée plus par son histoire que par sa teneur en impuretés. Maccagnan et al. (81) ont également pressenti le rôle du vieillissement de la glace antarctique.

La mise en évidence de l'influence de ces divers paramètres doit nous permettre de répondre à certaines questions posées par nos résultats.

## IV.2.2. RELATION IMPURETES-CONDUCTIVITE

### IV.2.2.1. Problème fondamental

Le problème est de faire la liaison entre différents paramètres physico-chimiques de la glace : nature des impuretés, formes sous lesquelles elles sont, localisation (aux joints de grains ou dans le réseau..), et ce que nous mesurons dans les échantillons liquides : impuretés dissociées, sous forme ionique. Au sein de la glace, il existe un équilibre que nous détruisons lorsque nous fondons l'échantillon ; les mesures dans le solide et le liquide ne sont pas de même nature ; ainsi, dans la glace, les porteurs de charge sont essentiellement des protons, alors qu'une mesure de conductivité liquide dépend de tous les ions provenant de la dissociation des impuretés présentes (sels et acides). On peut alors penser

qu'il existe des impuretés incluses dans la glace sous forme non dissociée (forme hydratée par exemple), et dont la dissociation en phase liquide fournirait des teneurs en protons (et autres ions) non négligeables.

Il n'est donc pas évident à priori de pouvoir corrélérer la conductivité mesurée sur la glace avec les teneurs des ions que nous mesurons en phase liquide.

Dans le paragraphe suivant, nous rappelons les résultats sur ce sujet obtenus antérieurement par Hammer (Université de Copenhague).

#### IV.2.2.2. Résultats de C.Hammer

Le premier, Hammer (80) propose de réaliser des mesures de conductivité le long des carottes de glace afin de repérer les niveaux de forte acidité correspondants aux grandes éruptions volcaniques, déjà repérées par conductimétrie de l'eau de fusion (Hammer 77).

Il déplace sur une surface propre découpée sur la carotte deux électrodes distantes de 1 cm. La tension appliquée est 1250 volts (nous comparerons plus loin cette méthode avec la nôtre). Grâce à des mesures de pH, corrigées de l'influence du CO<sub>2</sub>, Hammer a établi une courbe de calibration en protons, à partir de la valeur du courant mesuré (Hammer 80). Cette courbe d'étalonnage est présentée sur la fig.19.

Cet étalonnage utilise des mesures réalisées en trois sites du Groenland ; les données correspondent uniquement à des pics de conductivité attribués à des événements volcaniques bien définis. Grâce à cet étalonnage, Hammer convertit n'importe quel niveau de conductivité en acidité (supérieure à 1 μEq/l) par l'intermédiaire de la relation :

$$H^+ (\mu Eq/l) = 0,045 i^{1,7,3}$$

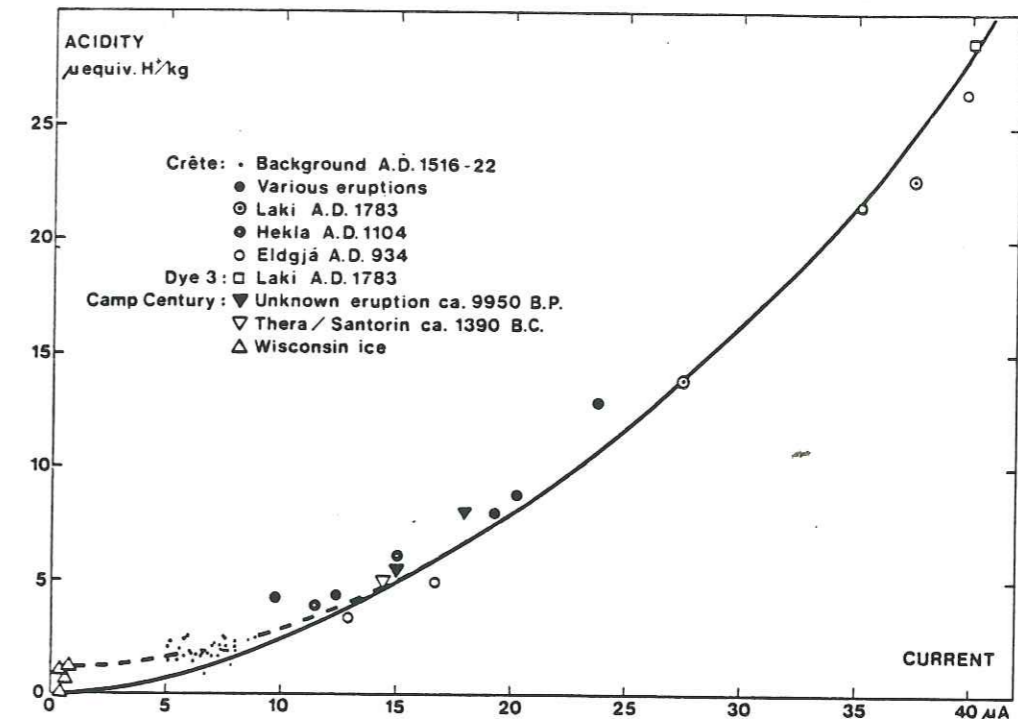


Fig.19 : Courbe d'étalonnage de l'acidité en fonction du courant (en traits pleins). (d'après Hammer 80).

Il n'émet aucune hypothèse quant aux mécanismes de conduction et suppose que la nature de l'acide n'a pas d'influence (ceci est plausible si on admet que les degrés de dissociation en phase liquide et solide sont les mêmes). D'ailleurs, au Groenland, tous les maxima de conductivité sont attribués à des concentrations élevées d'acide sulfurique.

#### IV.2.2.3. Conclusion

L'étalonnage de Hammer permet d'attribuer une valeur d'acidité à une glace présentant une conductivité élevée, cette acidité étant expliquée uniquement par la présence d'acide sulfurique. Qu'en est-il pour la glace Antarctique ?

Nous allons essayer de réaliser un étalonnage similaire pour la glace de D 57. Nous utiliserons aussi quelques mesures de conductivité et de teneurs en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  réalisées sur la glace du Dome C (Maccagnan, 81).

### IV.3. "ETALONNAGES"

#### IV.3.1. ETALONNAGE CONDUCTIVITE-ACIDITE A D 57

Sur la figure 20, nous avons porté les valeurs d'acidité en fonction du courant (uniquement pour les huit pics significatifs). Nous avons distingué les pics dits à dominante sulfate ou à dominante nitrate.

Il est clair que la conductivité augmente en fonction de l'acidité. Néanmoins, il ne paraît pas possible d'établir une corrélation mathématique satisfaisante entre ces deux paramètres ; la dispersion de nos résultats étant trop importante, ceci conduirait à donner une incertitude peu raisonnable, surtout lorsque la teneur en  $\text{H}^+$  dépasse  $5 \mu\text{Eq}/\ell$ .

Ainsi que nous l'avons déjà observé, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ne semblent pas agir de la même façon. C'est ce que nous allons tenter d'étudier plus à fond.

#### IV.3.2. ETALONNAGE CONDUCTIVITE-IONS $\text{SO}_4^{2-}$

Pour D 57, l'étalonnage est donné sur la figure 21. Nous avons également repris les résultats de Maccagnan sur des carottes de Dome C, à deux profondeurs différentes ; la relation conductivité-ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est présentée sur la fig. 22.

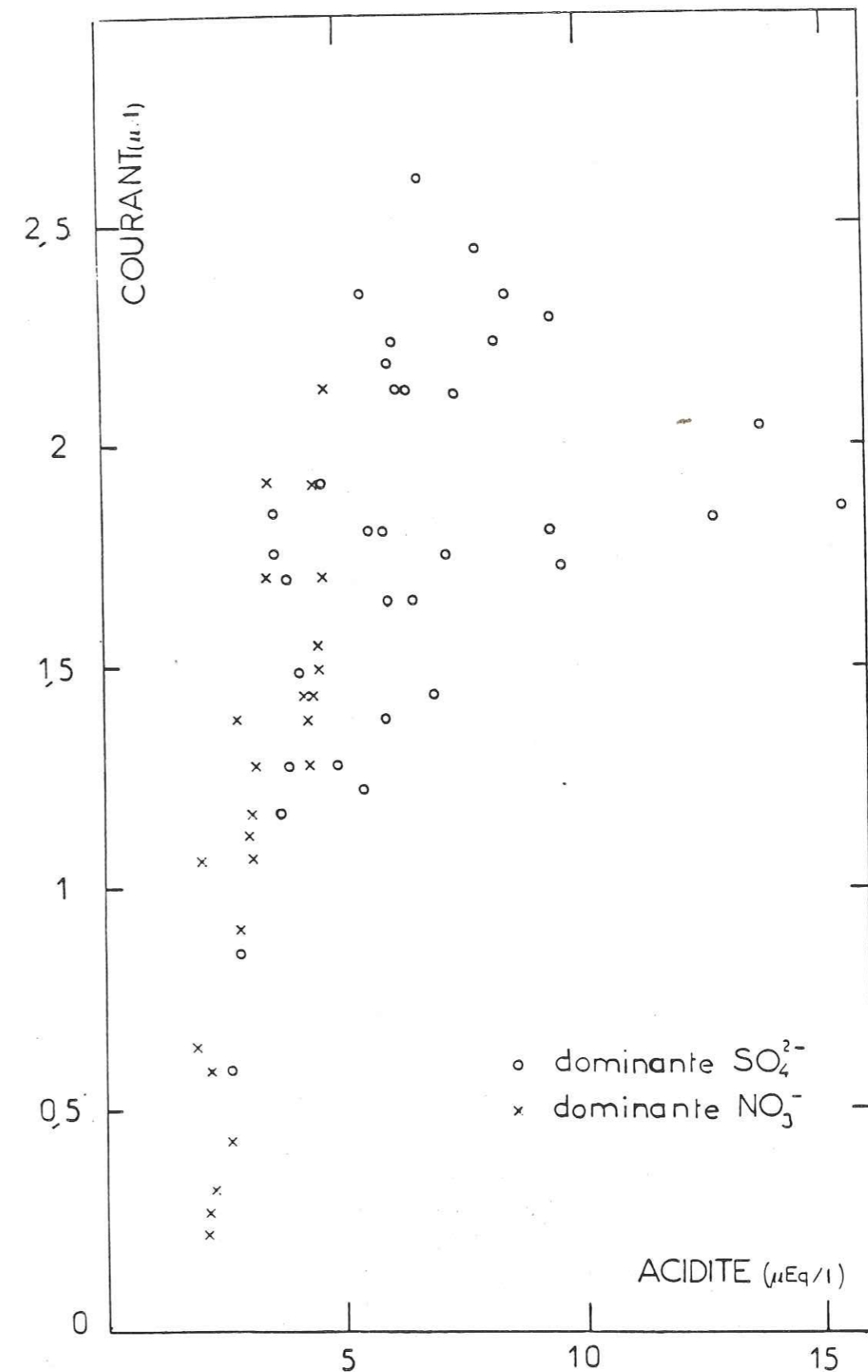


Fig. 20 : Courant en fonction de l'acidité à D 57. Nous distinguons les pics à dominante sulfate ou nitrate.

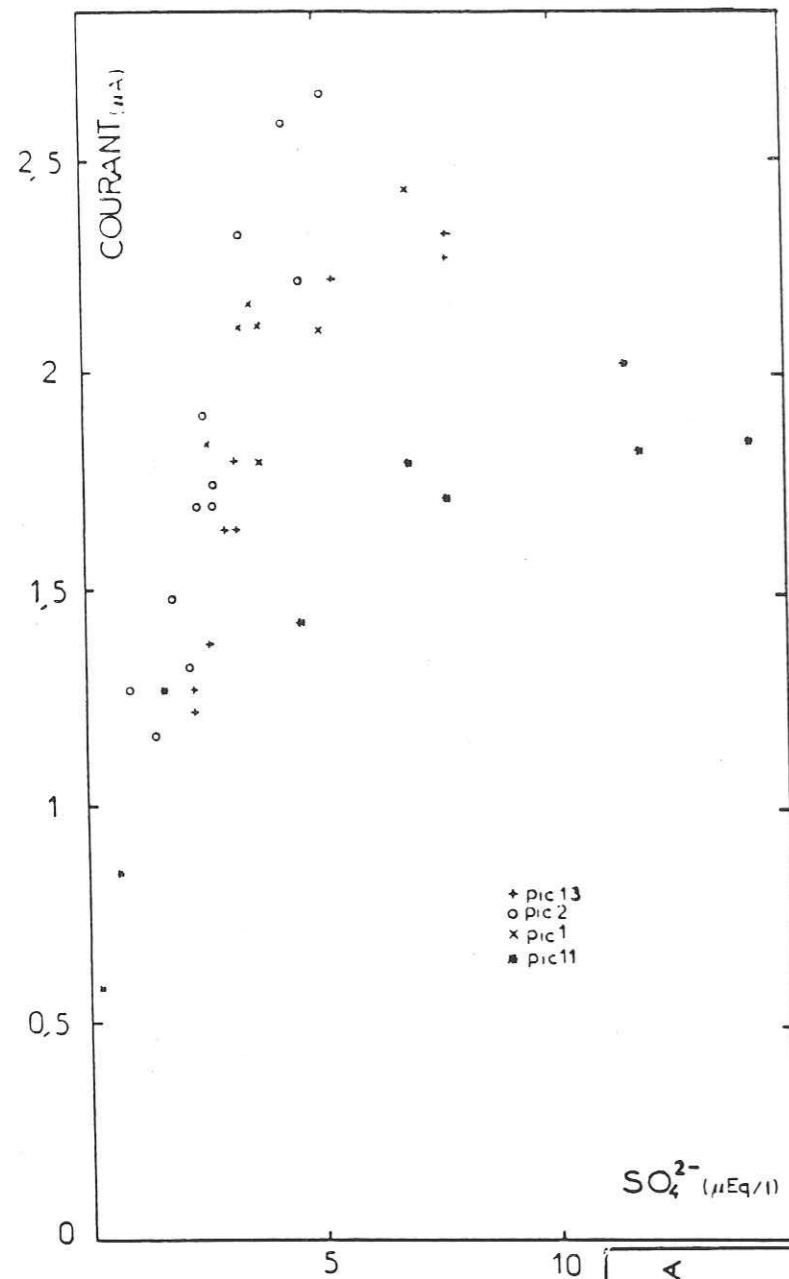
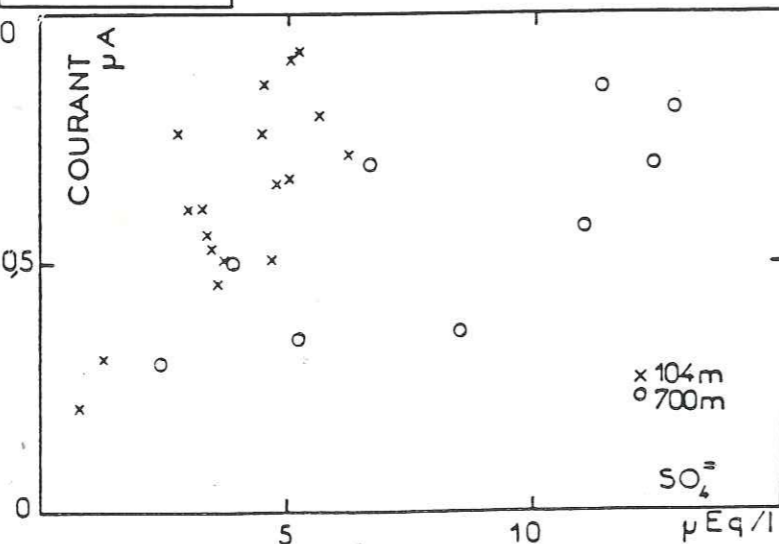


Fig. 21 : "étalonnage" du courant en fonction de la teneur en  $SO_4^{2-}$  à D 57, pour les 4 pics à dominante sulfate.

Fig. 22 : Courant en fonction de la teneur en  $SO_4^{2-}$  au Dôme C, à deux profondeurs différentes.



Jusqu'à des teneurs en sulfate de l'ordre de  $5 \mu\text{Eq}/\ell$ , la relation est pratiquement linéaire (à  $0,5 \mu\text{Eq}/\ell$  près) et ceci pour les deux sites. Au-delà, il apparaît une courbure, au fur et à mesure que la concentration en  $SO_4^{2-}$  augmente ; ceci est particulièrement net sur la carotte à 120,25 m (pic 11) à D 57, où les teneurs atteignent  $15 \mu\text{Eq}/\ell$  ; cet effet apparaît également à 104 m au Dôme C, où les concentrations dépassent  $10 \mu\text{Eq}/\ell$ .

L'observation de ce phénomène en deux sites différents où la conductivité a été mesurée avec la même technique, nous fait penser à un problème lié à la méthode elle-même. Hammer n'observe pas cet effet en appliquant une tension de 1250 V ; cela suggère que la tension de 200 volts utilisée pour nos mesures, ne suffit peut être pas à mettre en mouvement tous les porteurs quand leur nombre devient trop important.

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons réalisé des mesures de conductivité à tension variable (paragraphe IV.4.).

#### IV.3.3. ETALONNAGE CONDUCTIVITE-IONS $NO_3^-$

Comme le montre la figure 23, le courant est une fonction croissante de la teneur en nitrates. Nous ne pouvons pas étalonner rigoureusement cette relation. Aucun effet de saturation semblable à celui observé pour les ions  $SO_4^{2-}$  n'est mis en évidence ; mais les concentrations en ions  $NO_3^-$  ne dépassent pas  $5 \mu\text{Eq}/\ell$ .

La comparaison des deux courbes de conductivité en fonction de la teneur en nitrates d'une part et de conductivité en fonction de la teneur en sulfate d'autre part semble mettre en évidence une plus forte sensibilité de la conductivité à la teneur en nitrates. Une espèce chimique même en faible concentration peut donc agir de manière significative sur la conductivité (contrairement à ce que pensaient Maccagnan et al. 81). Nous expliquons ce phénomène au paragraphe IV.5.

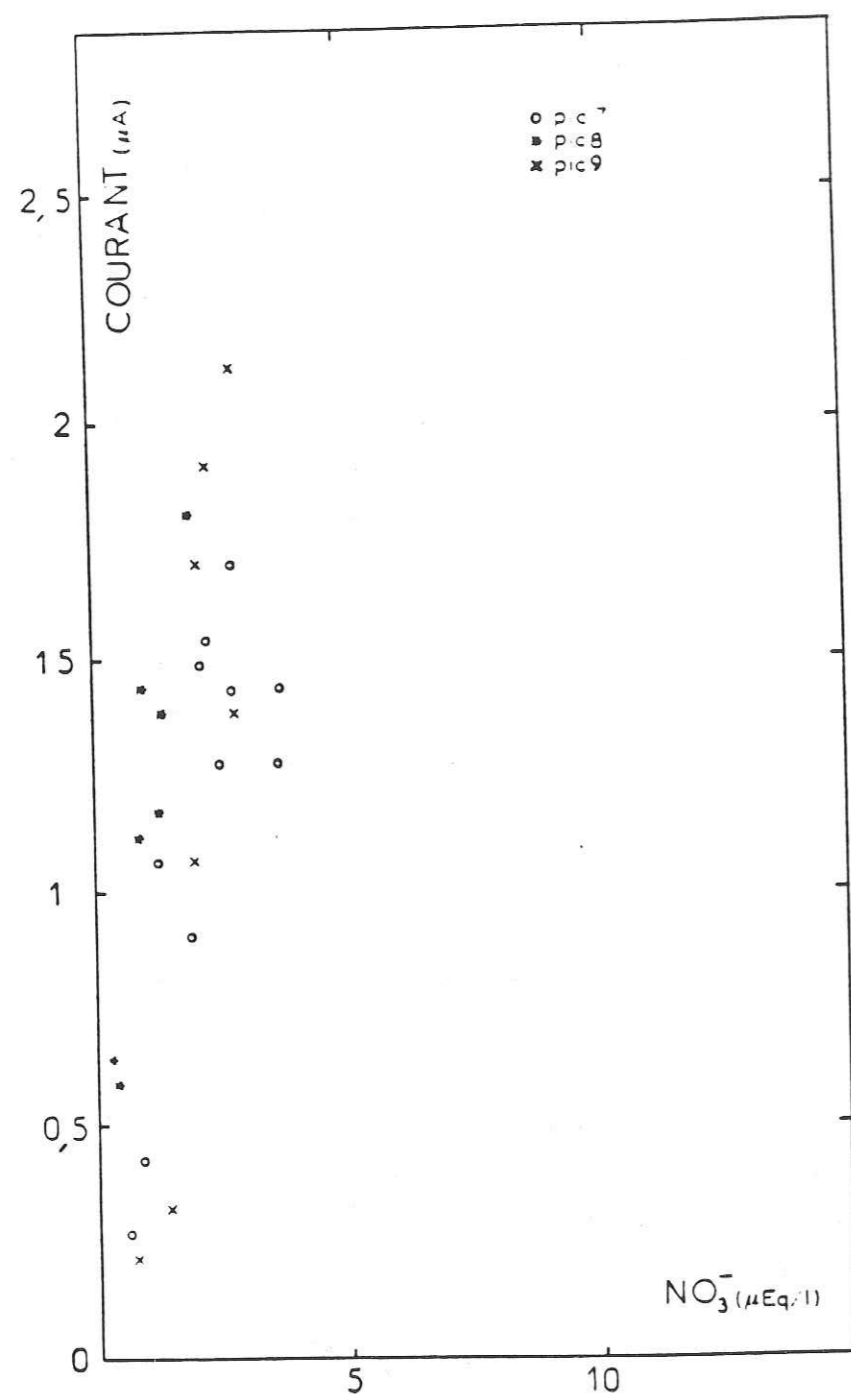


Fig. 23 : "étalonnage" du courant en fonction de la teneur en  $\text{NO}_3^-$  à D 57, pour les 3 pics à dominante sulfate

#### IV.4. EFFET DE LA TENSION APPLIQUÉE SUR LA CONDUCTIVITE

Lorsque nous appliquons 200 volts entre les électrodes de mesure, l'effet des impuretés sur le courant passant dans la glace s'atténue quand les teneurs deviennent importantes. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser des mesures à haute tension sur les échantillons qui ont révélé ce phénomène (ils ont en effet été recarottés pour les mesures chimiques). Nous avons donc choisi d'effectuer les tests à tension variable sur des carottes de glace de Dome C, certaines présentant à 200 V des niveaux de conductivité élevés, d'autres des niveaux bas. Le tableau IV.1 donne les profondeurs de ces carottes, le courant moyen mesuré à 200 volts ainsi que les teneurs moyennes des échantillons fondus :

| profondeur (m réels) | courant moyen à 200 V ( $\mu\text{A}$ ) | $\text{H}^+$ ( $\mu\text{Eq}/\ell$ ) | $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{Eq}/\ell$ ) | $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{Eq}/\ell$ ) |
|----------------------|---|--------------------------------------|--|---|
| 164,35-164,63        | 0,7                                     | 2,0                                  | 1,56                                       | 0,24                                    |
| 375,76-375,98        | 3,2                                     | 3,0                                  | 1,56                                       | <u>0,65</u>                             |
| 714,10-714,33        | 2,7                                     | 4,5                                  | <u>5,50</u>                                | 0,20                                    |
| 714,33-714,51        | 1,5                                     | 2,0                                  | 2,00                                       | 0,24                                    |

Tableau IV.1. Caractéristiques des carottes du Dome C utilisées pour les tests à tension variable.

La présentation des tests a été faite dans la partie expérimentale (§ II.2.3.) ; les résultats des mesures à 200,600 et 1200 volts sont donnés sur la figure 7. Nous constatons que la conductivité d'une glace contenant peu d'impuretés, varie linéairement avec la tension (figure 7-a). Par contre, la conductivité devient une fonction exponentielle de la tension quand le nombre d'ions présents dans la glace est plus important (figures 7-b et 7-c). Ainsi la relation liant la conductivité aux impuretés est modifiée suivant la tension à laquelle nous travaillons. A



1200 volts, les valeurs de courant correspondant à nos échantillons de concentrations supérieures à 10  $\mu\text{Eq}/\ell$  sont redressées.

Nous pouvons penser que, lorsque la tension appliquée est suffisamment élevée (supérieure à 1000 V), la relation liant la conductivité à l'acidité est pratiquement linéaire. Cet étalonnage conduirait à donner des teneurs en protons à  $\pm 1 \mu\text{Eq}/\ell$  environ. Cela est satisfaisant si nous recherchons uniquement les niveaux anormaux ( $> 2 \mu\text{A}$  dans notre cas), correspondant à des teneurs en acidité élevées. Nous avons constaté que la reproductibilité de la mesure n'est pas affectée par la différence de potentiel utilisée. Ce fait a été également observé par Hammer (80). Cette remarque est importante si nous voulons modifier notre système de mesure sans altérer la reproductibilité obtenue.

#### IV. 5. INFLUENCE DES IONS $\text{NO}_3^-$ ET $\text{SO}_4^{2-}$ SUR LA CONDUCTIVITE

Si nous n'avions pas réalisé une étude poussée des principaux ions contenus dans la glace de D 57, nous aurions attribué tous nos pics de conductivité à des niveaux d'acidité élevés, essentiellement dus à la présence d'acide sulfurique : comme Hammer au Groenland, ou Maccagnan pour la glace de région centrale de l'Antarctique. Dans ces précédentes études, la teneur en nitrate n'est pas considérée comme un facteur agissant sur la conductivité. A D 57, nous avons souligné l'importance de ce paramètre, surtout pour les niveaux élevés de conductivité. Pour ce qui est du bruit de fond, nous avons fait une remarque qui va dans le même sens : le tableau IV.2. donne les valeurs du bruit de fond obtenues pour la glace du Dome C pour les quatre paramètres fondamentaux de notre étude :

| Dome C                                     | Bruit de fond   |
|--|-----------------|
| courant ( $\mu\text{A}$ )                  | 0,2             |
| acidité ( $\mu\text{Eq}/\ell$ )            | 2 $\pm$ 1       |
| $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{Eq}/\ell$ ) | 1,5 $\pm$ 0,5   |
| $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{Eq}/\ell$ )    | 0,24 $\pm$ 0,08 |

tableau IV.2.; valeur des bruits de fond au Dome C du courant ( $\mu\text{A}$ ) et des teneurs en  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  ( $\mu\text{Eq}/\ell$ ) (M.Legrand, communication personnelle).

Le courant de bruit de fond à D 57 (0,5  $\mu\text{A}$ ) est supérieur à celui mesuré au Dome C ; nous pensons que le fait que la glace à D 57 contienne en général plus de nitrates qu'à Dome C, peut contribuer à l'explication de cette différence. Ainsi, 0,26  $\mu\text{Eq}/\ell$  de  $\text{NO}_3^-$  peuvent expliquer 0,3  $\mu\text{A}$  de courant. La teneur de bruit de fond des ions  $\text{NO}_3^-$  relève donc le niveau de base de la conductivité, et nous pouvons tout de même percevoir les variations importantes du courant par rapport à ce niveau de base.

A D 57, nous ne pouvons donc pas négliger l'influence des ions  $\text{NO}_3^-$ . Nous devons ici essayer d'expliquer les différences d'efficacité des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_3^-$  sur la conductivité. Nous allons voir que les mécanismes de formation, puis de retombée et enfin d'inclusion dans la glace peuvent être différents pour l'acide nitrique ou sulfurique.

#### Cas de l'acide sulfurique

Il est maintenant bien établi que les sulfates arrivent au-dessus de l'Antarctique sous forme de gouttelettes d'acide sulfurique hydraté (Shaw 79) ; celles-ci proviennent de la condensation des vapeurs d'acide sulfurique produites par l'oxydation de certains composés soufrés ( $\text{DMS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) (Nguyen et al. 1978).

Généralement deux hypothèses sont proposées :

- il est possible que la nucléation ait lieu autour des microparticules transportées au-dessus de l'Antarctique à partir des océans ou d'autres continents (Shaw 80, Bigg 80, Parungo, 79) ; nous pouvons ainsi penser qu'il existe des gouttelettes d'acide sulfurique qui enrobent de petites particules insolubles.

- il semble plutôt, d'après diverses observations, que les particules d'acide sulfurique hydratées soient formées de petits agglomérats, dus à la coagulation de petites particules de sulfate (Podzimek 76, Gravenhorst, communication personnelle).

Les deux hypothèses sont à retenir.

Dans les deux cas, les particules ainsi constituées peuvent servir de noyaux de condensation actifs dans les nuages (Twoney 72). Il est important de souligner ici la prépondérance du dépôt humide (processus de "rain-out"). Au cours de la précipitation, le cristal de neige grossit autour des gouttelettes d' $H_2SO_4$ ; au sol les cristaux s'assemblent et se tassent. Ensuite, on ne sait pas comment s'effectue réellement la redistribution des impuretés dans le névé puis dans la glace. Nous pouvons avoir, d'une part conservation de certains hydrates d'acide sulfurique au centre des grains, d'autre part une redistribution de l'acide sulfurique aux joints de grains.

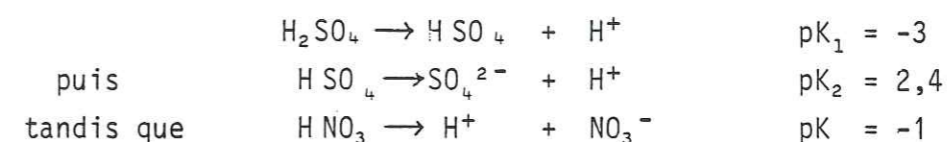
#### Cas de l'acide nitrique

Les mécanismes de déposition des nitrates sont moins bien connus. A D 57, les nitrates arrivent sous forme d'acide nitrique (des mesures de sodium ont montré qu'il ne s'agissait pas de  $NaNO_3$ ). Cet acide est le dernier stade d'oxydation des composés  $NO_x$  dans l'atmosphère, il est sans doute sous forme gazeuse. Là encore, le mécanisme de dépôt ne paraît pas unique. Nous pouvons seulement dire que la déposition sèche d' $HNO_3$  sur la neige antarctique est plus probable que l'incorporation du gaz à la précipitation. Ces mécanismes sont donc différents de ceux envisagés pour l'acide sulfurique. L'acide nitrique se retrouverait préférentiellement aux joints des cristaux dans la glace formée. La formation d'hydrates d'acide nitrique dans la neige bien que peu probable, est néanmoins possible (le diagramme de phase  $HNO_3 - H_2O$  présente des hydrates à  $-40^\circ C$  pour les teneurs en  $NO_3^-$  que nous obtenons).

Si nous avons plus d'hydrates de  $H_2SO_4$  que de  $HNO_3$  présents dans la glace de D 57, ceci pourrait expliquer pourquoi les nitrates agissent plus que les sulfates sur la conductivité solide. En effet, nous devons savoir que si les hydrates ne conduisent pas le courant en phase solide, ils contribuent par contre à la teneur en  $H^+$  mesurée en phase liquide (puisqu'ils sont alors dissociés).

Cette hypothèse des hydrates est une possibilité que nous ne pouvons pas vérifier dans l'état actuel de nos connaissances.

Nous allons donc étudier plus précisément le cas défavorable où il n'y aurait pas d'hydrate (ni pour  $H_2SO_4$ , ni pour  $HNO_3$ ). Nous considérerons néanmoins que toutes les impuretés sont regroupées aux joints de grains, dans une pellicule quasi-liquide (Maccagnan 1981). Ecrivons les équilibres de dissociation de ces deux acides :



Pour des concentrations allant de  $10^{-3}$  moles/l jusqu'à la dilution infinie, l'acide sulfurique se comporte comme un diacide fort et l'acide nitrique comme un monoacide fort. Un calcul simple montre qu'entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$  moles/l d'acide, seule la première dissociation de l'acide sulfurique a lieu, la deuxième étant bloquée; par contre, à ces teneurs, l'acide nitrique se dissocie encore totalement.

Lorsque les teneurs en acide deviennent supérieures à 0,1 moles/l, nous pouvons toujours affirmer que la deuxième dissociation de l'acide sulfurique ne s'effectue pas; par contre il devient difficile de comparer le comportement de l'acide nitrique ( $pK = -1$ ) et de la première acidité de l'acide sulfurique ( $pK = -3$ ); en effet à ces teneurs la valeur du  $pK$  n'est plus correcte (les coefficients d'activité des ions devenant largement différents de 1).

En fonction des teneurs que nous mesurons dans les échantillons liquides, les concentrations en acide correspondant aux joints de grains peuvent aller de  $10^{-3}$  moles/l à quelques moles/l. Nous sommes donc dans le cas où la deuxième acidité de l'acide sulfurique se bloque progressivement quand la concentration en acide devient suffisante, une mole de  $H_2SO_4$  aux joints de grains ne libérant plus qu'un proton au lieu de deux.

Considérant que le nombre de protons libres présents dans la couche liquide située entre les grains contribue à la conductivité de la glace, nous pouvons donc expliquer en partie la différence de conduction en phase solide de  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$ .

Les deux hypothèses que nous avons faites, conduisent à la même conclusion : supposer qu'il y a plus d'hydrates d'acide sulfurique que d'acide nitrique d'une part, ou d'autre part, supposer que l'acide nitrique libère plus de protons que l'acide sulfurique dans la couche quasi-liquide situé aux joints de grains, confirme le fait que la conductivité solide est plus sensible à  $\text{HNO}_3$  qu'à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  .

La conductivité permet de repérer des pics de concentration en impuretés : nous avons observé en particulier l'action de deux acides mais sans doute l'acide chlorhydrique a-t-il aussi un rôle non négligeable. En étant prudent dans l'interprétation des pics de conductivité, nous allons voir comment ils peuvent conduire à retrouver des événements volcaniques.

## CHAPITRE V

### APPLICATION A LA RECHERCHE DU PALEOVOLCANISME

#### V.1. INTRODUCTION

On sait que les éruptions volcaniques influencent la chimie atmosphérique et ont une incidence sur le climat, à l'échelle globale ou locale suivant leur importance. Reconstituer l'histoire du volcanisme passé peut donc nous aider à mieux connaître le paléoenvironnement terrestre. La glace antarctique est un excellent témoin de notre environnement atmosphérique : elle a enregistré depuis des millénaires des informations sur les températures, sur les taux de précipitation, sur les teneurs en aérosols... En particulier, certaines couches de glace renferment les traces du volcanisme passé ; grâce à leur étude, nous pouvons non seulement retrouver la chronologie des éruptions mais aussi inversement établir des horizons repères à partir d'événements bien datés.

Nous allons d'abord résumer comment les produits volcaniques peuvent se retrouver dans la glace antarctique, examiner l'importance relative de différents paramètres tels que la latitude, la force de l'éruption, les modes de transport, etc..., et évaluer quel est le traceur le plus significatif du volcanisme. Après avoir rapidement passé en revue les différentes méthodes de recherche généralement utilisées, nous discuterons les résultats obtenus à D 57 à l'aide de la méthode de conductivité de la glace. La récente chronologie des éruptions dans l'hémisphère sud depuis 500 ans environ (Newhall et Self, 1982) servira de base à cette discussion.

Finalement, nous déduirons certaines conditions nécessaires à la recherche du volcanisme dans les couches de glace (choix du site et amélioration de la méthode).

## V.2. QUELLES ERUPTIONS VOLCANIQUES POUVONS-NOUS RETROUVER DANS L'ATMOSPHERE ANTARCTIQUE ?

Pour répondre à cette question, nous devons tenir compte de certaines caractéristiques des éruptions, en particulier leur force et la latitude des volcans émetteurs.

Pour estimer l'importance d'une éruption, nous disposons de deux échelles (Simkin et al., 1981) :

- l'échelle dite VEI (en anglais Volcanic Explosivity Index), liée uniquement aux caractéristiques propres de l'émission volcanique
- l'échelle dite DVI (en anglais Dust Veil Index) liée à la quantité des poussières émises dans l'atmosphère après l'éruption.

Nous utiliserons ici surtout la première échelle, dans laquelle on considère que seules les éruptions dont le VEI est  $\geq 3$  ont introduit des poussières ou

des gaz dans la stratosphère. Or ce sont surtout les produits stratosphériques qui ont une influence à l'échelle globale. Parmi ces derniers, les aérosols de sulfate (formés à partir du  $\text{SO}_2$ ) (Castlemann et al., 1973, Cadle, 1980) de la couche de Junge séjournent 1,5 an en moyenne dans la stratosphère alors que, au contraire, les poussières silicatées retombent rapidement par gravité. La couche de Junge, constituée de fines gouttelettes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , est située autour de 20 km d'altitude (aux faibles latitudes tout au moins). Le temps de résidence de ces fines particules y est suffisamment long pour que les retombées d'une éruption puissent se disperser en principe sur l'ensemble du globe et atteindre l'Antarctique.

Mais le taux de retombées en Antarctique est aussi fonction de la latitude à laquelle s'est produite l'éruption. Nous ne considérons dans la discussion qui suit que les éruptions volcaniques ayant atteint la stratosphère ( $\text{VEI} > 3$ ).

Il semble que seuls les volcans situés entre  $20^\circ\text{N}$  et  $20^\circ\text{S}$  peuvent concerner les deux hémisphères. En général, ces volcans ont bien une influence globale, mais leur effet est néanmoins prédominant dans l'hémisphère où ils se trouvent. Ainsi, les éruptions les plus violentes s'étant produites par exemple au Pérou, dans les îles de la Sonde, en Nouvelle Guinée ou dans les Caraïbes, peuvent être enregistrées dans la neige antarctique, l'aérosol d'acide sulfurique qu'elles génèrent pouvant voyager jusqu'aux hautes latitudes. Un modèle de dispersion des produits volcaniques a été proposé par Cadle et al. (1976).

Bien évidemment, les éruptions de forte amplitude situées aux latitudes Sud sont -a priori-les plus facilement repérables en Antarctique ; c'est le cas principalement des volcans de Nouvelle Zélande et des Andes.

Les volcans des zones antarctiques ou subantarctiques (environ 12 recensés) peuvent parfois donner des dépôts de cendres comme par exemple dans les carottes de la station Byrd (Gow et Williamson, 1971). Actuellement, le Mont Erebus est le seul volcan important et actif du continent Antarctique. Le fait que ces volcans émettent peu de soufre est à ce jour controversé (Lambert et Polian, 1979, Radke, 1982). De toute façon, il semble que, sur la répartition géographique du volcanisme à la surface du globe (Simkin et al., 1981), la contribution des volcans situés dans la

ceinture équatoriale, doit être largement dominante en Antarctique. On peut prévoir que les volcans antarctiques peu nombreux et peu actifs ont donc une contribution modeste. Enfin, il faut souligner que plus des deux tiers des volcans du globe sont situés dans l'hémisphère nord.

Il ne faut pas oublier non plus le rôle que jouent la circulation atmosphérique et les conditions météorologiques locales dans le transport des résidus volcaniques (gaz ou poussière).

### V.3. RECHERCHE DES DEPOTS VOLCANIQUES DANS LA NEIGE OU LA GLACE ANTARCTIQUE

Nous avons vu comment les aérosols volcaniques peuvent parvenir jusque dans l'Antarctique. Comme l'atmosphère y est particulièrement pure, la quantité d'impuretés que l'on retrouve dans la neige y est très faible (moins de  $200 \text{ ng g}^{-1}$  dans les régions centrales). Les événements volcaniques peuvent alors être détectés dans la glace antarctique par des valeurs anormalement élevées de certains composés chimiques, par rapport à leur valeur dans des périodes calmes dites "de bruit de fond." L'aérosol d'acide sulfurique d'origine volcanique se dépose à la surface de la calotte suivant divers processus (voir § IV-5). Ainsi la présence de couches de glace d'acidité élevée ou de fortes teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  permet de repérer les grandes éruptions volcaniques du passé. Exceptionnellement, on peut retrouver ces couches de glace contenant des cendres visibles à l'oeil nu ; c'est généralement l'indication d'une éruption géographiquement proche. Mais, il n'a jamais été montré que le taux de poussières insolubles (microparticules) présentes dans la glace antarctique soit un bon traceur du paléovolcanisme global (Hammer, 1977, Petit, 1982).

Nous retiendrons alors que c'est essentiellement la détermination de niveaux élevés de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}^+$  dans la glace qui permet de repérer des événements majeurs. Les méthodes à mettre en oeuvre pour la recherche du paléovolcanisme dans les glaces polaires sont la mesure de la conductivité (Hammer, 1977, Legrand, 1980), de l'acidité (Legrand, 1980) ou de la teneur en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  de l'eau de fusion (Delmas et al., 1982) ainsi que la détermination de la conductivité des carottes de glace

(Hammer, 1980, Maccagnan, 1981).

Notre étude sur le site de D 57 a l'avantage d'allier trois de ces méthodes (la première n'a pas été utilisée) ; nous allons discuter l'application de nos résultats à la recherche du volcanisme.

### V.5. PEUT-ON IDENTIFIER DES ERUPTIONS VOLCANIQUES DANS LA GLACE DE D57 ?

Les résultats de Hammer (1980) au Groenland paraissent tout à fait concluants. En effet cet auteur est parvenu à établir une chronologie des éruptions volcaniques de l'hémisphère nord pendant les 10 000 dernières années. C'est incontestablement la datation très précise (incertitude maximale de 3 ans pour environ 2000 ans) dont il disposait qui l'a considérablement aidé à identifier avec certitude dans la glace les niveaux correspondants aux éruptions historiquement bien connues.

Il est certain que la recherche d'événements volcaniques dans la glace antarctique de D 57 est faite dans des conditions beaucoup moins favorables, d'une part parce que l'histoire du volcanisme de l'hémisphère sud est mal connue, d'autre part parce que la datation des couches de glace est beaucoup plus imprécise qu'au Groenland. A D 57, nous ne disposons pas à l'heure actuelle d'une datation très précise. C'est en supposant qu'il n'y a pas eu de variations significatives de l'accumulation tout au long du profil (cette hypothèse a été vérifiée au Dôme C et au Pôle Sud) que nous avons pu calculer des âges. Nous avons utilisé un taux d'accumulation de  $41,4 \text{ cm d'eau par an}$ , valeur déduite des mesures de radioactivité  $\beta$  sur 16 ans, la variabilité étant alors de l'ordre de 20 % (Pourchet, communication personnelle). Les âges obtenus sont reportés sur la figure 2 avec une fourchette minimale d'incertitude de 20 % : ainsi à 50 m de profondeur, nous avons l'année  $1867 \pm 23$  ans et à 150 m,  $1640 \pm 68$  ans.

Nous avons établi une chronologie depuis les années 1500 des plus importantes éruptions connues ( $VEI > 4$ ), situées au Sud de  $20^\circ N$  (liste en annexe). Elles sont notées sur la figure 24 en fonction de l'indice VEI et de la latitude. Parallèlement, nous avons indiqué les pics à dominante sulfate repérés à D 57.

Il faut d'abord remarquer que le nombre de pics de conductivité étudiés se montait à 14 (13 si on admet que les pics n°13 et 14 sont dus au même évènement). Parmi ces 13 pics, l'analyse chimique a permis d'en éliminer 9 qui ne paraissent pas être liés au volcanisme. Il reste donc en tout et pour tout, quatre évènements qui correspondent à des retombées d' $H_2SO_4$ , vraisemblablement d'origine volcanique (tableau V.1.)

| Pic | Age approximatif<br>(incertitudes minimales) | Acidité (en $\mu Eq/l$ )<br>mesurée dans la glace |
|-----|--|---|
| 1   | 1871 $\pm$ 21 ans                            | 8,80  |
| 2   | 1867 $\pm$ 22 ans                            | 7,71  |
| 11  | 1708 $\pm$ 55 ans                            | 15,54   |
| 13  | 1630 $\pm$ 70 ans                            | 9,46  |

Tableau V.1.: pics de conductivité correspondant à des retombées d' $H_2SO_4$ , probablement volcaniques : acidité dans la glace et âge estimé

La durée de ces évènements est généralement de l'ordre d'une année, sauf le pic n°2 étalé sur deux ans.

Examinons maintenant chacun des pics en fonction de la datation disponible. Les pics n° 1 et 2 sont datés respectivement 1871 et 1867  $\pm$  20 ans, l'espace de temps les séparant étant de 4 à 5 ans (2 m de glace, voir figure 12). L'augmentation de l'acidité dans ces deux évènements est d'environ  $6 \mu Eq/l$  de  $H^+$  ( $300 \text{ ng}^{-1}$  de  $H_2SO_4$ ). Il est tentant d'attribuer ces deux niveaux aux retombées du Tarawera

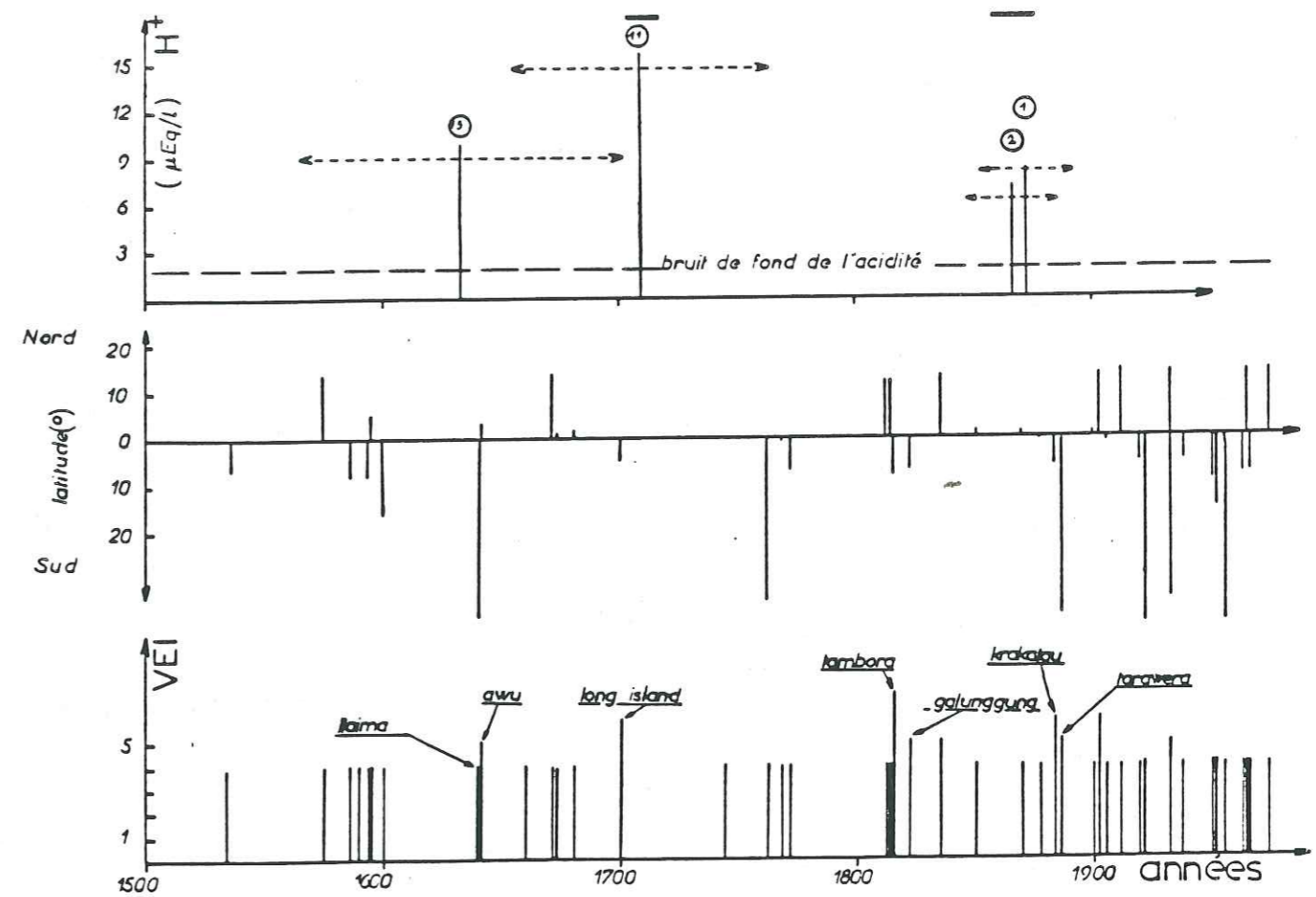


Fig.24 : Principales éruptions volcaniques depuis 1500 : indice VEI, et latitude (au sud de  $20^\circ N$ ). L'échelle supérieure donne les 4 évènements rencontrés à D 57, caractérisés par l'augmentation de la teneur en  $H^+$  observée dans la glace. (Les 2 traits pleins du haut de la figure montrent les séquences étudiées en continu).

(1886, pic n°1) et du Krakatoa (1883, pic n°2). La latitude du Tarawera (Nouvelle Zélande) par rapport à celle du Krakatoa pourrait expliquer que la hauteur du pic d'acidité n°1 soit supérieure à celle du pic n°2 (les VEI sont respectivement de 5 et 6 d'après Simkin et al., 1981). Il faudrait alors admettre que les deux mètres de glace séparant les deux niveaux correspondent à trois années et non pas à 4 ou 5 ans comme suggéré précédemment. Cela n'est pas impossible compte tenu des variations annuelles du taux d'accumulation. Les variations des teneurs en deutérium (figure 12) ne sont pas très explicites dans la zone étudiée et n'aident pas à résoudre le problème. Au Dôme C, le Krakatoa est nettement moins visible ( $2 \mu\text{Eq}/\ell$  maximum d'augmentation de l'acide) (M. Legrand, communication personnelle) ; il est surprenant qu'en un site où l'accumulation est dix fois plus faible qu'à D 57, on observe un effet moindre : en effet, en général, l'apport stratosphérique est d'autant mieux vu en Antarctique que l'accumulation est faible. C'est ce point qui nous empêche de conclure que les pics 1 et 2 correspondent bien aux éruptions volcaniques du Krakatoa ou du Tarawera. Une autre interprétation serait que ces deux niveaux soient, en fait, liés à des éruptions volcaniques antarctiques ou subantarctiques non répertoriées par Simkin et al., 1981.

Le pic n°11 est le plus important de ceux étudiés : il culmine à plus de  $15 \mu\text{Eq}/\ell$  ce qui est tout à fait exceptionnel. Il est daté  $1708 \pm 55$  ans. Si l'évènement volcanique a été global, il a dû être gigantesque, en tout cas plus puissant que le Krakatoa. Une éruption très importante (VEI = 6) a été datée  $1700 \pm 100$  ans en Nouvelle Guinée (Long Island,  $5,4^\circ\text{S}$ ). Elle pourrait expliquer le pic 11 et d'ailleurs aussi le pic 13 (daté  $1630 \pm 70$  ans). Celui-ci pourrait également correspondre à une éruption du volcan Llaima ( $38^\circ\text{S}$ , en 1640, VEI = 4), ou du volcan Awu ( $3,67^\circ\text{N}$  en 1641, VEI = 5), ou peut-être encore l'éruption du Huaynaputina au Pérou en 1600 ( $16,6^\circ\text{S}$ , VEI = 4).

Cependant, l'évènement volcanique le plus important des 500 dernières années est sans conteste, le Tambora (1815). Avec la datation dont nous disposons, ce niveau se situerait à D 57 vers 72 m de glace ( $\pm 7,5$  m). Il existe un pic de conductivité proche de cette profondeur (voir la figure 10) mais non retenu parmi les quatorze pics majeurs étudiés en détail.

Enfin, il n'est pas exclu que certains des pics de conductivité secondaires (effet possible dû à la tension trop basse) soient en fait des éruptions importantes.

On peut conclure que l'examen de notre profil conductimétrique et de nos résultats d'analyses chimiques ne nous permet pas de détecter avec précision des éruptions volcaniques. En outre, il ne faut pas oublier que le volcanisme de l'hémisphère sud est très inférieur à celui de l'hémisphère nord ; ceci peut expliquer, entre autres choses, pourquoi Hammer trouve un grand nombre d'éruptions dans les carottes de glace du Groenland ; ce continent est de plus situé dans une bande de latitude où existent plusieurs zones volcaniques actives.

CHAPITRE 6CONCLUSION

Il est certain que notre étude a sensiblement dévié de l'objectif que nous nous étions assignés : retrouver le paléovolcanisme à partir de mesures de conductivité réalisées le long des carottes de glace. En effet, les nombreuses analyses chimiques effectuées ont montré que la concentration d'acide sulfurique n'était pas le seul paramètre à prendre en compte dans l'interprétation des variations de conductivité de la glace ; en outre, il s'est avéré que notre technique de mesure de la conductivité n'était pas adaptée, une partie de l'information étant non observable aux tensions que nous utilisons (  $\approx$  200 volts).

Nous avons alors dû effectuer une réévaluation de notre méthode et préciser ses conditions d'applications.

A cette occasion, nous avons été amenés à approfondir le rôle des impuretés solubles dans le phénomène de conduction électrique de la glace ; nous avons ainsi mis en évidence l'influence de la nature des acides tels que  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ . Pour la première fois, notre travail a démontré la part importante que peut prendre l'acide nitrique dans la conductivité de la glace. Nous pressentons d'ailleurs que l'acide

chlorhydrique a lui aussi un rôle non négligeable et que des mesures de teneurs en ions  $Cl^-$  seraient donc nécessaires.

Cette étude a permis d'aborder un problème plus fondamental, à savoir l'état physique et la forme chimique des impuretés, ainsi que leur localisation dans la glace. Ces points sont encore mal connus et nous insistons ici sur la nécessité à l'avenir d'approfondir ce sujet, si nous voulons progresser dans la connaissance de la relation liant la conductivité de la glace aux impuretés qu'elle contient.

Pour pouvoir appliquer la méthode conductimétrique à la recherche des éruptions volcaniques enregistrées dans la glace polaire, nous avons donné plusieurs conditions fondamentales, nécessaires à la réalisation de cet objectif :

- il faut modifier notre technique de mesure ; nous proposons de travailler avec une tension appliquée au moins supérieure à 1000 volts
- nous avons souligné l'importance du *choix d'un site* où les teneurs en nitrates doivent être faibles et même plus généralement, où les concentrations en  $HNO_3$  et  $HCl$  ne varient pas rapidement
- nous avons également montré la nécessité d'avoir une *bonne échelle chronologique*, obtenue à partir d'une datation précise.

En Antarctique centrale, Dôme C et surtout *Vostok* peuvent être des sites favorables à la recherche du volcanisme passé (teneurs en  $NO_3^-$  plus basses qu'à D 57, peu de variations des nitrates et du chlore (De Angelis, Legrand, communication personnelle). Ces sites ont l'avantage d'avoir un taux d'accumulation faible permettant de mieux mettre en évidence la contribution volcanique stratosphérique.

Finalement, notre étude souligne la nécessité d'allier des mesures chimiques aux mesures conductimétriques pour assurer la fiabilité de leur interprétation. La conductivité de la glace permet justement de sélectionner les échantillons potentiellement intéressants, pour lesquels une analyse plus complète sera réalisée.



## ANNEXE 1

ESTIMATION DE L'ERREUR SUR LA MESURE DES CONCENTRATIONS  
EN  $\text{SO}_4^{2-}$  ET  $\text{NO}_3^-$ 

Soient  $c_i$  = concentration en  $\mu\text{Eq}/\ell$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  de l'étalon  $i$   
 $h_i$  = hauteur du pic correspondant mesurée sur le chromatogramme.

A partir des couples  $(c_i, h_i)$  donnés dans les tableaux A-1 et A-2, nous établissons les équations des courbes d'étalonnage par régression linéaire :

$$h = \bar{h} + b (c_i - \bar{c}) \quad \text{avec } \bar{h} = \frac{\sum h_i}{n} \text{ et } \bar{c} = \frac{\sum c_i}{n} \quad (\text{pour } n \text{ étalons})$$

Nous supposons que les valeurs  $c$  sont connues exactement. Pour un échantillon de concentration  $c_0$ , la variance totale de  $h_0$  s'écrit :

$$s_{h_0}^2 = s^2_2 \left(1 + \frac{1}{n}\right) \quad \text{où } s^2_2 = \frac{\sum (h_i - \bar{h})^2 - b^2 \sum (c_i - \bar{c})^2}{n - 2}$$

Quand on réalise l'analyse d'un échantillon de concentration inconnue  $c_0$ ,  $h_0$  étant la hauteur mesurée, l'intervalle de confiance pour  $c_0$  est :

$$c_0 \pm \frac{1}{b} s_{h_0} t_{1-\frac{\alpha}{2}}^{n-2}$$

Ainsi nous obtenons, avec les douze concentrations étalon :

Pour l'étalonnage des sulfates :

$$h = 0,1751 c - 1,197 \text{ avec } r = 0,998$$

$$s^2_2 = 0,689 \quad s^2_{h_0} = 0,746 \quad s_{h_0} = 0,864 \quad s_{c_0} = 4,93$$

L'intervalle de confiance de  $c_0$  au seuil de 95 % est donc :

$$c_0 \pm 11 \text{ ppb}$$

Pour l'étalonnage des nitrates :

$$h = 0,1885 c - 0,041 \text{ avec } r = 0,999$$

$$s^2_2 = 0,0110 \quad s^2_{h_0} = 0,0118 \quad s_{h_0} = 0,109$$

$$s_{c_0} = 0,579$$

L'intervalle de confiance de  $c_0$  au seuil de 95 % est donc :

$$c_0 \pm 1,29 \text{ ppb}$$

Tableau A-1 : étalonnage des sulfates

| $c_i$ (ppb) | $h_i$ (cm) | $(c_i - \bar{c})^2$ | $(h_i - \bar{h})^2$ |
|-------------|------------|---------------------|---------------------|
| 0           | 0          | 12656,25            | 342,25              |
| 20          | 3,2        | 8556,25             | 234,09              |
| 40          | 5,5        | 5256,25             | 169,00              |
| 60          | 8,7        | 2756,25             | 96,04               |
| 80          | 12,7       | 1056,25             | 33,64               |
| 100         | 15,2       | 156,25              | 10,89               |
| 120         | 19,5       | 56,25               | 1,00                |
| 140         | 22,7       | 756,25              | 17,64               |
| 160         | 27,0       | 2256,25             | 72,25               |
| 180         | 29,5       | 4556,25             | 121,00              |
| 200         | 34,0       | 7656,25             | 240,25              |
| 250         | 44,0       | 18906,25            | 650,25              |

Tableau A-2 : étalonnage des nitrates

| $c_i$ (ppb) | $h_i$ (cm) | $(c_i - \bar{c})^2$ | $(h_i - \bar{h})^2$ |
|-------------|------------|---------------------|---------------------|
| 0           | 0          | 253,45              | 8,76                |
| 1           | 0,25       | 222,61              | 7,34                |
| 3           | 0,65       | 165,93              | 5,34                |
| 5           | 0,85       | 119,25              | 4,45                |
| 7           | 1,10       | 79,57               | 3,46                |
| 10          | 1,85       | 35,05               | 1,23                |
| 15          | 2,75       | 0,85                | 0,04                |
| 20          | 3,70       | 16,65               | 0,55                |
| 25          | 4,50       | 82,45               | 2,37                |
| 30          | 5,75       | 198,25              | 7,78                |
| 35          | 6,50       | 364,05              | 12,53               |
| 40          | 7,60       | 579,85              | 21,53               |

ANNEXE 2TABLEAUX DE MESURES

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |      |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------|
| 47,31                       | 3,65   | 2,29                      | 0,49                          | 0,53                       |      |
|                             |  | 3,60                      | 1,20                          | 0,93                       |      |
|                             |  | 2,23                      | 0,74                          | 0,93                       |      |
|                             |  | 2,29                      | 0,46                          | 0,77                       |      |
|                             |  | 2,65                      | 0,37                          | 0,75                       |      |
|                             |  | 1,98                      | 0,62                          | 0,75                       |      |
|                             |  | 2,42                      | 0,90                          | 0,31                       |      |
|                             |  | 2,02                      | 0,39                          | 0,50                       |      |
|                             |  | 1,67                      |                               |                            |      |
|                             |  | Contaminé                 | 0,53                          | 0,77                       |      |
|                             | 3,35   | 1,18                      | 0,62                          | 0,70                       |      |
|                             |  | 1,86                      | 0,59                          | 0,57                       |      |
|                             |  | 2,07                      | 0,46                          | 0,48                       |      |
|                             |  | 1,96                      | 0,53                          | 0,50                       |      |
|                             |  | 2,23                      | 0,90                          | 0,67                       |      |
|                             |  | 2,14                      | 0,77                          | 0,70                       |      |
|                             |  | 2,69                      | 0,74                          | 0,84                       |      |
|                             |  | 2,82                      | 0,99                          | 1,08                       |      |
|                             |  | 3,22                      | 1,24                          | 1,37                       |      |
|                             |  | 2,28                      | 1,36                          | 1,59                       |      |
| 3,4                         | 8,80   | 7,31                      | 0,75                          |                            |      |
|                             | 8,51   | 7,75                      | 0,88                          |                            |      |
|                             | 7,93   | 6,94                      | 0,95                          |                            |      |
|                             | 7,43   | 5,08                      | 1,19                          |                            |      |
|                             | 6,09   | 3,60                      | 1,31                          |                            |      |
|                             | 6,28   | 3,78                      | 1,54                          |                            |      |
|                             | 6,42   | 3,44                      | 1,35                          |                            |      |
|                             | 7,22   | 4,56                      | 1,90                          |                            |      |
|                             | 5,54   | 3,37                      | 1,57                          |                            |      |
|                             | 3,37   | 2,63                      | 0,95                          |                            |      |
| 48,37                       | 3,5  | 0,90                      | 0,63                          | 0,72                       |      |
|                             |  | 1,35                      | 0,36                          | 0,86                       |      |
|                             |  | 1,63                      | 0,51                          | 0,96                       |      |
|                             |  | 1,76                      | 0,60                          | 0,93                       |      |
|                             |  | 1,45                      | 0,36                          | 0,93                       |      |
|                             |  | 1,30                      | 0,30                          | 0,86                       |      |
|                             |  | 1,44                      | 0,49                          | 0,78                       |      |
|                             |  | 3,75                      | 1,16                          | 0,61                       | 0,65 |
|                             |  |                           | 1,55                          | 0,60                       | 0,67 |
|                             |  |                           | 1,07                          | 0,40                       | 0,50 |
|                             | 1,80   |                           | 0,80                          | 0,67                       |      |
|                             | 1,50   |                           | 0,56                          | 0,88                       |      |
|                             | 3,5  | 0,63                      |                               |                            |      |
|                             |  | 1,47                      | 0,77                          | 0,76                       |      |
|                             |  | 1,61                      | 0,28                          | 0,68                       |      |
|                             |  | 1,67                      | 0,78                          | 0,48                       |      |
|                             |  | 1,93                      | 0,51                          | 0,56                       |      |
|                             | 3  | 0,97                      | 0,71                          | 0,55                       |      |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
|                             | 3  | 1,43                      | 0,22                          | 0,38                       |
|                             |  | 1,44                      | 0,21                          | 0,36                       |
|                             |  | 1,59                      | 0,33                          | 0,43                       |
|                             |  | Carbonaté                 |                               |                            |
|                             |  | Carbonaté                 | 1,07                          | 1,00                       |
|                             | Carbonaté  | 1,67                      |                               |                            |
|                             | 1,45   | 0,45                      | 0,35                          |                            |
|                             | 0,97   |                           |                               |                            |
|                             | 1,89   |                           |                               |                            |
|                             | 0,73   |                           | 0,81                          | 0,49                       |
| 49,49                       | 3,5  | 2,22                      | 0,28                          | 0,77                       |
|                             |  | 2,50                      | 0,37                          | 1,01                       |
|                             |  | 2,87                      | 0,96                          | 0,42                       |
|                             |  | 2,41                      | 1,05                          | 0,64                       |
|                             |  | 2,43                      | 0,75                          | 0,95                       |
|                             | 3,5  | 3,83                      | 0,93                          | 0,93                       |
|                             |  | 3,74                      | 2,42                          | 1,10                       |
|                             |  | 4,22                      | 3,10                          | 1,10                       |
|                             |  | 4,31                      | 3,41                          | 0,75                       |
|                             |  | 4,40                      | 3,07                          | 0,75                       |
| 50,410                      | 3,6  | 4,70                      | 2,67                          | 0,55                       |
|                             |  | 5,66                      | 2,60                          | 0,46                       |
|                             |  | 4,66                      |                               |                            |
|                             |  | 2,06                      | 2,21                          | 0,25                       |
|                             |  | 3,67                      | 2,76                          | 0,48                       |
|                             | 3,30   | 4,60                      | 2,54                          | 0,48                       |
|                             |  | 6,13                      | 3,44                          | 0,50                       |
|                             |  | 6,78                      | 4,28                          | 0,51                       |
|                             |  | 7,71                      | 5,20                          | 1,20                       |
|                             |  | 5,54                      | 4,84                          | 0,75                       |
|                             | 3,6  | 3,87                      | 2,45                          | 0,75                       |
|                             |  | 4,11                      | 1,84                          | 0,82                       |
|                             |  | 3,95                      | 0,93                          | 0,64                       |
|                             |  | 3,78                      | 1,55                          | 0,77                       |
|                             |  | 2,43                      |                               |                            |
|                             | 3,30   | 2,02                      | 0,28                          | 0,61                       |
|                             |  | 2,12                      | 0,31                          | 0,61                       |
|                             |  | 2,40                      | 0,77                          | 0,73                       |
|                             |  | 2,36                      | 0,46                          | 0,75                       |
|                             |  | 2,01                      | 0,68                          | 0,75                       |
|                             | 3,30   | 1,66                      | 0,42                          | 0,52                       |
|                             |  | 1,60                      | 0,41                          | 0,51                       |
|                             |  | 1,68                      | 0,43                          | 0,52                       |
|                             |  | 1,07                      | 0,47                          | 0,27                       |
|                             |  | 2,02                      | 0,28                          | 0,61                       |
|                             | 3,30   | 2,12                      | 0,31                          | 0,61                       |
|                             |  | 2,40                      | 0,77                          | 0,73                       |
|                             |  | 2,36                      | 0,46                          | 0,75                       |
|                             |  | 2,01                      | 0,68                          | 0,75                       |
|                             |  | 1,66                      | 0,42                          | 0,52                       |

72

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
|                             | 3,3  | Contaminé                 | 1,52                          | 0,58                       |
|                             |  | 1,38                      | 0,40                          | 0,59                       |
|                             |  | 1,50                      | 0,31                          | 0,26                       |
|                             |  | 1,80                      | 0,25                          | 0,40                       |
|                             |  | 1,53                      | 0,25                          | 0,59                       |
|                             |  | 2,02                      | 0,55                          | 0,89                       |
|                             |  | 1,40                      | 0,78                          | 1,44                       |
|                             |  | 2,91                      | 0,94                          | 0,72                       |
|                             |  | 2,99                      | 0,81                          | 1,12                       |
|                             |  | 1,72                      | 0,44                          | 1,03                       |
|                             | 3,28   | 8,03                      | 0,43                          | 1,25                       |
|                             |  | 1,51                      | 0,26                          | 0,95                       |
|                             |  | 2,35                      | 1,00                          | 0,69                       |
|                             |  | 1,67                      | 0,41                          | 0,64                       |
|                             |  | 1,27                      | 0,29                          | 0,66                       |
|                             |  | 1,40                      | 0,32                          | 0,49                       |
|                             |  | 1,69                      | 0,33                          | 0,30                       |
|                             |  | 2,38                      | 1,02                          | 0,70                       |
|                             |  | 2,64                      | 0,45                          | 0,75                       |
|                             |  | 2,12                      | 0,46                          | 1,03                       |
| 51,59                       | 3,6  | 1,90                      | 0,36                          | 0,75                       |
|                             |  | 1,66                      | 0,42                          | 0,63                       |
|                             |  | 1,38                      | 0,26                          | 0,59                       |
|                             |  | 1,10                      | 0,29                          | 0,23                       |
|                             |  | 2,30                      |                               |                            |
|                             | 3,55   | 2,58                      |                               |                            |
|                             |  | 2,20                      |                               |                            |
|                             |  | 3,2                       | 0,94                          | 1,05                       |
|                             |  | 2,81                      |                               |                            |
|                             |  | 2,08                      |                               |                            |
| 3,31                        | 1,31   | 0,50                      | 0,66                          |                            |
|                             | 1,81   | 0,67                      | 0,99                          |                            |
|                             | 1,94   | 0,84                      | 1,32                          |                            |
|                             | 2,15   |                           |                               |                            |
|                             | 3,14   | 0,99                      | 1,14                          |                            |
|                             | 2,83   | 0,90                      | 1,58                          |                            |
|                             | 1,96   | 0,51                      | 0,46                          |                            |
|                             | 1,51   | 0,50                      | 0,35                          |                            |
|                             | 2,09   | 0,24                      | 0,70                          |                            |
|                             | 1,80   | 0,31                      | 0,64                          |                            |
| 3,16                        | 2,1  | 0,69                      | 0,72                          |                            |
|                             | 4,39   |                           |                               |                            |
|                             | 1,91   |                           |                               |                            |
|                             | 1,96   | 0,31                      | 0,44                          |                            |
|                             | 1,69   | 0,31                      | 0,45                          |                            |
|                             | 1,89   | 0,30                      | 0,41                          |                            |
|                             | 1,42   |                           |                               |                            |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |      |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------|
|                             | 3,26   | 2,14                      |                               |                            |      |
|                             |  | 1,96                      |                               |                            |      |
|                             |  | 1,86                      |                               |                            |      |
|                             |  | 1,03                      |                               |                            |      |
|                             |  | 0,73                      |                               |                            |      |
|                             | 3  | 0,57                      |                               |                            |      |
|                             |  | Contaminé                 |                               |                            |      |
|                             |  | 3                         | Contaminé                     |                            |      |
|                             |  |                           | 1,42                          | 0,41                       | 0,43 |
|                             |  |                           | 1,46                          | 0,75                       | 0,62 |
|                             | 1,29   |                           | 1,25                          | 0,47                       |      |
|                             | 1,58   |                           | 0,91                          | 0,53                       |      |
|                             | 52,65  | 3,37                      | 1,53                          | 0,63                       | 0,59 |
|                             |  |                           | 1,71                          | 0,65                       | 0,88 |
|                             |  |                           | 2,29                          | 0,86                       | 1,19 |
|                             |  |                           | 1,91                          | 0,67                       | 0,72 |
|                             |  |                           | 2,13                          | 0,36                       | 0,85 |
|                             |  | 3,16                      | Contaminé                     |                            |      |
|                             |  |                           | 2,43                          | 0,96                       | 1,10 |
|                             |  |                           | 3,78                          | 1,48                       | 1,72 |
| 3,91                        |  |                           | 2,21                          | 1,43                       |      |
| 4,18                        |  |                           | 2,07                          | 0,53                       |      |
|                             | 3,25   | 3,52                      | 2,27                          | 0,93                       |      |
|                             |  | 2,39                      | 0,83                          | 1,20                       |      |
|                             |  | 2,29                      | 0,62                          | 1,05                       |      |
|                             |  | 1,78                      | 0,65                          | 0,77                       |      |
|                             |  | 0,80                      |                               |                            |      |
|                             | 3,25   | Contaminé                 | 1,61                          | 0,67                       |      |
|                             |  | 3,10                      | 1,46                          | 0,69                       |      |
|                             |  | 1,82                      | 0,72                          | 0,75                       |      |
|                             |  | 1,68                      | 0,68                          | 0,63                       |      |
|                             |  | 1,51                      | 0,62                          | 0,59                       |      |
| 53,59                       | 3,25   | 2,91                      | 1,14                          | 0,71                       |      |
|                             |  | 2,73                      | 0,83                          | 0,41                       |      |
|                             |  | 1,33                      | 0,51                          | 0,43                       |      |

73

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 82,570                      | 2,4  | 2,55                      | 0,36                          | 0,84                       |
|                             |  | 2,23                      | 0,29                          | 0,67                       |
|                             |  | 2,06                      | 0,29                          | 1,03                       |
|                             |  | 2,25                      | 0,41                          | 0,96                       |
|                             |  | 2,82                      | 0,65                          | 0,73                       |
|                             |  | /                         | 0,94                          | 0,89                       |
|                             |  | 3,45                      | 0,96                          | 0,91                       |
|                             |  | 3,59                      | 0,92                          | 1,14                       |
|                             |  | /                         | 0,92                          | 1,37                       |
|                             |  | 3,25                      |                               | 0,69                       |
|                             | 2,5  | 2,45                      | 0,32                          | 1,10                       |
|                             |  | 2,49                      | 0,50                          | 0,88                       |
|                             |  | 2,75                      | 0,47                          | 0,86                       |
|                             |  | 2,69                      | 0,52                          | 0,93                       |
|                             |  | 2,41                      | 0,22                          | 0,84                       |
|                             |  | 2,03                      | 0,26                          | 0,87                       |
|                             |  | 2,35                      | 0,27                          | 0,81                       |
|                             |  | 2,19                      | 0,21                          | 0,85                       |
|                             |  | 2,27                      | 0,34                          | 1,19                       |
|                             |  | 2,54                      | 0,42                          | 0,87                       |
| 88,449                      | 2,3  | 2,82                      | 0,67                          | 0,94                       |
|                             |  | 3,21                      | 0,44                          | 0,90                       |
|                             |  | 3,17                      | 0,49                          | 1,18                       |
|                             |  | 3,38                      | 0,50                          | 1,12                       |
|                             |  | /                         | 0,60                          | 1,65                       |
|                             |  | 3,32                      | 0,74                          | 1,23                       |
|                             |  | 3,77                      | 0,88                          | 1,27                       |
|                             |  | 4,56                      | 0,77                          | 1,87                       |
|                             |  | 4,11                      | 0,67                          | 1,47                       |
|                             |  | 4,13                      | 0,94                          | 1,18                       |
|                             |  | 3,94                      | 0,91                          | 1,31                       |
|                             |  | 3,56                      | 0,63                          | 0,96                       |
|                             |  | 3,18                      | 0,61                          | 1,08                       |
|                             |  | 2,85                      | 0,55                          | 0,66                       |
|                             |  | 103,65                    | 2,5                           | 2,45                       |
| 2,37                        | 0,21   |                           |                               | 0,74                       |
| 1,51                        | 0,29   |                           |                               | 0,88                       |
| 2,67                        | 0,39   |                           |                               | 1,14                       |
| 8,81                        | 0,49   |                           |                               | 0,97                       |
| 1,87                        | 0,85   |                           |                               | 1,15                       |
|                             |  |                           |                               |                            |
| 101,26                      | 2,5  | 2,53                      | 0,30                          | 1,27                       |
|                             |  | 2,49                      | 0,27                          | 1,05                       |
|                             |  | 1,98                      | 0,50                          | 0,93                       |
|                             |  | 2,72                      | 0,59                          | 0,66                       |
|                             |  | 2,83                      | 0,67                          | 1,07                       |
|                             |  | 2,66                      | 0,70                          | 1,29                       |
|                             |  | 3,37                      | 0,75                          | 1,50                       |
|                             |  | 3,09                      | 0,62                          | 1,34                       |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 101,46                      | 2,5  | 3,38                      | 0,63                          | 1,30                       |
|                             |  | 3,37                      | 0,64                          | 1,36                       |
|                             |  | 3,32                      | 0,69                          | 1,90                       |
|                             |  | 3,27                      | 0,80                          | 1,26                       |
|                             |  |                           |                               |                            |
| 110,095                     | 2,4  | 2,14                      | 0,27                          | 0,63                       |
|                             |  | 2,60                      | 0,30                          | 0,99                       |
|                             |  | 2,83                      | 0,38                          | 1,90                       |
|                             |  | 3,89                      | 0,50                          | 2,54                       |
|                             |  | 3,87                      | 0,56                          | 2,71                       |
|                             |  | 4,63                      | 0,79                          | 2,78                       |
|                             |  | 4,52                      | 0,85                          | 2,27                       |
|                             |  | 4,52                      | 0,75                          | 2,19                       |
|                             |  | 4,22                      | 0,78                          | 1,37                       |
|                             |  | 4,43                      | 0,26                          | 3,72                       |
|                             |  | 4,35                      | 0,42                          | 3,60                       |
|                             |  | 4,39                      | 0,95                          | 1,65                       |
|                             |  | 4,00                      | 1,03                          | 1,51                       |
|                             |  | 3,50                      | 0,85                          | 1,26                       |
|                             |  | 3,03                      | 0,59                          | 1,37                       |
| 111,95                      | 2,5  | 2,71                      | 0,15                          | 1,44                       |
|                             |  | Contaminé                 | 0,26                          | 1,25                       |
|                             |  | /                         | 0,49                          | 1,10                       |
|                             |  | 3,35                      | 0,39                          | 1,19                       |
|                             |  | 3,21                      | 0,28                          | 1,32                       |
|                             |  | 3,04                      | 0,68                          | 1,35                       |
|                             |  | 3,33                      | 0,64                          | 1,18                       |
|                             |  | 2,91                      | 0,48                          | 1,01                       |
|                             |  | 3,11                      | 0,69                          | 0,83                       |
|                             |  | 3,38                      | 0,88                          | 0,76                       |
|                             |  | 3,87                      | 0,99                          | 0,86                       |
|                             |  | 2,71                      | 0,71                          | 0,85                       |
|                             |  | 2,14                      | 0,43                          | 0,60                       |
|                             |  | 2,20                      | 0,27                          | 0,54                       |
|                             |  | 1,76                      | 0,24                          | 0,53                       |
| 1,13                        | 0,17   | 0,51                      |                               |                            |
| 111,95                      | 2,5  | 1,98                      |                               |                            |
|                             |  | 1,89                      | 0,29                          | 0,39                       |
|                             |  | 2,22                      | 0,28                          | 0,40                       |
|                             |  | 1,64                      |                               |                            |
|                             |  | 3,02                      | 0,55                          | 0,89                       |
|                             |  | 3,19                      | 0,60                          | 1,30                       |
|                             |  | 3,87                      | 0,69                          | 1,50                       |
|                             |  | 3,18                      | 0,75                          | 1,41                       |
|                             |  | 4,78                      | 0,98                          | 1,00                       |
|                             |  | 4,15                      | 1,11                          | 1,22                       |
|                             |  | 3,56                      | 0,81                          | 2,02                       |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 117,60                      | 2,1  | 3,60                      |                               |                            |
|                             |  | 3,16                      |                               |                            |
|                             |  | 3,57                      |                               |                            |
|                             |  | 3,14                      |                               |                            |
|                             |  | 3,18                      |                               |                            |
|                             |  | 2,03                      |                               |                            |
|                             |  | 1,86                      |                               |                            |
|                             |  | /                         |                               |                            |
|                             |  | 1,61                      | 0,21                          | 0,45                       |
|                             |  | 1,78                      | 0,20                          | 0,48                       |
| 117,76                      | 2,5  | 1,40                      | 0,29                          | 0,56                       |
|                             |  | 1,29                      | 0,18                          | 1,33                       |
|                             |  | 1,74                      | 0,22                          | 1,54                       |
|                             |  | 2,33                      | 0,25                          | 1,04                       |
|                             |  | 3,04                      | 0,52                          | 1,41                       |
|                             |  |                           | 0,40                          | 0,77                       |
|                             |  | 3,08                      | 0,38                          | 1,46                       |
|                             |  | 2,54                      | 0,45                          | 1,74                       |
|                             |  | 1,46                      | 0,33                          | 1,38                       |
|                             |  | Contaminé                 |                               |                            |
|                             |  | 2,69                      | 0,29                          | 2,24                       |
|                             |  | 2,80                      | 0,32                          | 2,74                       |
|                             |  | 3,29                      | 0,604                         | 2,54                       |
|                             |  | 4,53                      | 0,72                          | 2,34                       |
|                             |  | 4,77                      | 0,92                          | 2,85                       |
|                             |  | 4,46                      | 0,93                          | 2,45                       |
|                             |  | 3,48                      | 0,55                          | 2,29                       |
|                             |  | 3,52                      | 0,487                         | 2,51                       |
|                             |  | 2,02                      | 0,46                          | 2,00                       |
|                             |  | 2,10                      | 0,39                          | 1,37                       |
| 2,36                        | 0,35   | 1,45                      |                               |                            |
| 2,25                        | 0,58   | 0,95                      |                               |                            |
| 2,14                        | 0,45   | 0,81                      |                               |                            |
| 1,63                        | 0,37   | 0,66                      |                               |                            |
| 0,84                        | 0,22   | 0,725                     |                               |                            |
| /                           |  | 0,77                      |                               |                            |
| /                           |  | 1,06                      |                               |                            |
| 118,47                      | 2,4  | 2,23                      |                               |                            |
|                             |  | 2,14                      |                               |                            |
|                             |  | 2,35                      |                               |                            |
|                             |  | 1,77                      |                               |                            |
| 118,59                      | 2,5  | 3,12                      |                               |                            |
|                             |  |                           |                               |                            |
| 118,81                      | 2,5  | 1,35                      |                               |                            |
|                             |  | 1,78                      |                               |                            |
|                             |  | 1,83                      |                               |                            |
|                             |  | 2,05                      |                               |                            |
|                             |  | 2,30                      |                               |                            |
|                             |  | 2,46                      |                               |                            |
| 1,1                         | 1,1  | 2,38                      |                               |                            |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | $SO_4^{2-}$<br>( $\mu$ Eq./l) | $NO_3^-$<br>( $\mu$ Eq./l) |      |      |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------|------|
| 119,03                      | 2,3  | 1,79                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,04                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,99                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,01                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,02                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,89                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,94                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,59                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,31                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,73                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 3,25                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,16                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,78                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 119,44                    | 2,3                           | 3,31                       |      |      |
|                             |  |                           |                               | 3,11                       |      |      |
| 2,80                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,64                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,54                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,53                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 1,92                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 1,88                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,23                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,71                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 3,42                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 119,74                      | 2,5  |                           |                               | 3,60                       |      |      |
|                             |  |                           |                               | 2,21                       |      |      |
|                             |  |                           |                               | 2,00                       |      |      |
|                             |  |                           |                               | 1,36                       |      |      |
|                             |  | 1,96                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,75                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 1,39                      | 0,26                          | 0,52                       |      |      |
|                             |  | 1,61                      | 0,19                          | 0,67                       |      |      |
|                             |  | 1,77                      | 0,31                          | 0,67                       |      |      |
|                             |  | 2,42                      | 0,56                          | 0,64                       |      |      |
|                             |  | 2,74                      | 0,52                          | 0,55                       |      |      |
|                             |  | 2,45                      | 0,60                          | 0,59                       |      |      |
|                             |  | 2,44                      | 0,69                          | 0,78                       |      |      |
|                             |  | 3,14                      | 1,16                          | 0,90                       |      |      |
|                             |  | 120,11                    | 2,3                           | 2,17                       | 0,88 | 0,90 |
| 2,52                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 3,19                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 3,11                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,94                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,62                        |  |                           |                               |                            |      |      |
| 2,2                         | 2,2  | 2,97                      |                               |                            |      |      |
|                             |  | 2,72                      | 0,51                          | 0,47                       |      |      |
|                             |  | 3,48                      | 0,56                          | 1,15                       |      |      |
|                             |  | 2,57                      | 0,74                          | 0,41                       |      |      |
|                             |  | 2,87                      | 0,70                          | 1,46                       |      |      |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup><br>( $\mu$ Eq./l) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|--|
| 126,445                     | 2,2  | 1,80                      | 0,34  | 1,07   |
|                             |  | 2,39                      | 0,49  | 0,77   |
|                             |  | 2,79                      | 0,71  | 1,26   |
|                             |  | 1,69                      | 0,26  | 0,69   |
|                             |  | 3,29                      | 1,01  | 1,39   |
|                             |  | 2,94                      | 0,50  | 0,71   |
|                             |  | 3,21                      | 0,62  | 1,22   |
|                             |  | 3,54                      | 0,77  | 1,18   |
|                             |  | 3,62                      | 0,83  | 1,47   |
| 154,27                      |  | 5,30                      | 1,76  | 0,90   |
|                             |  | 5,44                      | 2,28  | 1,13   |
|                             |  | 5,90                      | 2,75  | 1,70   |
|                             |  | 6,49                      | 3,22  | 1,45   |
|                             |  | 6,03                      | 3,04  | 1,07   |
|                             |  | 5,91                      | 3,22  | 0,84   |
|                             |  | 8,26                      | 5,26  | 0,85   |
|                             |  | 9,46                      | 7,78  | 0,65   |
| 154,840                     | 2,5  | 2,55                      | 0,67  | 0,91   |
|                             |  | 2,52                      | 0,50  | 1,04   |
|                             |  | 2,45                      | 0,41  | 1,04   |
|                             |  | 2,48                      | 0,21  | 1,02   |
|                             |  | 2,03                      | 0,22  | 1,24   |
|                             |  | 2,53                      | 0,24  | 1,32   |
|                             |  | 2,25                      | 0,40  | 1,34   |
|                             |  | 2,33                      | 0,27  | 1,41   |
|                             |  | 4,18                      | 1,10  | 1,95   |
|                             |  | 3,71                      |   |  |
|                             |  | 3,04                      | 0,70  | 1,30   |
|                             |  | 2,61                      | 0,29  | 1,50   |
|                             |  | 2,40                      | 0,20  | 1,22   |
|                             |  | 2,36                      | 0,17  | 0,73   |
|                             |  | 2,19                      | 0,18  | 0,64   |
|                             |  | 1,70                      | 0,18  | 0,72   |
|                             |  | 2,19                      | 0,15  | 0,70   |

| Profondeur<br>(m. de glace) | Longueur Moyenne<br>d'un échantillon<br>(cm. de glace) | Acidité<br>( $\mu$ Eq./l) | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup><br>( $\mu$ Eq./l) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>( $\mu$ Eq./l) |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|--|
|                             | 2,2  | 4,89                      | 1,70  | 1,14   |
|                             |  | 9,36                      | 6,96  | 1,24   |
|                             |  | 13,80                     | 11,54   | 1,16   |
|                             |  | 15,54                     | 14,23   | 0,96   |
|                             |  | 12,84                     | 11,91   | 1,26   |
|                             |  | 9,60                      | 7,75  | 1,12   |
|                             |  | 6,94                      | 4,64  | 0,90   |
| 120,49                      | 2,3  | 2,00                      |   |  |
| 121,12                      |  | 1,60                      |   |  |
|                             |  | 2,29                      |   |  |
|                             |  | 1,20                      |   |  |
|                             |  | 1,70                      |   |  |
|                             |  | 2,36                      |   |  |
|                             |  | 2,06                      |   |  |
|                             |  | 1,54                      |   |  |
| 121,31                      | 2,2  | 3,50                      |   |  |
|                             |  | 1,30                      |   |  |
|                             |  | 2,79                      |   |  |
|                             |  | 2,71                      |   |  |
|                             |  | 3,08                      |   |  |
|                             |  | 2,80                      |   |  |
|                             |  | 2,99                      |   |  |
|                             |  | 3,74                      |   |  |
|                             |  | 4,21                      |   |  |
|                             |  | 3,73                      |   |  |
|                             |  | 3,62                      |   |  |
|                             |  | 3,18                      |   |  |
|                             |  | 3,48                      |   |  |
|                             |  | 2,63                      |   |  |
|                             |  | 4,73                      |   |  |
|                             |  | 3,88                      |   |  |
|                             |  | 3,76                      |   |  |
|                             |  | 3,01                      |   |  |
|                             |  | 2,87                      |   |  |
| 121,93                      |  | 4,27                      |   |  |

## ANNEXE 3

CHRONOLOGIE DES ERUPTIONS VOLCANIQUES IMPORTANTES (VEI >4)  
DEPUIS 1534 JUSQU'A 1974 , VOLCANS SITUES AU SUD DE 20°N

(D'APRÈS SIMKIN ET AL., 1981)

| Nom du volcan     | Latitude | Date           | VEI |
|-------------------|----------|----------------|-----|
| Cotopaxi          | 0,65 S   | 1534           | 4   |
| San Salvador      | 13,74 N  | 1575 ?         | 4   |
| Kelut             | 7,93 S   | 1586           | 4   |
| Galeras           | 1,22 N   | 1590           | 4   |
| Raung             | 8,12 S   | 1593           | 4?  |
| Ruiz              | 4,88 S   | 1595           | 4   |
| Huaynaputina      | 16,58 S  | 1600           | 4   |
| Llaima            | 38,70 S  | 1640           | 4   |
| Awu               | 3,67 N   | 1641           | 5?  |
| Guagua Pinchincha | 0,17 S   | 1660           | 4   |
| Quilotoa          | 0,85 S   | 1660           | 4   |
| San Salvador      | 13,74 N  | 1671           | 4   |
| Gamkonora         | 1,38 N   | 1673           | 4   |
| Tongkoko          | 1,52 N   | 1680           | 4   |
| Long Island       | 5,36 S   | 1700 $\pm$ 100 | 6   |
| Cotopaxi          | 0,65 S   | 1744           | 4   |
| Peteroa           | 35,25 S  | 1762           | 4   |
| Cotopaxi          | 0,65 S   | 1768           | 4   |
| Papandayan        | 7,32 S   | 1772           | 4   |
| Soufrière         | 13,33 N  | 1812           | 4   |

|                  |         |        |    |
|------------------|---------|--------|----|
| Mayon            | 13,25 N | 1814   | 4  |
| Tambora          | 8,25 S  | 1815   | 7  |
| Galunggung       | 7,25 S  | 1822   | 5? |
| Cosiguina        | 12,98 N | 1835   | 5  |
| Purace           | 2,37 N  | 1849   | 4  |
| Cotopaxi         | 0,65 S  | 1877   | 4  |
| Krakatau         | 6,10 S  | 1883   | 6  |
| Tungurahua       | 1,47 S  | 1886   | 4  |
| Tarawera         | 38,23 S | 1886   | 5  |
| Thomson Island ? | 53,90 S | 1896 ? | ?  |
| Dona Juana       | 1,52 N  | 1899   | 4  |
| Mont Pelée       | 14,82 N | 1902   | 4  |
| Soufrière        | 13,33 N | 1902   | 4  |
| Mont Pelée       | 14,82 N | 1902   | 4  |
| Santa Maria      | 14,75 N | 1902   | 6  |
| Taal             | 14,00 N | 1911   | 4  |
| Tungurahua       | 1,47 S  | 1905   | 4  |
| Manam            | 4,10 S  | 1919   | 4  |
| Puyehue          | 40,58 S | 1921   | 4  |
| Fuego            | 14,48 N | 1932   | 4  |
| Quisapu          | 35,67 S | 1932   | 5  |
| Rabaul           | 4,27 S  | 1937   | 4  |
| Lamington        | 8,94 S  | 1951   | 4  |
| Ambrym           | 16,25 S | 1951   | 4  |
| Bagana           | 6,14 S  | 1952   | 4  |
| Nilahue          | 40,35 S | 1955   | 4  |
| Agung            | 8,34 S  | 1963   | 4  |
| Taal             | 14,00 N | 1965   | 4  |
| Kelut            | 7,93 S  | 1966   | 4  |
| Awu              | 3,67 N  | 1966   | 4  |
| Fernandina       | 0,37 S  | 1968   | 4  |
| Deception Island | 62,93 S | 1968   | 3  |
| Fuego            | 14,38 N | 1974   | 4  |

## ANNEXE 4

## LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

| <u>n° de figure</u> | <u>légende</u>   | <u>page</u> |
|---------------------|--|-------------|
| 1                   | Carte du continent antarctique   | 4           |
| 2                   | Conversion mètres réels-mètres glace   | 7           |
| 3                   | Exemple d'enregistrement de conductivité   | 11          |
| 4                   | Conductivité mesurée sur le terrain et 5 mois après sur le terrain   | 11          |
| 5                   | Enregistrements effectués à 5 minutes d'intervalle   | 13          |
| 6                   | Mesure de la conductivité avec la méthode en volume et les électrodes de surface   |             |
| 7                   | Tests à tension variable   | 14          |
| 8                   | Schéma de la sonde à recarotter  | 16          |
| 9                   | Chromatogramme type et droites d'étalonnage pour la détermination des teneurs en $\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{NO}_3^-$                             | 20          |
| 10                  | Profil moyenné de la conductivité de 40 à 160 m de profondeur à D 57   | 23          |
| 11                  | Mesures en continu de la conductivité et de l'acidité entre 117 et 122 m   | 27          |
| 12                  | Mesures en continu de la conductivité, de l'acidité, de la teneur en $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ et en deutérium entre 47,31 m et 53,59 m | 29          |
| 13                  | Pics à dominante sulfate   | 32          |
| 14                  | Corrélation acidité-teneurs en $\text{SO}_4^{2-}$  | 33          |
| 15                  | Pics à dominante nitrate   | 35          |
| 16                  | Corrélation acidité-teneurs en $\text{NO}_3^-$   | 36          |
| 17                  | Pic n°1  | 38          |
| 18                  | Pics à caractère non défini  | 39          |

| <u>n° de figure</u> | <u>légende</u>   | <u>page</u> |
|---------------------|--|-------------|
| 19                  | Courbe d'étalonnage du courant en fonction de l'acidité de Hammer  | 45          |
| 20                  | Courant en fonction de l'acidité à D 57  | 47          |
| 21                  | Courant en fonction de la teneur en $\text{SO}_4^{2-}$   | 48          |
| 22                  | Courant en fonction de la teneur en $\text{SO}_4^{2-}$ à Dôme C  | 50          |
| 24                  | Principales éruptions depuis 1500, en fonction de l'indice VEI et de la latitude. Comparaison avec les pics d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ observés à D 57 |             |
| <u>n° tableau</u>   |  |             |
| II.1                | Blanc de la sonde de recarottage   | 16          |
| II.2                | Caractéristiques des colonnes et des solutions utilisées pour la chromatographie ionique   | 18          |
| II.3                | Etalonnage $\text{SO}_4^{2-}$  | 19          |
| II.4                | Etalonnage $\text{NO}_3^-$   | 21          |
| III.1               | Résultats des analyses chimiques réalisées pour les séquences continues  | 25          |
| III.2               | Résultats relatifs aux pics  | 26          |
| III.3               | Valeurs des bruits de fond en acidité $\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{NO}_3^-$ à D 57   | 28          |
| III.4               | Ecart entre les valeurs minima et maxima des pics à dominante sulfate pour les divers paramètres   | 34          |
| III.5               | Même légende que III.4 pour les pics à dominante nitrate   | 36          |
| IV.1                | Caractéristiques des carottes utilisées pour les tests à tension variable  | 51          |
| IV.2                | Valeurs des bruits de fond au Dôme C du courant et des teneurs en $\text{H}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{NO}_3^-$                                 | 52          |
| V.1                 | Pics de conductivité correspondants à des retombées d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ probablement volcaniques acidité dans la glace et âge estimé.           | 62          |

## BIBLIOGRAPHIE

- ARISTARAIN, A.J., 1980. Etude glaciologique de la calotte polaire de l'île James Ross (péninsule Antarctique). Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble.
- BIGG, E.K., 1980. Comparison of aerosols at four baseline atmospheric stations. Journal of Applied Meteorology, 19, 521-553.
- CADLE, R.D., KIANG, C.S. and LOUIS, J.F., 1976. The global scab dispersion of the eruption clouds from major volcanic eruptions. Journal of Geophysical Research 81 (18), 3125-3132.
- CADLE, R.D., 1980. Some effects of the emissions of explosive volcanoes on the stratosphere. Journal of Geophysical Research, 85, 4495-4498.
- CAMP, P.R., KISZENICK, W., ARNOLD, D., 1968. Electrical conduction in ice. Physics of ice, publié dans N. Riehl, B. Bullemer, H. Engelhardt Ed., New-York Plenum Press.
- CAMPLIN, G.C., GLEN J.W., PAREN, J.G., 1978. Theoretical novels for interpreting the dielectric behaviour of HF-doped ice. Journal of Glaciology, 21 (85), 123-141.
- CASTLEMANN, A.W. Jr., MUNKELEWITZ, H.R., MANOWITZ, B., 1973. Contribution of volcanic sulphur compounds to the stratospheric aerosol layer, Nature, 244, 345-346.
- CASTLEMANN, A.W. Jr., 1974. Nuclear Processes and aerosol chemistry. Space Science Review, 15, 547-589.
- COBB, A.W., and GROSS, G.W., 1969. Interfacial electrical effects observed during the freezing of dilute electrolytes in water. Journal of electrochemical Society, Vol. 116, n°6, 796-804.
- DELMAS, R., BRIAT, M. and LEGRAND M., 1982. Chemistry of South Polar Snow. Journal of Geophysical Research, 87, 4314-4318.
- DELMAS, R., BARNOLA, J.M. and LEGRAND, M., 1982. Gas derived aerosol in central antarctic snow and ice ; the case of sulfuric and nitric acids, Annales de Glaciologie, 3, 71-76.

- FITZGERALD, W.J., GLEN, J.W. and PAREN, J.G., 1975. Are the anomalous dielectric properties of polar ice due to impurities? Acte du colloque de Grenoble, Août-Septembre 1975.
- GLEN, J.W. and PAREN, J.G., 1975. The electrical properties of snow and ice. *Journal of Glaciology*, 15 (73), 15-38.
- GOW, I.A., WILLIAMSON, J., 1971. Volcanic ash in the Antarctic ice sheet and its possible climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 13, 210-218.
- GRAVENHORST, G., 1975. The sulphate component in aerosol samples over the North Atlantic. *Meteor. Forsch. Ergebnisse*, 10, 22-31.
- GRAVENHORST, G., JANSSEN-SCHMIDT, T.H. and EHHALT and ROTH, E.P., 1978. The influence of clouds and precipitation on the vertical concentration of SO<sub>2</sub> in a one dimensional model. *Atm. Environment*, 12 (1-3) 691-698.
- GROSS, G.W., HAYSLIP, I.C. and HOY, R.N., 1978. Electrical conductivity and relaxation of ice crystals with known impurity content. *Journal of Glaciology*, 21, 143-157.
- HAMMER, C.V., 1977. Past volcanism revealed by Greenland ice sheet impurities. *Nature*, 270, 482-486.
- HAMMER, C.V., 1980. Activity of polar ice cores in relation to absolute dating, past volcanism and radio-echoes. *Journal of Glaciology*, 25 (93), 359-372.
- HAMMER, C.V., CLAUSEN, H.B., DANSGAARD, W., 1981. Greenland ice sheet evidence of post-glacial volcanism and its climatic impact. *Nature*, 288, 230-235.
- LEGRAND, M., 1980. Mesure de l'acidité et de la conductivité électrique des précipitations antarctiques. Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble.
- LEGRAND, M., de ANGELIS, M. et DELMAS, R. PPB level ion chromatographic determination of Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Antarctic Snow and Ice. Soumis.
- MACCAGNAN, M., 1981. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace antarctique, Application géochimique. Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble.
- MACCAGNAN, M., BARNOLA, J.M., DELMAS, R. et DUVAL, P., 1981. Static electrical conductivity as an indicator of the sulfate content of polar ice cores. *Geophysical Research Letters*, 8 (9), 970-972.

- MAENO, N., 1978. The electrical behaviour of Antarctic ice drilled at Mizuho Station, East Antarctica, dans Ice Coring Project et Mizuho Station East Antarctica 1970-1975. *Memoirs of National Institute of Polar Research*, n° 10, 77-94.
- MESZAROS, E., 1981. Atmospheric Chemistry. Fundamental aspects. *Studies in Environmental Science*, Vol. 11., 194 p.
- NEWHALL, C.G. and SELF, S., 1982. The volcanic explosivity index (VEI) : an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *Journal of Geophysical Research*, 87, 1231-1238.
- NGUYEN, B.C., GAUDRY, A., BONSANG, B. and LAMBERT, G., 1978. Reevaluation of the note of dimethyl sulphide in the sulfur budget. *Nature*, 275, 637-639.
- OLIVER, R.C., 1976. On the response of hemispheric mean temperature to stratospheric dust : an empirical approach. *Journal of Applied Meteorology*, 15, 933-950.
- PARUNGO, F., ACKERMAN, E., CALDWELL, W. and WEICKMANN, H.K., 1979. Individual particle analysis of antarctic aerosol. *Tellus*, 31, 521-529.
- PETIT, J.R., 1982. Etude des aerosols insolubles déposés dans la neige antarctique, contribution à la datation des dépôts glaciaires. *Thèse d'Etat*, Université de Grenoble.
- PODZIMEK, J., 1976. Possible correlation between ozone and Aitken nuclei count in the lower stratosphere. *Pure and Appl. Geophys.*, 114, 925-932.
- POLIAN, G., LAMBERT, G., 1979. Radon daughters and sulfur outputs from Erebus Volcano (Antarctica). *Journal of volcanology and geothermal research*, 6, 125-137.
- RADKE, L.F., 1982. Sulphur and sulphate from Mt Erebus. *Nature*, 299 (5885), 710-712.
- RODHE, H., CRUTZEN, P., VENDERPOOL, A., 1981. Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport. *Tellus*, 33, 132-141.
- SHAW, G.E., 1979. Considerations on the origin and properties of the antarctic aerosol. *Review of Geophysics and Space Physics*, 17 (8), 1983-1998.
- SHAW, G.E., 1980. Optical, chemical and physical properties of aerosols over the antarctic ice sheet. *Atmospheric Environment*, 14, 911-921.
- SIMKIN, T., SEIBERT, L., Mc CLELLAND, L., MELSON, W.G., BRIDGE, D., NEWHALL, C.G. and LATTER, J.H., 1981. *Volcanoes of the World*, Hutchinson Ross, New-York., 281 p.
- TOON, O.B., POLLACK, J.B., 1976. A global average model of atmospheric aerosols for radiative transfer calculation. *Journal of Applied Meteorology*, Vol. 15, 225-246.



TWOMEY,S.,1971. The composition of cloud nuclei. Journal of Atmospheric Science,  
28,377-381.

TWOMEY,S., 1972.Measurements of the size of natural cloud nuclei by means of nu-  
cleopore filters. Journal of Atmospheric Science,29,318-321.